

Surt, salt og sødt finder vi i agurkesalaten i form af hydrogenioner fra eddiken, salt fra den indledende saltning af agurkeskiverne (men også fra den indledende saltning af kyllingen) samt sødt fra sucrosen ("sukkeret") i marinaden. Vi nævnte også ovenfor, at bruningen af kyllingen gav anledning til en sødligt smagende stegeskorpe fra Maillard-produkterne og karamellen. Bittert finder vi på steder, hvor kyllingen er blevet branket – det kan jo ske, selvom det bør undgås. Bitterhed associeres ofte med giftighed og en tilhørende spyttrefleks.

Hvor man taler om 5 smage, så er registret af dufte nærmest ubegrænset. I en af feltets mest kendte lærebøger [4] opregnes 28 (duft)stoffer fra kødet og fra skindet. I begge regimer finder man acetaldehyd (skarpt lugtende) og smørsyre (sure tær) som de mest prominente, men også de stinkende mercaptaner (thioler) er repræsenteret. Man bliver slået af den hyppighed, hvormed aldehyder og ketoner er repræsenteret - ikke mindre end 13 af slagsen. Et særlig prominent eksempel er 4-hydroxy-2,5-dimethylfuran-3-(2H)-on (HD3F). Men så kommer der en anden kategori af stoffer: pyraziner, som der er 2 af: 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazin og 2,3-diethyl-5-methylpyrazin, som ofte træffes i stegeluget.

www.kemi2011.dk

Læs artiklen i sin helhed på www.kemi2011.dk.

2011 er udpeget til internationalt kemiår. I den anledning har et bredt sammensat arbejdsudvalg oprettet af Den Danske Nationalkomité for Kemi modtaget økonomisk støtte fra undervisningsministeriet til at få offentliggjort en samling artikler om kemien i Danmark i det 20. og 21. århundrede. Målet er at perspektivere kemiens betydning. Artiklerne skal kunne benyttes i kemiundervisningen på ungdomsuddannelserne. En lang række kemikere kommer med bidrag til artikelsamlingen.

Nogle af artiklerne præsenteres i uddrag i Dansk Kemi.



E-mail-adresse

Thorvald Pedersen: thorpe@tdcadsl.dk

Referencer

1. Thorvald Pedersen: "Molekylær Gastronomi"; Nyt Nordisk Forlag Arnold Busck; 2008
2. Thorvald Pedersen; "Kemien bag gastronomien"; Nyt Nordisk Forlag Arnold Busck; 2002
3. Ole G. Mouritsen og Klaus Styrbæk: "Umami: Gourmetaben og den femte smag"; Nyt Nordisk Forlag Arnold Busck; 2011
4. Belitz, Grosch u Schieberle: "Lehrbuch der Lebensmittelchemie"; Springer Verlag; 2001

Fodnoter

¹⁾ F.eks: aminosyren glutaminsyre og anserin, som er et dipeptid af aminosyrerne N^ε-methylhistidin og β-alanin, forkortet til RNH₂.

²⁾ Når et overskåret æble bliver brunt, så er der tale om enzymatisk bruning.

³⁾ Giv kyllingen et par minutter under grillen, så skindet kan tørre ud og blive sprødt.

Hyperspektral farmaceutisk

Hyperspektral imaging med vibrationsspektroskopiske teknikker (NIR, IR og Raman) har endeligt vist deres store potentiale inden for den farmaceutiske forskning. Kombineret med MCR giver det nye muligheder for moderne kvalitetskontrol af farmaceutiske præparater.

Af José Manuel Amigo, Søren Balling Engelsen, Rasmus Bro, Institut for Fødevarevidenskab, Det Biovidenskabelige Fakultet, Københavns Universitet og Lars Nørgaard, Foss Analytical

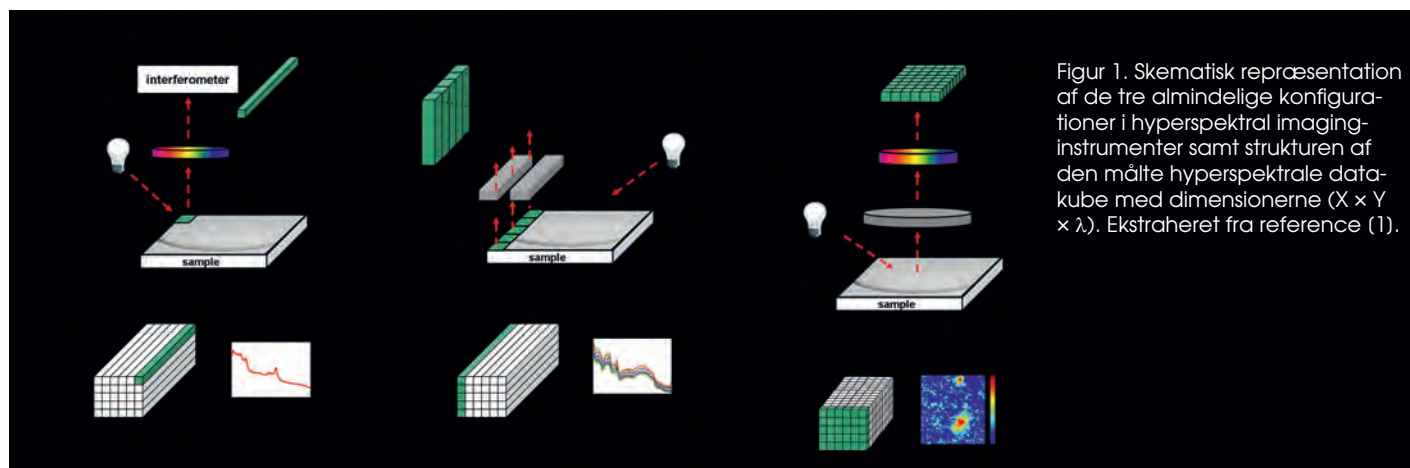
Tabletter er den mest udbredte distributionsmetode for farmaceutiske produkter. De består typisk af komplekse multi-komponent-systemer, der presses i fast form eller er indeholdt i en kapsel. Produktionen af tabletter indeholder mange procestrin, og kvalitetskontrol af det færdige produkt er afgørende. I den farmaceutiske industri anvendes der derfor mange ressourcer på at lave kvalitetskontrol. Konventionelle analytiske teknikker som HPLC, MS og opløsningstest er alle destruktive og langsomme og giver kun én værdi for kvaliteten af én tablet eller én gennemsnitsværdi for én samling af tabletter. Desuden tilbyder disse metoder ikke nogle oplysninger om den rumlige fordeling af de forskellige komponenter i en tablet [1].

Hyperspektral imaging

Hyperspektrale teknikker inkl. Midt Infrarød (Mid-IR), Nær Infrarød (NIR) og Raman imaging kan give enorme mængder af spektral information fra overfladen af individuelle prøver. Kombinationen af hyperspektral overfladeanalyse og multivariat dataanalyse har givet helt nye muligheder inden for analyse af farmaceutiske produkter. De nye metoder tilbyder pålidelig og akkurat information om forskellige procestrin i tabletproduktionen: a) korrekt fordeling af komponenter, b) overvågning af pulverblandingsprocessen, c) måling af segregation i granulerede tabletter, d) måling af overgangen mellem coating og den indre del af tabletten, e) måling af lav-koncentrationskomponenter, og f) forfalskninger og forureninger [1,2].

Den grundlæggende opbygning af et hyperspektralt kamera er ganske lig med et klassisk spektrometer [1]: en lyskilde, en bølglængdeselektor (grating, filter eller interferometer) samt en detektor. Derudover udstyr til at bevæge og aflæse prøvens bevægelser for at kunne opnå en præcis rumlig information af prøveoverfladen. De to basale konfigurationer, der benyttes til

Imaging og MCR i kvalitetskontrol af tabletter



at bevæge prøven, er punkt-skan eller linje-skan (en skematisk repræsentation er vist i figur 1). Der findes også en tredje konfiguration, det såkaldte plan-skan-system, der ikke involverer en flytning af prøven.

Begge metoder, der er baseret på et flyt- og mål-princip, giver enten et spektrum (punkt-skan) eller en linje af spektre (linje-skan) fra overfladen af prøven efter hver bevægelse. Mens der kan være store tidsmæssige gevinster ved at benytte linje-skan-konfigurationen, så vil det endelige resultat imidlertid være det samme med de to metoder. Der opnås en tredimensionel datastruktur eller en hyperspektral datakub. Denne struktur kan visualiseres som et tredimensionalt array $\mathbf{D}$ ($X \times Y \times \lambda$), hvor hver pixel (x-y-koordinat) er et spektrum med λ bølglængder (z-værdi).

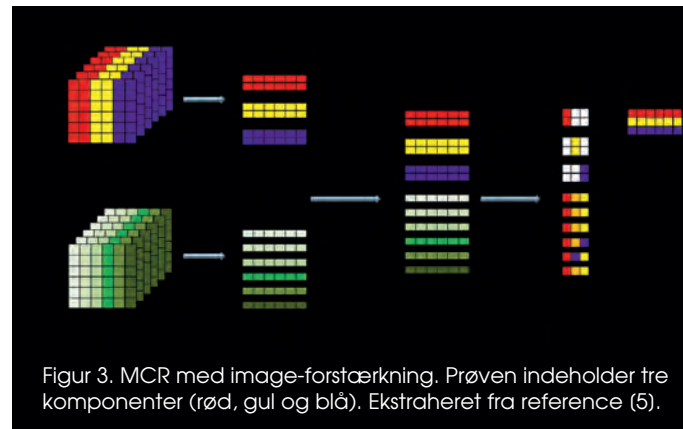
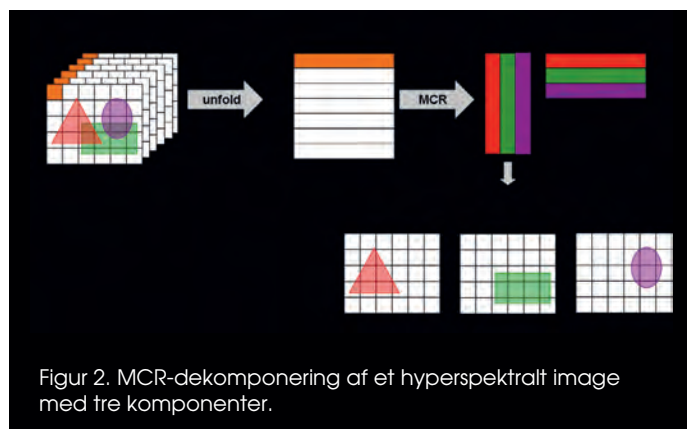
MCR

Kurveopløsningsbaserede metoder som f.eks. Multivariate Curve Resolution (MCR) har fået en stigende betydning inden for hyperspektral image analysis og er et vigtigt alternativ til Multivariate Image Regression (MIR)-metoder. Brugen af MCR til hyperspektral imaging kræver grundlæggende, at den spektrale information i hver pixel er den vægtede sum af den spektrale indflydelse af alle

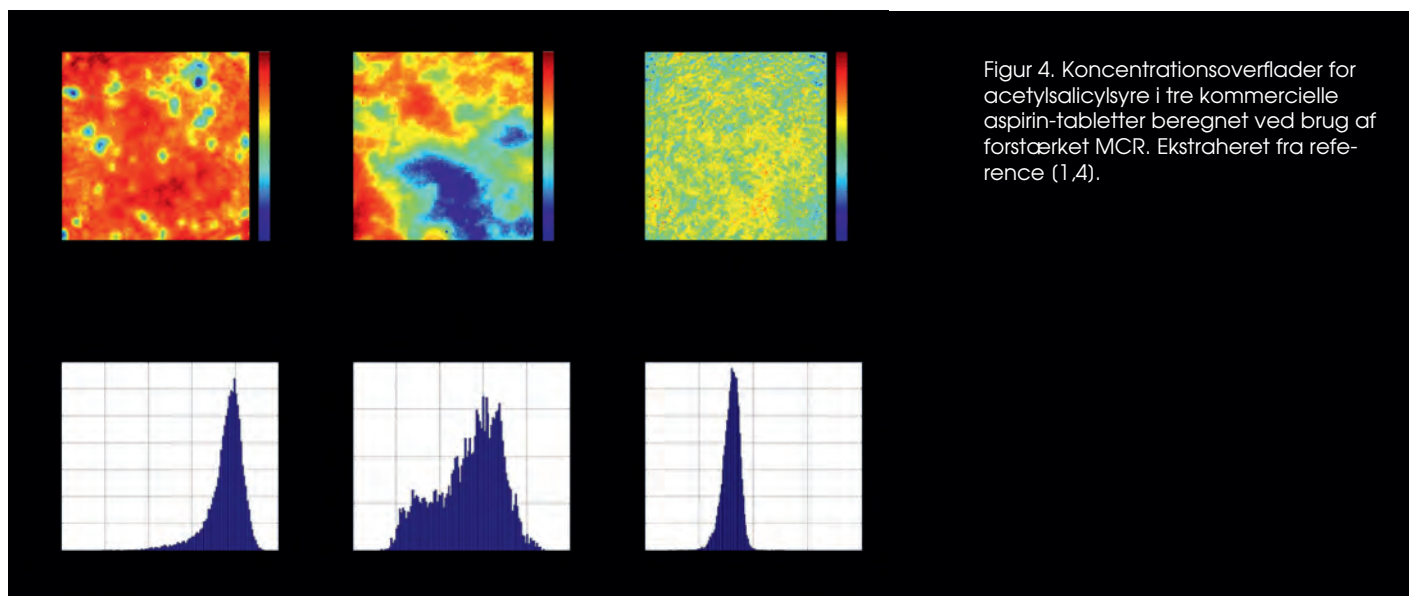
stoffer i prøven. Hvis det er tilfældet, vil MCR søge at dekomponere den hyperspektrale datakub i et sæt koncentrationsoverflader og et sæt spektrale profiler (én for hver komponent). De beregnede MCR-koncentrationer er fraktioner af de rene komponenter. Ved brug af MCR opfattes det ufoldede image $\mathbf{D}$ ($XY \times \lambda$) som produktet af to matricer: $\mathbf{C}$ ($XY \times F$), matricen indeholder de foldede koncentrationsprofiler, mens $\mathbf{S}^T$ ($F \times \lambda$) indeholder de spektrale profiler for hver af de F komponenter (figur 2). $\mathbf{E}$ ($XY \times \lambda$) indeholder modelfejlen.

Matrix-”forstærkning” og MCR

For at opnå gode resultater med MCR til kemisk imaging kræves det, at prøveoverfladen indeholder tilstrækkelig med information for hver enkelt kemisk komponent, således at variationen i koncentrationen er repræsenteret (selektivitet). Dette krav er specielt relevant i prøver med meget lave koncentrationer af de kemiske stoffer. Matrix-”forstærkning” af den originale prøve med flere images, således at flere prøver analyseres samtidig, er en mulig løsning på dette problem [3]. Den centrale feature ved matrix-”forstærkning” er, at den ufoldede prøve ($\mathbf{D}_p$) forstærkes med et image uden selektivitetsproblemer (standard-image, $\mathbf{D}_s$).



DET KEMOMETRISKE RUM

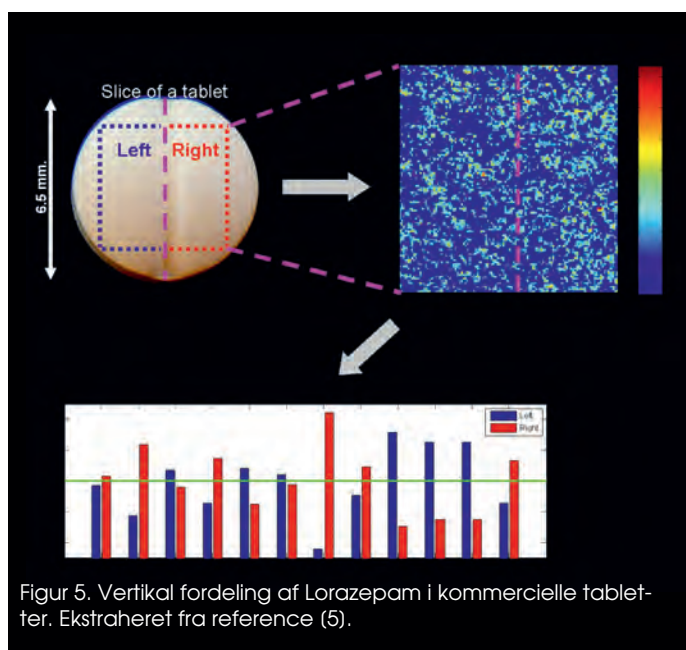


Figur 4. Koncentrationsoverflader for acetylsalicylsyre i tre kommercielle aspirin-tabletter beregnet ved brug af forstærket MCR. Ekstraheret fra reference (1,4).

Dette "standard"-image er sammensat af sektioner med hver af de rene komponenter, som tabletten indeholder (figur 2), og dannes simpelt ud fra images af de rene komponenter. Inklusion af denne standardprøve tilføjer mere information til MCR, og da den eksperimentelle variabilitet (instrumentstøj) også reflekteres i det forstærkede image, kan MCR estimere den selektive information gennem iterativ optimering (Ligning 1):

$$\begin{bmatrix} D_a \\ D_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_a \\ C_b \end{bmatrix} S^T + \begin{bmatrix} E_a \\ E_b \end{bmatrix} \quad (1)$$

Hvor C_a og C_b indeholder koncentrationsprofilerne for standard-image (a) og for prøven (b) for hver kemisk forbindelse F . Når de beregnede koncentrationsprofiler genfoldes til deres oprindelige form opnås overflade-fordelingsprofiler for hver kemisk komponent. Ensartetheden (korrelation) mellem de beregnede spektrale profiler (S^T) og de rene spektre af de kemiske stoffer er nøglen til at evaluere MCR-modellen.



Figur 5. Vertikal fordeling af Lorazepam i kommercielle tabletter. Ekstraheret fra reference (5).

Eksempler

Figur 4 viser et eksempel på MCR-analyse af hyperspektrale NIR-images af tre forskellige kommercielle typer af acetylsalicylsyre-tabletter [4]. Ud over en høj korrelation mellem de nominelle og de beregnede koncentrationer (ikke vist) ses tydeligt ganske store variationer i tabletmatricen og i fordelingen af det aktive stof.

Et andet eksempel, der viser muligheden for at analysere distributionen af det aktive stof i tabletter med lav-koncentration af det aktive stof, ses i figur 5 [5]. MCR er i stand til at finde Lorazepam-distributionen (mindre end 1% w/w) i kommercielle tabletter, og den forstærkede MCR-version er i stand til at give et pålideligt estimat af alle de vigtige ingredienser i tabletterne.

Outro

Den største begrænsning ved hyperspektrale teknikker er, at der kun måles information relateret til prøvens overflade. Men kombinationen af hyperspektral NIR-imaging og MCR giver nogle helt unikke muligheder for at lave en avanceret rutinemæssig kvalitetskontrol af tabletter. Hyperspektral imaging er meget hurtigere end de traditionelle tablet-analysemetoder, og der kan opnås ny og afgørende information om fordelingen af de kemiske komponenter, som kan sættes i relation til de forskellige procestrin i tabletproduktionen.

E-mail-adresser

José Manuel Amigo: jmar@life.ku.dk
Søren Balling Engelsen: se@life.ku.dk
Rasmus Bro: rb@life.ku.dk
Lars Nørsgaard: lno@foss.dk

Referencer

1. Amigo, J.M., 2010. Practical issues of hyperspectral imaging analysis of solid dosage forms. *Anal. Bioanal. Chem.* 398, 93-109.
2. Amigo, J.M., Cruz, J., Bautista, M., Maspocho, S., Coello, J., Blanco, M., 2008. Study of pharmaceutical samples by NIR chemical-image and multivariate analysis. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 27, 696-713.
3. Amigo, J.M., Ravn, C., 2009. Direct quantification and distribution assessment of major and minor components in pharmaceutical tablets by NIR-chemical imaging. *Eur. J. Pharm. Sci.* 37, 76-82.
4. Cruz, J., Bautista, M., Amigo, J.M., Blanco, M., 2009. NIR-chemical imaging study of acetylsalicylic acid in commercial tablets. *Talanta* 80, 473-478.
5. Franch-Lage, F., Amigo, J.M., Skibsted, E., Maspocho, S., Coello, J. 2011. Fast assessment of the surface distribution of API and excipients in tablets using NIR-hyperspectral imaging. *International Journal of Pharmaceutics*, In Press, Available online 16 March 2011. doi:10.1016/j.ijpharm.2011.03.012