

7. Streszczenie

Spektroskopia oscylacyjna, a także spektroskopia ^{13}C NMR wsparte wielowymiarowymi technikami chemometrycznymi stanowią cenne narzędzia do analizy zarówno jakościowej, jak i ilościowej surowców roślinnych oraz preparatów farmaceutycznych.

W pracy przedstawiłam schemat analizy jakościowej oraz ilościowej wybranych surowców roślinnych, poczynając od przygotowania próbek, a kończąc na zwalidowaniu modeli kalibracyjnych, umożliwiających oznaczenie zawartości składników i istotnych parametrów analizowanych układów. Pokazałam jaką przewagę nad innymi powszechnie stosowanymi technikami analitycznymi mają metody spektroskopowe. Analiza przy użyciu metod spektroskopowych jest znacznie prostsza, szybsza i tańsza od obecnie stosowanych oznaczeń chromatograficznych, spektrofotometrycznych i elektrochemicznych, które wymagają ekstrakcji oznaczanych substancji. Spektroskopia oscylacyjna umożliwia analizę próbki w jej natywnej postaci, w przypadku próbek niejednorodnych konieczne jest tylko ich rozdrobnienie. Dodatkowo czas pomiaru widm IR i ramanowskich jest kilkakrotnie krótszy od typowego pomiaru chromatograficznego i co ważne pojedyncze widmo pozwala wyznaczyć wartości wielu parametrów analizowanej próbki.

Widma uzyskane z pomiarów próbek surowców roślinnych są zwykle trudne do interpretacji. Nie jest łatwo wydobyć z nich pożądane informacje. Dlatego też konieczne jest wykorzystanie zaawansowanych technik chemometrycznych. Wstępne operacje na widmach pomagają poprawić stosunek sygnału do szumu, ograniczyć wpływ niestałości linii bazowej i zmienności wybranych parametrów pomiarowych. Wiele z przedstawionych wyników uzyskałam wykorzystując korektę SNV oraz MSC i różniczkując widma. Zastosowanie analizy PCA pomogło wykryć próbki odstające. Wyniki analizy PCA ułatwiły mi też wybór próbek walidacyjnych.

Połączenie rezultatów analiz referencyjnych z widmami Ramana, IR oraz NMR analizowanych próbek umożliwiło mi wyznaczenie zawartości oznaczanych substancji, a także wartości wybranych parametrów fizykochemicznych dla badanych próbek. Podczas budowania modeli kalibracyjnych PLS istotny był wybór odpowiednich zakresów spektralnych, charakterystycznych dla oznaczanych grup związków. W celu scharakteryzowania opracowanych modeli i sprawdzenia ich zdolności predykcyjnych

obliczyłam względne standardowe błędy przewidywania dla próbek kalibracyjnych i walidacyjnych.

Stosując techniki modelowania wielowymiarowego na bazie widm IR i Ramana skonstruowałam modele PLS pozwalające oznaczyć ilościowo polifenole, taniny, elagotanniny, procyanidyny, agrimoninę, 3-O-kwas galloilochinowy oraz katechiny w kłączach pięciornika kurzego ziela. Modele opracowane w oparciu o widma Ramana oraz NIR okazały się być nieco dokładniejsze od tych utworzonych na podstawie widm ATR oraz DRIFTS.

Wykorzystując widma Ramana, NIR, ATR i DRIFTS, a także widma ^{13}C NMR zmielonych pyłków pszczelich byłam w stanie oznaczyć zawartość białka, tłuszczu, cukrów i polifenoli, a także aktywność przeciwutleniającą ABTS i pH próbek z błędami RSEP_{val} w przedziale 1,2-3,8%. Przedstawione wyniki pokazują, że na podstawie pojedynczego widma sproszkowanej próbki pyłku pszczelego, zarejestrowanego przy użyciu jednej z wymienionych technik, można określić ważne parametry tego złożonego produktu naturalnego bez konieczności przeprowadzania ekstrakcji.

Chromatografia gazowa jest najważniejszą techniką analityczną stosowaną do kontroli jakości olejków eterycznych. Należy jednak zauważyć jej ograniczenia w analizie substancji trudnolotnych oraz fakt, że pomiar chromatograficzny trwa około 30 minut. Spektroskopia ramanowska oraz spektroskopia ATR, mogą ułatwić i przyspieszyć analizę ilościową olejków eterycznych. Zademonstrowałam to dla olejków mięty pieprzowej opracowując na bazie widm Ramana oraz ATR modele kalibracyjne pozwalające oznaczyć ilościowo mentol, menton i octan mentylu obecne w olejkach mięty pieprzowej i stanowią zwykle ok. 90% masy olejku.

Wykorzystując widma DRIFTS, Ramana i NIR opracowałam modele PLS pozwalające oznaczyć zawartości diosminy w 8 preparatach farmaceutycznych, zawierających od 66 do 92% diosminy z błędem poniżej 2,4%. Stężenie diosminy w tabletach określone na podstawie modeli PLS jest zgodne z wynikami analiz referencyjnych z odzyskiem 99,5–100,5%. Jakość oznaczeń jest porównywalna dla trzech użytych metod.

Opracowane protokoły bazują na pojedynczym widmie sproszkowanej próbki, co znacznie skraca i upraszcza analizę. Przedstawione metody są przyjazne dla środowiska, szybkie, niezawodne, i mogą zastąpić powszechnie stosowane w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym metody analizy.