

NMR relaxometri

NMR (Kerne Magnetisk Resonans) relaxometri eller lavfelts- ^1H NMR (typisk 0-5 Tesla) er en af de mest fleksible, multivariate og ikke-destruktive analytiske måleteknikker på markedet. I modsætning til optiske metoder giver NMR relaxometri volumenbaserede målinger, der er uafhængige af prøvens overfladekarakteristik. NMR relaxometri er således direkte anvendelig til målinger på amorf, heterogene og ikke-transparente prøver, som er typisk for bl.a. levnedsmiddelsystemer. NMR relaxometri er også en relativt billig teknik, som har potentialet til at fungere som et unikt »vindue« i f.eks. komplicerede levnedsmiddelsystemer og -processer. ^1H NMR relaxometri giver via forskelligartede pulssekvenser mulighed for at »komme i kontakt« med protonerne i prøverne. Levnedsmiddelindustrien har en række problemstillinger, for hvilke NMR relaxometri er en optimal analytisk teknik; f.eks.:

- (1) »solid fat«-bestemmelse i planteolier
- (2) total fedtindhold i kød, oliefrø, fiskemel, konfekturer og mejeriprodukter
- (3) dråbestørrelse i smør/margarine
- (4) adsorberet og total vandindhold i foderstoffer, ingredienser, snacks og småkager samt
- (5) gældannelse i stabilisatorer og hydrokolloider.

Derudover kan NMR relaxometri benyttes til at eksplorere sensoriske levnedsmiddelegenskaber, som f.eks. tekstur, »mouth feel« og »slipperiness«, i den grad disse egenskaber afhænger af kompartmentalisering og mobilitet af vand.

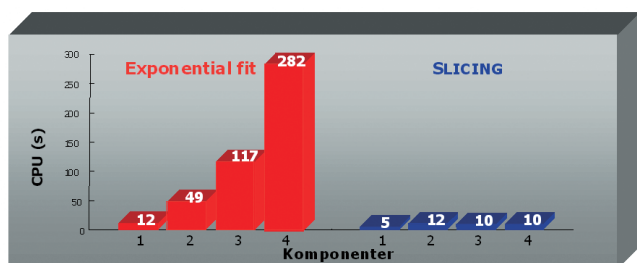
Den mest almindelige datatype som genereres fra NMR relaxometri er transvers eller T_2 -relaxationsdata, som følger formen:

$$R_{MAG}(t) = \sum_{i=1}^N M_{0,i} \cdot e^{-\frac{t}{T_{2,i}}}$$

hvor $R_{MAG}(t)$ – residual magnetisering – er det målte signal som funktion af tiden, og hvor $M_{0,i}$ er amplituden og $T_{2,i}$ den karakteristiske tidskonstant for den i 'te komponent. Bestemmelse af samtlige $M_{0,i}$ - og $T_{2,i}$ -værdier ud fra $R_{MAG}(t)$ giver således en fuldstændig karakteristik af prøven.

Vha. transformationen fås en matrix/landskab (C) for hver prøve. Data for flere prøver kan herefter arrangeres i en tredimensionel array; en såkaldt trevejs-datastruktur.

Hvis de oprindelige data består af vægtede summer af underliggende eksponentialkurver plus støj, kan den eksponentielle information (kvalitativ såvel som kvantitativ information)



Figur 3. Beregningstid for forskelligt antal komponenter vha. hhv. »exponential fit« (state-of-the-art) og SLICING.

estimeres ud fra en PARAFAC-model [3] af de transformerede trevejs data [4]. Der findes alternative PARAFAC-algoritmer, men Engelsen & Bro [2] har vist, at det er specielt hensigtsmæssigt at bruge en algoritme baseret på løsningen af et enkelt generaliseret egenværdiproblem (Direct Trilinear Decomposition). En af fordelene ved denne algoritme er, at den beregner en ikke-iterativ analytisk løsning og derfor er meget hurtig.

Beskrivelse af metodens matematiske og statistiske aspekter kan findes i originallitteraturen.

Et af metodens fascinerende aspekter er, at den i modsætning til traditionelle kurve-tilpasningsalgoritmer, der er baserede på hård modellering til en forudbestemt eksponentiel funktion [5], bygger på brug af redundant data-information, hvor det er sammenhængen (kontekst), der bestemmer modellen. Som et eksempel på SLICING-metodens hurtighed i forhold til en state-of-the-art algoritme er beregningstiden for fire modeller med hhv. 1, 2, 3 og 4 komponenter vist i figur 3.

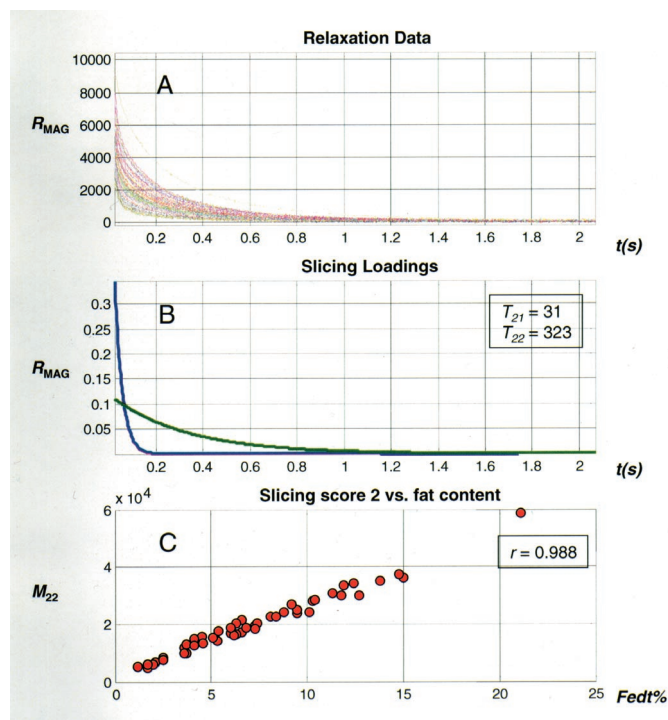
Eksempel på anvendelse af SLICING

Der ses på NMR-målinger af kød. Data består af målinger på 47 prøver kødfars med et totalt fedtindhold på 1,2-15,0% (w/w). Prøverne blev målt ved 55°C for at sikre en flydende lipidfase, og der blev optaget 2048 lige ekkoer via en gradient-undertrykt CPMG puls-sekvens med en τ -værdi på 500 μs .

Et vigtigt aspekt i lavfelts-NMR-dataanalyse er, hvordan fasekorrektionen af rå-data implementeres. Det er tidligere vist [1], at de gængse metoder ikke er i stand til at fasekorrigere korrekt, hvilket har stor betydning for efterfølgende analyse af de korrigerede data. En ny fasekorrektion, kaldet Principal Phase Correction (PPC) [1], kan fasekorrigere uden at introducere systematiske fejl i de korrigerede data og er derfor anvendt på disse data.

Figur 4 viser, hvordan de i alt 47 relaxationshenfald (A) via todimensional SLICING-analyse simultant dekomponeres til to underliggende relaxationshenfald med karakteristiske T_2 -tider på hhv. 31 ms og 323 ms (B).

Plotter man prøvernes estimerede »koncentrationer« (M_2) fra den langsomt relaxerende komponent mod en reference-analyse af fedtindholdet i kødprøverne (SBR) fås en direkte korrelation på $r=0.988$ (C).



Figur 4.

Konklusion

Ekstensive simuleringer af NMR-relaxometridata har afsløret, at SLICING-teknikken er sammenlignelig med, men ikke bedre end de klassiske robuste numeriske algoritmer. SLICING-teknikken er attraktiv, da algoritmen ved brug af stærkt redundant information og uden nogen form for begyndelsesgæt giver ikke-iterative og unikke løsninger med perfekte mono-eksponentielle profiler.

I praksis er det den dramatisk kortere beregningshastighed (uafhængig af antallet af komponenter, der skal ekstraheres) og den forbedrede diagnostik, der er attraktiv.

Med introduktionen af SLICING er det muligt at lave pålidelige og robuste modeller af multieksponentielle data. Algoritmerne er gratis tilgængelige på internettet (se nedenfor).

Fremtiden byder på flere spændende tiltag inden for multieksponentiel modellering. En helt ny teknik, dobbelt-SLICING, vil gøre det muligt at modellere en enkelt prøve ad gangen. Det betyder, at man ikke længere er afhængig af at have adgang til flere prøver, der alle følger de samme underliggende eksponentielle forløb. Det betyder også, at man i praksis kan teste om flere prøver har samme underliggende struktur. Denne og andre metoder vil løbende blive stillet til rådighed på www.models.kvl.dk

E-mail-adresser:

Rasmus Bro: rb@kvl.dk

Henrik T. Pedersen: hkop@novonordisk.com

Søren B. Engelsen: se@kvl.dk

Referencer:

1. Pedersen H.T., Bro R., Engelsen S.B., Towards Rapid and Unique Curve Resolution of Low-Field NMR relaxation data: Trilinear SLICING versus Two-dimensional Curve Fitting, *Journal of Magnetic Resonance*, 2002, 157, 141-155.
2. Engelsen S.B., Bro R., Power-SLICING, *Journal of Magnetic Resonance*, 2002, Submitted.
3. Bro R., PARAFAC. Tutorial and applications, *Chemom Intell Lab Syst*, 1997, 38, 149-171.
4. Windig W., Antalek B., Direct exponential curve resolution algorithm (DECRA): A novel application of the generalized rank annihilation method for a single spectral mixture data set with exponentially decaying contribution profiles, *Chemom Intell Lab Syst*, 1997, 37, 241-254.
5. Nielsen H.B., Multiexponential fitting of low-field ^1H NMR data, IMM-REP-2000-03, IMM, The Technical University, Denmark, 2000.

Nyt om ammoniumnitrat

Den 21. september 2001 eksploderede en stor mængde ammoniumnitrat på en gødningsfabrik i Toulouse: 29 mennesker blev dræbt, 650 blev bragt på hospital. Fabriksbygningerne styrtede sammen, og det gik voldsomt ud over naboejendommene. Halvdelen af vinduesruderne i millionbyen blev knust.

Ammoniumnitrat er pga. sit høje nitrogenindhold (35% N) populær gødning, men det er også et eksplosivstof og benyttes som sådant af militæret. Når det bruges til gødning, er det fortyndet ved tilsætning af ammoniumsulfat, calciumcarbonat, calciumsulfat, calciumnitrat eller fosphater.

Det var en blanding af ammoniumnitrat og dieselolie, der blev benyttet ved terrorbombningen i 1995 i Oklahoma City.

Bos

WATKINS, K. 2001: Fertilizer plant explodes in France *Chemical & Engineering News*. 1. oktober: 14.

Kemien bag gastronomien

Thorvald Pedersen:

Kemien bag gastronomien,

Nyt Nordisk Forlag Arnold Busck 2002. 248 sider, ill., 299 kr.

Thorvald Pedersen har gjort det igen – udgivet en bog om kemi og mad og drikke. Denne gang er det ikke en samling artikler fra Dansk Kemis populære artikelse-rie *Kemikeren i køkkenet*, men en helt nyskrevet bog. Der er tale om en meget indbydende bog, smukt tilrettelagt, og Birgitte Lerche-Berlach har bidraget med masser af instruktive tegninger, der fungerer i fint samspil med teksten. Fotografier er der ikke blevet råd og plads til, men det er nærmest velgørende for en gangs skyld at sidde med en bog om mad, hvor lækre farvefotografier ikke stjæler billedet fra teksten.



Han kommer vidt omkring. Den første del af bogen handler om *Kemien bag*, hvorefter resten hedder *Gastronomien* – opdelt i *Det generelle*, *Det specielle* og *Opskrifter og forskrifter*. Den indledende del indeholder en introduktion til kemi, til kemiens og køkkenets processer og til smag, duft og konsistens. I det specielle afsnit er der afsnit om brød, chokolade, fisk og skaldyr, drikkevarer, frugt, grøntsager, krydderier, kød, mælk og æg. Opskrift- og forskriftsafsnittet indeholder en række kommenterede opskrifter, der i større eller mindre grad illustrerer den første del af teksten. Afslutningsvis indeholder bogen et 32-siders leksikon, der giver en lang række kemiske formler og nyttige forklaringer. Teksten i dette er tør og saglig, hvorimod de øvrige afsnit indeholder en del af de underfundige parenteser, der vil være læserne af *Kemikeren i køkkenet* bekendt. Bogen kan betragtes som et dansk sidestykke til klassikere som både Brillat-Savarins *Smagens fysiologi* og Harold McGees *On Food and Cooking*. Det er værdifuldt, at en sådan bog nu er blevet skrevet på dansk.

Bogen er velforsynet med referencer, først og fremmest til levnedsmiddellitteratur og kokebøger, og der er også et udmærket register.

Nogle småfejl er ikke blevet rettet under korrekturlæsningen. F.eks. er nogle grundstoffer forsvundet ud af det periodiske system, og d- og f-blokkene optræder med et varierende antal elementer, afhængigt af hvor man slår op.

Det danske sprogområdes begrænsede størrelse har medført, at bogen i sagens natur er nødt til at sigte temmelig bredt. Forfatteren skriver selv i forordet, at den er beregnet for en bredere offentlighed, og han gør sig virkelig stor umage for at forklare en række kemiske begreber fra grunden. Alligevel skal man nok være kemiker for at få den fulde glæde af bogen, som imidlertid hermed er varmt anbefalet til alle med interesse for kemi og mad.

Palle Waage Jensen