

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии  
наименование кафедры

**Определение алоина в составе сока растения алоэ вера методами  
электронной спектроскопии и хемотроники**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студентки 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

---

Института химии

---

Кривец Ольги Олеговны

---

Научный руководитель

д.х.н., профессор

\_\_\_\_\_

дата, подпись

Н.А. Бурмистрова

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

\_\_\_\_\_

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

Саратов 2017 г.

## Список условных обозначений и сокращений

|           |   |
|-----------|---|
| ВЭЖХ      | Высокоэффективная жидкостная хроматография  |
| MILCA     | Mutual Information Least Dependent Component Analysis<br>(Анализ взаимной информации наименее зависимых компонент)) |
| МГК (РСА) | Метод главных компонент (Principal component analysis)  |
| ГК        | Главные компоненты  |
| МНК (ICA) | Метод независимых компонент (Independent component analysis)  |

## Введение

Проблема оценки качества продуктов питания, фармацевтических препаратов и парфюмерных изделий, выявление поддельных товаров имеет большое значение на современном рынке. Для контроля качества товаров данного назначения в настоящее время широко используются лабораторные методы хроматографии и спектроскопии (ЯМР, ИК и др). В тоже время необходимость быстрого скринингового анализа большого числа образцов требует поиска альтернативных подходов.

В этом направлении определенный интерес представляют хемометрические подходы обработки экспериментальных данных, полученных широкодоступными и низко затратными методами. Применение электронной спектроскопии в сочетании с хемометрическими подходами существенно расширяет возможности метода. Например, анализ многокомпонентных сложных систем представляет сложную задачу, что связано с перекрыванием спектральных полос, приводящих к появлению высокой погрешности при использовании традиционных одномерных подходов. В тоже время методы многомерной обработки данных (автомодельное разделение кривых, многомерная градуировка) позволяют выделить сигналы отдельных компонентов и лежат в основе классификационных и регрессионных задач.

Объект исследования – алоин, вещество природного происхождения, является основным компонентом алоэ вера. Биологическая активность алоина (обезболивающие, противовирусные свойства, мягкий слабительный эффект и др.) приводит к его широкому использованию в медицинских препаратах, биологически активных добавках (БАД), а также в качестве горчащего компонента в алкогольной промышленности [1,2]. В связи с этим необходимы методы контроля содержания алоина в объектах различной природы.

Используемые при производстве препаратов алоэ вера методики определения алоина, основаны на ВЭЖХ, не всегда доступны широкому кругу потребителя.

Целью работы явилась оценка возможности определения алоина в экстрактах растения методом электронной спектроскопии на основе хемометрической обработки данных.

Использованный хемометрический алгоритм MILCA (Mutual Information Least Dependent Component Analysis [3]) основан на поиске наименее зависимых компонент смесей за счет минимизации численных значений взаимной информации. Среди достоинств алгоритма следует выделить тестирование на достоверность получаемых результатов, кластерный анализ выделенных спектров на остаточные зависимости и объединение сильно зависящих сигналов в многомерные источники [4].

Первая глава работы посвящена анализу литературных данных по применению хемометрических методов обработки данных, полученных спектроскопическими методами [5-8]. Была найдена информация о наиболее широко используемых хемометрических подходах МГК и МНК, а также об алгоритме MILCA. Во второй главе был проведен анализ модельных (двух- и трехкомпонентных) систем, биологических объектов – экстрактов растения алоэ вера и лекарственного препарата на основе экстракта алоэ «Quixx aloe».

## Основное содержание работы

**Хемометрический алгоритм MILCA.** Данный алгоритм является одним из алгоритмов метода независимых компонент (МНК) [5]. МНК позволяет провести разложение матрицы спектра смеси на матрицы спектров индивидуальных компонент и матрицу их концентраций.

MILCA [3,6] имеет более высокие показатели эффективности и производительности среди других алгоритмов, за счет минимальной ошибки в оценке взаимно информации компонент. Это достигается введением вместо функции линейной корреляции, которая является мерой зависимости и равна нулю при полной независимости сигналов, но не наоборот, функции взаимной информации. Преимущество функции взаимной информации состоит в том, что она чувствительна ко всем типам зависимостей.

Экспериментальная часть работы включила получение спектральных характеристик индивидуальных компонент (алоина, яблочной и лимонной кислот), модельных и биологических систем и хемометрическую обработку полученных спектральных данных по алгоритму MILCA.

Для нахождения концентрации искомого компонента была использована формула:

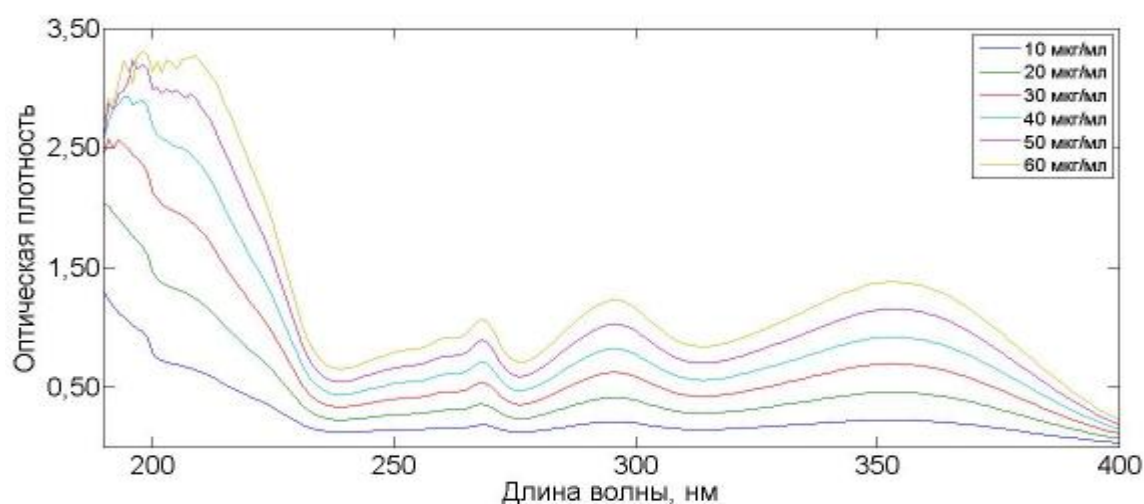
$$c_x = c_{cal} \cdot \frac{J_x \cdot ae_x}{J_{cal} \cdot ae_{cal}}, \quad (1)$$

где  $c_x$  – искомая концентрация алоина в образце;  $c_{cal}$  – известная концентрация калибровочного раствора, принятая за стандарт;  $J_x$  – интегральная интенсивность раствора с неизвестной концентрацией алоина, выраженная в отн. ед. MILCA;  $J_{cal}$  – интегральная интенсивность стандартного раствора, выраженная в отн. ед. MILCA;  $ae_x$  – полученная концентрация алоина в отн. ед.

MILCA в искомом растворе;  $ae_{cal}$  - полученная концентрация алоина в отн. ед. MILCA в стандартном растворе.

Было определено, что выбор калибровочной системы оказывает большое влияние на точность результатов.

**Алоин.** Для получения электронного спектра поглощения алоина была использована серия рабочих растворов алоина концентрацией 10-60 мкг/мл. Приготовление рабочих растворов проводилось разбавлением стандартного раствора, полученного растворением точной навески алоина (10 мг) в бидистиллированной воде, которая была выбрана также раствором сравнения.



| $\lambda_{max}, \text{нм}$ | $lg\varepsilon (\lambda_{max})$ | Уравнение регрессии |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------|
| 268                        | 3,57                            | $y = 0,0088x$       |
| 296                        | 3,63                            | $y = 0,0102x$       |
| 353                        | 3,68                            | $y = 0,0161x$       |

Рисунок 1 – Спектры поглощения растворов с различной концентрацией алоина.

В диапазоне концентраций 10 – 60 мкг/мл наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации аналита.

Установлено, что спектр алоина не чувствителен к изменению кислотности среды в диапазоне значений рН от 4,8 до 8,0, для этого были

использованы фосфорные буферные растворы с различным показателем рН (4,8; 6,9; 8,0). Это позволяет не осуществлять контроль кислотности среды исследуемых объектов.

Также следует отметить, что при хранении водного раствора алоина более 24 часов происходило увеличение оптической плотности.

**Модельные системы.** Первоначально возможность применения хемометрического алгоритма MILCA была оценена на модельных системах. В качестве компонентов модельных смесей помимо алоина были выбраны яблочная и лимонная кислоты, данный выбор обусловлен присутствием кислот в составе сока алоэ, их химическими свойствами (отсутствием взаимодействий с алоином) и спектральными характеристиками (поглощением той же области спектра, что и алоин).

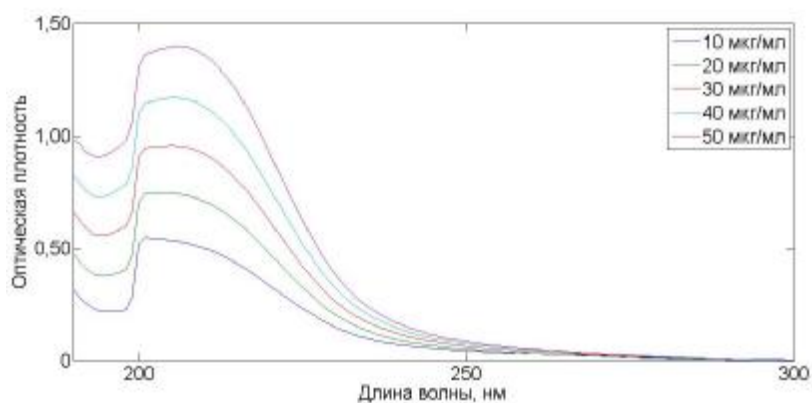


Рисунок 2 - Спектры поглощения растворов яблочной кислоты при различной концентрации.

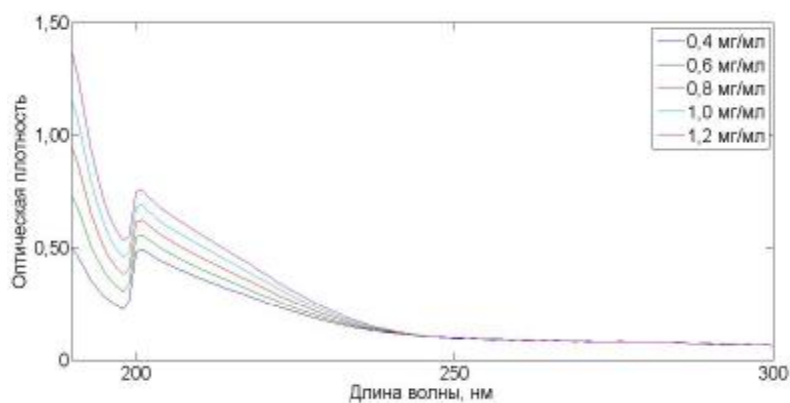


Рисунок 3 - Спектры поглощения растворов лимонной кислоты при различной концентрации.

Погрешность при расчете содержания алоина в двухкомпонентной системе не превысила 10 %, в трех – 20%. Увеличение погрешности связано с наложением спектра третьего компонента.

**Анализ экстрактов растения алоэ вера.** Для исследования были выбраны 12 образцов экстракта растения, предоставленных и предварительно исследованных методом ВЭЖХ лабораторией Spectral Service AG Кёльн, Германия.

Таблица 1- Характеристики исследуемых образцов\*

| Образец №  | Тип образца | Заявлено алоина, мкг/г | Образец №  | Тип образца | Заявлено алоина, мкг/г |
|------------|-------------|------------------------|------------|-------------|------------------------|
| AJM64171-1 | Т           | 52                     | AJM64171-7 | Т           | 10                     |
| AJM64171-2 | Т           | 48                     | PUK63362-1 | Т           | 110                    |
| AJM64171-3 | Т           | 70                     | PUK63362-2 | Т           | 140                    |
| AJM64171-4 | Т           | 103                    | PUK64076-1 | Т           | 102                    |
| AJM64171-5 | Т           | 87                     | PUK64076-2 | Т           | 104                    |
| AJM64171-6 | Т           | 81                     | EUR62672-1 | Ж           | 60                     |

\* т- твердый образец, ж –жидкий

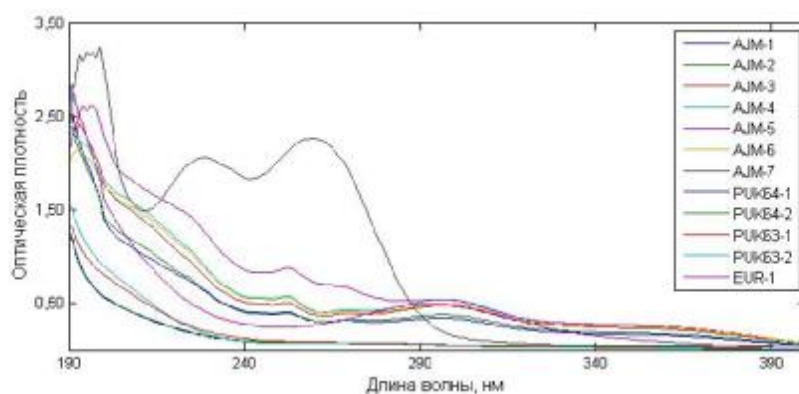




Рисунок 4 – Спектры поглощения образцов экстрактов алоэ вера из различных частей растений.

Попытка использования при расчетах в качестве калибровочной системы водных растворов алоина а также модельных систем не привела к положительным результатам. Для выбора калибровочной смеси образца был проведен анализ спектров образцов МГК относительно двух главных компонент (рисунок 5), были выделены группы образцов АЖМ и РУК (по виду спектров) и также образцы были распределены по содержанию алоина в каждом экстракте в пределах группы. Лучший результат был получен при выборе в качестве калибровочной системы образца каждой из групп, имеющего среднее значение содержания алоина. Погрешность результатов не превысила 12 %.

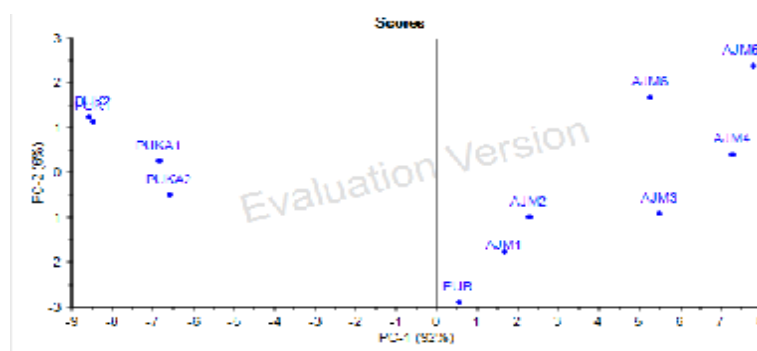


Рисунок 5 - График счетов распределения образцов в пространстве ГК.

Так же была проведена попытка применения алгоритма MILCA к обработке спектров исследуемых образцов, полученных методом ИК спектроскопии. Однако погрешность результатов оказалась выше и составила 17-28%.ИК спектры являются более характеристичными и информативными, по сравнению с электронными спектрами, однако в биологической многокомпонентной матрице это привело к сильному наложению полос мешающих компонентов.

**Анализ медицинского препарата «Quixx aloe».** Препарат представляет собой назальный спрей, широкодоступный в условиях городской среды,

применяется для очищения, увлажнения и снижения раздражения слизистой носовой полости. Производитель «BERLIN-CHEMIE», Берлин, Германия. В составе препарата производителем заявлено содержание хлорида натрия (9 г/л), экстракта растения алоэ вера (0,05 г/мл). Препарат обладает рядом свойств, позволяющих провести его анализ методом электронной спектроскопии: гомогенность, прозрачность раствора и отсутствие различных добавок (ароматизаторов, красителей и т.д.).

Рабочие растворы были приготовлены разбавлением исходного раствора препарата в бидистиллированной воде. Спектр поглощения регистрировался относительно бидистиллированной воды.

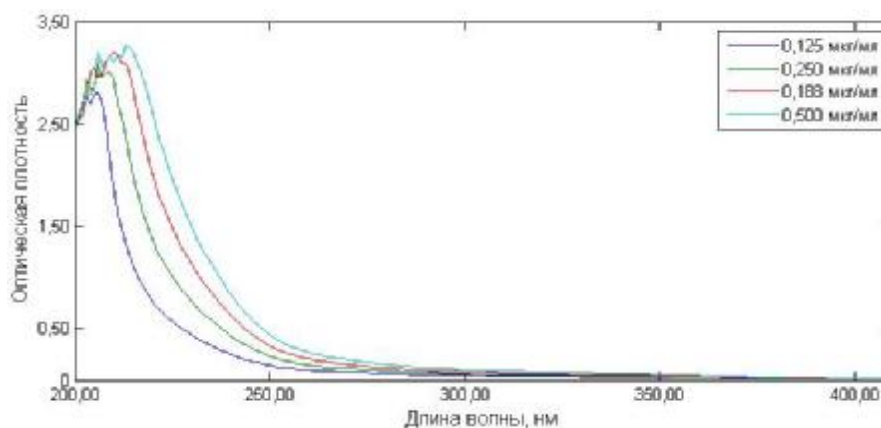


Рисунок 6 - Электронный спектр растворов препарата с различным содержанием экстракта растения.

Спектр поглощения препарата подобен спектрам образцов группы РУК, поэтому в качестве калибровочного образца использовались образцы данной группы. Расчеты относительно калибровочных растворов образцов РУК64076-1 и РУК64076-2 дали одинаковые результаты (с наименьшим разбросом значений) и вошли в диапазон заявленного содержания алоина.

## Заключение

Изучены спектральные характеристики алоина в водных растворах. Установлен диапазон линейной зависимости  $A-C_{\text{алоина}}$  - 10-60 мкг/мл; показана независимость аналитического сигнала от pH в фосфатных буферных растворах, нестабильность растворов алоина при хранении.

Показана возможность применения хемометрического алгоритма MILCA для определения алоина в двух- ( $S_r \sim 5\%$ ) и трехкомпонентных ( $S_r \sim 10\%$ ) смесях состава алоин-яблочная кислота-лимонная кислота.

Оценена возможность определения алоина в реальных объектах (экстрактах алоина из различных частей растений алое-вера и лекарственном препарате «Quixx алое».) методом электронной спектроскопии и хемометрической обработкой данных MILCA.

Показано, что правильный выбор калибровочной системы, позволяет определять концентрацию алоина в реальных образцах с точностью  $> 90\%$ .

### Список использованных источников

1. Wenxiu G., Hongyan S., Xiaonan W., Yingying W., Wenshui X., Yun F. Binding interaction between aloe polysaccharide and alizarin red by spectrophotometry and its analytical application // Chin. J. Chem. 2011. V. 29. P. 555-561.
2. Kojo E., Qian H. Aloe Vera: A Valuable Ingredient for the Food, Pharmaceutical and Cosmetic Industries – A Review // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2004. V. 44. P. 91-96.
3. Stögbauer H., Kraskov A., Astakhov S.A., Grassberger P. Least depended component analysis based on mutual information // Phys. Rev. E. 2004. V. 2. P.1-18.
4. Хемометрика в спектроскопии: учебное пособие для студентов Института Химии/ Монахова Ю.Б., Муштакова С.П. Саратов: Изд-во СГУ, 2011. 70 с.
5. Монахова Ю.Б., Цикин А.М., Муштакова С.П. МНК как альтернатива методу главных компонент и дискриминантным алгоритмам в обработке спектрометрических данных // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 67, № 2. С.1044-1051.
6. Колесникова С.С., Монахова Ю.Б., Муштакова С.П., Алгоритмы декомпозиции спектров смесей в анализе сплавов // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 2. С. 203-209.
7. Колесникова С.С., Монахова Ю.Б., Муштакова С.П. Спектрохемометрическое определение некоторых металлов в смесях сложного состава // Известия Саратов. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, Вып. 1. С. 25-31.
8. Цикин А.М., Монахова Ю.Б., Бурашникова М.М, Муштакова С.П. Рентгенофлуоресцентный анализ систем серебро-кадмий и никель-кобальт хемометрическими алгоритмами метода независимых компонент // Известия Саратов. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, Вып. 1. С. 16-22.