



*ALKALOIDOK MEGHATÁROZÁSA MÁKGUBÓBAN  
DISZPERZIÓS ÉS FOURIER-TRANSZFORMÁCIÓS  
KÖZELI INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIAI  
MÓDSZEREKKEL*

1

Izsó Eszter -Dr. Gergely Szilveszter

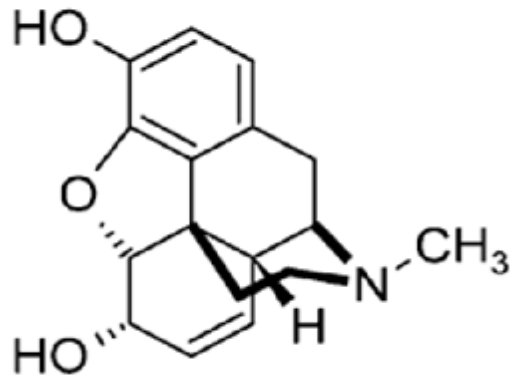
# A MÁK

- ☉ A mák egyéves, lágyszárú, 50-150 cm magas növény
- ☉ **B<sub>1</sub>-**, **B<sub>6</sub>-**, és **B<sub>2</sub>-vitamin**, illetve niacinforrás, emellett kalciumot, cinket, mangánt, rezet, vasat, foszfort, káliumot és magnéziumot tartalmaz
- ☉ Fő alkaloidjai: **morfin, kodein, tebain, papaverin**
  - Gyógyászatban alkalmazzák leginkább

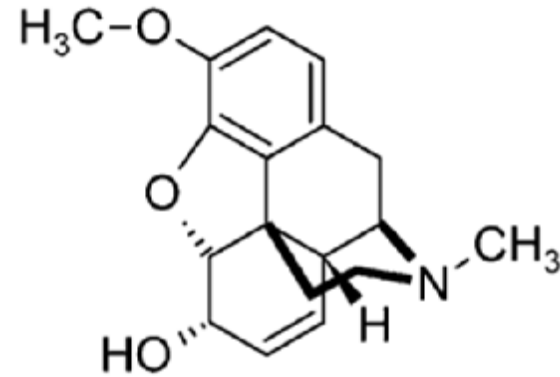


Alkaloidok	Máktokban lévő mennyiségük (%)
morfin	0,4-1,5
narkotin	0,3-1,0
papaverin	0,3-1,0
kodein, tebain	0,3-0,5

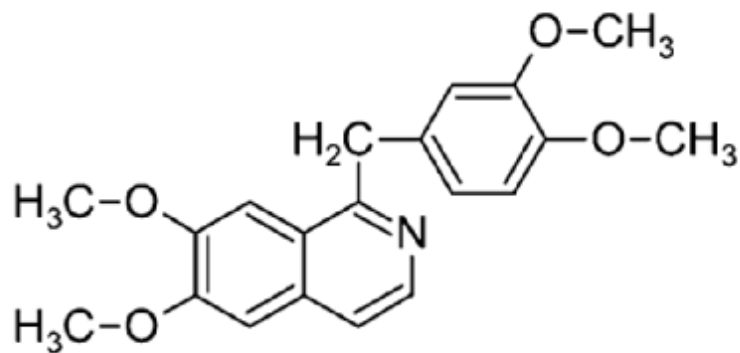
# AZ ALKALOIDOK KÉMIAI SZERKEZETE



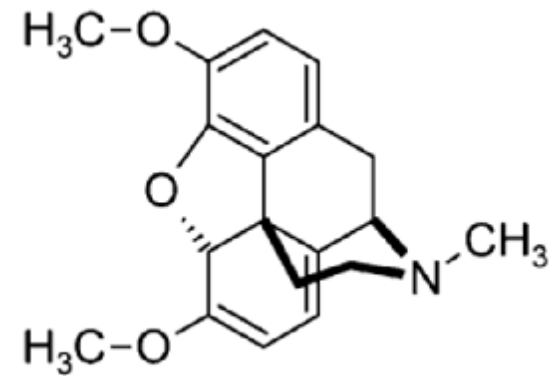
**Morfin**



**Kodein**



**Papaverin**

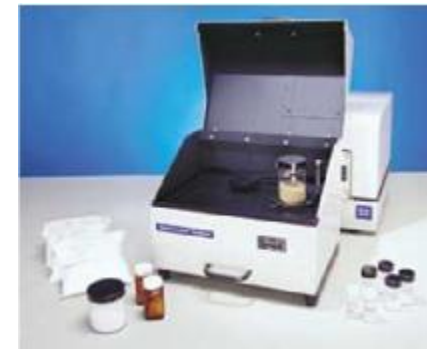


**Tebain**

# A KÖZELI INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA

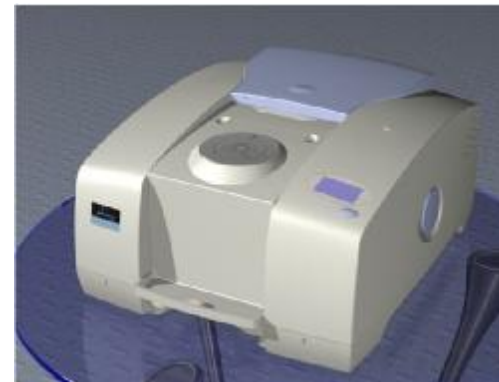
- ☉ **Sir William Herschel**é volt az első kísérleti leírás az IR sugárzásról (1800)
- ☉ **W. W. Coblentz** majd száz évvel később készített egy IR spektrométert
  - Nincs két vegyület, amelynek egyforma lenne az IR spektruma, ha még ugyanazokból az atomokból állnak is
    - ☉ pl. etil-alkohol vs. dimetil-éter:  $C_2H_6O$ , de  $CH_3-CH_2-OH$  vs.  $H_3C-O-CH_3$
  - A hasonló kémiai csoportok elnyelési sávjai is hasonlóak
- ☉ NIR méréstartomány (**800-2500 nm**) elterjedése a gyakorlatban a '60-as évek közepétől (Karl Norris)
- ☉ Kereskedelmi forgalomba kerülő spektrofotométerek
  - '70-es évek második felétől: **diszperziós**
  - '90-es évek elejétől:  
**Fourier-transzformációs**

- ☉ Diszperziós NIR spektrofotométer



FOSS NIRSystems  
6500 + Rapid Content Analyzer

- ☉ FT-NIR spektrofotométer

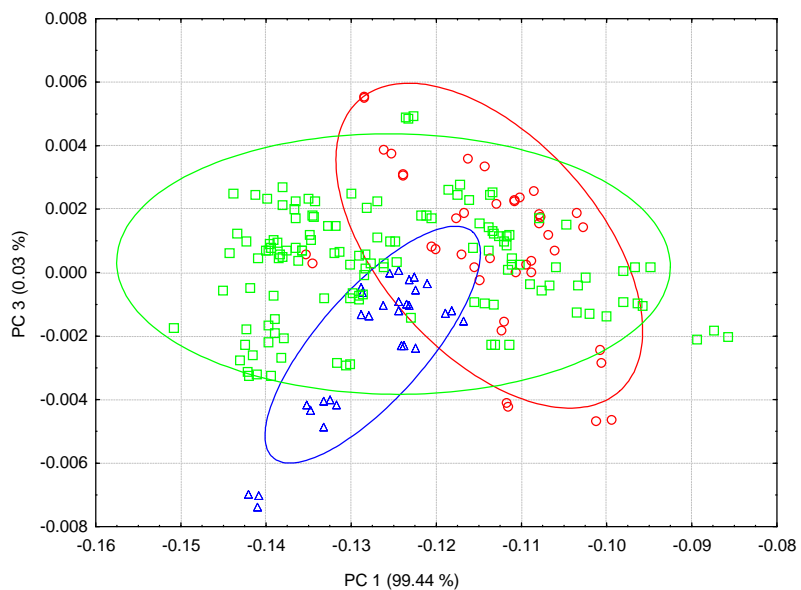
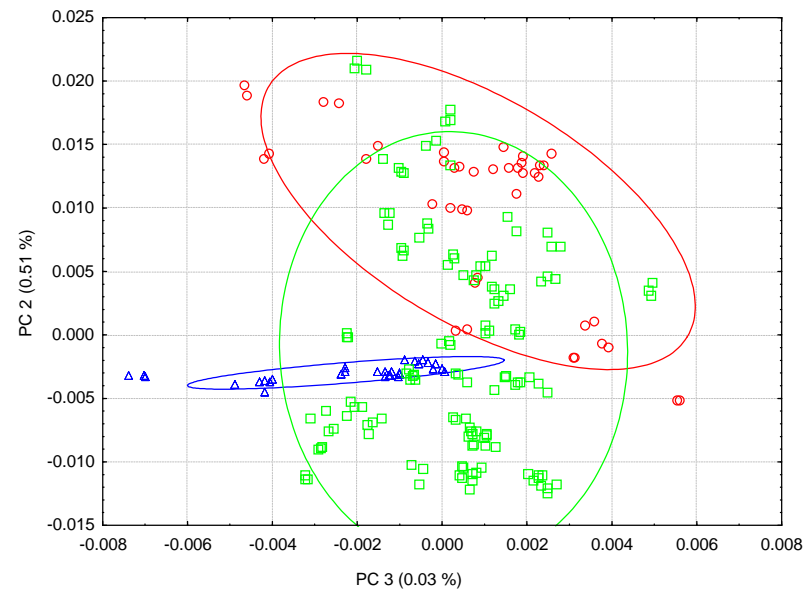
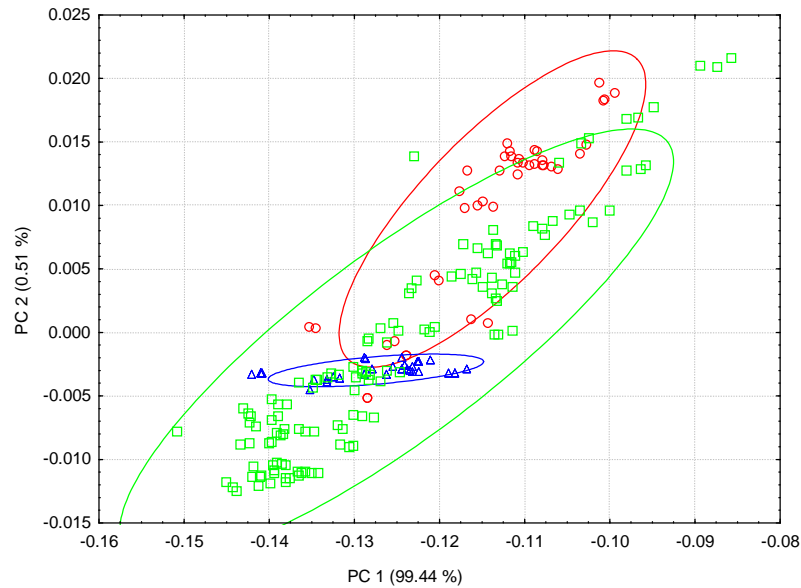


Perkin-Elmer Spectrum  
400 + Near-infrared Reflectance Accessory

# CÉLKITŰZÉSEK

- ☉ A vizsgált mátkok örlemény minták segítségével **különböző infravörös spektrométerek** adatfeldolgozásának optimálása az analóg módon feldolgozott spektrumok alapján
- ☉ Évjárat hatás megfigyelése (2008, 2009, 2010)
- ☉ A vizsgált minták spektrumainak **minőségi értékelése**, többváltozós adatelemző módszerekkel
- ☉ Az egyes **alkaloidok mennyiségi értékelése** a legkisebb négyzetek (partial least squares=PLS) módszerével, illetve spektrumkönyvtár felvételével

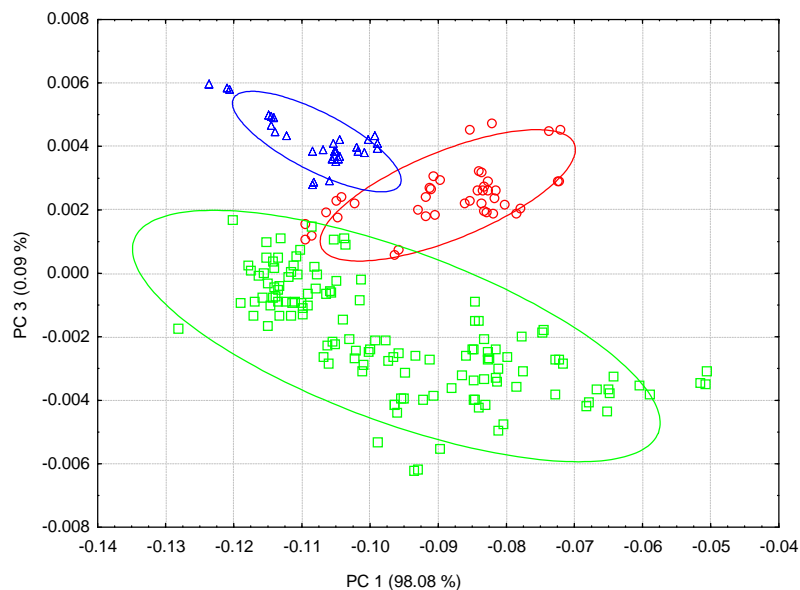
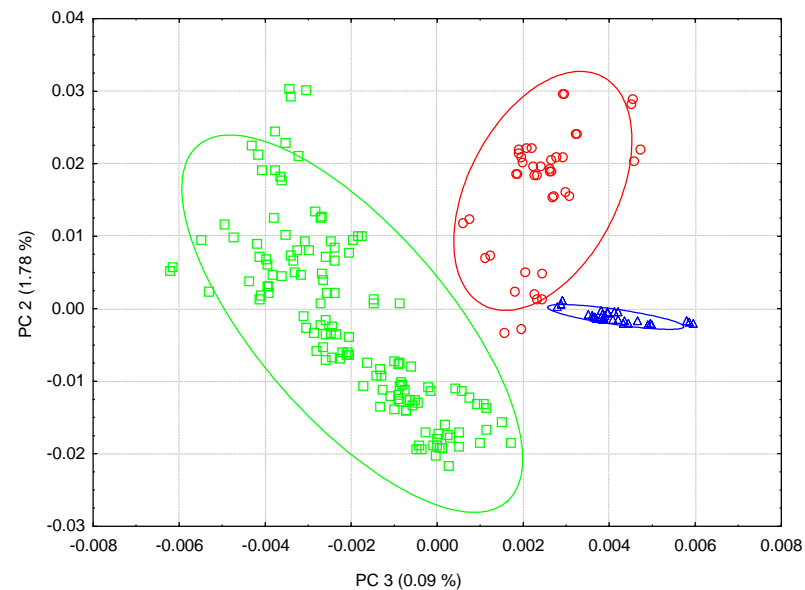
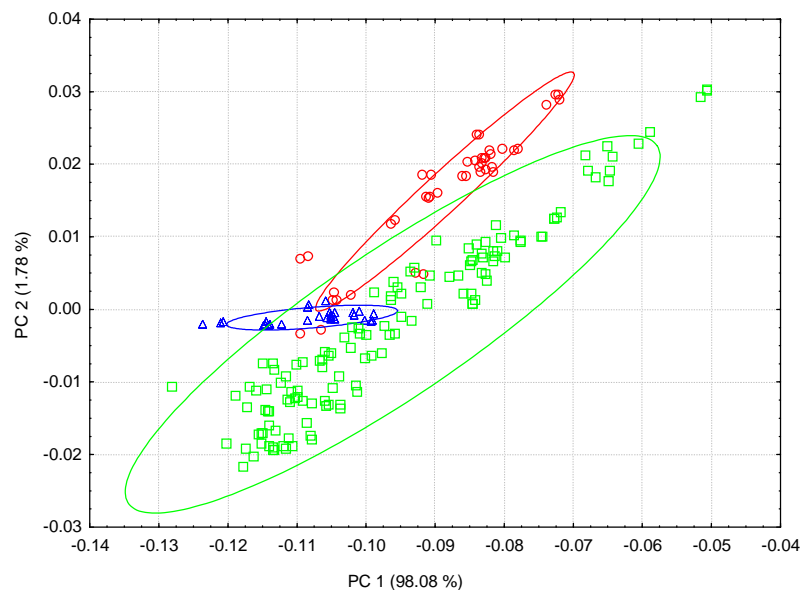
# KEZELETLEN SPEKTRUMOK ÉRTÉKELÉSE



- ☉ Főkomponens elemzés (PCA)
- ☉ Diszperziós készülék esetén
- ☉ Beterhelt minták

$\text{TM} = 2008$   $\text{r} = 2009$   $\text{£} = 2010$  évekből  
származó minták

# KEZELETLEN SPEKTRUMOK ÉRTÉKELÉSE

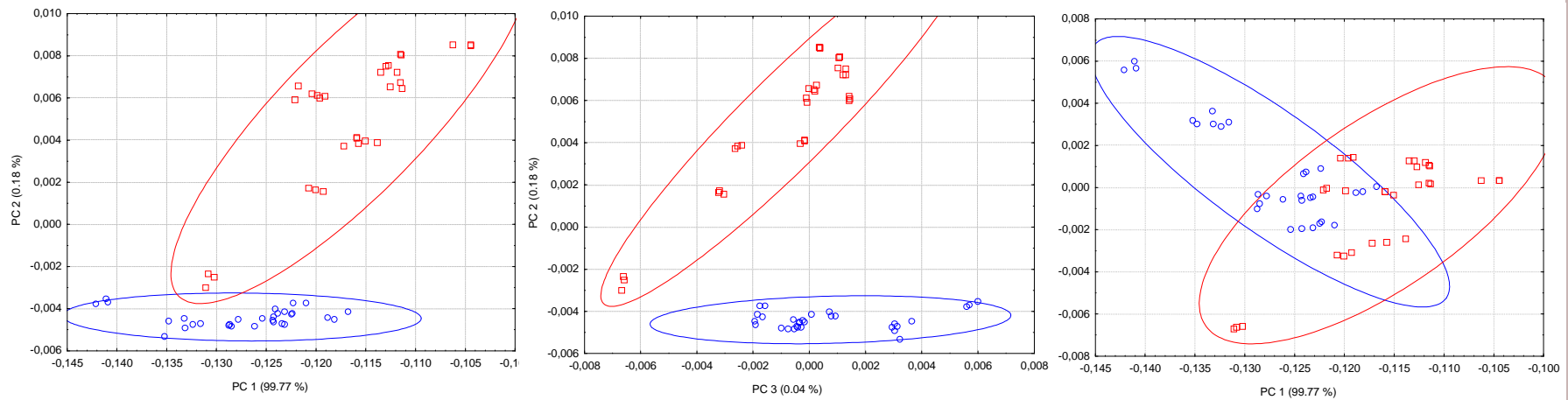


- ☉ Főkomponens elemzés (PCA)
- ☉ FT-NIR készülék esetén
- ☉ Beterhelt minták

**TM** = 2008 **r** = 2009 **£** = 2010 évekből  
származó minták

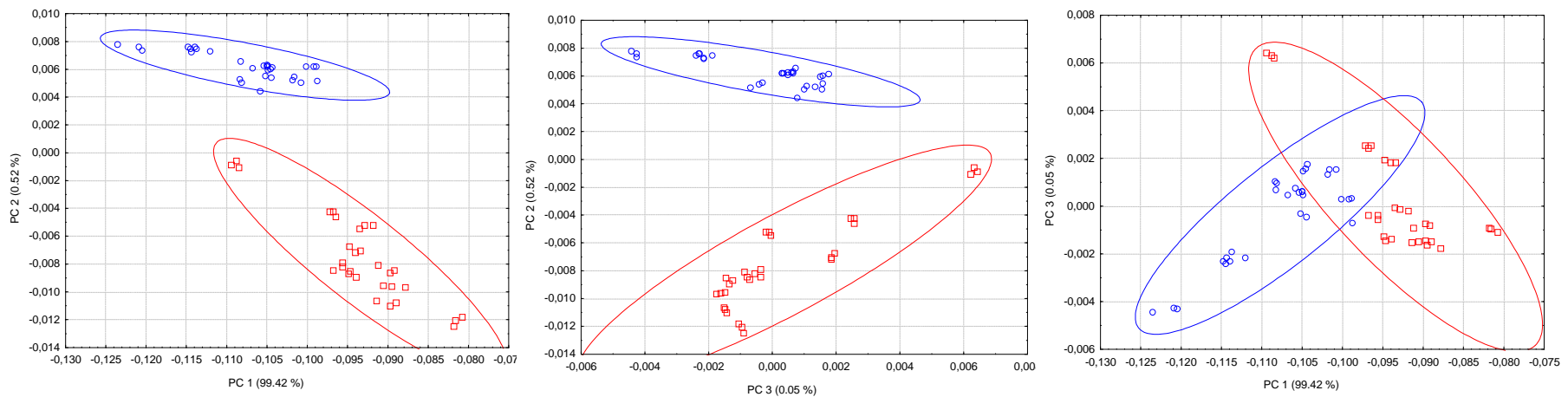
# PCA-BETERHELT VS. KIEXTRAHÁLT MINTÁK ESETÉN

## NIR



**TM** = beterhelt minták **£** = kiextrahált minták (2009)

## FT-NIR



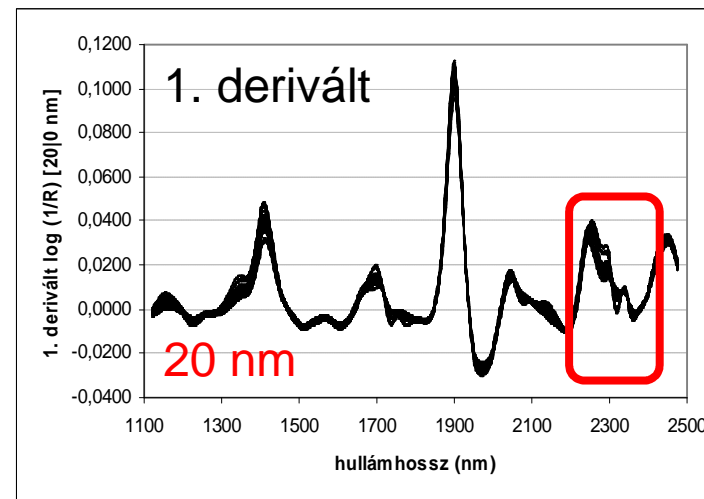
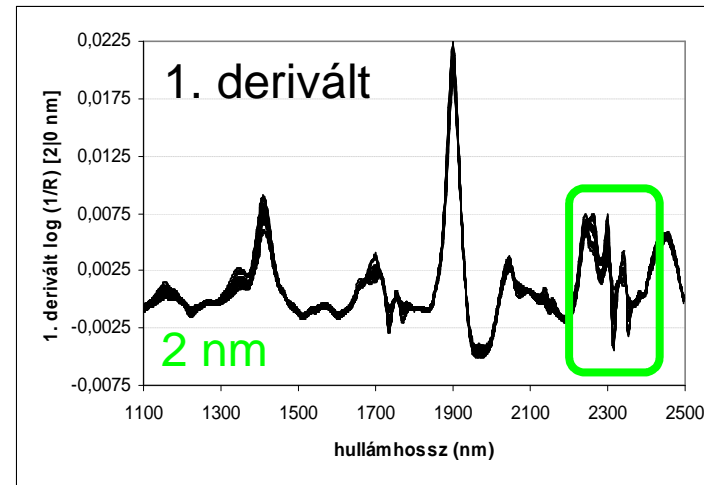


# ELSŐ ÉS MÁSODIK DERIVÁLT SPEKTRUMOK

## NIR

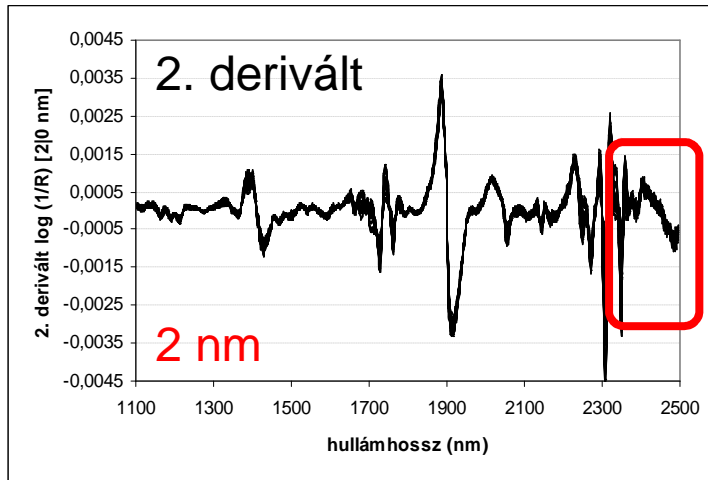
☉ Az első és második deriváltak képzése a kezeletlen spektrumokból más-más beállításokkal történik:

- **Diszperziós NIR** esetén:  
2, 4, 8, 12, 16, 20 nm-es  
(1, 3, 5, 7, 9, 11 pontos)  
kapu
- **FT-NIR** esetén:  
5, 9, 13, 19, 25, 37, 49, 149  
pontos kapu

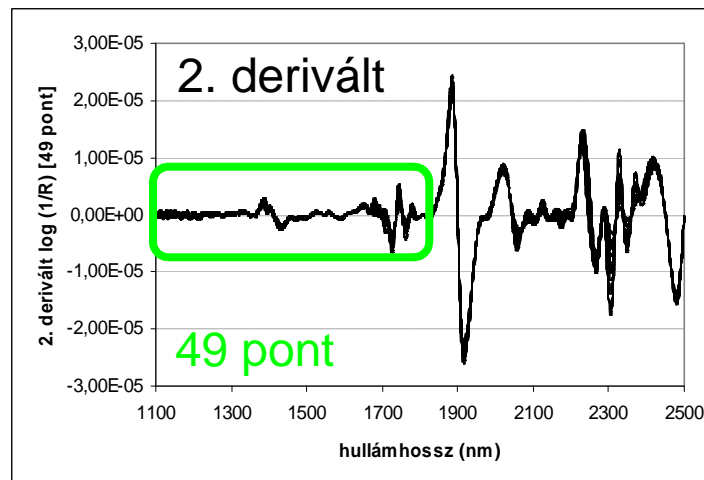
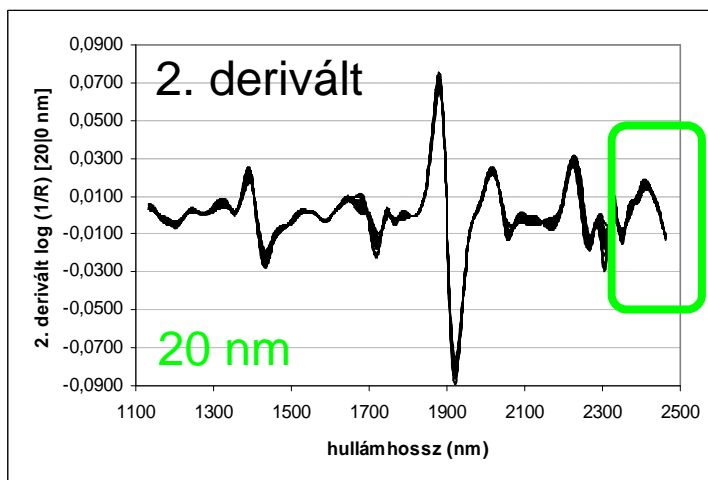
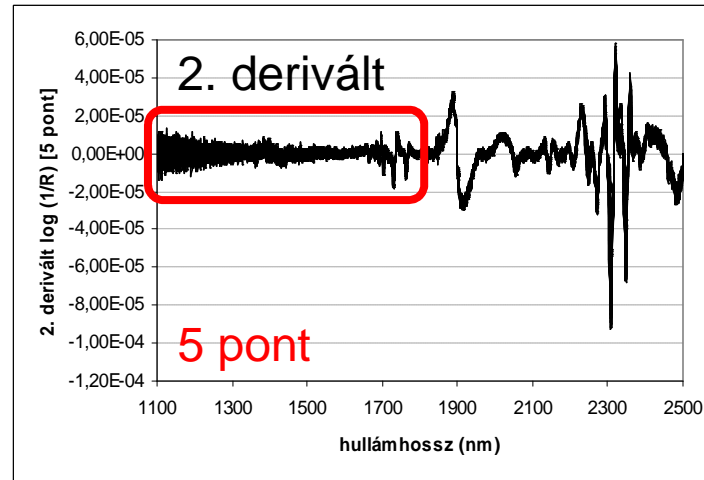


- ☞ Beállítások hatása a diszperziós és FT-NIR spektrumok zajosabb szakaszaira a második deriválás során

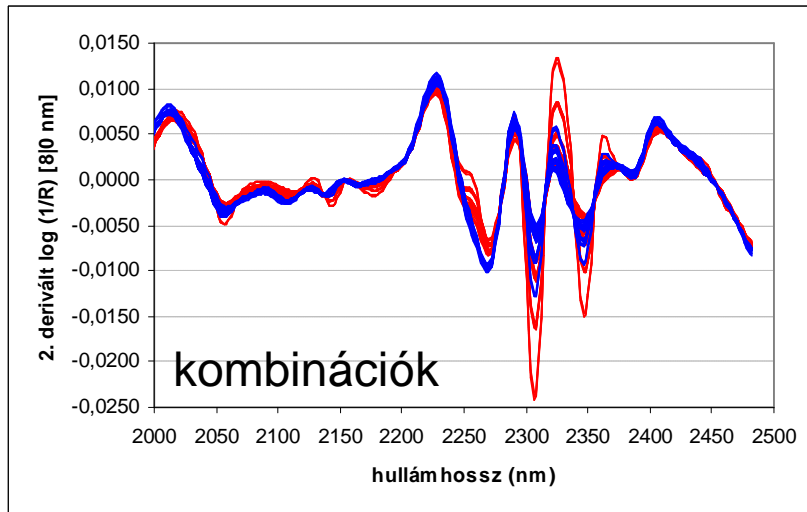
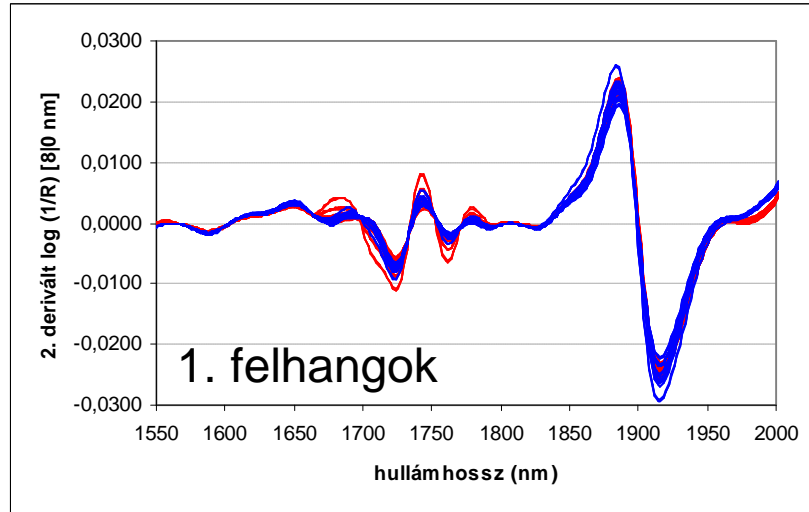
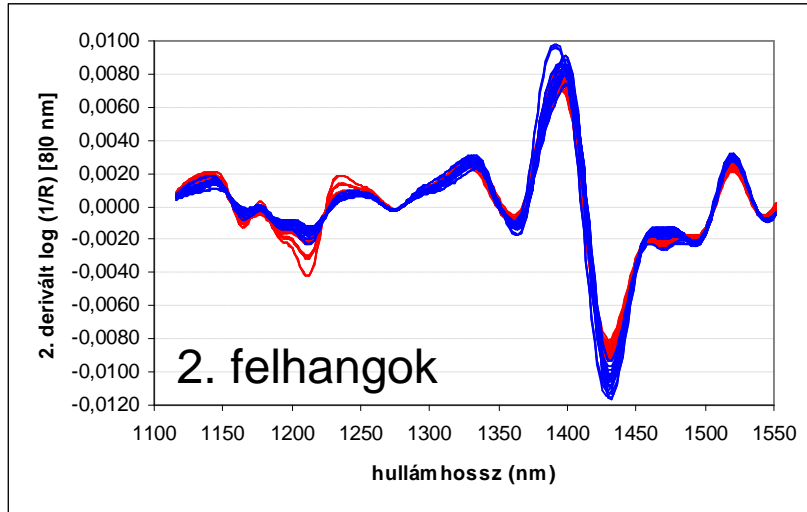
**NIR**



**FT-NIR**



# ASSZIGNÁLÁS (CSÚCSAZONOSÍTÁS)



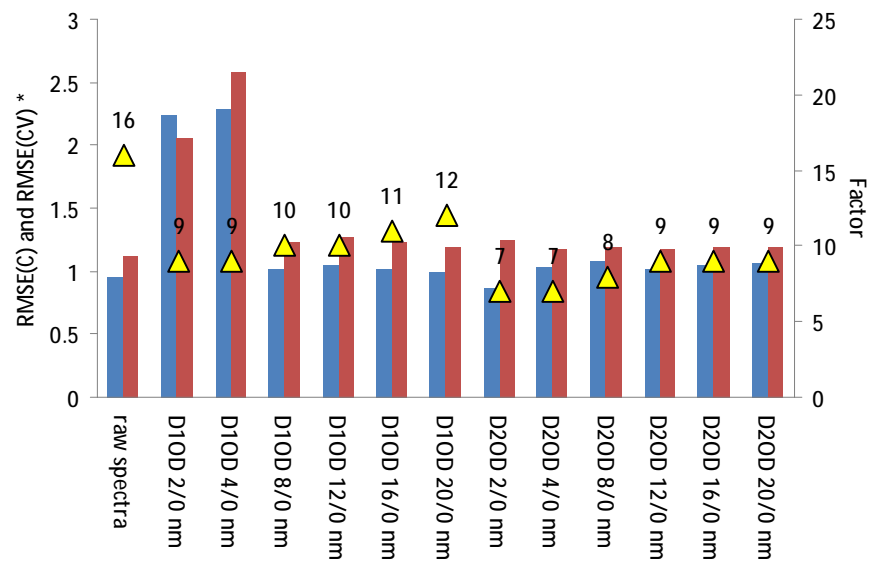
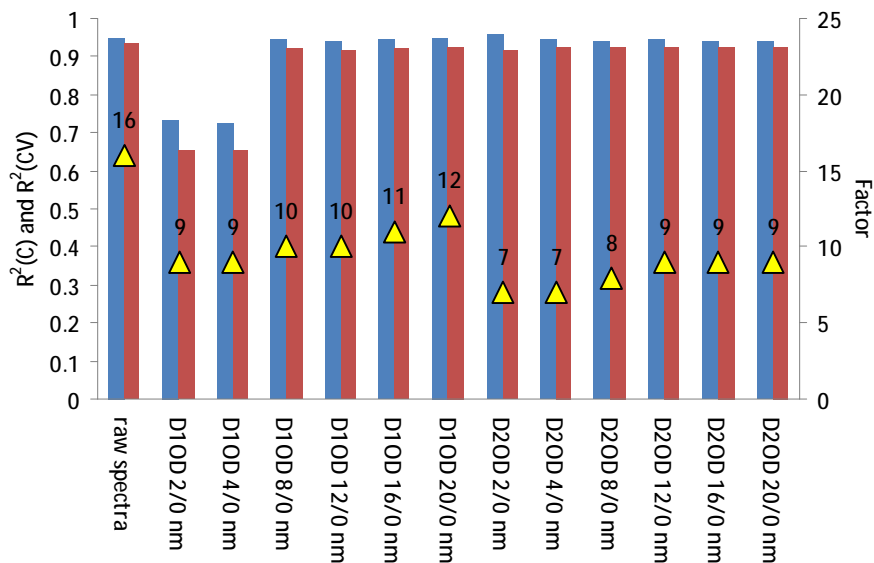
második felhangok **1100-1550 nm**  
első felhangok **1550-2000 nm**  
kombinációs sávok **2000-2500 nm**

Hullámhossz	Struktúra	Kötés
1192	CH <sub>3</sub>	C–H 2. felhang
1356	CH <sub>3</sub>	C–H kombináció
1426	ArOH	O–H 1. felhang
1478	CONHR	N–H vegyértékrezgés, 1. felhang
1536	keményítő	O–H vegyértékrezgés, 1. felhang
1574	CONH	N–H vegyértékrezgés, 1. felhang
1760	CH <sub>2</sub>	C–H vegyértékrezgés, 1. felhang
1762	CH <sub>2</sub>	C–H vegyértékrezgés, 1. felhang
1912	P–OH	O–H vegyértékrezgés, 1. felhang
1966	keményítő	O–H vegyértékrezgés
2054	fehérje	
2104	keményítő vagy	

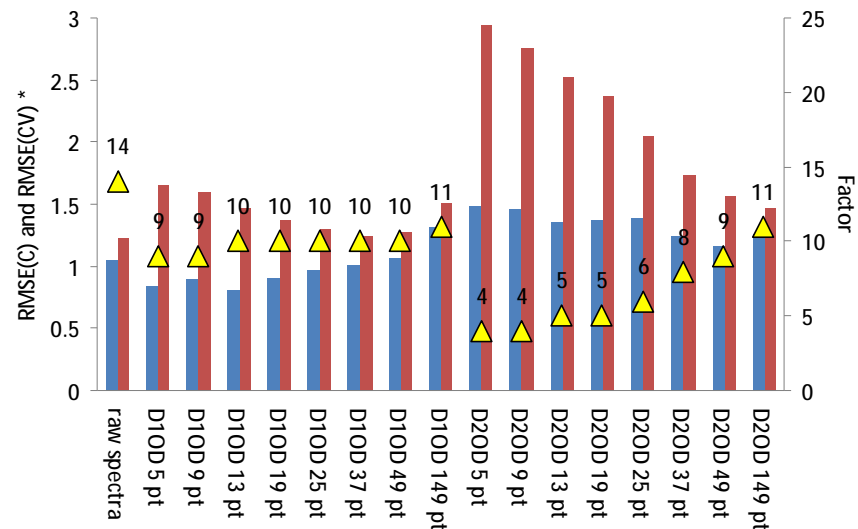
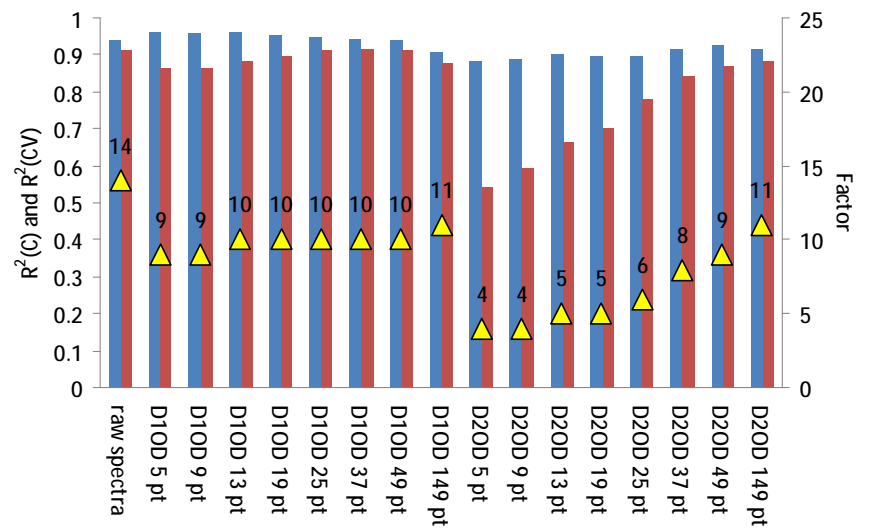
# MENNYISÉGI ELEMZÉS

## PLS KALIBRÁCIÓK- MORFIN

NIR



FT-NIR



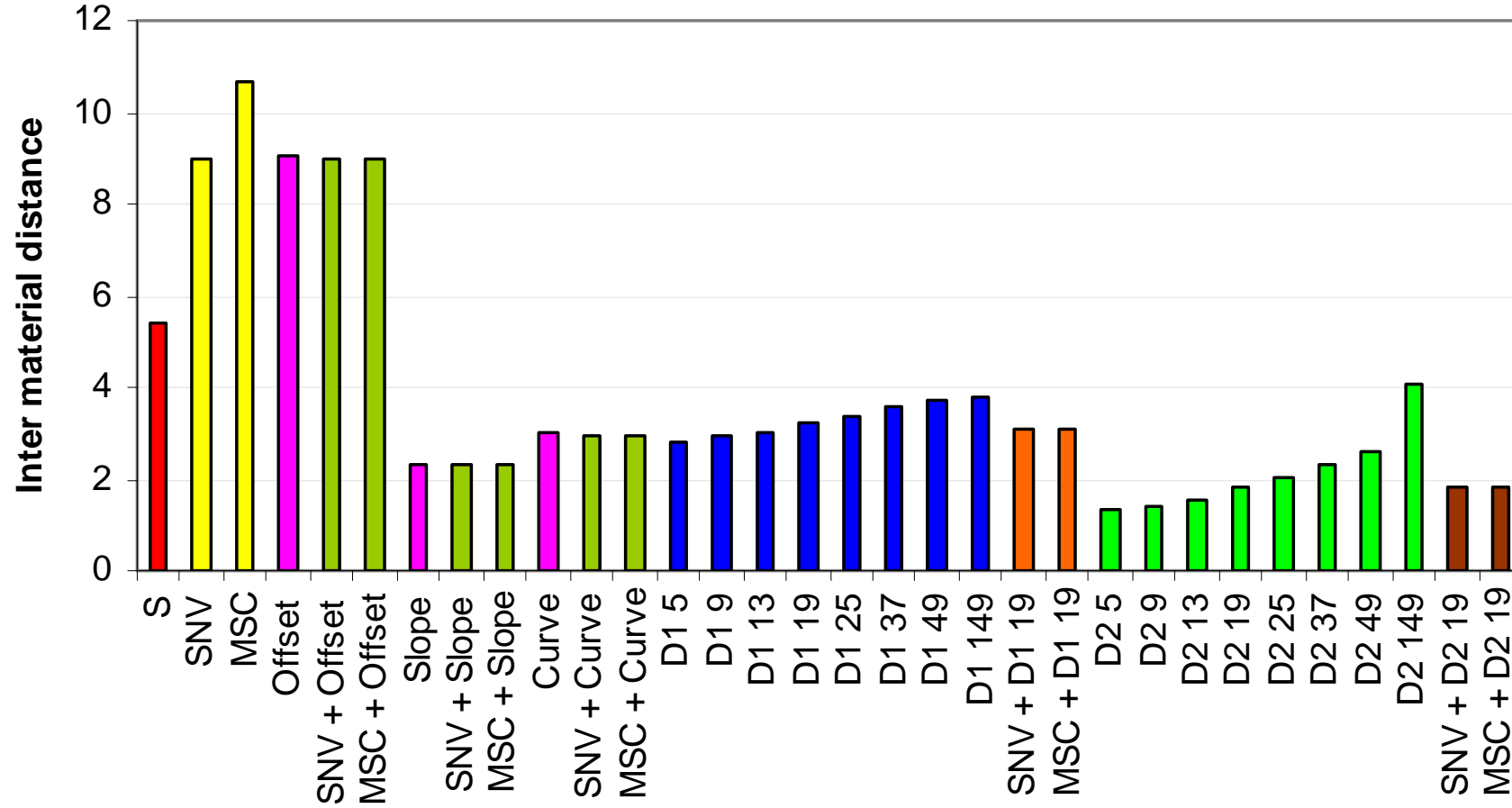
# A TÖBBI ALKALOIDRA KAPOTT PLS KALIBRÁCIÓ

- ☛ **Diszperziós készülék esetén:**
  - ☛ A kodeinnél az alapspektrum kalibráció **15 faktoros**, és egyedül a második deriváltak 2 nm-es kapuértéknél megfelelő: 10 f
  - ☛ Az RMSE értékek sem kielégítőek:  $RMSE(C) \lll RMSE(P)$
  - ☛ Tebainnál az alapspektrum magas faktor értékű, hibaértékek között nagy különbségek vannak, ezen modellek **túlillesztettek**:  $f \approx f_{\max}$
  - ☛ Narkotin, papaverin:  $RMSE(C) \lll RMSE(P)$
- 
- ☛ **FT-NIR esetén:**
  - ☛ A kodein, tebain, narkotin esetén megfelelő a faktorszám, de alacsonyabbak az  $R^2$  értékek is, és az RMSE sem megfelelő

# SPEKTRUM KÖNYVTÁR

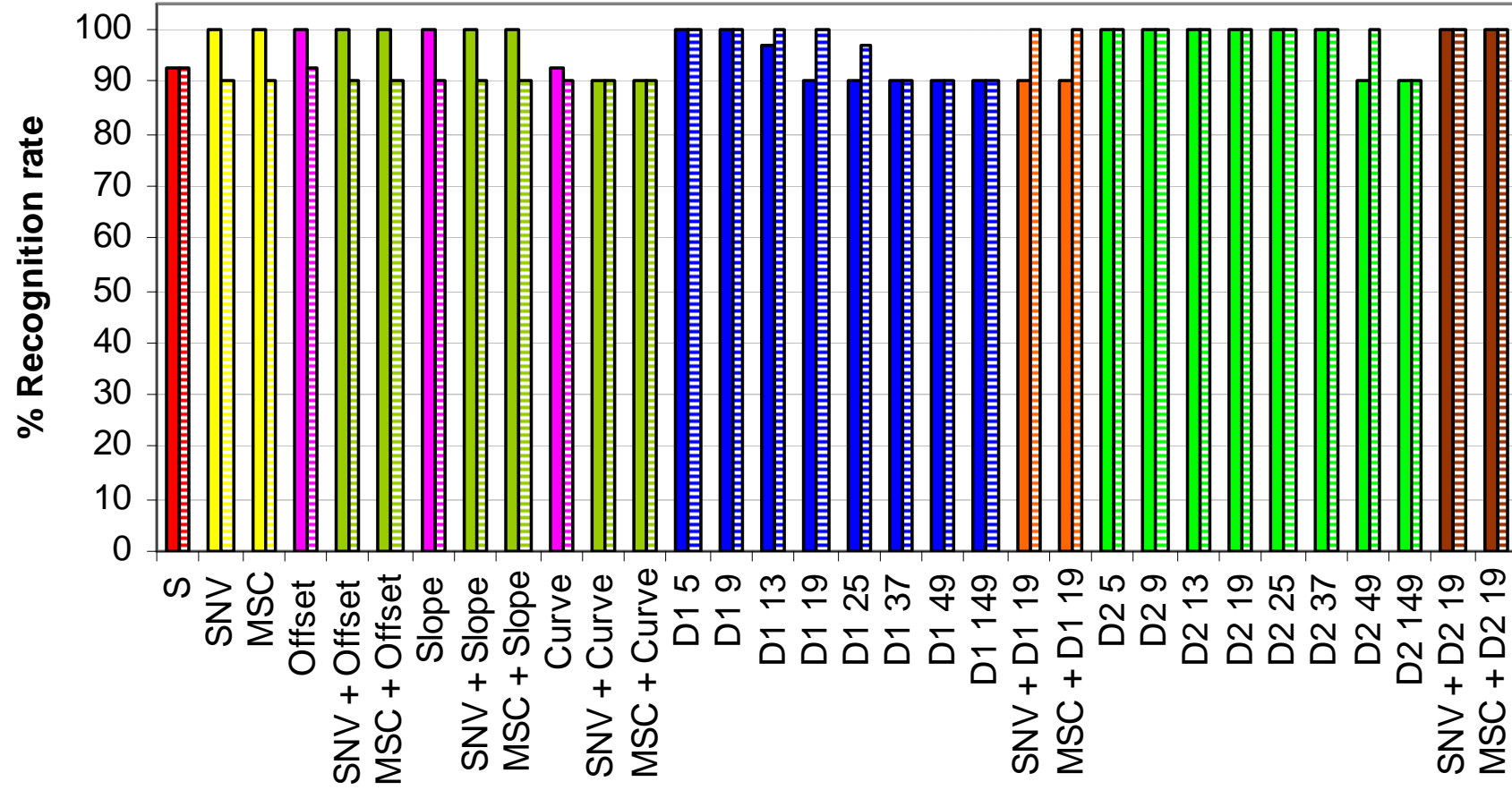
- ☉ Beterhelt és kiextrahált minták között
- ☉ Első ill. második deriváltak és szórás korrekciók
- ☉ SNV ( standard normal variate),  
MSC (multiplicative scatter correction) és alapvonal korrekció  
(derivált, offset, slope, curve)
- ☉ **Távolság:** a két populáció elválásának mértéke
- ☉ **Elfogadási arány**
- ☉ **Elutasítási arány**

# MENNYISÉGI ELEMZÉS-távolság

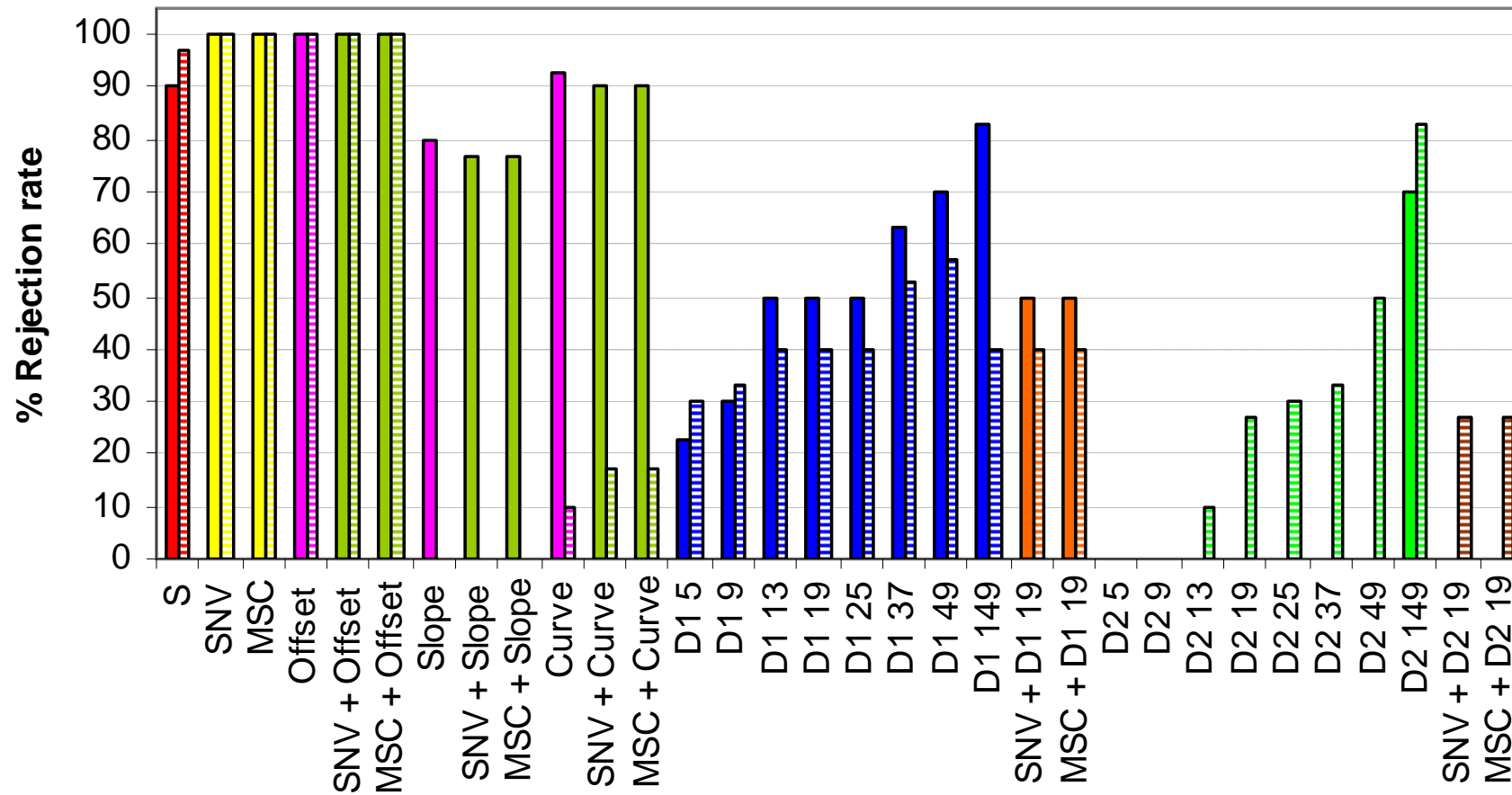




# MENNYISÉGI ELEMZÉS- elfogadási arány



# MENNYISÉGI ELEMZÉS- elutasítási arány



# ÖSSZEFOGLALÁS

- ☛ **Minőségi vizsgálatok:**
- ☛ Nyers adatok: főkomponens elemzése, populációk elválása
- ☛ Beterhelt vs. kiextrahált minták (PCA)
- ☛ Második derivált spektrumok képzése ill. csúcsazonosítás
  
- ☛ **Mennyiségi vizsgálatok:**
- ☛ A PLS kalibráció során a műszerek képességéről kapott adatok:  
diszperziós NIR a megfelelőbb erre a mintaseregre
  - Jobb az RMSE és az  $R^2$  is
- ☛ Spektrum könyvtár

***KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!***

