
**ПРИБОРОСТРОЕНИЕ ДЛЯ БИОЛОГИИ
И МЕДИЦИНЫ**

УДК 543.612/621/684, 632.937.3

© А. Г. Кузьмин, Ю. А. Титов, Г. В. Митина, А. А. Чоглокова, 2021

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА
ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ
РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ ГРИБОВ РОДА *LECANICILLIUM***

Впервые изучен с помощью квадрупольного масс-спектрометра количественный и качественный состав летучих органических соединений (ЛОС), выделяемых штаммами различных видов энтомопатогенных грибов (ЭГ) рода *Lecanicillium*, применяемых в качестве альтернативы химическим пестицидам для защиты растений от вредителей. Основными обнаруженными компонентами газовой фазы над мицелием ЭГ на 10-й день роста на агаризованной среде Чапека были диоксид углерода (5–20%), кислород (0.1–15%), ацетон (0.2–12 ppm), пентан (до 0.5 ppm), уксусная кислота (до 0.15 ppm). Ацетон и пентан были обнаружены в составе ЛОС всех изученных штаммов, уксусная кислота — у 5 штаммов, принадлежащих к разным видам, у других штаммов она появлялась только через больший промежуток времени или полностью отсутствовала. Среди ЛОС некоторых штаммов были обнаружены в небольших количествах такие вещества, как гексилацетат, сернистый газ. Эти вещества могут отвечать за патогенные и репеллентные свойства изученных грибов в отношении фитофагов.

Кл. сл.: масс-спектрометрия, анализ летучих органических соединений, энтомопатогенные грибы

ВВЕДЕНИЕ

Проблема повышения эффективности производства экологически чистой продукции в России и за рубежом особенно актуальна в замкнутых системах защищенного грунта. Использование микробиологической и биологической защиты растений является необходимой альтернативой химическим инсектицидам в связи с развитием резистентности фитофагов к инсектицидам и негативным влиянием остаточных количеств инсектицидов на окружающую среду и здоровье человека. Однако потенциал энтомопатогенных грибов (ЭГ) не реализуется полностью. Трудности, связанные с применением ЭГ, возникают из-за недостаточной изученности взаимного влияния многокомпонентных систем, включающих патогены, целевых и нецелевых хозяев и растения. Сведения о составе летучих органических соединений (ЛОС) энтомопатогенных грибов и их влиянии на членистоногих, по данным литературы, весьма ограничены. В литературе [1] проведен сравнительный анализ ЛОС некоторых видов ЭГ, в результате которого показано, что они отличались по количественному и качественному составу: доминирующими среди них были эфиры, кислоты и терпеноиды.

Несмотря на то что грибы рода *Lecanicillium* широко распространены в природе как важнейшие регуляторы численности насекомых отряда *Hemiptera* и клещей и более 30 лет используются в каче-

стве продуцентов биопрепаратов, только недавно начато изучение влияния ЛОС мицелия и спор грибов этого рода на поведенческие реакции своих хозяев. Установлено, что споры и мицелий могут проявлять репеллентные или нейтральные свойства в зависимости от вида гриба [2].

Состав ЛОС, выделяемых различными видами и штаммами этих грибов, практически не изучен, хотя такие данные могут быть полезными как дополнительный инструмент при идентификации филогенетически близких, а также новых описанных видов. Поскольку состав ЛОС может быть разнообразным, а ожидаемые концентрации компонентов ЛОС не превышают единиц ppm, то для их изучения необходимо использовать неселективные аналитические методы с очень высокой чувствительностью. Оптимальным методом для высокочувствительного анализа состава ЛОС является масс-спектрометрия.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для изучения количественного и качественного состава основных летучих органических соединений (ЛОС), выделяемых штаммами различных видов грибов рода *Lecanicillium*, в данной работе применялся метод прямого газового масс-спектрометрического анализа. В качестве анализатора использовался разработанный в ИАП РАН

Табл. 1. Концентрации основных ЛОС на десятый день после посева

Штамм №	Вид	O ₂ , %	CO ₂ , %	Ацетон, ppm	Уксусная кислота, ppm
Vl 5	<i>L. lecanii</i>	0.1	19.8	0.65	0.00
Vl 21	<i>L. muscarium</i>	1.5	21.2	11.66	0.00
Vl 72	<i>L. muscarium</i>	7.3	14.8	0.43	0.15
Vl 78	<i>L. psalliotae</i>	1.1	17.9	2.78	0.07
8057	<i>L. pissodis</i>	4.5	15.9	0.27	0.05

малогабаритный квадрупольный масс-спектрометр с прямым капиллярным вводом пробы и ионизацией электронным ударом MC7-200, который нашел широкое применение для анализа состава выдыхаемого человеком и животными воздуха, а также состава различных газовых сред [3–7]. Данный прибор позволяет производить анализ ЛОС в диапазоне массовых чисел 1–200 а.е.м., имеет разрешающую способность 1 а.е.м., чувствительность по отдельным компонентам 50–500 ppb. Ввод пробы осуществляется через прогреваемый капилляр длиной 3 м. Расход пробы составляет 1–2 мкл/с. Вес прибора 13 кг.

Методика исследования ЛОС, выделяемых различными штаммами ЭГ, была реализована следующим образом.

1. Культивирование ЭГ производилось в стеклянных хроматографических виалах емкостью 20 мл. Питательную среду Чапека с агаром разливали стерильно по 5 мл в виалы и фиксировали их под углом 30° к горизонтали. После застывания среды виалы засеивались свежими десятисуточными культурами ЭГ и с не полностью закрытыми крышками (чтобы культура могла дышать) выдерживались в термостате в течение 9 суток при 27 °С.

2. На десятые сутки крышки виал со штаммами герметично закрывались для того, чтобы в объеме накапливалось достаточное количество ЛОС в течение 24 ч.

3. Для ввода газовой пробы в масс-спектрометр на конец капилляра системы ввода герметично устанавливалась игла медицинского шприца.

4. Далее мембрана крышки виалы герметично протыкалась этой иглой и производился анализ состава ЛОС в режиме on-line, без проникновения в виалу атмосферного воздуха. После удаления иглы мембрана восстанавливала герметичность, и культура могла использоваться для последующих измерений.

5. Анализ производился в двух режимах чувствительности: стандартном — определение концен-

траций компонентов O₂ и CO₂ на уровне единиц процентов, и повышенном — определение низких концентраций ЛОС на уровне единиц ppm.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Всего за время исследований было проанализировано 13 штаммов, принадлежащих к 7 видам грибов рода *Lecanicillium* из коллекции патогенных микроорганизмов ФГБНУ ВИЗР (WFCC WDCM № 760, УНО). Среди них отдельные штаммы (ARSEF 2332 и ARSEF 8057) получены из ARSEF-коллекции энтомопатогенных грибных культур USDA-ARS (США). Штаммы выращивались периодически в течение года, и для каждого штамма производился анализ выделяемых ЛОС до тех пор, пока субстанция не высыхала.

Типичный состав компонентов ЛОС для 6 штаммов (измерения 20.09.2020) представлен в табл. 1. Основными обнаруженными компонентами газовой фазы над мицелием ЭГ были диоксид углерода (14.8–21.2%), кислород (0.1–7.5%), ацетон (0.2–12 ppm), уксусная кислота (до 0.15 ppm).

За весь период измерений было обнаружено, что все образцы штаммов в процессе жизнедеятельности потребляли кислород и выделяли углекислый газ, но с разной интенсивностью. Кроме того, во всех образцах был обнаружен ацетон в разных концентрациях (в диапазоне 0.2–12 ppm).

В табл. 2 приведены результаты серии измерений ЛОС для всех штаммов на 10, 17 и 21-й дни после посева 28.10.2020. При этом с целью повышения достоверности результатов измерений посев каждого штамма производился в две идентичные виалы. Концентрации кислорода и диоксида углерода выражены в процентах (%), а уксусной кислоты и ацетона в ppb.

В этой серии измерений штаммы ЭГ одного вида имели схожие тенденции в изменении со временем газового состава в виалах. Так, например, измерения

Табл. 2. Концентрации основных ЛОС на десятый, семнадцатый и двадцать первый день после посева

Вид	Штамм	Количество дней после посева											
		10				17				21			
		Компоненты ЛОС											
		O ₂	CO ₂	аце- тон	ук- сус	O ₂	CO ₂	аце- тон	ук- сус	O ₂	CO ₂	аце- тон	ук- сус
		%		ppb		%		ppb		%		ppb	
<i>L. lecanii</i>	VI 5	10.5	7.9	400	120	13.0	5.3	360	120	0.1	14.2	500	0
	VI 5-1	7.7	10.0	450	90	11.3	6.2	400	80	0.1	14.1	550	0
<i>L. longisporum</i>	VI 13	0.3	17.5	570	0	9.5	9.3	440	210	0.1	14.1	510	0
	VI 13-1	0.1	18.1	570	0	9.2	9.6	440	240	0.4	14.2	540	0
<i>L.muscarium</i>	VI 21	0.1	16.5	520	0	20.5	0.2	150	60	20.6	0.3	250	0
	VI 21-1	2.4	14.6	510	0	20.7	0.2	150	0	20.6	0.2	340	0
<i>L. lecanii</i>	VI 29	0.1	16.8	510	0	7.6	10.2	400	130	0.2	13.2	400	0
	VI 29-1	0.1	17.5	510	0	6.5	10.9	440	90	0.1	14.1	460	0
<i>L. muscarium</i>	VI 61	15.3	5.1	220	120	15.0	4.0	340	110	0.1	12.6	480	0
	VI 61-1	13.5	5.4	360	150	15.9	3.7	370	100	2.9	11.5	470	0
<i>L. attenuatum</i>	VI 71	0.1	20.4	570	0	0.5	16.1	500	0	0.2	15.8	480	0
	VI 71-1	0.1	19.1	550	50	14.5	4.0	350	100	0.1	13.3	490	0
<i>L. muscarium</i>	VI 72	8.8	9.7	250	90	11.2	6.8	300	110	0.1	15.0	540	0
	VI 72-1	10.1	9.5	420	140	13.1	5.9	320	130	0.1	14.8	440	0
<i>L. psalliotae</i>	VI 78-1	0.2	15.7	480	0	14.4	2.6	740	90	0.1	11.2	410	0
	VI 78-2	0.1	16.2	610	0	14.6	2.2	880	80	0.1	11.6	550	0
<i>L. dimorphum</i>	VI 79	2.2	15.1	530	0	11.0	6.6	400	120	0.1	12.1	420	0
	VI 79-1	1.2	15.5	500	0	11.3	5.9	410	110	0.1	11.0	440	0
<i>L. attenuatum</i>	Vit 117	0.1	17.7	440	0	0.1	14.5	520	0	0.2	14.6	560	0
	Vit 117-1	0.1	17.0	520	0	10.2	6.6	310	90	0.1	13.2	550	0
<i>L. dimorphum</i>	2332	0.1	17.4	550	0	6.1	9.1	390	0	0.1	14.9	550	0
	2332-1	0.1	18.0	520	0	7.1	8.5	380	70	0.1	13.8	600	0
<i>L. pissodis</i>	8057	8.8	10.1	310	100	12.8	5.6	320	130	0.2	13.3	510	0
	8057-1	4.3	13.1	490	50	12.2	6.1	360	110	0.1	13.4	510	0
<i>L. lecanii</i>	F2	1.2	17.5	500	0	15.3	4.0	280	90	0.1	13.0	480	0
	F2-1	0.1	20.5	550	0	14.3	4.2	310	100	0.1	11.8	460	0

концентраций кислорода и ацетона для видов *L. attenuatum*, *L. Dimorphum*, *L. muscarium* показали сильные вариации. Значения концентрации кислорода в разные дни были от 0 до 20% (средний уровень порядка 10%), а концентрации ацетона могли варьировать в пределах от 200 ppb до 550 ppb. Это говорит о том, что во время измерений штаммы росли с переменной скоростью. Для штаммов видов *L. longisporum*, *L. psalliotae*, *L. pissodis* картина разброса данных была аналогичной.

Представленные данные также свидетельствуют о нерегулярности выделения ЛОС разными штаммами, поскольку результаты измерений не показали монотонных изменений концентрации ЛОС со временем.

Помимо основных компонентов (углекислый газ, ацетон), у некоторых штаммов были выявлены специфические ЛОС. Так, например, у всех трех штаммов (VI 5, VI 29, F2) вида *L. lecanii*, кроме

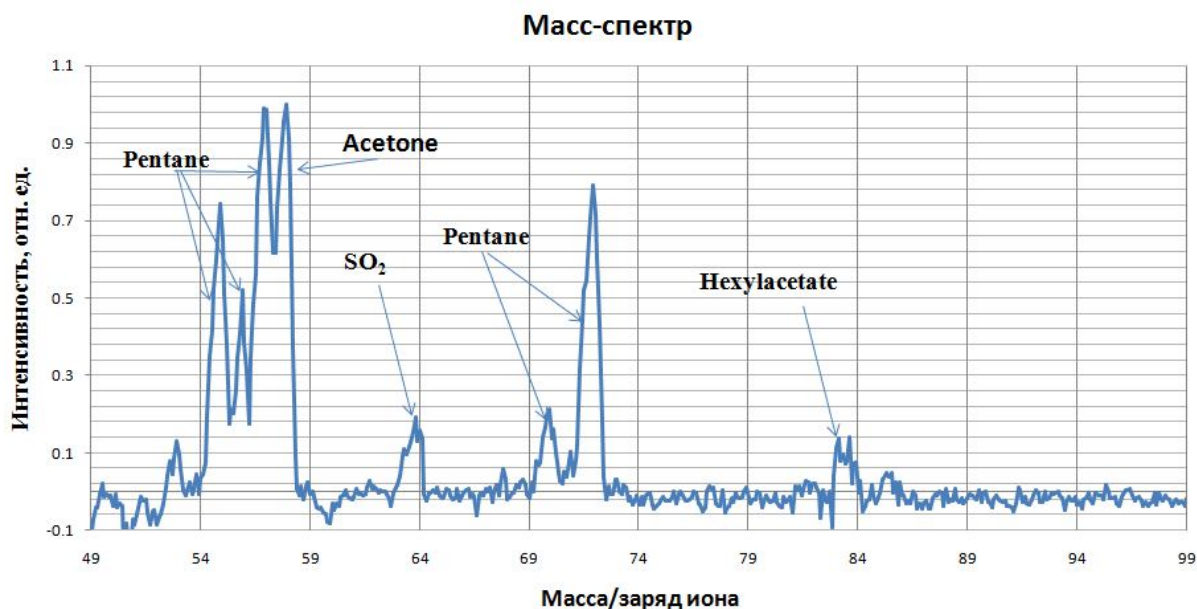


Рис. 1. Масс-спектр ЛОС штамма VI 5 *L. lecanii*

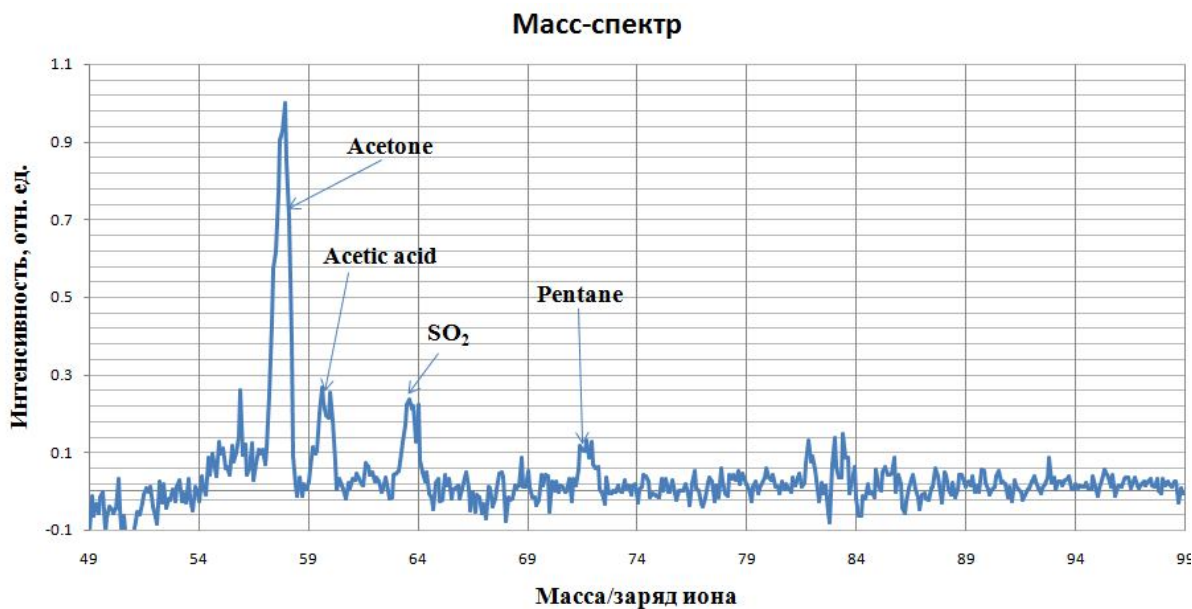


Рис. 2. Масс-спектр ЛОС штамма VI 21 *L. muscarium*

аcetона, были обнаружены пентан, гексанал, гексилацетат, этилацетат и сернистый газ. Масс-спектр ЛОС образца VI 5 представлен на рис. 1. Те же компоненты, но в других концентрациях, были обнаружены у штамма VI 21 вида *L. muscarium*, при этом наблюдалась также еще уксусная кислота (рис. 2).

Некоторые перечисленные ЛОС, такие как пентан, ацетон и уксусная кислота, как правило,

наблюдались также в опубликованных ранее другими авторами экспериментальных данных хроматомасс-спектрометрических исследований ЛОС фитопатогенного гриба *Fusarium culmorum* [8]. Однако в наших измерениях в ряде образцов впервые был обнаружен сернистый газ, который может быть активным репеллентом для насекомых.

ВЫВОДЫ

Таким образом, можно сделать вывод, что большинство штаммов выделяют преимущественно ацетон с разной интенсивностью, наблюдаются пентан, уксусная кислота, а также для некоторых штаммов был обнаружен ряд не наблюдавшихся ранее ЛОС, таких как гексилацетат, сернистый газ.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-016-00241.

Измерения состава ЛОС энтомопатогенных грибов проводились в ИАП РАН на масс-спектрометре MS7-200 собственной разработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bojke A., Tkaczuk C., Stepnowski P., Gołębowski M. Comparison of volatile compounds released by entomopathogenic fungi // *Microbiological Research*. 2018, Vol. 214. P. 129–136. DOI: 10.1016/j.micres.2018.06.011
2. Митина Г.В., Степанычева Е.А., Чоглокова А.А. Влияние разных видов энтомопатогенных грибов рода *Lecanicillium* на поведенческие реакции и выживаемость оранжевой белокрылки *Trialeurodes vaporariorum* // *Вестник защиты растений*. 2020. Т. 103, вып. 4. С. 265–268. DOI: 10.31993/2308-6459-2020-103-4-13466
3. Кузьмин А.Г., Ткаченко Е.И., Орешко Л.С., Титов Ю.А., Балабанов А.С. Метод масс-спектрометрической экспресс-диагностики по составу выдыхаемого воздуха // *Медицинский академический журнал*. 2016. Т. 16, № 4. С. 106–107.
4. Manoilo V.V., Kuzmin A.G., Titov U.A. Extraction of information attributes from the mass spectrometric signals of air // *Journal of Analytical Chemistry*. 2016. Vol. 71, no. 14. P. 1301–1308. DOI: 10.1134/S1061934816140094
5. Шевченко А.Н., Кузьмин А.Г., Титов Ю.А. Масс-спектрометрическое измерение состава газовых сме-

сей в ячейках квантового датчика вращения // *Научное приборостроение*. 2018. Т. 28, № 2. С. 62–68. URL: <http://iairas.ru/mag/2018/abst2.php#abst9>

6. Новиков Л.В., Манойлов В.В., Кузьмин А.Г., Титов Ю.А., Заруцкий И.В., Нефедов А.О., Нефедова А.В., Арсеньев А.И. Экспресс-диагностика заболеваний по выдыхаемому воздуху на основе квадрупольного масс-спектрометра // *Научное приборостроение*. 2020. Т. 30, № 4. С. 94–105. URL: <http://iairas.ru/mag/2020/abst4.php#abst10>
7. Кузьмин А.Г., Титов Ю.А., Суворов Н.Б., Куропатенко М.В. Масс-спектрометрические исследования динамики состава выдыхаемого воздуха в процессе динамических постральных воздействий // *Научное приборостроение*. 2020. Т. 30, № 4. С. 84–94. URL: <http://iairas.ru/mag/2020/abst4.php#abst9>
8. Савельева Е.И., Гаврилова О.П., Гагкая Т.Ю. Исследование состава летучих органических соединений, выделяемых микроскопическим грибом *fusariumculmorum*, методом газовой хроматомасс-спектрометрии в сочетании с твердофазной микроэкстракцией // *Экологическая химия*. 2014. Т. 23, № 2. С. 110–118.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Кузьмин А.Г., Титов Ю.А.)

Всероссийский Институт Защиты Растений, Санкт-Петербург, г. Пушкин (Митина Г.В., Чоглокова А.А.)

Контакты: Кузьмин Алексей Георгиевич, agqz55@rambler.ru

Материал поступил в редакцию 15.09.2021

MASS SPECTROMETRIC STUDIES OF THE COMPOSITION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS RELEASED BY VARIOUS FUNGAL SPECIES OF GENUS *LECANICILLIUM*

A. G. Kuzmin¹, Yu. A. Titov¹, G. V. Mitina², A. A. Chogloкова²

¹*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia*

²*All-Russian Institute of Plant Protection, Pushkin, Saint Petersburg, Russia*

For the first time, the quantitative and qualitative composition of volatile organic compounds (VOCs), released by strains of various species of entomopathogenic fungi (EF) of the genus *Lecanicillium*, was studied using a quadrupole mass spectrometer. *Lecanicillium* fungi are used as an alternative to chemical pesticides for plant protection. The main detected components of the gas phase over the EF mycelium on the 10th day of growing on the agar Czapek's medium were carbon dioxide (5–20%), oxygen (0.1–15%), acetone (0.2–12 ppm), pentane (up to 0.5 ppm), acetic acid (up to 0.15 ppm). Acetone and pentane were found in the VOCs of all studied strains, acetic acid — in 5 strains belonging to different species, in other strains it appeared after a longer period of time, or was absent completely. Among the VOCs of some strains, substances such as hexyl acetate, sulfur dioxide were found in small quantities. These substances may be responsible for the pathogenic and repellent properties of the studied fungi with respect to phytophages.

Keywords: mass spectrometry, volatile organic compounds analysis, entomopathogenic fungi

INTRODUCTION

The problem of increasing the efficiency of production of environmentally friendly products in Russia and abroad is especially relevant for closed systems of protected soil. The use of microbiological and biological protection of plants is a necessary alternative to chemical insecticides due to the development of resistance of phytophages to insecticides and the negative impact of residual amounts of insecticides on the environment and human health. However, the potential of entomopathogenic fungi (EF) is not fully realized. Difficulties, associated with the use of EF, arise from insufficient knowledge of the mutual influence of multicomponent systems, including pathogens, target and non-target hosts and plants. Information on the composition of volatile organic compounds (VOCs) of entomopathogenic fungi and their effect on arthropods is very limited according to the literature. Comparative analysis of VOCs of certain EF species has been carried out in [1], as a result of which it is shown that they differed in quantitative and qualitative composition: esters, acids and terpenoids were dominant among them.

Despite the fact that fungi of the genus *Lecanicillium* are widespread in nature as the most important regulators of the number of insects of the order *Hemiptera* and mites and have been used as producers of biologics for more than 30 years, only recently they began to study the effect of VOC mycelium and spores of fungi of this genus on the behavioral reactions of their hosts. It has been found that spores and

mycelium may exhibit repellent or neutral properties depending on the type of fungus [2].

The composition of VOCs secreted by various species and strains of these fungi has practically not been studied, although such data may be useful as an additional tool in identifying phylogenetically close species as well as new described ones. Since the composition of VOCs can be diverse and the expected concentrations of VOC components did not exceed ppm units, non-selective analytical methods with very high sensitivity should be used to study them. The optimal method for highly sensitive analysis of VOC composition is mass spectrometry.

EXPERIMENT

In order to study the quantitative and qualitative composition of the basic VOCs released by strains of various species of fungi of the genus *Lecanicillium*, a direct gas mass spectrometric analysis method was used in this work. As an analyzer we used developed at IAI RAS a small-sized quadrupole mass spectrometer MC7-200 with direct capillary sample injection and electron impact ionization. MC7-200 has found wide use in analyzing the composition of air exhaled by humans and animals, and composition of various gas media [3–7]. This device allows performing VOC analysis in the range of mass numbers 1–200 u, has a resolution of 1 u, sensitivity for individual components 50–500 ppb. The sample is introduced through a heated capillary with a length of 3 m. The sample flow rate is 1–2 µl/s. The weight of the device is 13 kg.

The procedure for studying VOCs secreted by various EF strains was implemented as follows.

1. EF cultivation was carried out in glass chromatographic vials with a capacity of 20 ml. Czapek's nutrient medium with agar was poured 5 ml sterile in vials and fixed at an angle of 30° to the horizontal. After solidification of the medium, the vials were inoculated with fresh ten-day old cultures of EF and kept in a thermostat for 9 days at 27 °C with incompletely covered lids (so that the culture could breathe).

2. On the tenth day, the lids of the vials with the strains were hermetically closed in order to accumulate a sufficient amount of VOCs within 24 hours.

3. To introduce a gas sample into the mass spectrometer, a medical syringe needle was hermetically installed at the end of the capillary of the injection system.

4. Then, the membrane of the viala cover was hermetically pierced by this needle and the VOC composition was analyzed on-line, without penetrating atmospheric air into the viala. After removing the needle, the membrane restored tightness, and culture could be used for subsequent measurements.

5. The analysis was carried out in two modes of sensitivity: standard — determination of concentra-

tions of O₂ and SO₂ components at the level of units of percent, and increased — determination of low concentrations of VOCs at the level of units of ppm.

RESULTS

A total of 13 strains belonging to 7 species of fungi of the genus *Lecanicillium* from the collection of pathogenic microorganisms of All-Russian Institute of Plant Protection (FSBSI VIZR) [ФГБНУ ВИЗР] (WFCC WDCM No. 760, UNO) were analyzed during the research. Among them, separate strains (ARSEF 2332 and ARSEF 8057) were obtained from the ARS Collection of Entomopathogenic Fungal Cultures (ARSEF) USDA-ARS (USA). Strains were grown periodically throughout the year and VOC analysis was performed for each strain until the substance dried.

A typical composition of VOC components for 5 strains (measurements on 20.09.2020) is presented in Tab. 1. The main gas phase components detected over EF mycelium were carbon dioxide (14.8–21.2%), oxygen (0.1–7.5%), acetone (0.2–12 ppm), acetic acid (up to 0.15 ppm).

Tab. 1. Concentrations of major VOCs on the tenth day after sowing

Strain No.	Species	O ₂ , %	CO ₂ , %	Acetone, ppm	Acetic acid, ppm
------------	---------	--------------------	---------------------	--------------	------------------

Over the entire measurement period, it was found that all the samples of the strains consumed oxygen and emitted carbon dioxide during their life, but with different intensities. In addition, acetone was detected in all samples at different concentrations (in the range of 0.2–12 ppm).

Tab. 2 shows the results of a series of VOC measurements for all strains on the 10th, 17th and 21st day after the sowing on 28.10.2020. In order to increase the reliability of the measurement results, each strain was inoculated into two identical vials. The concentrations of oxygen and carbon dioxide are expressed in percent (%), and that of acetic acid and acetone in ppb.

Tab. 2. Concentrations of major VOCs on the 10th, 17th and 21st days after sowing

Species	Strain	Number of days after sowing											
		10				17				21			
		VOC components											
		O ₂	CO	ace- tone	vine- gar	O ₂	CO ₂	ace- tone	vine- gar	O ₂	CO ₂	ace- tone	vine- gar
		%		ppb		%		ppb		%		ppb	

In this series of measurements, EF strains of the same species had similar trends in changing gas composition in vials over time. For example, measurements of oxygen and acetone concentrations for species *L. attenua-*

tum, *L. Dimorphum*, *L. muscarium* showed strong variations. Oxygen concentration values on different days ranged from 0 to 20% (average level — about 10%), and acetone concentrations could vary from 200 ppb to

550 ppb. This suggests that the strains grew at a variable rate during the measurements. For strains of *L. longisporum*, *L. psalliotae* species, *L. pissodis* the pattern of data spread was similar.

The data presented also indicate irregularities in VOC release by different strains, since the measurement results did not show monotonic changes in VOC concentration over time.

In addition to the main components (carbon dioxide, acetone), specific VOCs were identified in some strains. For example, in all three strains (VI 5, VI 29, F2) of the species *L. lecanii*, besides acetone, pentane, hexanal, hexyl acetate, ethyl acetate and sulfurous gas were found. The VOC mass spectrum of sample VI 5 is shown in Fig. 1. The same components, but at other concentrations, were found in the VI 21 strain of *L. muscarium* species, while acetic acid was also observed (Fig. 2).

Fig. 1. Mass spectrum of VI 5 *L. lecanii* strain VOC

Fig. 2. Mass spectrum of VI 21 *L. muscarium* strain VOC

Some of the listed VOCs, such as pentane, acetone and acetic acid, have generally also been observed in experimental data of chromatomass spectrometry studies of the VOC of phytopathogenic fungus *Fusarium culmorum*, published earlier by other authors [8]. However, in our measurements for the first time sulfur dioxide was detected in a number of samples — gas, that may be an active insect repellent.

CONCLUSIONS

Thus, it can be concluded that most strains mainly release acetone with different intensities, also pentane, acetic acid are observed, and a number of previously unobserved VOCs, such as hexyl acetate, sulfur dioxide, have been found for some strains.

REFERENCES

1. Bojke A., Tkaczuk C., Stepnowski P., Golebiowski M. Comparison of volatile compounds released by entomopathogenic fungi. *Microbiological Research*, 2018, vol. 214, pp. 129–136. DOI: 10.1016/j.micres.2018.06.011
2. Mitina G.V., Stepanycheva E.A., Chogloкова A.A. [Effect of different species of entomopathogenic fungi of the genus *Lecanicillium* on behavioral responses and survival of the greenhouse white wing *Trialeurodes vaporariorum*]. *Vestnik zaschity rasteniy* [Plant Protection Bulletin], 2020, vol. 103, is. 4, pp. 265–268. DOI: 10.31993/2308-6459-2020-103-4-13466 (In Russ.).
3. Kuzmin A.G., Tkachenko E.I., Oreshko L.S., Titov Yu.A., Balabanov A.S. [Mass spectrometric express diagnostics method by exhaled air composition]. *Meditsinskiy akademicheskii zhurnal* [Medical Academic Journal], 2016, vol. 16, no. 4, pp. 106–107. (In Russ.).
4. Manoilov V.V., Kuzmin A.G., Titov U.A. Extraction of information attributes from the mass spectrometric signals of air. *Journal of Analytical Chemistry*, 2016, vol. 71, no. 14, pp. 1301–1308. DOI: 10.1134/S1061934816140094
5. Shevchenko A.N., Kuzmin A.G., Titov Yu.A. [Mass spectrometric measurement of composition of gas mixtures in cells of quantum rotation sensor]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2018, vol. 28, no. 2, pp. 62–68. DOI: 10.18358/np-28-2-i6268 (In Russ.).
6. Novikov L.V., Manoylov V.V., Kuzmin A.G., Titov Yu.A., Zaruzkiy I.V., Nefedov A.O., Nefedova A.V., Arseniev A.I. [Express diagnostics of diseases by exhaled air based on a quadrupole mass spectrometer]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2020, vol. 30, no. 4, pp. 94–105. DOI: 10.18358/np-30-4-i94105 (In Russ.).
7. Kuzmin A.G., Titov Yu.A., Suvorov N.B., Kuropatenko M.V. [Mass-spectrometric studies of the dynamics of exhaled air composition during dynamic postural effects]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2020, vol. 30, no. 4, pp. 84–94. DOI: 10.18358/np-30-4-i8493 (In Russ.).
8. Savelieva E.I., Gavrilova O.P., Gagkaeva T.Yu. [Investigation of composition of volatile organic compounds released by microscopic fungus *fusariumculmorum* by gas chromatomass spectrometry in combination with solid-phase]. *Ekologicheskaya khimiya* [Environmental chemistry], 2014, vol. 23, no. 2, pp. 110–118. (In Russ.).

Contacts: Kuzmin Aleksey Georgievich,
agqz55@rambler.ru

Article received by the editorial office on 15.09.2021