

# ΕΛΕΓΧΟΣ ΝΟΘΕΙΑΣ ΣΕ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΛΟΗΣ



ΓΑΡΥΦΑΛΛΙΔΗ Ι. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

# Τμήματα του φύλλου του φυτού της αλόης

☛ φλοιός

☛ υποφλοιώδης χιτώνας (sap)

☛ στρώμα κόλλας (latex)

# Συστατικά της αλόης

- Σάκχαρα
- Ανθρακινόνες
- Βιταμίνες
- Ένζυμα
- Λεκτίνες
- Λιπαρά οξέα και στεροειδή
- Ιχνοστοιχεία
- Λιγνίνη
- Αμινοξέα
- Διάφορες άλλες ενώσεις

# Ευεργετικές ιδιότητες της αλόης

- Αντιγηραντική-αντιοξειδωτική δράση
- Αντιμικροβιακή-αντιμυκητιακή δράση
- Ενίσχυση του ανοσοποιητικού συστήματος
- Αντιτοξική δράση στο πεπτικό σύστημα
- Επούλωτική δράση
- Δράση στο κυκλοφορικό σύστημα
- Αντιφλεγμονώδης και αντιική δράση

*Clin Exp Pharmacol Physiol.* 2006 Mar;33(3):232-7.

*Aliment Pharmacol Ther.* 2006 Feb 1;23(3):341-9.

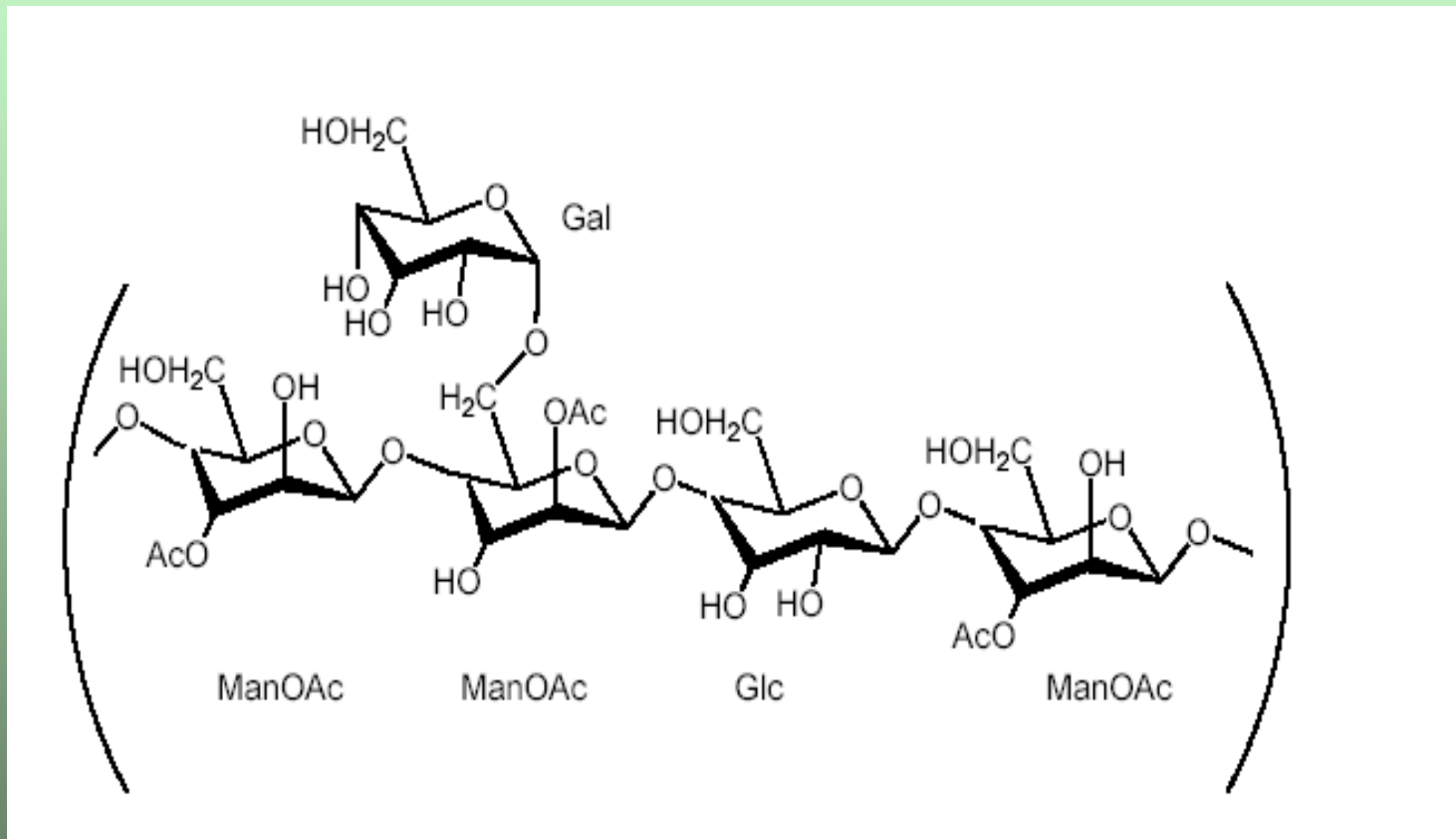
*J Urol.* 2006 Jan;175(1):343-7.

*J Ethnopharmacol.* 2006 Feb 20;103(3):468-77. Epub 2006 Jan 6.

# Εφαρμογές και χρήσεις της αλόης

- Στην κοσμετολογία (προϊόντα περιποίησης προσώπου και σώματος)
- Στη βιομηχανία τροφίμων (χυμοί, προϊόντα υγιεινής διατροφής)
- Στη βιομηχανία φαρμάκων (ενέσιμα, διάφορα σκευάσματα)
- Τα τελευταία χρόνια η χρήση της αλόης στη βιομηχανία επεκτάθηκε και σε παραγωγή πληθώρας άλλων προϊόντων (απορρυπαντικά, προϊόντα ατομικής υγιεινής, πάνες, γάντια, κ.ά.)

# Ασεμαννάνη



# Η δράση της ασεμαννάνης

- § Δρα ως ισχυρός αντιφλεγμονώδης παράγοντας
- § Διεγείρει τα κύτταρα του ανοσοποιητικού συστήματος
- § Βοηθάει στην εξόντωση βακτηριδίων, ιών, μυκήτων και παρασίτων
- § Βοηθά στην απορρόφηση ύδατος
- § Βελτιώνει το συνολικό μεταβολισμό και τη λειτουργία του κυττάρου
- § Διεγείρει τη δραστηριότητα του μυελού των οστών
- § Βελτιώνει την αλλεργική συμπεριφορά του οργανισμού
- § Διεγείρει την παραγωγή ινοβλαστών για την απελευθέρωση κολλαγόνου
- § Προκαλεί λιπαντική δράση στις αρθρώσεις

# ΝΟΘΕΙΑ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΛΟΗΣ

Δεξτρίνη ή δεξτράνη αντί ασεμαννάνης

Τιμή αλόης:

(1,0% β/ο σε ασεμαννάνη ↔ 200% τιμή αλόης)



# ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

- Έλεγχος νοθείας των προϊόντων με βάση την αλόη, μέσω του προσδιορισμού του βιολογικά ενεργού πολυσακχαρίτη ασεμαννάνη. Η εργασία εστιάστηκε σε προϊόντα όπως ανθρακούχοι χυμοί, γέλη αλόης, σκευασματα υγιεινής διατροφής.
- Έλεγχος ποιότητας των προϊόντων αυτών ως προς την παρουσία αλοΐνης, που είναι φυσικό συστατικό του φυτού και για την οποία έχουν θεσπιστεί όρια (Ε.Ε, Ελληνική νομοθεσία).

# ΠΟΡΕΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

## ΕΛΕΓΧΟΣ ΝΟΘΕΙΑΣ

- Φασματομετρία απορρόφησης ( ανάλυση δειγμάτων χυμών αλόης, συμπυκνωμένης γέλης αλόης και σκευασμάτων αλόης)
- Αεριοχρωματογραφία – Φασματοσκοπία μάζας (ανάλυση δειγμάτων συμπυκνωμένης γέλης αλόης και σκευασμάτων αλόης)
- Μαγνητικός Πυρηνικός Συντονισμός (ανάλυση δειγμάτων σκευασμάτων αλόης)

## ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΛΟΪΝΗΣ

- Υγροχρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης ( ανάλυση δειγμάτων χυμών αλόης και συμπυκνωμένης γέλης αλόης)

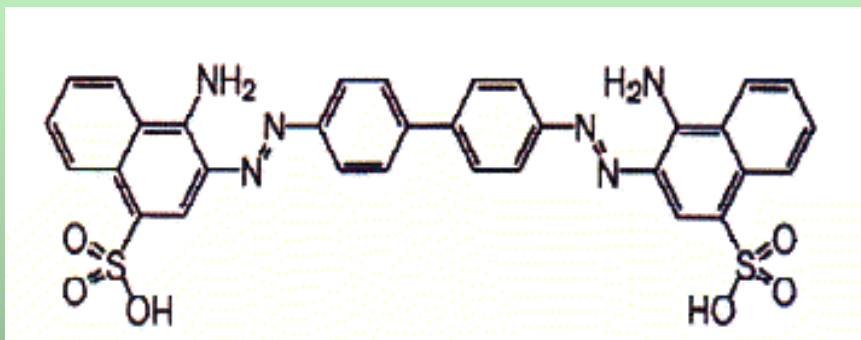
# Πορεία απομόνωσης ασεμαννάνης από τη γέλη του φυτού της αλόης

Τροποποιημένη μέθοδος από **US Patent 4,959,214**

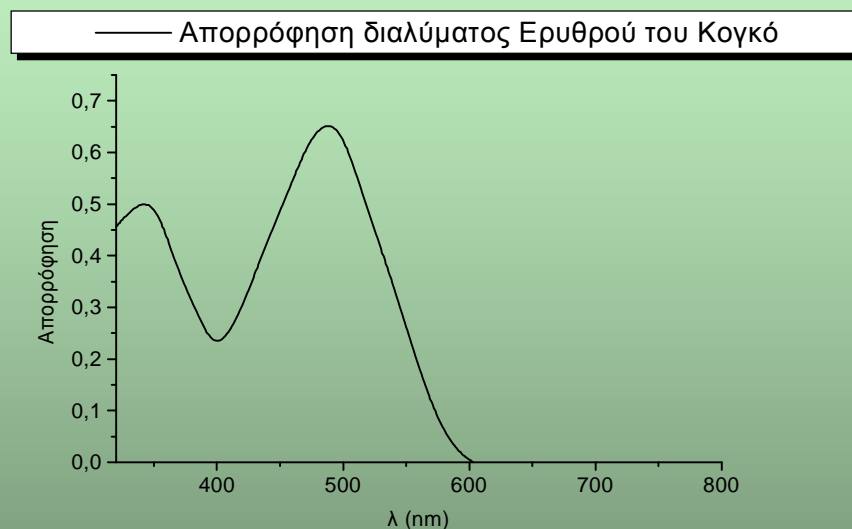
- Ομογενοποίηση της γέλης υπό πίεση 500 psi
- Οξίνιση με HCl 6 M σε pH περίπου 3,2
- Εκχύλιση με περίσσεια αιθανόλης (>24 ώρες)
- Φυγοκέντρηση για την παραλαβή του στερεού υπολείμματος και έκπλυση με αιθανόλη
- Λυοφιλίωση για την καταβύθιση λευκής σκόνης σε μορφή πούδρας

# Συμπλοκοποίηση με ερυθρό του κογκό

**US PATENT 5,512,488**



**Ερυθρό του Κογκό**



Πειραματικές συνθήκες:

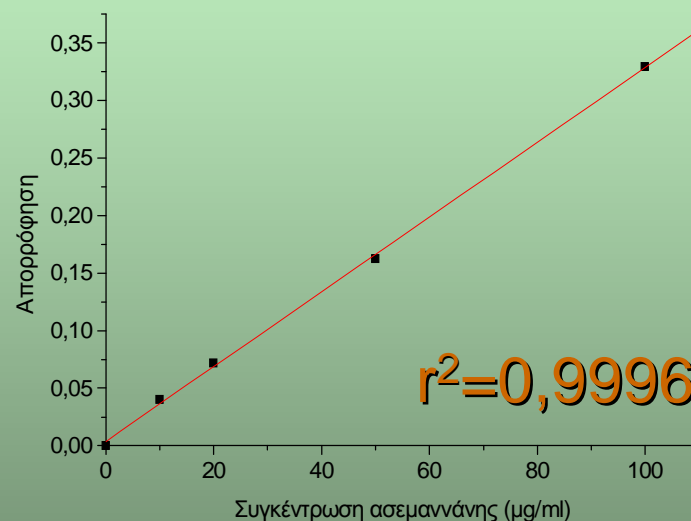
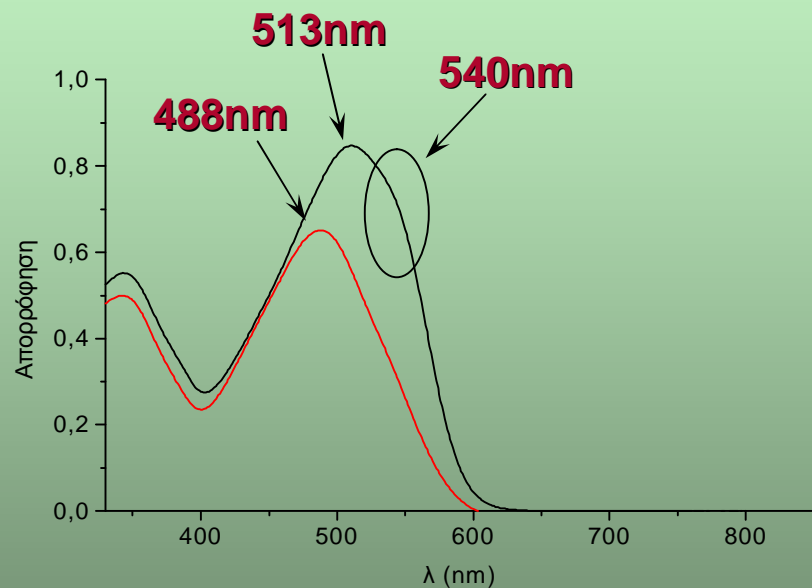
NaOH 0,2 M

Υδατικό διάλυμα ερυθρού του κογκό  $2 \times 10^{-4}$  M

Διάλυμα ασεμαννάνης

# ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

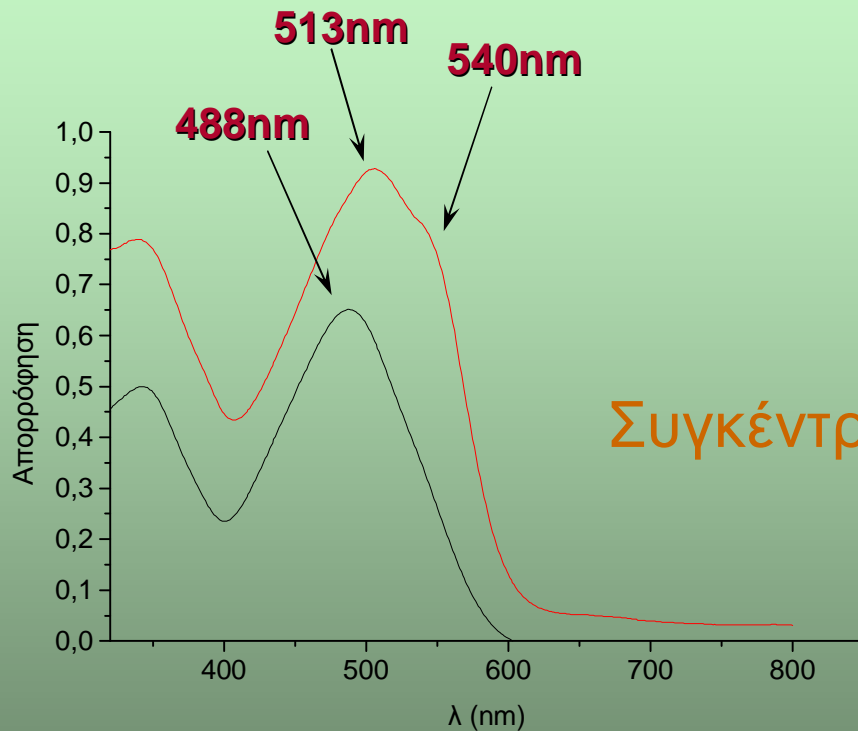
Φασματομετρική μελέτη εργαστηριακά απομονωμένης ασεμαννάνης, συμπλοκοποιημένης με Ερυθρό του Κογκό



- Διάλυμα ερυθρού του κογκό
- Διάλυμα συμπλόκου ασεμαννάνης – ερυθρού του κογκό

Μεταβολή της απορρόφησης του συμπλόκου ασεμαννάνης – ερυθρού του κογκό συναρτήσει της συγκέντρωσης της ασεμαννάνης

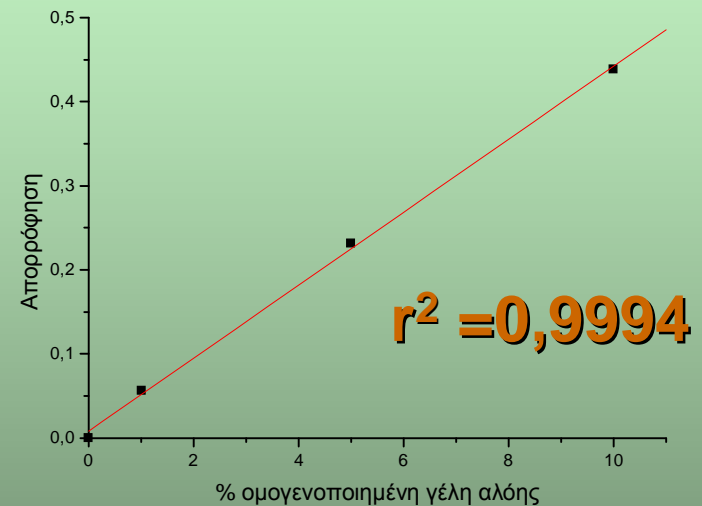
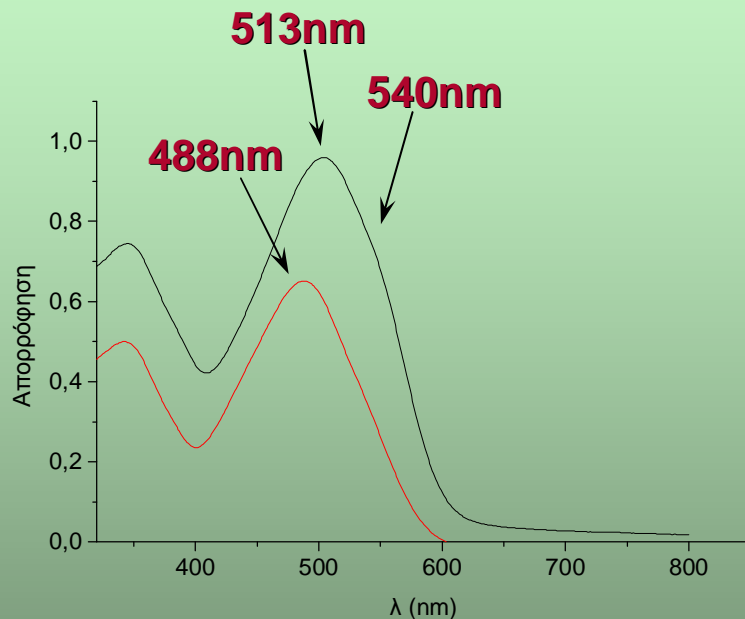
# Φασματομετρική μελέτη σκευάσματος ασεμαννάνης του εμπορίου, συμπλοκοποιημένης με Ερυθρό του Κογκό



Συγκέντρωση ασεμαννάνης= 2,52 % β/β

- Διάλυμα ερυθρού του κογκό
- Διάλυμα συμπλόκου ασεμαννάνης – ερυθρού του κογκό

# Φασματομετρική μελέτη ομογενοποιημένης γέλης αλόης, συμπλοκοποιημένης με Ερυθρό του Κογκό



- Διάλυμα ερυθρού του κογκό
- Διάλυμα συμπλόκου ασεμαννάνης – ερυθρού του κογκό

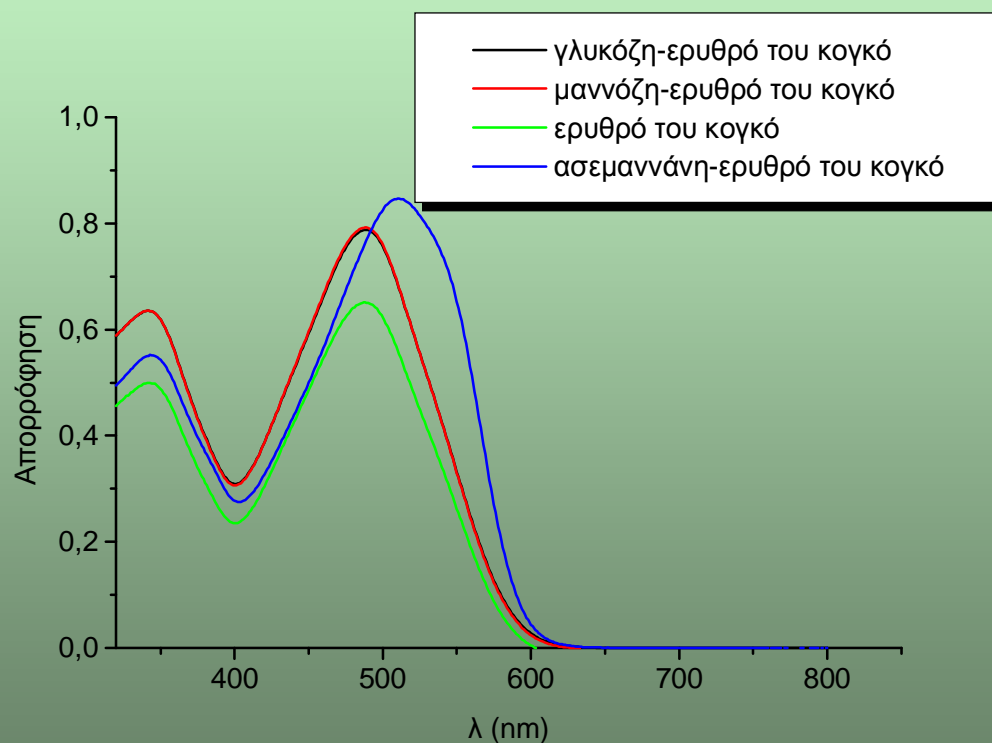
Μεταβολή της απορρόφησης του συμπλόκου ασεμαννάνης – ερυθρού του κογκό συναρτήσει της % ομογενοποιημένης γέλης αλόης (σε υδατικό διάλυμα)

# Περιεκτικότητα σε ασεμαννάνη προϊόντων αλόης

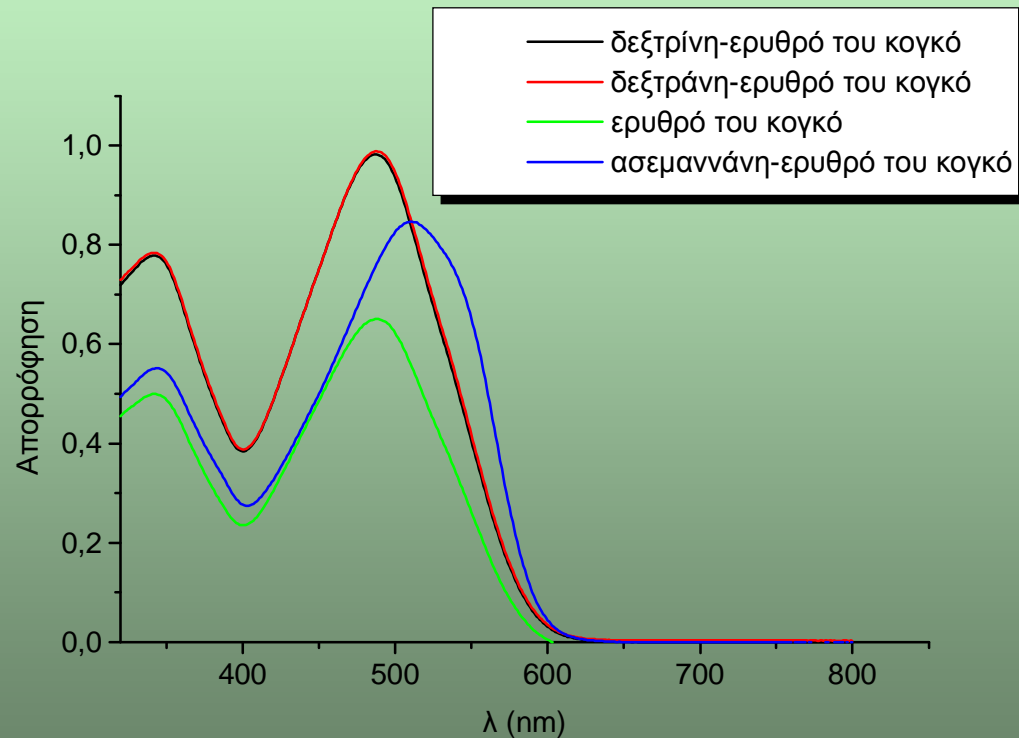
Όνομα Προϊόντος	Κασεμαννάνης (μg/mL)	% β/ο ασεμαννάνη	% Τιμή αλόης
Bioactive Aloe Vera juice- cranberry flavor- AloePura Laboratories *	> 1000	> 0,10	> 20
Nature's Fruit Health Drink (Aloe vera of Australia)	85,16	$8,52 \times 10^{-3}$	1,7
AOPeach Mineral Water with Aloe Vera- Austar Natural Products	18,57	$1,86 \times 10^{-3}$	0,37
Aloe Plus Naturopathic formulation (lime-celery extract) Aloe vera of Australia	35,22	$3,52 \times 10^{-3}$	0,70
Stabilized aloe vera gel- Forever Living Products. *	885,7	$8,86 \times 10^{-2}$	17,7
Herbal Aloe concentrate- Herbalife*	228	$2,28 \times 10^{-2}$	4,56



# Έλεγχος συμπλοκοποίησης άλλων απλών σακχάρων με το Ερυθρό του Κογκό

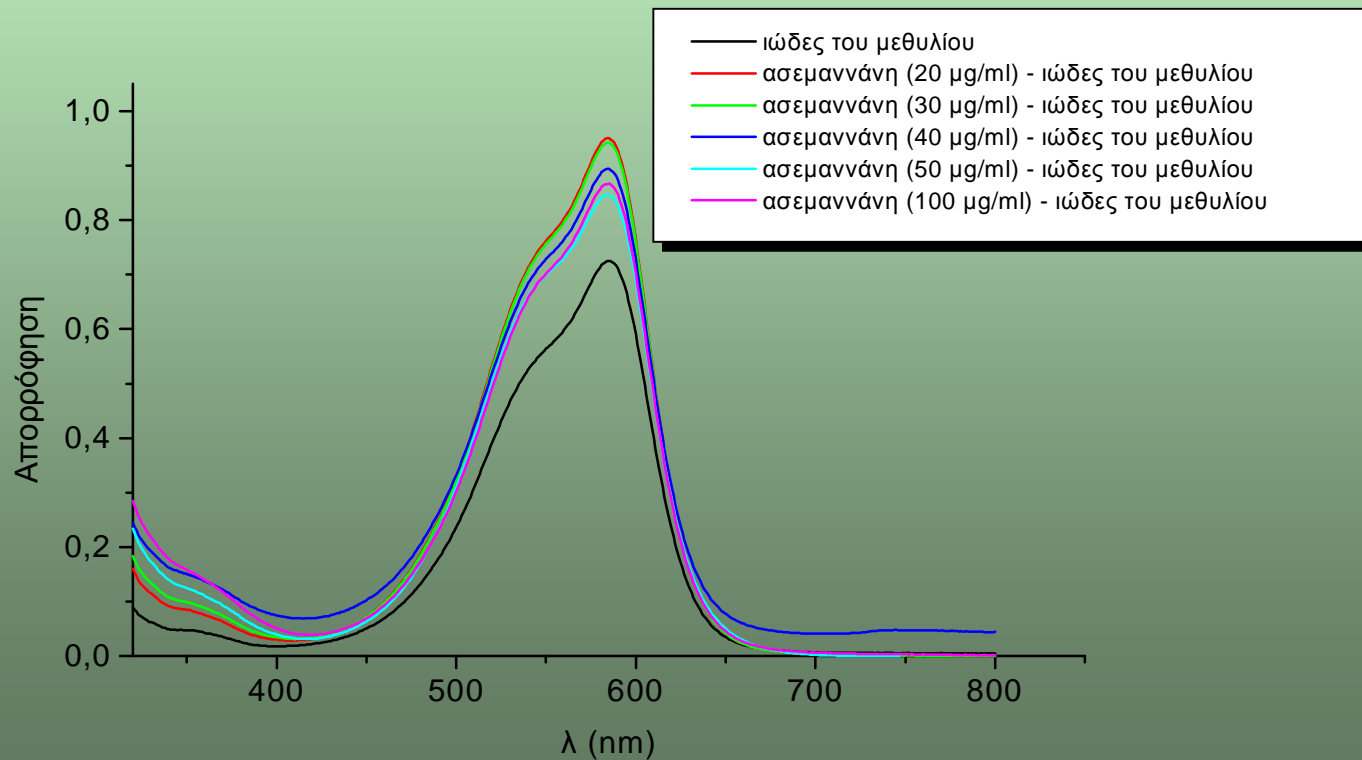
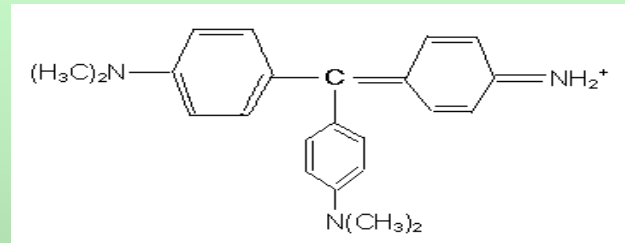


# Έλεγχος συμπλοκοποίησης του Ερυθρού του Κογκό με άλλους πολυσακχαρίτες



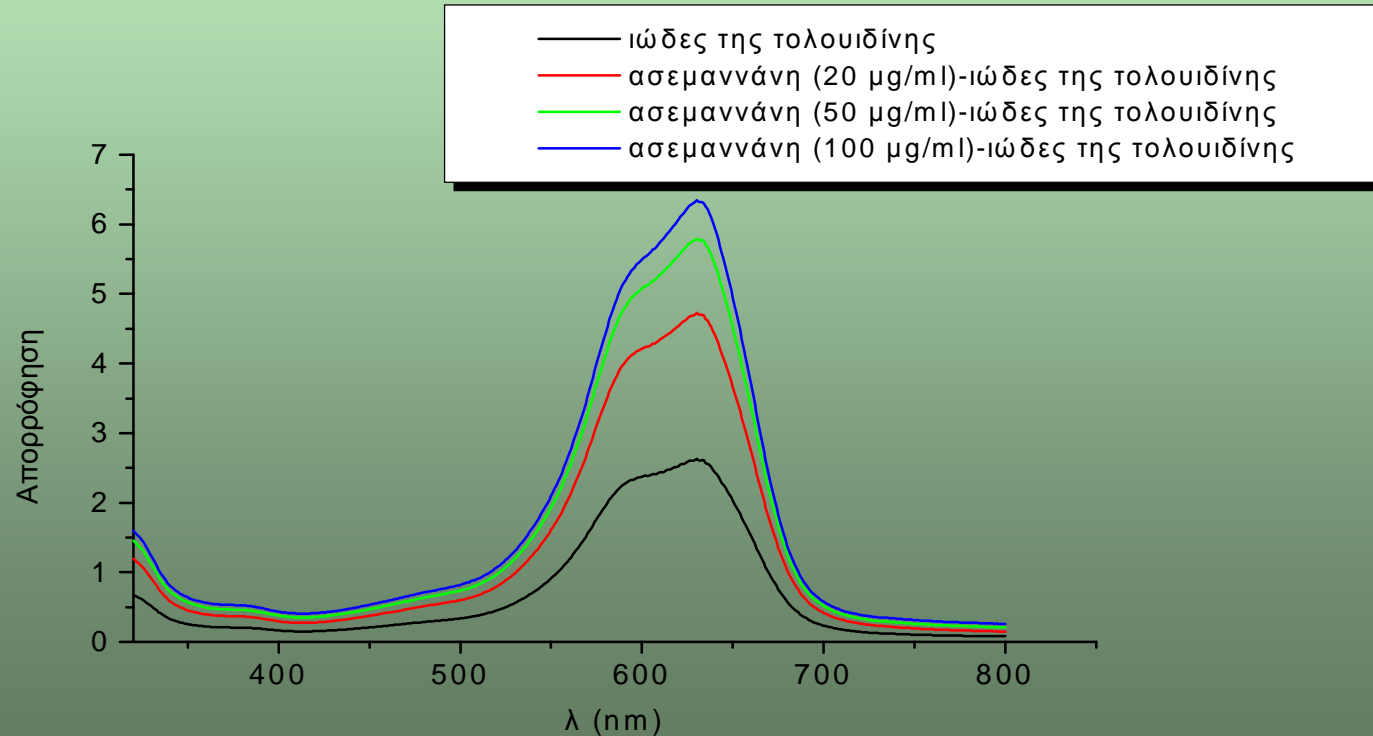
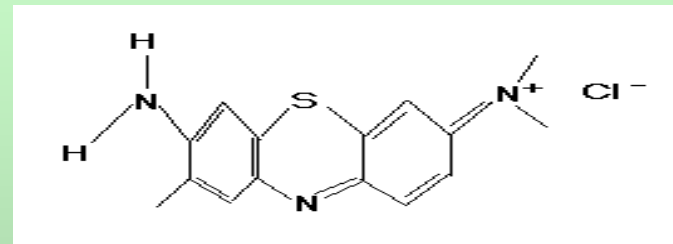
# Έλεγχος συμπλοκοποίησης ασεμαννάνης με Ιώδες του μεθυλίου

## Ιώδες του μεθυλίου



# Έλεγχος συμπλοκοποίησης ασεμαννάνης με Κυανό της τολουιδίνης

Κυανό της τολουιδίνης

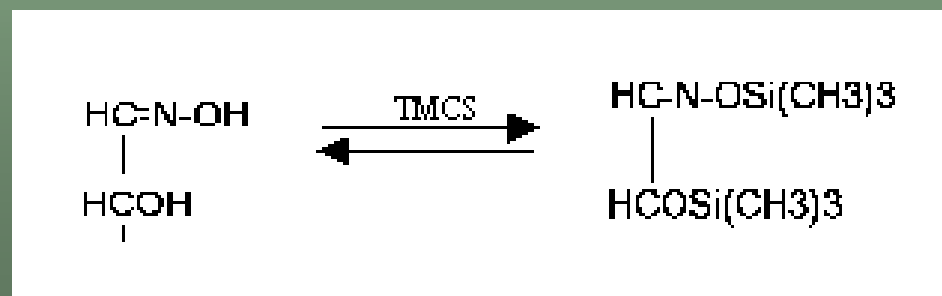
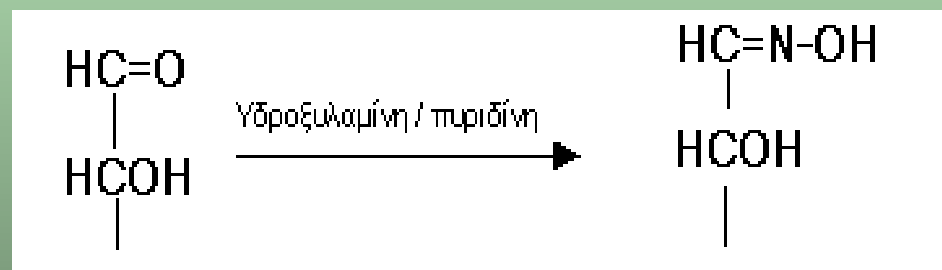
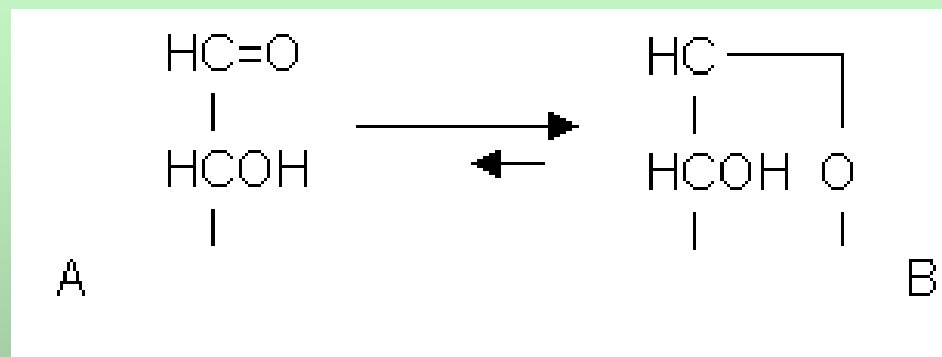


## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

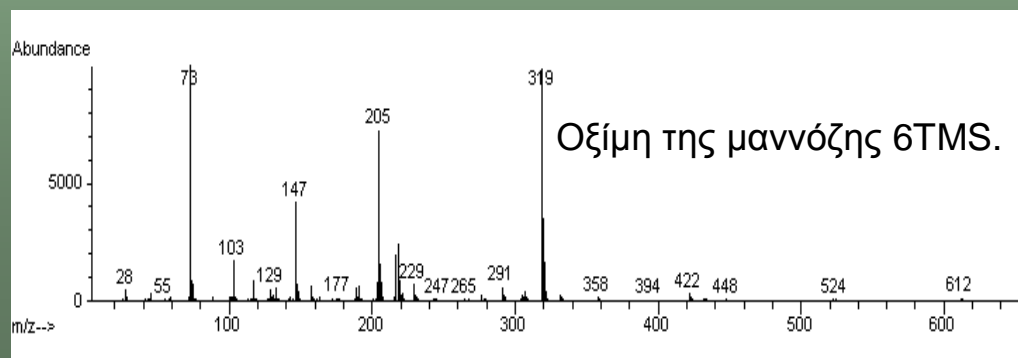
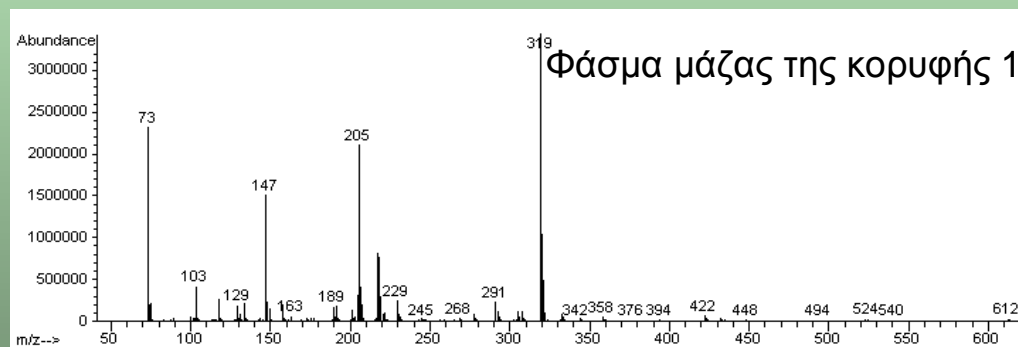
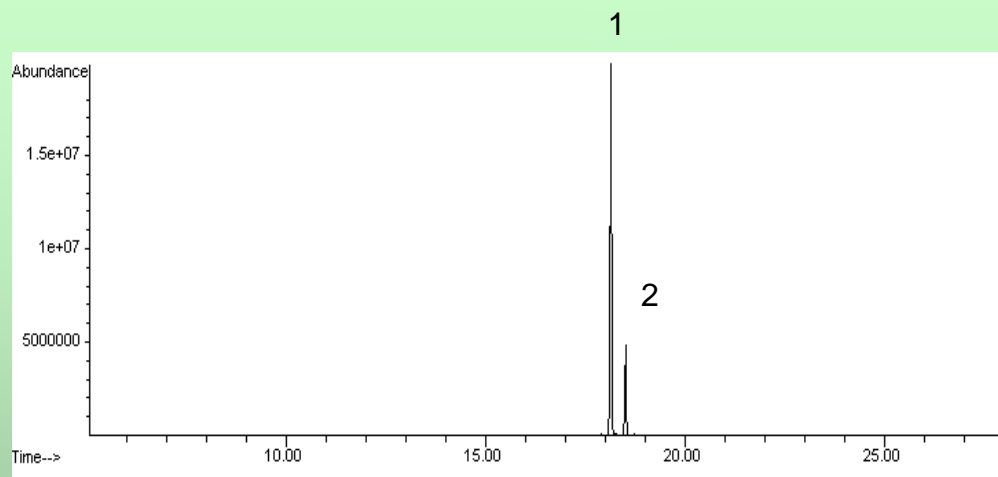
- Είναι δυνατός ο προσδιορισμός ασεμαννάνης σε ένα προϊόν, με τη συμπλοκοποίηση ομογενοποιημένης γέλης αλόης με ερυθρό του κογκό, εύκολα, γρήγορα και με ακρίβεια
- Εκλεκτική αντίδραση ασεμαννάνης με το Ερυθρό του Κογκό
- Τα απλά σάκχαρα δεν παρουσιάζουν παρόμοια τάση σύνδεσης με το Ερυθρό του Κογκό
- Άλλα αντιδραστήρια συμπλοκοποίησης (Ιώδες του μεθυλίου, Κυανό της τολουιδίνης) δεν έχουν αντίστοιχη συμπεριφορά

# Πορεία υδρόλυσης και παραγωγοποίησης πολυσακχαριτών

ΠΟΛΥΣΑΚΧΑΡΙΤΗΣ  $\xrightarrow{\text{TFA}}$



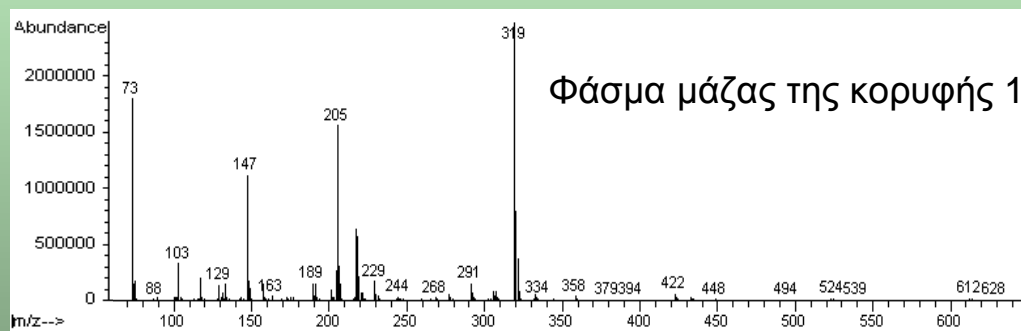
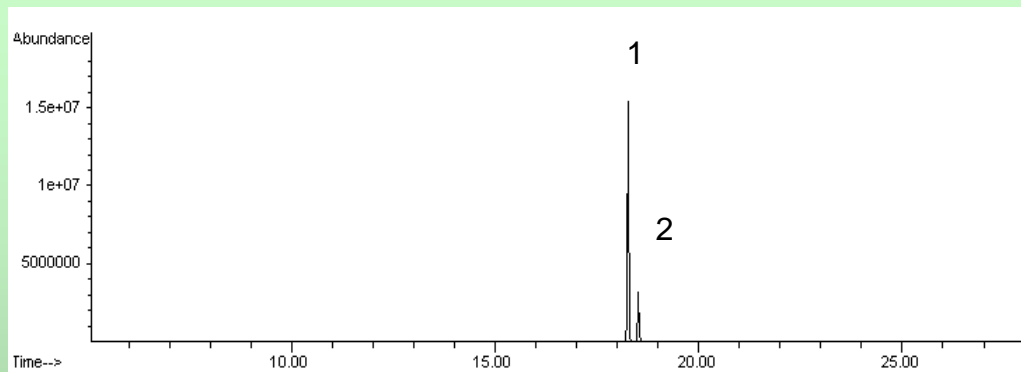
# Παραγωγή οξίμης μαννόζης



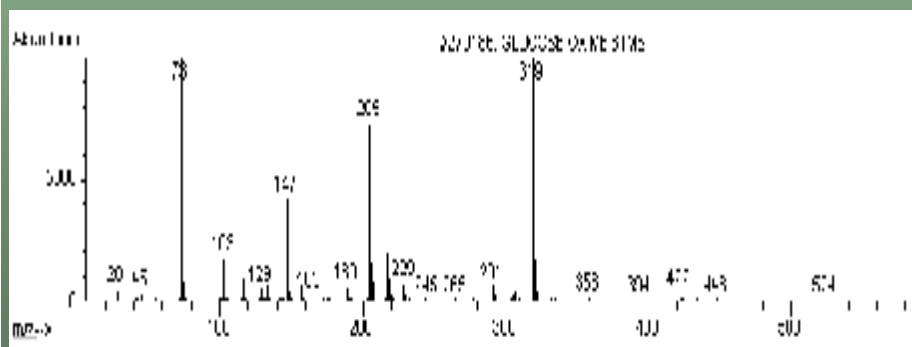
Αρ.	Rt (min)	Ένωση	m/z
1	18,14	Οξίμη της μαννόζης 6TMS	73,147,205,319,524,612
2	18,55	Οξίμη της μαννόζης 6TMS*	73,147,205,319,524,612

Ποσοστό ομοιότητας 98%

# Παραγωγοποίηση γλυκόζης



Αρ.	Rt (min)	Ένωσης	m/z
1	18,26	Οξίμη της γλυκόζης 6TMS	73,147,205, 319,524,612
2	18,55	Οξίμη της γλυκόζης 6TMS*	73,147,205, 319,524,612

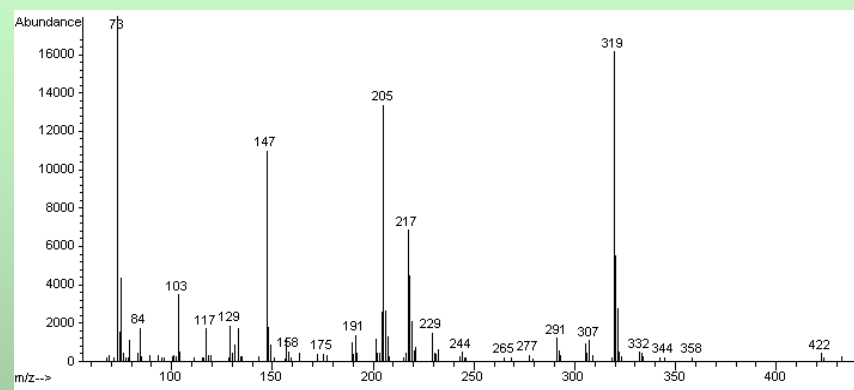
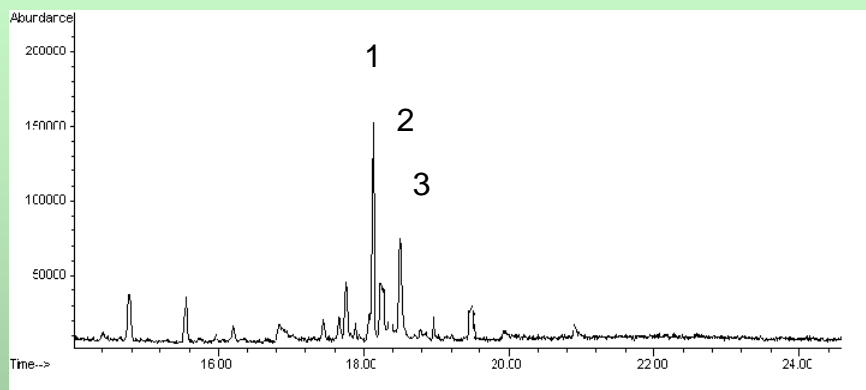


Ποσοστό ομοιότητας 99%



# Όξινη υδρόλυση και παραγωγοποίηση ασεμαννάνης

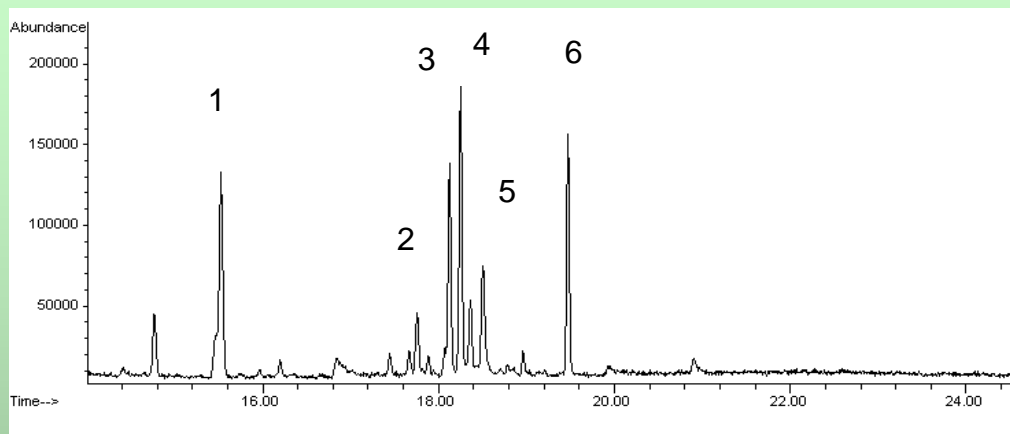
## Φάσμα μάζας της κορυφής 1



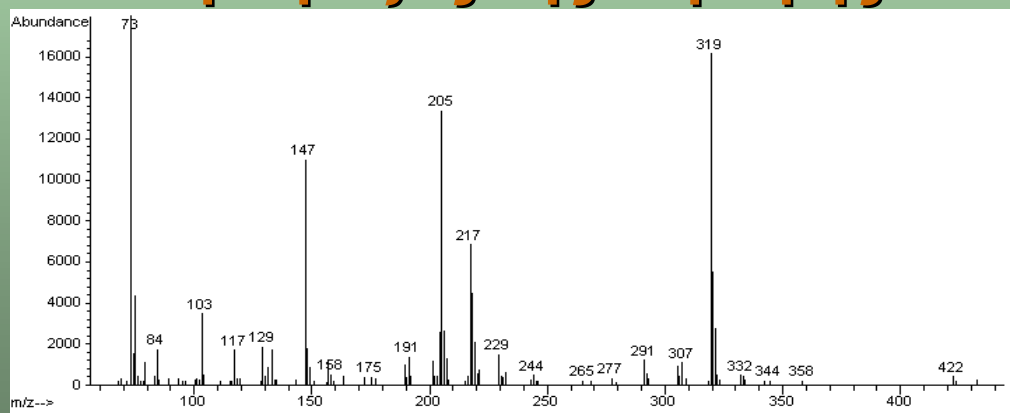
Αριθμός κορυφής	Rt (min)	Ένωση	Εμβαδό κορυφής (αφθονία ιόντων)
1	18,14	Οξίμη της μαννόζης 6 TMS	3097899
2	18,26	Οξίμη της γλυκόζης 6 TMS	774475
3	18,55	Οξίμη της γλυκόζης/μαννόςης 6 TMS*	231309

**Ποσοστό ομοιότητας 97%**

# Όξινη υδρόλυση και παραγωγοποίηση εμπορικού προϊόντος ασεμαννάνης



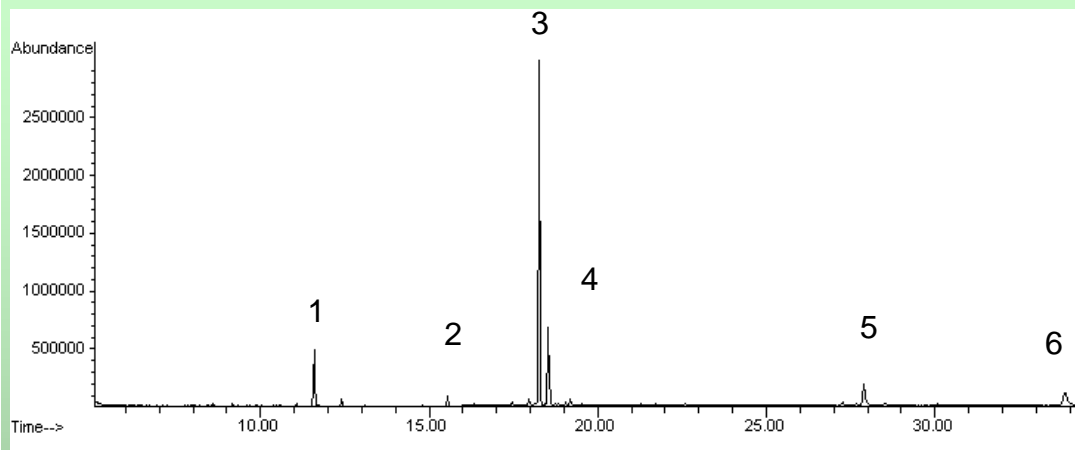
## Φάσμα μάζας της κορυφής 3



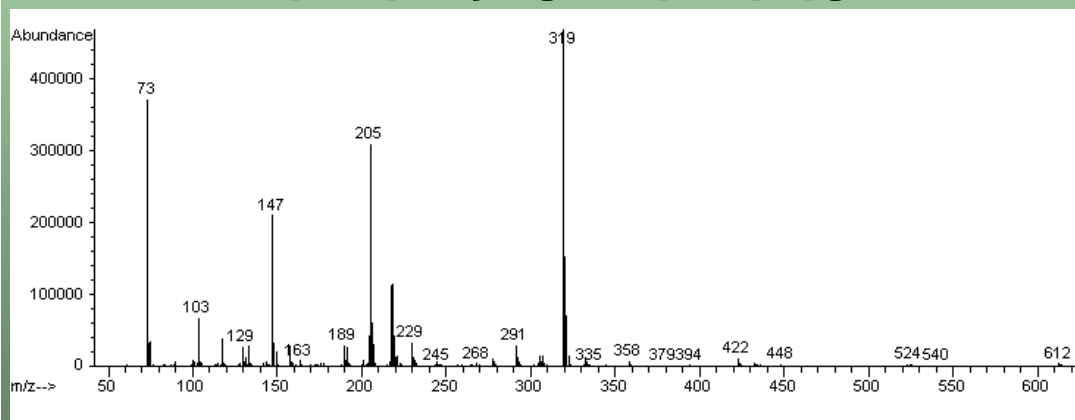
Ποσοστό ομοιότητας 97%

Αριθμ. κορ.	Rt (min)	Ένωση	Εμβαδό κορυφής (αφθονία ιόντων)
1	15,55	Ινοσιπόλη 1,2, 3,4,5,6-εξάκις O-TMS	3156745
2	17,76	Ξυλιπόλη 5 TMS	1219387
3	18,13	Οξίμη της μαννόζης 6 TMS	3180614
4	18,26	Οξίμη της γλυκόζης 6 TMS	4171154
5	18,55	Οξίμη της μαννόζης/ γλυκόζης 6 TMS*	2528868
6	19,47	Μυοινοσιπόλη 1,2,3,4,5,6-εξάκις O-TMS	3359962

# Όξινη υδρόλυση και παραγωγοποίηση δεξτρίνης



## Φάσμα μάζας κορυφής 3



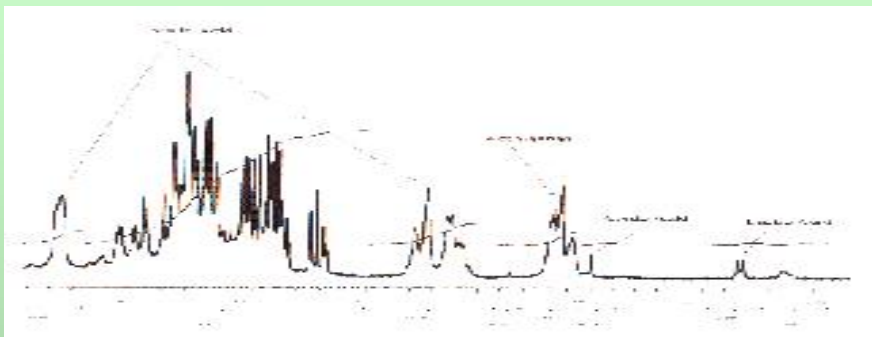
Ποσοστό ομοιότητας 99%

Αρ.	Rt (min)	Ένωση	εμβαδό κορυφής (αφθονία ιόντων)
1	11,73	Ινοσιπόλη 1,2,3,4,5,6-εξάκις- O-TMS	11480156
2	19,19	Ριβιτόλη-1,2,3,4,5-πεντα TMS	2177919
3	18,27	Οξίμη της γλυκόζης 6 TMS	65048432
4	18,53	Οξίμη της γλυκόζης 6 TMS*	15507662
5	27,86	Μαλτόζη οκτάκις TMS	12768142
6	33,86	D-τυρανόζη 7 TMS	13087258

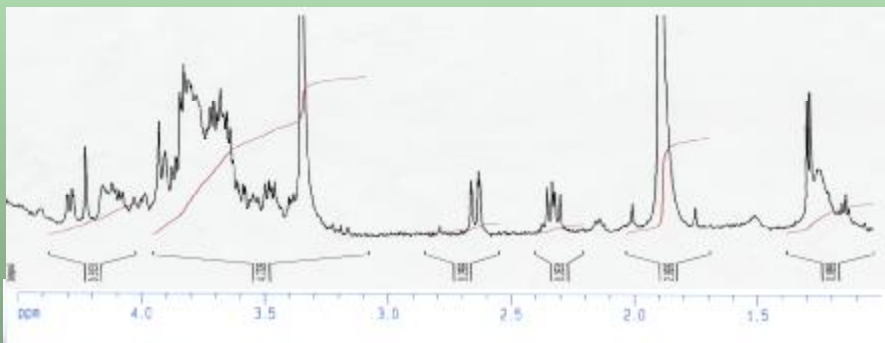
# ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Με τη μέθοδο της αεριοχρωματογραφίας – φασματοσκοπίας μάζας μπορεί να γίνει ταυτοποίηση των παραγώγων της μαννόζης και της γλυκόζης σε προϊόντα ασεμαννάνης
- Ύπαρξη της κορυφής του παραγώγου της γλυκόζης σε ποσοστό μεγαλύτερο από αυτό της κορυφής του παραγώγου της μαννόζης οδηγεί σε υποψία νοθείας του προϊόντος
- Η μέθοδος όξινης υδρόλυσης και παραγωγοποίησης δε βρίσκει εφαρμογή σε δείγματα γέλης αλόης

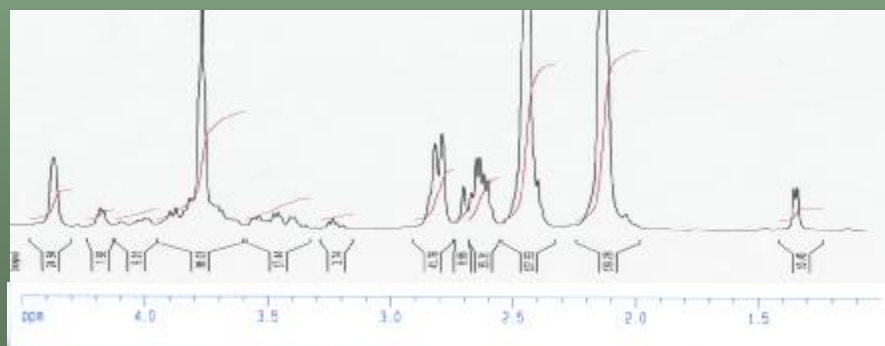
# ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΠΥΡΗΝΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ



Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  ασεμαννάνης

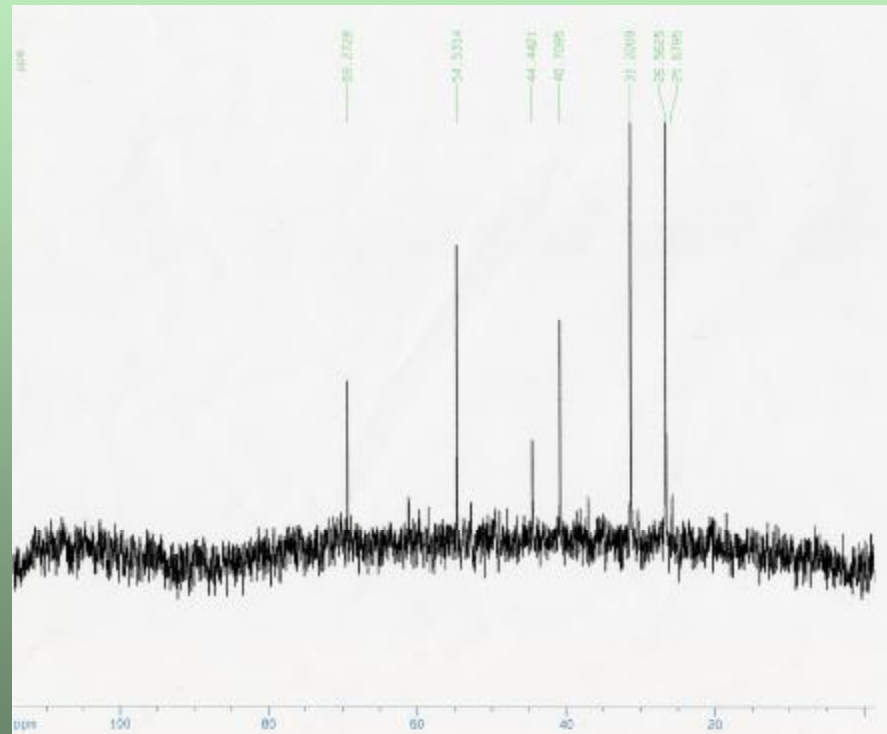


Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  ασεμαννάνης  
εργαστηριακά απομονωμένης

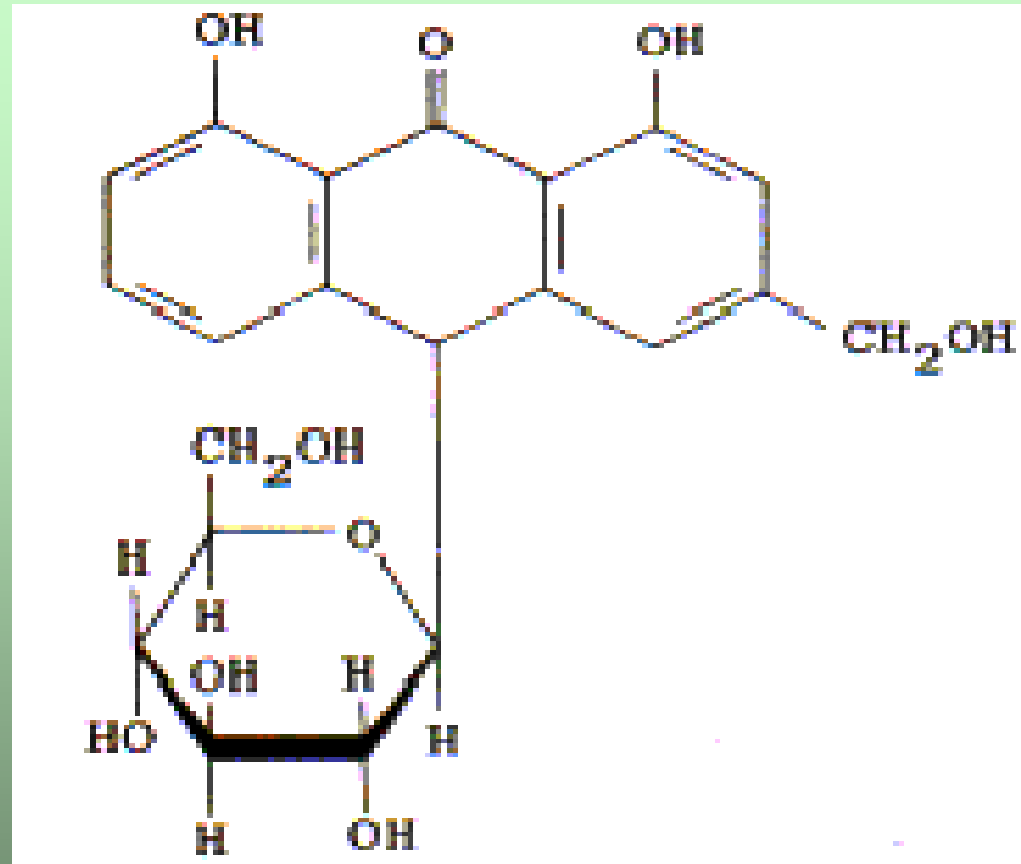


Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  εμπορικού  
προϊόντος ασεμαννάνης

# Φάσμα $^{13}\text{C}$ -NMR εμπορικού προϊόντος ασεμαννάνης

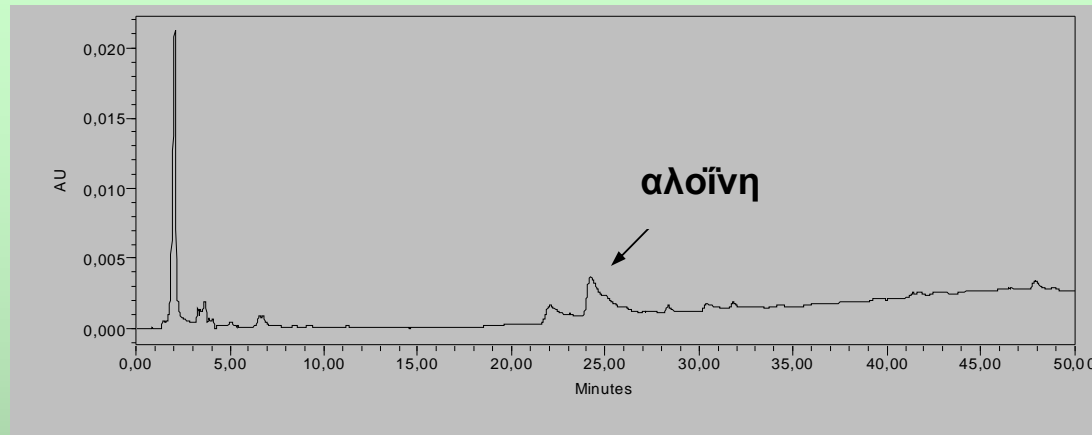


# ΑΛΟΪΝΗ

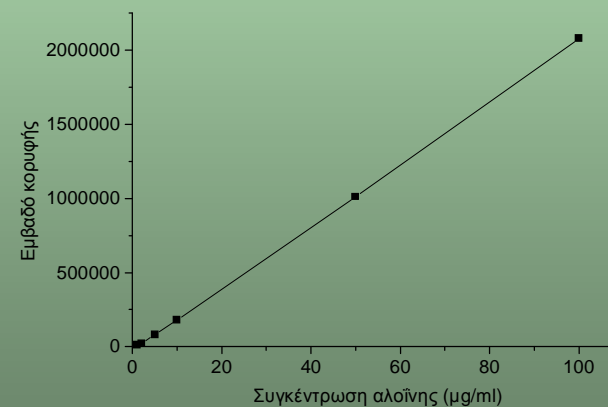
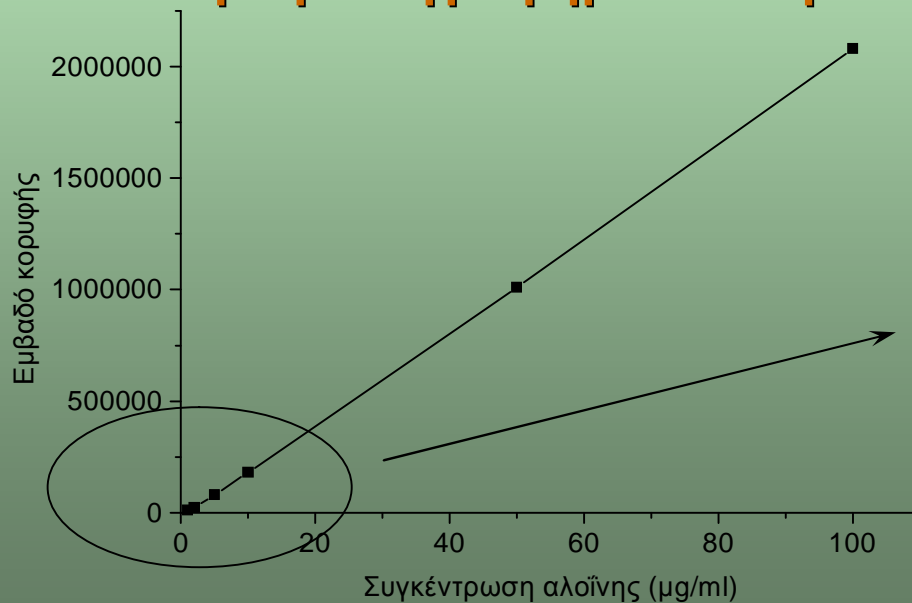


**Ανώτατα επιτρεπτά όρια αλοΐνης: 0,1 mg/Kg σε τρόφιμα και ποτά χωρίς αλκοόλ και 50 mg/Kg σε αλκοολούχα ποτά**

# Προσδιορισμός αλοΐνης



## Χρωματογράφημα διαλύματος αλοΐνης συγκέντρωσης 10 μg/ml

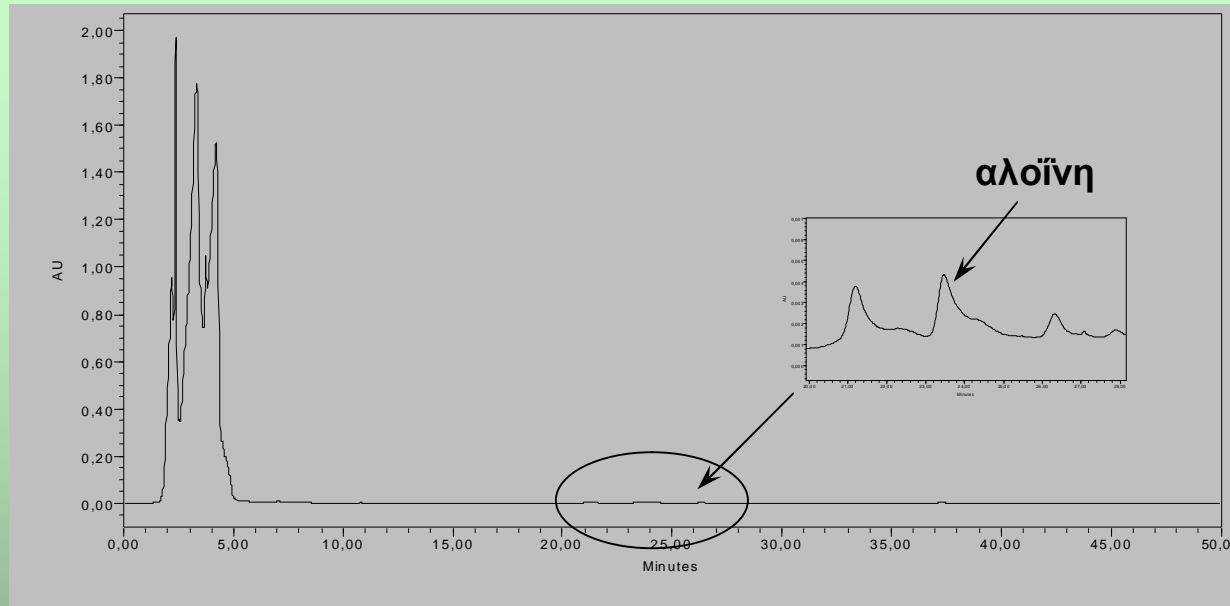


$$r^2 = 0,9998$$

## Καμπύλη αναφοράς προτύπων διαλυμάτων αλοΐνης



# Ανάλυση δειγμάτων αλόης εμπορίου



Όνομασία δείγματος	Εμβαδό κορυφής	Συγκέντρωση αλοΐνης (μg/mL)
Stabilized aloe vera gel – Forever living products	11482	1,251
Bioactive Aloe Vera juice- cranberry flavor- AloePura Laboratories	Μη ανιχνεύσιμη	Μη ανιχνεύσιμη
Herbal aloe Concentrate- Herbalife	13862	1,375

# ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η μέθοδος προσδιορισμού της αλοΐνης είναι εύκολη, ταχεία και βρίσκει εφαρμογή στη μεγάλη πλειοψηφία των προϊόντων αλόης
- Αλοΐνη δεν ανιχνεύτηκε παρά μόνο σε προϊόντα γέλης αλόης ή συμπυκνωμένου χυμού αλόης

**ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΓΙΑ ΤΗΝ  
ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ**