

4. Гидрохимические показатели загрязнения городской среды: справ. материалы / под ред. Т. В. Гусевой. – М.: Форум, 2007. – 192 с.
5. Жмур, Н. С. Технологические и биологические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н. С. Жмур. – М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с
6. Ягов, Г. В. // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – № 7. – С. 45–52.
7. Лукьянчиков, Д. И. Защита поверхностных вод Курской области от антропогенного загрязнения путем применения биологических прудов с высшей водной растительностью: автореф. дис. ... канд. геогр. наук: 25.00.27 / Д. И. Лукьянчиков; Курский гос. ун.-т. – Курск, 2012. – 16 с.
8. Репин, Б. Н. Биологические пруды для очистки сточных вод пищевой промышленности / Б. Н. Репин, О. Н. Русина, А. Ф. Афанасьева // Пищевая пром-сть. – М.: Форум, 1999. – 207 с.

Yu. A. ROMANKEVICH

IMPACT OF NESVIZH TOWN ON CHEMICAL COMPOSITION OF USHA RIVER WATERS

Summary

The chemical composition of river waters in Nesvizh region within hydrological reserve «Malevsky» was studied. Samples were taken at Usha river in range above and below the water treatment plants, and sewage at different stages of cleaning. It is established that the regulatory effluent of the small town transformed class of river water at 0,5 and 2 km below the location of wastewater discharge.

The greatest impact of regulatory effluent observed in summer at 0,5 km below the location of wastewater discharge. Thus, the content of nitrite nitrogen increases 56 time reaching concentration up to 0,34 mgN/dm³, phosphorus phosphate – 12 time (up to 0,475 mgP/dm³), ammonium nitrogen – in 11 times (up to 3,05 mgN/dm³), nitrate nitrogen – 9 time (up to 0,95 mgN/dm³), sodium – almost in 2 times (up to 27,0 dm³).

УДК 543.63:581.141/.142

О. В. СТАСЕВИЧ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЕНИЛПРОПАНОИДОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ

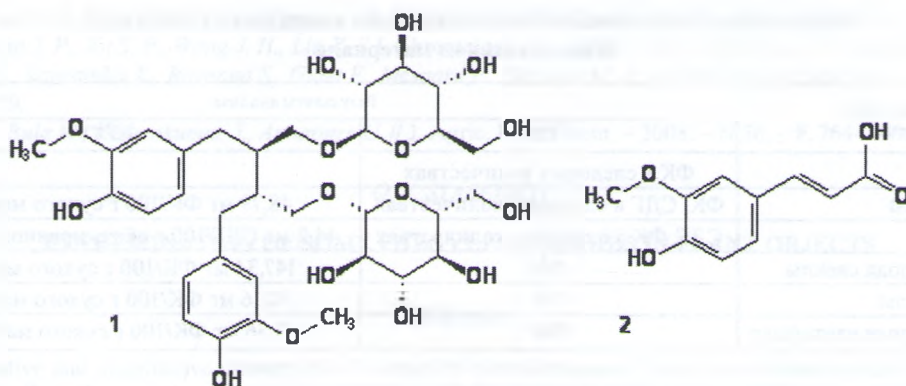
Белорусский государственный технологический университет, Минск

Фенилпропаноиды – природные соединения, содержащие в своей структуре один или несколько С₆–С₃ (фенилпропановых) фрагментов. В соответствии с их классификацией, представленной в работах [1, 2], они подразделяются на простые и сложные. Представителями простых фенилпропаноидов являются производные коричных спиртов и кислот. К сложным фенилпропаноидам относятся неолигнаны, лигнаны и флаволигнаны. Этот класс соединений обладает широким спектром биологической активности: антиоксидантной, противоопухолевой, гепатопротекторной и др. [1, 2], поэтому представляет интерес при создании на их основе лекарственных средств и биологически активных добавок. Таким образом, определение наиболее богатых источников для выделения данных веществ является актуальной задачей. Объект исследования – простой фенилпропаноид – феруловая кислота (ФК) и сложный – лигнан секоизолярицирезинола диглюкозид (СДГ). Структуры данных соединений представлены на рисунке.

Цель исследования – определение наиболее богатого растительного источника данных фенилпропаноидов с использованием методов ТСХ и ВЭЖХ. Определение соединений осуществляли в семенах фасоли, кукурузы, льна, корнеплодах свеклы и картофеля.

Для качественной и количественной оценки соединений хроматографическими методами проводили их предварительное экстракционное извлечение соответствующими растворителями. При этом схема выделения включала в себя следующие стадии: высушивание, измельчение растительного материала, экстракцию, гидролиз и концентрирование полученного экстракта.

Проведение гидролиза для извлечения фенилпропаноидов необходимо для их высвобождения из связанного состояния, в котором они присутствуют в виде соолигомеров в растительном



Структура лигнана СДГ (1) и ФК (2)

материале: диглюкозид секоизоларицирезинола связан с гидроксиметилглутаровой кислотой, феруловая кислота – с лигнинами, а также полисахаридами. Применяют различные методы гидролиза: кислотный, ферментативный, щелочной, а также различные их комбинации. Щелочная обработка по существу обеспечивает гидролитическое расщепление сложноэфирных связей, а кислотный – расщепление простых эфирных связей [3, 4].

Лигнан СДГ выделяли в соответствии с ранее разработанным способом, включающим совмещение процессов экстракции 50 %-ным водным этанолом и щелочного гидролиза при воздействии микроволнового излучения. При этом из семян льна предварительно удаляли липиды с пошью гексана [5].

Выделение ФК осуществляли этилацетатом, предварительно проведя щелочной (24 ч) с последующим кислотным (3 ч) гидролизом. Качественное определение соединений осуществляли методом ТСХ с применением элюирующей системы вода:пропанол-2:аммиак (1:8:1). СДГ в экстрактах идентифицировали по показателю $R_f = 0,24$, значение которого совпадало со значением R_f стандартного образца СДГ (ChromaDex, США), ФК – по показателю $R_f = 0,5$, совпадавшему со значением R_f стандартного образца ФК (Sigma, США).

Так как целью исследования является определение наиболее богатых источников каждого из фенилпропаноидов, методом ВЭЖХ (из-за его высокой стоимости) анализировали лишь те образцы, в которых было обнаружено явное присутствие одного из компонентов.

ФК в полученных экстрактах идентифицировали на хроматограмме по времени удержания 36,25 мин, которое совпадало со временем удержания стандартного образца ФК. Лигнан СДГ идентифицировали по времени удержания 15,03 мин, совпадавшему со временем удержания коммерческого препарата СДГ, а также по масс-спектрам данного соединения.

Количественное определение фенилпропаноидов в экстрактах осуществляли методом калибровочного графика, построенного по стандартным растворам ФК ($y = 18183x + 98351$, $R^2 = 0,995$) и СДГ ($y = 204,21x + 560,75$, $R^2 = 0,9978$) соответственно. Результаты определения представлены в таблице.

Как видно из таблицы, наибольшее количество лигнана СДГ присутствует в семенах льна масличного, агликон ФК обнаружен в данном растительном материале в следовых количествах. Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными, так как наибольшее количество ФК в семенах льна присутствует в виде глюкозида, а не агликона [6]. Для выделения ФК из семян льна растительный материал необходимо также подвергнуть кислотному гидролизу, однако в этом случае происходит гидролиз СДГ, в результате чего может образовываться смесь продуктов: ангидросекоизоларицирезинол, секоизоларицирезинол, моноглюкозид секоизоларицирезинола [7]. ФК была в значительных количествах обнаружена в семенах кукурузы, корнеплодах свеклы и картофеля. При этом максимальное содержание этого вещества обнаружено в кожуре свеклы. Это может быть связано с тем, что фенилпропаноиды в органах растений выполняют защитную (антиоксидантную) функцию, поэтому их концентрация в оболочке органа растения максимальна.

**Результаты качественного и количественного определения ФК и СДГ
в растительном материале**

Растительный материал	Результаты анализа	
	ТСХ	ВЭЖХ
Семена фасоли	ФК в следовых количествах	–
Семена кукурузы	ФК, СДГ в следовых количествах	48,79 мг ФК/100 г сухого материала
Семена льна	СДГ, ФК в следовых количествах	14,2 мг СДГ/100 г обезжиренного материала
Кожура корнеплода свеклы	ФК	147,34 мг ФК/100 г сухого материала
Корнеплод свеклы	ФК	50,16 мг ФК/100 г сухого материала
Кожура корнеплода картофеля	ФК	8,36 мг ФК/100 г сухого материала

Таким образом, наиболее богатый растельный источник ФК – кожура свеклы. Более того, это достаточно недорогой источник, так как является отходом производства свекольных соков. Также установлено, что семена льна масличного больше всего богаты источникам СДГ. Однако выделять эти два соединения из семян льна нецелесообразно, так как при этом необходимо проводить два вида гидролиза для высвобождения ФК и будет разрушаться другой выделяемый фенилпропаноид – СДГ.

Экспериментальная часть. ТСХ-анализ проводили на пластинках Kieselgel 60 F254 (Merck, США) в системе растворителей: вода:изопропиловый спирт:водный аммиак (1:8:1). Детектирование осуществляли в УФ-свете при 254 и 365 нм, а также пластины проявляли обработкой 2 %-ным раствором FeCl_3 в метаноле.

Получение и количественный анализ лигнансодержащего экстракта. Высушенное льняное семя массой 4 г измельчали в электрической кофемолке, просеивали через сито с диаметром пор 1 мм и обезжиривали гексаном в течение 4 ч в аппарате Сокслета. К порции обезжиренных семян льна добавляли 80 мл 50 %-ного водного этанола и 3,2 мл 4 М водного раствора NaOH, суспензию подвергали обработке микроволновым излучением мощностью 150 Вт в течение 2 мин шестикратно с перерывом в минуту. Концентрирование экстрактов осуществляли при пониженном давлении и температуре, не превышающей 60 °С.

ВЭЖХ-хроматограммы лигнансодержащих фракций получали с использованием хромато-масс-спектрометра «Waters Micromass ZQ 2000» (Waters, США) (колонок – BDS HYPERSIL C_{18} , 250×4,6 мм). Детекцию осуществляли диодно-матричным детектором при длине волны 280 нм и масс-детектором с ионизацией электрораспылением (ESI). Элюирование проводили в линейном градиенте при использовании системы, состоящей из ацетонитрила (раствор А) и воды с 0,1 %-ным содержанием муравьиной кислоты (раствор Б) (А:Б: 0–5 мин – 30:70, 20–30 мин – 70:30 и 50–65 мин – 100:0) со скоростью потока 0,7 мл/мин [6].

Получение и количественный анализ экстракта, содержащего феруловую кислоту. Для извлечения ФК из семян льна, фасоли, кукурузы, свеклы и картофеля предварительно высушенный измельченный материал (2 г) подвергали гидролизу обработкой 4М раствором NaOH (50 мл) в течение 24 ч при комнатной температуре с последующим кислотным ($\text{pH} < 2$, HCl) гидролизом в течение 3 ч, центрифугировали, нейтрализовали. Экстрагирование ФК из надосадочной жидкости осуществляли этилацетатом (однократно, 40 мл). Концентрировали экстракт при условиях, описанных выше.

Количественный анализ проводили на хроматографе Shimadzu с УФ- детектором при детекции на длине волны 320 нм, использовали колонку с обращенно-фазовым силикагелем C_{18} Symmetry (250×4,6 мм). Элюирование осуществляли смесью ацетонитрила и бидистиллированной воды (20:80), подкисленной муравьиной кислотой до pH 2,45 в изократическом режиме со скоростью протока элюента 0,5 мл/мин.

Литература

1. Запесочная Г. Г., Куркин В. А., Бойко В. П. // Хим.-фарм. журн. – 1995. – Т. 29, № 4. – С. 47–50.
2. Куркин В. А. // Фармация. – 2002. – Т. 50, № 2. – С. 8–16.
3. Henrissat B., Bairoch A. // Biochem. J. – 1996. – Vol. 316, N 2. – P. 695–696.
4. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии: учеб. пособие для вузов. Л.: Химия, 1979.

5. Стасевич О. В., Михаленок С. Г., Курченко В. П. // Вестн. БГУ. Сер. 2. – 2009. – № 2. – С. 26–29.
6. Li X., Yuan J. P., Xu S. P., Wang J. H., Liu X. // J. Chromatogr. A. – 2008. – Vol. 1185, N 2. – P. 223–232.
7. Charlet S., Bensaddek L., Raynaud S., Gillet F., Mesnard F., Fliniaux M. A. // Plant Physiol. Biochem. – 2002. – Vol. 40, N 3. – P. 225–229.
8. Tilay A., Bule M., Kishenkumar J., Annappure U. // J. Agric. Food Chem. – 2008. – N 56. – P. 7644–7648.

O. V. STASEVICH

DETREMINATION OF SOME PHENYLPROPANOIDS IN PLANT OBJECTS

Summary

The qualitative and quantitative assessment of composite phenylpropanoid lignan secoisolariciresinol diglucoside and simple – ferulic acid in flaxseed, kidney bean, corn seed, beetroot and potatoes was done by TLC and HPLC methods. It was founded that, the most reach source of lignan is flaxseed with the content 14,2 mg/100 g defatted material, and the most reach source of ferulic acid is the peel of beetroot with the content 147,34 mg/100 g dry material.

УДК 620.3;547-3;577.114.4

М. Ю. ТАТУЛЬЧЕНКОВ, В. В. ШМАНАЙ

МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ И ИХ КОНЬЮГАЦИЯ С ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОМ ХЛОРИНОМ Е6

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск

Фотодинамическая терапия является разновидностью химиотерапии, основанной на катализируемой фотосенсибилизатором фотохимической реакции, приводящей к гибели опухолевых клеток [1–3]. Первые фотосенсибилизаторы создавались на основе гематопорфирина. Однако они обладали определенными недостатками: время выведения препарата из организма слишком продолжительное, и полоса поглощения препаратов находится в диапазоне 600–640 нм. К фотосенсибилизаторам следующего поколения относятся хлорины, фталоцианины, бактериохлорины и др. [4, 5], поглощающие в диапазоне 660–700 нм.

Для повышения эффективности терапии большое значение имеет возможность адресной доставки фотосенсибилизатора в зону опухоли. Одним из перспективных методов достижения этой цели является магнитоуправляемая доставка [6–8].

В данной работе мы приводим синтез конъюгата хлорина Е6 с наночастицами магнетита (МНЧ).

Экспериментальная часть

Материалы и оборудование. В работе использовали наночастицы магнетита (ChemiCell, $R_{\text{гидр}} = 50$ нм), хлорин Е6 (х. ч.), N-гидроксисукцинимид (Fluka), DCC (BASF), DMAP (Fluka), NaN_3 (Aldrich), NaIO_4 (ч. д. а.), аскорбат натрия (Aldrich), полиэтиленимин $M_n = 600$ (Aldrich), HCl (х. ч.), SOCl_2 (х. ч.), триэтиламин (х. ч.). $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ очищали двойной перекристаллизацией из воды. ТВТА, метиловый эфир 4-хлормасляной кислоты (3) и гидразид 3-(пропаргилокси)пропионовой кислоты синтезированы по ранее описанным методикам. Растворители очищали перегонкой.

Для колоночной хроматографии использовали силикагель Kieselgel 60 (Merck), размер частиц 40–63 мкм. Спектры ЯМР регистрировали при 500 МГц (^1H) на спектрометре Bruker AC-500. УФ-вид. спектры регистрировали на спектрофотометре «Cary Varian 300».

N-гидроксисукцинимидный эфир хлорина Е6 (2). 60 мг (0,1 ммоль) хлорина Е6 (1) растворяли в 30 мл ДМСО. Прибавляли 38 мг (0,33 ммоль) N-гидроксисукцинимид, 68 мг (0,33 ммоль) DCC и каталитическое количество DMAP. Оставляли на ночь. Промывали 6×250 мл H_2O , 1×250 мл NaHCO_3 (нас) и 1×250 мл NaCl (нас). Сушили безводным Na_2SO_4 , упаривали растворитель. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе 20% ацетона в CH_2Cl_2 . Получили 103 мг (89%) продукта в виде темно-зеленого порошка. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6): δ 9,69