

CĂLIN DELEANU
ANCA HÎRTOPEANU
MIRON T. CĂPROIU
CRISTOPHER SCOTTER

Evoluții recente în programele de cercetare ale Comunității Europene privind aplicații ale spectroscopiei RMN în chimia alimentară

Primul studiu [1] de chimie alimentară, care făcea uz de metoda RMN (Rezonanță Magnetică Nucleară), a fost publicat încă din 1950, fiind aproape la fel de vechi ca și metoda RMN însăși. În ciuda acestei apariții timpurii a primului articol, tehnicile RMN au început, relativ recent, să aibă un impact real în chimia alimentară. Astfel, din cele 1737 de articole abstracte de *Food Science and Technology Abstracts* între 1969 și 1992, peste jumătate au fost publicate după 1985. O importantă recunoaștere a valorii acestui domeniu de studiu a fost realizată de *Trends in Food Science and Technology*, care a publicat în 1992 un număr întreg dedicat aplicațiilor tehnicilor de RMN în cercetarea alimentară [2]. Un articol de ansamblu, care prezintă o aducere la zi atât a tehnicilor cât și a aplicațiilor acestora în chimia alimentară este de asemenea în curs de publicare [3]. În ultimii ani multe laboratoare specializate de RMN din diferite instituții de cercetare și învățământ au abordat aplicații în chimia alimentară. În același timp unele institute specializate în cercetări alimentare și-au dezvoltat laboratoare de RMN. În scopul de a răspunde noilor cerințe, fabricanții de spectrometre RMN au dezvoltat instrumente specializate pentru diferite analize alimentare (de exemplu seria MINISPEC a firmei Bruker). Aceste spectrometre specializate, din categoria celor de rezoluție joasă, s-au adăugat unui număr deja foarte mare de spectrometre mergând de la cele de rutină până la cele mai performante, atât comerciale cât și construite în laborator, care lucrează de mult în acest domeniu.

Mulți cercetători individuali și instituții și-au dat seama în ultimii ani de importanța potențială a diferitelor tehnici RMN pentru științele alimentare. Aceasta este o dezvoltare naturală pentru un domeniu relativ tânăr dar foarte puternic și în plină dezvoltare cum este spectroscopia RMN. În prezent nu ne mai putem gândi la cercetare fundamentală în domenii cum ar fi biochimia, biologia sau medicina fără să ne gândim automat la diverse tehnici de RMN. A venit acum timpul pentru alte domenii cum sunt chimia alimentară sau mediul înconjurător și controlul poluării să primească cu mai multă atenție spre aceste metode și să beneficieze de toate avantajele pe care spectroscopia RMN le are.

Având în vedere numărul mare de cercetări independente, ce au fost întreprinse în acest domeniu, este necesară o integrare a RMN-ului și a altor metode spectroscopice aplicate în chimia alimentară. Decizia de a reuni un număr imens de cercetători din diferite domenii, dar și din diferite țări și institute a fost luată în iunie 1990 de către Comisia Comunității Europene (CCE).

Această acțiune foarte ambițioasă își propune, ca în afară de dezvoltarea metodelor de analiză a calității alimentelor, să abordeze și alte domenii înrudite, cum ar fi aspecte ale legislației controlului alimentelor sau dezvoltare de software specific pentru transferarea datelor între diferite tipuri de spectrometre.

Programele Comunității Europene care sprijină aplicațiile spectroscopiei RMN în științele alimentare

Sprijinul pe care CCE a decis să-l acorde atât dezvoltării acestor metode cât și integrării și standardizării lor în Europa are loc în cadrul așa-numitului program COST ("European CoOperation in Science and Technology").

Ing. CĂLIN DELEANU, ing. ANCA HÎRTOPEANU și dr. ing. MIRON T. CĂPROIU, Institutul de Chimie Organică "COSTIN D. NENIȚESCU"

Dr. CHRISTOPHER SCOTTER, Campden Food and Drink Research Association, Chipping Campden, Gloucestershire GL 55 6LD, UK

Programul COST a luat ființă în noiembrie 1971 și reprezintă numai unul din multele tipuri de programe ale CCE în sprijinul cercetării științifice. Statele, care au semnat rezoluția de înființare a COST, sunt 11 state aparținând Comunității Europene (Belgia, RFG, Spania, Franța, Grecia, Italia, Irlanda, Luxemburg, Olanda, Portugalia și Marea Britanie) și 7 state ne-membre (Austria, Elveția, Norvegia, Suedia, Finlanda, Turcia și Iugoslavia). În plus față de aceste 18 state, Consiliul de Miniștri al Comunității Europene și Comisia Comunității Europene au mai semnat Rezoluția Generală adoptată de Conferința Miniștrilor Cercetării din Europa la 22 și 23 noiembrie 1971 [4]. Danemarca s-a alăturat ulterior programului COST. De la înființare și până în 1990, proiectele COST au fost un instrument foarte eficient de dezvoltare a științei și tehnologiei în Europa de vest și celelalte țări participante.

La 29 iunie 1990 o Rezoluție a Consiliului de Miniștri al Comunității Europene a deschis accesul la proiectele COST pentru țările din centrul și estul Europei, declarând: Consiliul "salută posibilitatea includerii progresive ca membri ai COST a țărilor central și est Europene, care realizează reforme bazate pe principiile fundamentale ale democrației, pluralismului și statului de drept" [5]. La 21 noiembrie 1991 cadrul COST a fost lărgit prin includerea Cehiei, Slovaciei, Ungariei, Poloniei și Islandei [6]. Din motive legate de situația politică internă din Iugoslavia, această țară nu s-a mai aflat printre semnatarii Rezoluției finale din noiembrie 1991. La 18 iunie 1992 Slovenia și Croația au fost primite în COST "pentru situația lor specială ca părți ale fostei Iugoslavii" [7].

Astfel, la sfârșitul anului 1992 erau aproximativ 100 de proiecte COST în fază de desfășurare, implicând peste 1000 de colective de cercetare din 25 țări europene [4]. În forma sa actuală programul COST este conceput să aibă o funcție dublă [4]: 1) să desfășoare proiecte sub formă de Acțiuni Concertate "à la carte" în afara programelor Comunității Europene; 2) să dea posibilitatea țărilor europene, care nu sunt membre ale Comunității Europene, să participe la programele Comunității.

În cadrul programului COST, Consiliul de Miniștri al Comunității Europene a aprobat la 20 iunie 1989 un program specific de cercetare și dezvoltare în domeniul științei și tehnologiei alimentare intitulat FLAIR (Food-Linked Agro-Industrial Research) [8,9]. Obiectivele generale ale programului FLAIR sunt: 1) să sporească siguranța și calitatea alimentelor pentru consumatori; 2) să promoveze eficiența și competiția în industria alimentară; 3) să dezvolte infrastructurile științifice și tehnice aflate în serviciul industriei alimentare europene [9]. Acest program este complementar unor inițiative deja existente în țările Comunității Europene pentru dezvoltarea colaborării între diferite grupuri din cercetare și din industrie și se concentrează asupra aspectelor din zonele legate de producția de alimente, distribuția lor și consumator. În cadrul programului FLAIR în iunie 1989 erau implicate 561 de laboratoare participând la 22 proiecte COST și 11 Acțiuni Concertate, având participanți din 11 țări ale Comunității Europene și 7 țări terțe (membri COST) [9].

Un nou pas decisiv a fost făcut de către Comisia Comunității Europene la 1 iunie 1990. La această dată a început activitatea Acțiunii Concertate Nr.1 din cadrul programului FLAIR intitulată "Tehnici spectroscopice (IR-apropiat, FTIR, RMN) pentru determinarea rapidă și directă a calității alimentelor", acțiune abreviată QUEST (Quality Established by Spectroscopic Techniques). Această acțiune concertată este coordonată de Christopher Scotter, de la Institutul de Cercetare Campden Food and Drink R. A. situat în Marea Britanie. Acțiunea QUEST și-a început activitatea cu colective din 11 țări ale Comunității Europene și patru alte țări COST și a fost prevăzută să dureze 30 de luni. Mai târziu Acțiunea a fost extinsă atât ca număr de participanți cât și în timp. Astfel, la 10 August 1993, QUEST implica colective din 38 de institute din 17 state. Acțiunea QUEST se va încheia în iunie 1994 [10]. QUEST este un instrument foarte rapid de realizare a schimburilor de cercetători și idei. Eficiența acestei acțiuni vine în primul rând din organizarea sa internă. QUEST acționează prin întâlniri periodice ale Grupurilor Acțiunii, prin întâlniri ale grupului de Management, întâlniri plenare și schimburi de cercetători. Ultima întâlnire plenară a avut loc la 23 - 24 mai 1993 la Helsinki. Pentru o cât mai rapidă circulație a informației QUEST editează "QUEST Newsletter".

Domenii și direcții de cercetare ale diferitelor colective aparținând Acțiunii Concertate QUEST

Dintre diferitele grupuri de Acțiune ale QUEST [11], acelea care au dezvoltat un interes și pentru domeniul RMN sunt prezentate în continuare.

Database Action Group (DBAG), condus de Gerry Downey (National Food Centre, Irlanda), este preocupat de realizarea unui registru spectral și a unei bănci de date care include și RMN [12,13].

State-of-the-Art in Instrumentation Action Group (STAG), condus de Peter Hindle (IR Engineering, Marea Britanie) realizează documentație tehnică și ghiduri pentru diferite tipuri de instrumente disponibile în cadrul QUEST, incluzând și RMN.

Spectroscopic Techniques Applied to the European Communities Legislation Action Group (STER), este condus de Roberto Giangiacomo (Istituto Sperimentale Lattiero-Caseario, Italia) și studiază legislația existentă în statele Comunității Europene legată de metodele clasice de analiză pentru alimente. Aceste date sunt comparate cu date referitoare la tehnicile spectroscopice, inclusiv RMN. Activitatea acestui grup este concentrată în principal pe evaluarea tehnicilor spectroscopice ca o alternativă la metodele analitice din legislația existentă.

Spectroscopic Techniques Applied to Authentication Issues Group (FAST) este condus de Michelle Lees (Centre Europeen pour l'Analyse des Isotopes Specifiques, Franța) și include atât tehnicile RMN de rezoluție joasă, cât și cele de rezoluție înaltă ca metode de analiză.

La data acestui articol interesul principal este axat pe studiul unor probe de ulei de măsline și cafea [14]. Tehnica numită SNIF-NMR (Site-Specific Natural Isotope Fractionation - Nuclear Magnetic Resonance) ai cărei autori sunt Maryvone L. Martin și Gilles G. Martin a devenit de câțiva ani o tehnică recunoscută de autentificare a diferitelor alimente. Aceasta s-a dovedit de neegalat, fiind în multe cazuri unica metodă pentru stabilirea originii produselor alimentare [15, 16]. O gamă foarte largă de produse alimentare, cum sunt vinuri, arome, sucuri de fructe, uleiuri, oțeturi pot fi analizate în acest moment prin această metodă [17-19], putându-se astfel discerne între proveniența lor naturală, semisintetică sau sintetică [20, 21], precum și originea lor geografică [22, 23].

Spectroscopic Imaging Action Group (IMAG), condus de Douglas Rutledge (Institut National Agronomique, Franța) are ca realizări recente următoarele [24]: o nouă metodă de monitorizare a uscării și înghețării folosind imaging prin Rezonanță Magnetică; imagini bidimensionale ale unui nucleu de gheață în segmente cilindrice de cartofi, care au fost supuse procesului de înghețare-uscarea de mai multe ori [25], dezvoltarea unei metode rapide de imaging radial.

Situația prezentă din România. Aspecte legate de RMN de înaltă rezoluție și programele Comunității Europene

În prezent în România în mod oficial sunt folosite numai metodele clasice de chimie analitică pentru analizele alimentare. Bibliotecile și dotările cu aparatură în domeniul chimiei alimentare sunt în 1993 cel puțin la fel de slabe ca și situația generală din cercetarea chimică. Au existat unele încercări privind folosirea tehnicilor RMN de rezoluție joasă ca metode de analiză pentru produse alimentare. Din câte cunoaștem nu au existat încercări privind folosirea RMN de înaltă rezoluție ca metodă de analiză pentru produse alimentare. Există, la data prezentului articol, în unele orașe din România câteva spectrometre RMN cu câmpuri cuprinse între 60 - 100 MHz. Există un singur spectrometru RMN cu magnet supraconductor instalat în România. Acesta este un instrument de vârf de tipul Varian Gemini, care operează la 300 MHz și este amplasat în Institutul de Chimie Organică "Costin D. Nenițescu" din București.

Deși România și Bulgaria nu sunt membre COST, în 1992 Comisia Comunității Europene a luat decizia de a lansa unele programe COST Pilot pentru aceste două state. Această decizie a dus la situația ca unele colective din institute individuale să devină membre COST, în ciuda faptului că țările lor nu sunt membre COST.

Astfel, începând din martie 1993, Institutul de Chimie Organică "Costin D. Nenițescu" a devenit membru COST, ca urmare a aprobării de către CCE a proiectului COST Pilot intitulat "Aplicații ale rezonanței magnetice nucleare la măsurarea rapidă și directă a calității alimentelor", coordonat de Călin Deleanu. Colectivul din România a fost simultan acceptat și ca participant cu statut de membru al QUEST, fiind integrat în Grupurile de Acțiune DBAG, FAST și, IMAG. Acest program COST Pilot trebuie considerat o recunoaștere de către CCE a importanței proiectului redactat, a experienței de lucru a participanților la operarea singurului spectrometru RMN supraconductor instalat în România și a importanței controlului calității alimentelor pentru România.

Credem că astfel de proiecte COST Pilot reprezintă un sprijin real pentru cercetătorii din România. Credem, de asemenea, că până la deplina integrare europeană a României șansa pe care colective individuale de cercetători din România o au acum, de a propune proiecte de cercetare unui organism atât de important și imparțial cum este Comisia Comunității Europene, reprezintă un pas necesar în descentralizarea societății românești.

Notă

Autorii mulțumesc Comisiei Comunității Europene pentru sprijinul acordat în baza proiectului COST Pilot nr. ERBCIPECT 926128, care le-a permis integrarea în Acțiunea Concertată nr. 1 a FLAIR (COST 901).

Bibliografie

1. SHAW, T.M. și ELSKEN, R.H., *J.Chem.Phys.*, **8**, 1950, p.1113
2. ***, *Trends Food Sc. Tech.*, **3**, 1992, p.177-250
3. HÎRTOPEANU, A., DELEANU, C., CĂPROIU, M.T., SCOTTER, C.N.G. și RUTLEDGE, D.N., *Rom. Chem Quart. Rev.*, sub tipar
4. ***, *COST Cooperation. Objectives, Structures, Operations*”, Office for Official Publications of the European Communities Brussels, Luxembourg, 1992
5. ***, *Official J.European Communities*, **C172**, 1990, p.2
6. ***, *Official J.European Communities*, **C333**, 1991, p.1
7. ***, *Official J.European Communities*, **C186**, 1992, p.4
8. ***, *Official J. European Communities*, **L200**, 1989, p.18
9. ***, *“FLAIR. Synopsis of R & D Projects and Concerted Actions”*, 2nd edition, Brussels, 1992
10. SCOTTER, C.N.G., *QUEST Newslett*, **9**, 1992, p.7
11. SCOTTER, C.N.G., *Eur. Food Drink Rev.*, 1993, p.82
12. RUTLEDGE, D.N. și McINTYRE, P., *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **16**, 1992, p.95
13. JEWEL, K. și SCOTTER, C.N.G., *“Instructions for Use of the CFDR On-Line QUEST Spectral Registry”*, CFDR, Chipping Campden, 1993
14. LEES, M., *QUEST Newslett.*, **9**, 1993, p.2
15. MARTIN, G.J. și MARTIN, M.L., *C.R. Acad. Sci.*, **293**, 1981, p. 31
16. MARTIN, G.J. și MARTIN, M.L., *Tetrahedron Lett.*, 1981, p. 3525
17. MARTIN, G.J., MARTIN, M.L. și ZHANG, L., *Plant Cell Environ.*, **15**, 1992, p. 1037
18. HANNEGUELLE, S., THIBAUT, N., NAULET, N. și MARTIN, G.J., *J. Agric. Food. Chem.* **40**, 1992, p.81
19. MARTIN, G.J., DANHO, D. și VALLET, C., *J. Sci. Food Agric.*, **56**, 1991, p.419
20. MARTIN, G.J., ZHANG, B.L. NAULET, N. și MARTIN, M.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **108**, 1986, p. 5116
21. MAUBERT, C., GUERIN, C., MABON, F. și MARTIN, G.J., *Analisis*, **16**, 1988, p.434
22. MARTIN, G.J., GUILLOU, C., MARTIN, M.L., CABANIS, M.T., TEP, Y. și AERNY, J., *Agric. Food. Chem.*, **36**, 1988, p.316
23. MARTIN, G.G., PELISSOLO, J.C. și MARTIN, G.J., *Comput. Enhanced Spect.*, **3**, 1986, p.147
24. HILLS, B. *QUEST Newslett.*, **9**, 1993, p.5
25. RUTLEDGE, D., HILLS, B. și RENO, J.P., *J. Food Proc. Eng.*, sub tipar