

## ЗАСТОСУВАННЯ СПЕКТРАЛЬНОГО МЕТОДУ ДЛЯ ОЦІНКИ ЯКОСТІ ТА СКЛАДУ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ І ЛІКІВ

*В. В. Бойко, Г. І. Булах, Я. О. Гуменюк, В. Ю. Кудря,  
кандидати фізико-математичних наук  
М. В. Малюта, асистент  
e-mail: nni.elektrik@gmail.com*

**Анотація.** Розглянуто можливість використання спектрального методу детектування продуктів харчування та лікарських засобів на наявність у них шкідливих для здоров'я людини речовин. Суть його полягає в аналізі домішок у природних водах, який здійснюють за допомогою вивчення їх спектрів поглинання та люмінесценції з наступним порівнянням отриманих результатів із еталонними спектрами.

**Ключові слова:** спектроскопія, люмінесценція, поглинання, екологічний моніторинг.

Глобальною проблемою людства є погіршення екологічної та, частково як наслідок цього, епідеміологічної ситуації в усьому світі і, зокрема, в Україні. Результатом цієї ситуації є погіршення якості харчових продуктів та ліків. Зрозуміло, що вживання забрудненої природної води, низькоякісних ліків та харчів (особливо тих, які впливають на процеси метаболізму людського організму) є небезпечним для здоров'я будь-якої людини. Крім того, незважаючи на дедалі більше об'єднання зусиль фізиків, хіміків та біологів у спільному прагненні зрозуміти процеси, які лежать в основі життя [1–5], залишаються не до кінця вивченими фізичні, фотофізичні, хімічні та фотохімічні процеси, що відбуваються за звичайних умов у людському організмі на елементарному рівні – на рівні ДНК та РНК.

Особливо це стосується процесів хімічної та фотохімічної дії молекул новостворених або прострочених лікарських засобів на макромолекули нуклеїнових кислот. Ми, наприклад, показали [6,7], що, незважаючи на існування певного ступеня механізму самозахисту ДНК від негативних впливів, є речовини (харчові та медичні барвники), що мають фототоксичний вплив на цю макромолекулу. У зв'язку з цим, гостро постає проблема перевірки якості прострочених продуктів та ліків, які можуть втратити свою ефективну дію через довготривалий термін зберігання.

Проблема забруднення природної води нерозривно пов'язана з попередньою, тому бажано мати точні дані про стан природної води. Фоновий моніторинг поверхневих вод суходолу, річок та морів є одним із найважливіших елементів загальної системи спостережень за станом навколишнього середовища. Враховуючи все вищезазначене, слід зауважити, що розробка нових ефективних принципів, методів, методик та приладів

надійного експресного контролю стану навколишнього середовища та якості харчових і фармакологічних виробів є дуже важливою задачею. На цей час є кілька методів дослідження хімічного вмісту природних вод: атомно-емісійний, атомно-абсорбційний та спектроскопічний [8]. Останній – найбільш експресний і точний.

**Мета досліджень** – аналіз домішок у природних водах, який здійснюють за допомогою вивчення їх спектрів поглинання та люмінесценції з наступним порівнянням отриманих результатів із еталонними спектрами або з результатами хімічного аналізу. Еталонні спектри – це спектри окремих речовин, взятих у певній кількості й розчинених у дистильованій воді. Такі дослідження є актуальними та перспективними і можуть мати практичне застосування.

**Матеріали та методика досліджень.** Було використано спектральні методи: дослідження спектрів поглинання у широкому спектральному діапазоні (включаючи область ближнього ультрафіолетового випромінювання УФ), спектрів люмінесценції з використанням методики часового розділення. Люмінесценцію збуджували випромінюванням лазера ИЛГИ-501 (довжина хвилі збудження  $\lambda_{зб} = 337,1$  нм) та випромінюванням ксенонової лампи ДКеЕл-1000 (область довжин хвиль збудження 300 – 650 нм), яке розкладали в спектр за допомогою подвійного призмового монохроматора ДМР – 4. Спектрометр ДФС – 12 (обернена лінійна дисперсія 10 Å/мм) використовували для реєстрації спектрів люмінесценції.

**Результати досліджень.** Для спектрів поглинання природних вод найбільш інформативною щодо наявності домішок у воді є ділянка 200–350 нм або 50000–28570  $\text{см}^{-1}$  (ближній УФ). Саме у цій ділянці поглинають такі, найбільш поширені у природних водах, сполуки, як нітрати, нітріти, хромати, сульфати, фенол, хлористий амоній [9] (більшість із цих сполук є токсичними). Особливо виділяється пік на 48000  $\text{см}^{-1}$  (рис.1). Наявність цього піку пояснюється присутністю у досліджуваних водах нітритів та нітратів [9–12]. Найпоширенішими є відповідні солі натрію  $\text{NaNO}_2$  та  $\text{NaNO}_3$ . У ділянці ближнього ультрафіолету в спектрі поглинання  $\text{NaNO}_2$  знайдена структурна смуга з  $\nu=25983$   $\text{см}^{-1}$ .

У короткохвильовій ділянці спектру поглинання монокристалу  $\text{NaNO}_2$  виміряна безструктурна інтенсивна смуга поглинання, яка інтерпретується як внутрішньомолекулярний перехід, який з'являється у спектрі поглинання в результаті міжмолекулярної взаємодії. Але варто звернути увагу на те, що в пробах ґрунтових вод вміст нітритів значно менший, ніж нітратів. Це пояснюється поступовим доокислюванням іонів  $\text{NO}_2$  до іонів  $\text{NO}_3$  [13]. Вивчення спектрів поглинання нітратів ( $\text{NO}_3$ ) виявило дві основних смуги поглинання: першу (менш інтенсивну) на ділянці ближнього ультрафіолету від 350 до 260 нм; та другу (більш інтенсивну) – на 210 нм [10].

Беручи до уваги наявність у водах природних речовин, доцільно не тільки відрізнити їх від домішок антропогенного характеру, але й кількісно визначити їх склад. Природний фон домішок формується, в основному, гумусовими речовинами. Від 60 до 80% від загального їх вмісту у водах становлять фульво та гумінові кислоти [14,15]. Ці кислоти можна виділяти

з торфу та бурого вугілля водними розчинами лугів. У природі вони утворюються у рослинних залишках або в результаті окислення вугілля та інших продуктів органічного походження. Точна хімічна природа та будова цих кислот ще точно не з'ясовані. Відомо лише, що це високомолекулярні сполуки, що відрізняються високою наявністю (-50%) вуглецю. Спектри поглинання цих кислот мають широкую безструктурну смугу, яка має пік на 255 нм (перший пік поглинання бензольного кільця) і довгохвильовий хвіст, що тягнеться до початку видимої ділянки (400 нм) [11,12,16,17].

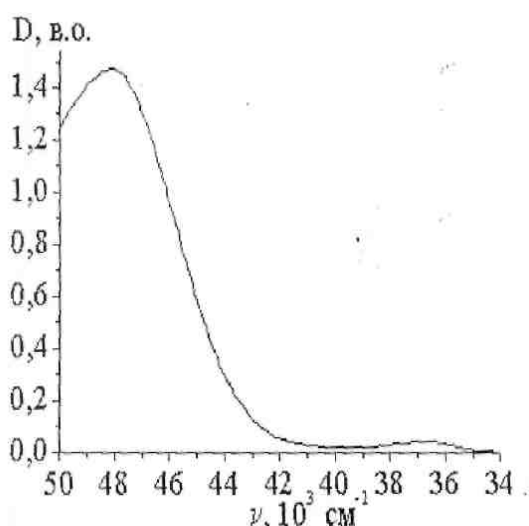


Рис. 1. Спектр поглинання  $\text{NaNO}_3$

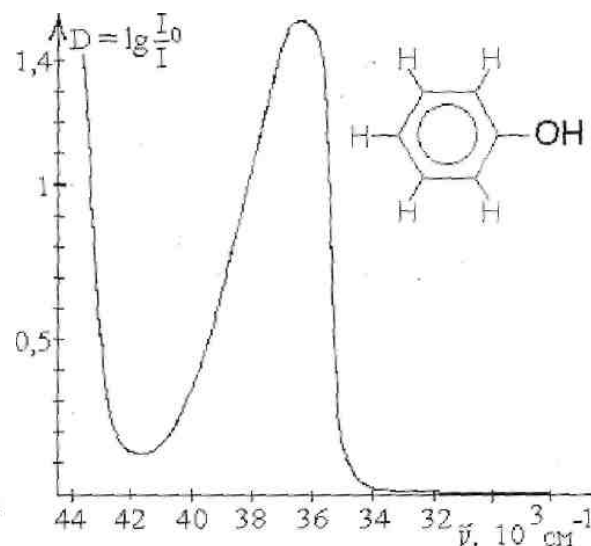
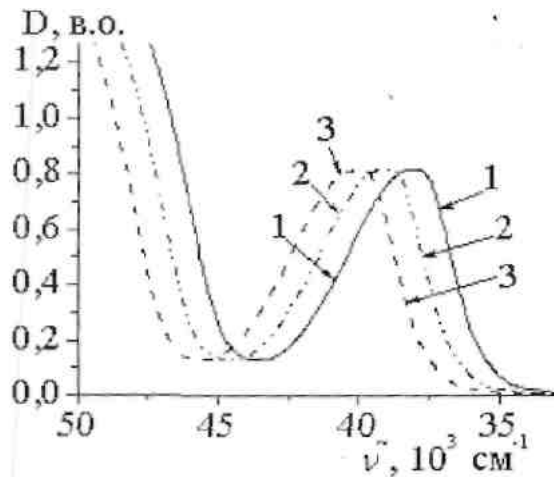


Рис. 2. Хімічна формула та спектр поглинання фенолу

Однією з найшкідливіших для здоров'я людини антропогенних домішок є фенол (рис. 2). Оскільки фенол є похідною від бензолу, він має чіткий пік поглинання бензольного кільця, зсунутий у довгохвильовий бік ( $37500 \text{ см}^{-1}$ ) [11,12,16,17]. Фенол, на відміну від багатьох інших домішок, має спектр люмінесценції з піком на 370 нм. Тому наявність його у воді детектується найлегше.

Проблема перевірки якості продуктів та ліків теж може бути вирішена за допомогою спектроскопічних методів. Особливо це стосується тих речовин (що входять до складу цих продуктів та ліків), які мають біо- та фотохімічну дію на людський організм. Наприклад, ми дослідили спектри поглинання моно- (АМФ), ди- (АДФ) та трифосфату (АТФ) аденозину. Аденозинова група має спектр поглинання в УФ-діапазоні зі смугою  $\nu=37000 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає першому електронному переходу. Додавання однієї фосфатної групи до 7і-електронної системи аденозину призводить до короткохвильового зсуву смуги спектра поглинання на  $\nu=1000 \text{ см}^{-1}$ ; додавання трьох фосфатних груп, відповідно, призводить до зсуву на  $\Delta\nu=3000 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Ми отримали, що під час «старіння» АТФ ці фосфатні групи «відпадають» від молекули, що, відповідно, відображується у спектрах поглинання як довгохвильовий зсув смуги. Таким чином, «свіжість» препарату може бути встановлена оптичними методами.



**Рис. 3. Спектри поглинання:**

1 – монофосфату, 2 – дифосфату та 3 – трифосфату аденозину

З іншого боку, ми показали [6,19], що аденозин входить до складу комплексів, що утворюються в ДНК під дією опромінення і є найбільш фотохімічно стійкими центрами, на яких локалізуються електронні збудження. Але, незважаючи на існування такого механізму самозахисту ДНК від негативних впливів, є речовини (харчові барвники та медичні барвники-зонди), що мають фототоксичний вплив на цю макромолекулу [6, 7]. Ми показали, що при введенні в розчин барвника певної кількості ДНК, інтенсивність люмінесценції барвника зростає в 10 разів. Водночас, при опроміненні системи ДНК+барвник на видимій ділянці спектра, де поглинає барвник  $23000\text{--}16000\text{ см}^{-1}$ , значення оптичної густини смуги поглинання ДНК  $38500\text{ см}^{-1}$  зменшувалося. Це є проявом фототоксичного впливу барвників на ДНК, що дає можливість пропонувати їх використання у фотодинамічній терапії. Завдяки цьому, даний барвник може бути використаний для люмінесцентної детекції ДНК.

### Висновки

Наведені результати дають змогу стверджувати, що, завдяки спектральним властивостям досліджених неорганічних солей, органічних антропогенних водорозчинних домішок та органічних барвників, виникає можливість спектрального детектування продуктів харчування і лікарських засобів на наявність у них цих шкідливих для здоров'я людини речовин. Але для подальшого вирішення цих життєво важливих проблем потрібна наявність відповідного сучасного спектрального устаткування.

Для вимірювання спектрів поглинання потрібний прилад, що вимірює залежність оптичної густини зразка від довжини хвилі в діапазоні  $200\text{--}800\text{ нм}$  ( $50000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ ) та за допомогою еталонних спектрів міг би аналізувати смуги поглинання досліджуваних зразків. Для вимірювання спектрів люмінесценції потрібний прилад, що вимірює залежність інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі в діапазоні  $300\text{--}1200\text{ нм}$  ( $33000\text{--}8300\text{ см}^{-1}$ ) із устаткуванням для часового розділення спектрів (флюоресценція/ фосфоресценція) та для фіксування температурного режиму

зразків у широкому діапазоні температур (від 4,2 К – температури рідкого гелію до кімнатних температур).

### Список літератури

1. Bersohn A. Phosphorescence in nucleotides and nucleic acids / A. Bersohn, I. Isenberg // *J. Chem. Phys.* – 1964. – Vol. 40, № 11. – P. 3175–3180.
2. Gueron M. Excited States of Nucleotides and Singlet Energy Transfer in Polynucleotides / M. Gueron, J. Eisinger, R. G. Shulman // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol. 47, № 10. – P. 4077–4091.
3. Nygren J. The Interactions between the Fluorescent Dye Thiazole Orange and DNA / J. Nygren, N. Svanvik, M. T. Kubista // *Biopolymers.* – 1998. – 46. – P. 39–51.
4. Interaction of cyanine dyes with nucleic acids / T. Yu. Ogul'chansky, V. M. Yashchuk, M. Yu. Losytskyy [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2000. – Vol. 56, № 4. – P. 805–814.
5. Squaraine Dyes for Photodynamic Therapy: Mechanism of Cytotoxicity and DNA Damage Induced by Halogenated Squaraine Dyes Plus Light (>600 nm) / D. Ramaiah, I. Eckert, K. T. Arun [et al.] // *Photochemistry and Photobiology.* – 2004. – Vol. 79, № 1. – P. 99–104.
6. The effect of triplet-triplet excitation energy transfer on the DNA self-protection mechanism / V. M. Yashchuk, V. Yu. Kudrya, M. Yu. Losytskyy [et al.] // *Наукові записки НАУКМА : Сер. фіз.-мат. наук.* – 2006. – Т. 51. – С. 48–56.
7. The spectral manifestation of the new luminescent styryl dyes photostability and phototoxic influence on the DNA / V. Yu. Kudrya, V. M. Yashchuk, V. V. Gusak [et al.] // *Наукові записки НАУКМА : Сер. фіз.-мат. наук.* – 2006. – Т. 51. – С. 35–42.
8. Карякин А. В. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод / А. В. Карякин, И. Ф. Грибовская. – М. : Химия, 1987. – 304 с.
9. Булавін Л. А., Ящук В. М. Науково-практична конференція з оптики та спектроскопії та їх застосуванню в екології та сільському господарстві / Л. А. Булавін, В. М. Ящук. – 1991.
10. Mookherji A. *Indian journal of Physics* / Mookherji A., Tandon S. P. – 1962. – 36, № 7. – P. 344–350.
11. The PVA-PAA<sub>N</sub> Intrapolymer Complexes as Sensors with Optical Response / V. Yu. Kudrya, V. M. Yashchuk, L. P. Paskal' [et al.] // *Macromolecular Symposia.* – 2001. – Vol. 166. – P. 249–253.
12. Кудря В. Ю. Спектральні властивості функціональних та електронмістких молекулярних систем з направленим перенесенням електронних збуджень : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук / В. Ю. Кудря. – 2004. – 20 с.
13. Кнунянц И. Л. Краткая химическая энциклопедия. М. : Сов. энциклопедия. Т. 1. – 1961. – С. 365–366.
14. Ахманова М. В., Карпов В. С., Сафронова Н. С. и др. // *Геохимия.* – 1990. – № 7. – С. 1000–1010.
15. М. У. Белый, С. Е. Зеленский, Б. А. Охрименко, Ю. П. Федотов // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 1993. – 59, 3–4, сентябрь – октябрь. – С. 354–357.
16. Т. В. Zheltonozhskaya, V. G. Syromyatnikov, V. Yu. Kudrya [et al.]. *Functional Materials.* – 1998. – 5, № 3. – P. 398–401.
17. Polymer sensors with optical response based on thermal modified intramolecular polycomplexes PVA-PAA<sub>N</sub> / O. V. Demchenko, T. B. Zheltonozhskaya, V. Yu. Kudrya [et al.] // *Functional Materials.* – 2000. – Vol. 7, № 4 (1). – P. 711–716.

18. Kudrya V. Yu. The quality express testing of adenosine three phosphate as medical drug by optical absorption methods / V. Yu. Kudrya, V. M. Yashchuk // International Scientific and practical Conference "Spectroscopy in Special Application" (SSA2003). – Kyiv (Ukraine). 18–21 June. – 2003. – Book of Abstracts. – P. 84.

19. The nature of the electronic excitations capturing centres in the DNA / V. Yashchuk, V. Kudrya, M. Losytskyy [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2006. – Vol.127, Iss.1–3. – P. 79–83.

## **ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА И СОСТАВА ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ И ЛЕКАРСТВ**

***V. V. Бойко, Г. И. Булах, Я. А. Гуменюк, В. Ю. Кудря, Н. В. Малюта***

**Аннотация.** *Рассмотрена возможность использования спектрального метода детектирования продуктов питания и лекарственных средств на предмет наличия в них вредных для здоровья человека веществ. Суть его состоит в анализе примесей в природных водах, который осуществляется путем исследования их спектров поглощения и люминесценции с последующим сравнением полученных результатов с эталонными спектрами.*

**Ключевые слова:** *спектроскопия, люминесценция, поглощение, экологический мониторинг.*

## **APPLICATION OF SPECTRAL METHODS TO COMMENTS AND PROOF OF PRODUCT QUALITY POWER AND MEDICAMENT**

***V. Boyko, G. Bulakh, J. Gumenyuk, V. Kudrya, N. Malyuta***

**Annotation.** *The possibility of using spectral method of detecting food and medicines for the presence in them of harmful substances. Its essence lies in the analysis of contaminants in natural waters, carried out by studying their absorption spectra and luminescence, followed by comparing the results obtained with standard spectra.*

**Key words:** *spectroscopy, luminescence, absorption, ecological monitoring.*