

Mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR) alkalmazása élelmiszervizsgálatokban

B U Z A B A L Á Z S
NMV Györi Növényolajgyára

Érkezett: 1986. május 15

Az élelmiszeranalitikában mindennapos gyakorlat az abszorpciós spektroszkópia, aminek különleges változata a rezonancia-spektroszkópia. Elterjedését indokolja, hogy roncsolás, vagy különösebb előkészítés nélkül igen gyorsan teszi lehetővé az olaj-, a zsír- és a víztartalom meghatározását szilárd anyagokban. A módszer előnye elsősorban nagy sorozatok mérése esetén mutatkoznak meg. A vizsgálat elvileg a protonok mennyiségének mérésén alapszik. Rezonanciaspektrum ugyanis akkor jön létre, ha az állandó mágneses térbe helyezett, mágneses momentummal rendelkező atomokon elektromágneses hullámokat bocsátunk át. Mágneses momentummal azok a magok bírnak, melyeknek nem eltűnő spinük van. Ilyen a hidrogénproton, a BB^{11} , C^{13} , N^{14} , O^{17} , F^{19} , Si^{29} , Co^{59} , Pb^{207} stb.

Kvantitatív méréshez a vizsgálandó anyag mintáját – folyékony halmazállapotban, vagy oldatban – statikus mágneses térbe helyezzük. Az anyagot indukciós tekercs veszi körül, amelyben nagyfrekvenciájú, váltakozó mezőt állítunk elő. A térerőt addig változtatjuk, míg rezonancia nem lép fel. Ekkor a minta energiát vesz fel a váltakozó térből, amit az indukciós áram megváltozása jelez. Ez a változás mérhető és regisztrálható.

Így nyerjük a mágneses magrezonancia spektrumot, aminek amplitúdója arányos a mintában folyékony fázisban előforduló hidrogénprotonok számával. Ezt a jelet megfelelő kalibrációval koncentráció mérésre lehet használni.

A rezonancia bekövetkezésekor 10^4 Gauss térerőt mellett az abszorbeált frekvenciák nagyságrendje 1 – 5 MHz, tehát rádióhullám-tartomány.

Az észlelés alsó határa: 10^{18} hidrogénproton. A berendezés rádiófrekvenciás adóból, homogén mágneses mezőből – ebben van a mintatartó – és rádiófrekvenciás vevőből áll.

Az általunk használt műszert az angliai Newport Instrument Limited állította elő, neve: Newport Analyser. A készüléket a növényolajipar eredetileg az olajos magvak olajtartalmának meghatározására szerezte be. Az olajosmagvak vizsgálata előzetes kiszáritás után történik, a víz zavaró hatását ilyen módon küszöböljük ki. A hidrogén protonok az adott (szoba-) hőmérsékleten folyékony fázisban levő vegyületben vannak, tehát egyéb mesterfogás nem szükséges az eredményes vizsgálat-hoz. A készüléknek „bemutatjuk” az olajat, amit meg kell határozni. Tekintettel az olaj tiszta voltára, 100% értéket állítunk be a kalibráló gombbal. Ezek után, ha ilyen olajat tartalmazó, száraz magot helyezünk a mérőegységbe, akkor a készülék a protonok megszámlálása után kiírja a mintában található olaj relatív mennyiségét az előbbi etalonra vonatkoztatva.

Az olajetalon és a magminta tömegarányával a kiírt értéket megszorozva, a minta tömegszázalékban kifejezett olajtartalmát kapjuk. A mérés pontossága rendkívül kielégítő, a Soxhlet módszerrel összehasonlítva nincs nagyobb eltérés, mint a két párhuzamos Soxhlet vizsgálat között.

A mérés gyors, tiszta, egyszerűfelhasználás, környezetszennyezés nélkül történik. Ezekből a jó tulajdonságokból természetesen következett az a kézenfekvő igény, hogy más élelmiszeripari területen is hasznosítsuk a módszert és a készülék előnyeit.

Mivel tapasztalat és recept az olajtartalom meghatározással kapcsolatban állt csak rendelkezésre, vizsgálatainkat ez irányban kezdtük meg.

Az NMR technika elméleti alapjaiból következően az alábbi feltételekből kellett kiindulnunk:

- a zsiradéknak folyékony halmazállapotban kell lennie,
- más hidrogéntartalmú komponens nem lehet folyékony halmazállapotú,
- rendelkezniünk kell a tiszta zsiradék mintájával, amire a készüléket bekalibráljuk.

Az első feltétel olajok, zsírok esetében az anyagi minőségtől és a hőmérséklettől függ. Létezik olyan készülék, amelynek termosztálható mérőegysége van, de a miénk nem ilyen, tehát hőmérsékletnöveléssel nem próbálkozhattunk. A szakirodalomból tudtuk, hogy ebből a szempontból a feloldott anyagok is úgy viselkednek, mint az eleve folyékonyak.

Természetesen olyan oldószer jöhet csak számításba, amelyik hidrogént nem tartalmaz, amilyenek pl. a klórozott szénhidrogének. Mi a széntetrakloridot és a tetraklór-etilént próbáltuk ki.

A második feltétel élelmiszerek esetében gyakorlatilag a víz zavaró hatásának kiküszöbölését jelenti. Legegyszerűbb és legradikálisabb megoldás, ha a vizet eltávolítjuk. Ezt hagyományosan magas hőmérsékleten, szárítással végezzük. Nagy előnye ennek a módszernek a zavartalan munkavégzés, mivel az így eltávolított víz valóban nem befolyásolja a pontos mérést. Nagy hátránya viszont, hogy időigényes, és emiatt a módszer egyik alapvető pozitívuma, a gyorsaság szenved csorbát. A szakirodalomban tájékozódva lertünk olyan ajánlásra, miszerint az oldatban a vizet sókkal, kristályvíz formájában kell lekötni, hogy annak zavaró hatása megszűnjön. Kipróbáltuk ezt a módszert is Na_2SO_4 -tal, CaCl_2 -dal.

A harmadik feltételnek olykor egyszerű, máskor nehezebb megfelelni, van olyan is, hogy lehetetlen. Egyszerű pl., ha hűskészítményről van szó. Ilyenkor a referencia anyag egyszerű sertészsír. Megoldható a dolog tejtermékek esetében is, mivel a tejszír állandó összetételű, viszont saját kezűleg kell előállítani. Van olyan termékcsoport is, amelyben kevert zsír található, ezért az ide tartozó anyagoknál a módszer nem vált be.

Egyébként referenciaanyag előállítása nélkül is vizsgálhatunk, ha azonos típusú zsiradékot tartalmaz több mintánk. Ebben az esetben egy minta zsirtartalmát hagyományos módon meghatározzuk, és a továbbiakban ennek a zsirtartalomnak és a készülék által kiírt értéknek a hányadosát használjuk az eredmények kiszámításához.

A gyakorlatban szerzett tapasztalatainkról részletesebben az alábbiakban számolok be.

A vizsgált anyagok a következők voltak:

- hűskészítmények (felvágottak, konzervek)
- tejtermékek, elsősorban vaj
- édesipari termékek, csokoládé.

A vizsgálati módszerek:

- szárítás utáni meghatározás,
- természetes állapotban történő meghatározás, és
- vízelvonó (megkötő) anyaggal együtt való meghatározás.

A vizsgálatokat minden esetben kiegészítettük gázkromatográfiás zsírsav-összetétel meghatározással.

A mérések elvégeztével a következő tapasztalatokat szereztük:

A szárítás utáni vizsgálat a hűskészítményeknél kielégítő eredményt szolgáltatott, és bár a kapott adatok eltértek a kontrolltól, mindig egy irányban (lefelé) és

azonos mértékben. A rendszeres hiba pedig korrekcióba vehető és az eredmény használható. Természetesen a hiba okára kíváncsiak voltunk, és ezért mesterséges olajoldatokat készítettünk CC14-dal. Itt ugyanazokat az eltéréseket kaptuk.

Ezek után az a véleményünk alakult ki, hogy ez az oldószeres módszer hibája, vagyis az oldószer befolyásolja az eredményt. Lehetséges, hogy a C¹³ aktív mágneses tulajdonsága nem hanyagolható el.

A hűskészítmények vízmentes Na₂SO₄-tal természetes állapotban feldolgozva ugyancsak használható eredményekhez juttattak. Ilyen mérési módnál figyelembe kell venni azt, hogy a vízmegkötés függ a Na₂SO₄ és a hús mennyiségének arányától. Szükség van ezenkívül bizonyos reakcióidőre és keverésre is. Ezek a körülmények az eredmények nagyobb szórását okozzák, ezért inkább gyors, üzemi pontosságnak felel meg az eredmény.

A vajvizsgálatok ugyancsak sikeresek voltak. Vízfelvonó anyaggal keverve, feloldva az anyagot, a hűskészítményekhez hasonló pontosságot értünk el. Ide tartozik még, hogy míg a húsféléknél sertézsír volt a referenciaanyag, addig a vajnál azt a módszert alkalmaztuk, hogy egy terméknek meghatároztuk a zsirtartalmát hagyományosan is, és a bevezetőben ismertetett módon a többiét ehhez viszonyítottuk.

A csokoládéval végzett munka sikert nem, csak tapasztalatot eredményezett. Itt is, a vajhoz hasonlóan, a csokoládét a csokoládéhoz kívántuk hasonlítani. Az eredmények – bár néhány % (4–8) eltéréssel a valóság körül voltak, ilyen pontatlanság már becslésnek felel csak meg. Az okot a csokoládéminták eltérő zsírsavösszetételében találtuk. A gázkromatográfiás vizsgálat ezt különösen az olcsóbb csokoládéknál egyértelműen kimutatta.

Összefoglalásképpen elmondhatjuk, hogy munkánk, bár nagyon kezdeti állapotban van, az eredmények igazolják, hogy érdemes ezzel a technikával tovább kísérletezni. A minőség javítása egyre fontosabb és sürgetőbb feladat minden téren, így az élelmiszeriparban is.

Úgy véljük, hogy ez a fontos feladat új analitikai módszerek bevezetését teszi szükségessé, ezért és a fentiekben ismertetett előnyei miatt nem mondhatunk le az NMR technika szélesebb körű megismeréséről.

I R O D A L O M

- (1) *Banwell, C.*: Fundamentals of Molecular Spectroscopy. McGraw-Hill, London 1966.
- (2) *Bhacca, N. S. – D. H. Williams*: Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry. Holden-Day, San Francisco 1964.
- (3) *Brand, J. C. D. – G. Eglinton*: Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry. Oldbourne, London 1965.
- (4) *Suhr, H.*: Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Springer, Berlin 1965.

MÁGNESES MAGREZONANCIA SPEKTROSKÓPIA (NMR) ALKALMAZÁSA ÉLELMISZERVIZSGÁLATOKBAN

Buza Balázs

A cikkben a szerző a NMV Győri Növényolajgyárának NMR készülékével végzett vizsgálatokról számol be. Az eredetileg az olajmagvak olajtartalmának meghatározására vásárolt műszert egyéb zsirtartalmú élelmiszerek vizsgálatára próbálták ki.

A kísérletek során különböző eljárásokkal tették a mintákat a vizsgálatokra alkalmassá, több módszert alkalmazva a zavaró hatások kiküszöbölésére.

Az eredmények azt mutatják, hogy további finomítások után van remény ennek a modern, gyors mérési módszernek szélesebb körben való alkalmazására.

APPLICATION OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (NMR) SPECTROSCOPY IN FOOD INVESTIGATIONS

Buza, B.

Investigations performed with the NMR instrument of the Győr Vegetable Oil Factory (belonging to the Vegetable Oil and Detergent Enterprise) are reported. The instrument – that originally had been bought for the determination of oil content of oil seeds – was tested for the examination of other fat containing foods.

During the experiments the samples were made suitable for the examinations by different procedures, several methods were used to eliminate the interfering effects.

The results show that after further improvements there is a hope for the application of this up-to-date, quick method in wide range.

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНОЙ ЯДЕРНО-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (NMR) ДЛЯ АНАЛИЗА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Б. Буза

В статье автор сообщает об анализах проведенных с помощью прибора NMR на заводе растительных масел г. Дёр.

Приобретенный заводом прибор для определения содержания масла в масличных семенах попробовали применить также и для анализа некоторых других жиросодержащих продуктов. Для устранения мешающих анализу воздействий, применяя различные методы, проводили подготовку проб к анализу. Результаты анализов указывают на то, что после дальнейшего совершенствования данный метод можно будет применять в качестве современного, быстрого метода измерения.

ANWENDUNG DER KERNRESONANZ-SPEKTROSKOPIE (NMR) FÜR LEBENSMITTELUNTERSUCHUNGEN

Buza, B.

Verfasser berichtet über die mit den NMR-Apparat in der Pflanzenölfabrik Győr durchgeführten Untersuchungen. Das ursprünglich für die Bestimmung von Ölsamen eingesetzte Gerät wurde für die Untersuchung anderer fetthaltiger Lebensmittel ebenfalls erprobt. Die Proben wurden durch verschiedene Verfahren für die direkten Messungen so vorbereitet, daß die störenden Einflüsse beseitigt werden konnten. Die Ergebnisse zeigen, daß diese noch weiter präzisierbare moderne und schnelle Meßmethode für die Lösung zahlreicher analytischer Aufgaben Anwendung finden kann.