

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ЯМР

Д.А. Торяник, А.Г. Дьяков, И.Н. Павлюк

Рассмотрены особенности решения задачи определения значения времени спин-спиновой релаксации в пищевых продуктах, которые имеют относительно большое влагосодержание. Предложен подход к оценке времени релаксации на основе анализа полученных амплитуд спинового эха. Проанализированы предложенные аналитические выражения для оценки времени релаксации по предварительным значениям влагосодержания продуктов исследования.

Ключевые слова: *влагосодержание, время спин-спиновой релаксации, амплитуда сигнала эха.*

ОСОБЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ ВОЛОГОВМІСТУ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ МЕТОДОМ ЯМР

Д.О. Торяник, О.Г. Дьяков, І.М. Павлюк

Розглянуто особливості розв'язання задачі визначення значення часу спин-спінової релаксації в харчових продуктах, які мають відносно великий вологовміст. Запропоновано підхід до оцінки часу релаксації на основі аналізу здобутих амплітуд спінової луни. Проаналізовано запропоновані аналітичні залежності для оцінки часу релаксації за попереднім значенням вологовмісту продуктів дослідження.

Ключові слова: *вологовміст, час спин-спінової релаксації, амплітуда сигналу луни.*

FEATURES OF DETERMINING THE MOISTURE CONTENT OF FOOD PRODUCT BY NMR METHOD

D. Torianyк, A. Dyakov, I. Pavluk

The value that determines mobility and the state of water in the products under investigation is the spin-spin relaxation time. This parameter characterizes the time necessary to return the system to its initial state after reception of the NMR-impulses. This time is determined by the condition of finding hydrogen nuclei in the substance. In viscous systems, this time is short, and in mobile systems, it is much longer. The determination is made after measuring the echo signal at each channel

of the probing impulses with different values of the intervals between them. In the report, specific features of solving problems for determining the value of spin-spin relaxation time in food products with relatively high moisture are considered. The approach for the estimation of the relaxation time based on the analysis of the obtained shin echo amplitudes is proposed. The expressions for estimating relaxation time from preliminary estimates of the moisture content of the product under research were analyzed in the article. This analysis showed that, for small intervals of pulses, the amplitude of the echo signal decreased slightly and did not correspond to the generally accepted exponential law. In the range of average values, the signal decay increases, but it also does not satisfy the exponential law. In the interval of high values, the signal decay begins to approach the exponential law, up to its full compliance with the law of the exponent. Based on the obtained experimental data, graphical dependencies for real products with different moisture contents were constructed. These graphs helped to establish that in the samples with high moisture content it is necessary to take into account the effect of self-diffusion, for which it is recommended to apply methods of mathematical statistics and processing of experimental data.

Keywords: *moisture content, spin-spin relaxation time, amplitude of the echo signal.*

Постановка проблемы в общем виде. Качество и безопасность продуктов питания в современном обществе выходит на передний план, поскольку от этого зависит не только безопасность и качество жизни населения, но и экономическое развитие, и процветание страны. Тенденции развития пищевой отрасли в современном мире – это быстрое реагирование на изменение потребительского спроса и создание новых видов пищевой продукции, соответствующих новым стандартам пищевой безопасности. Одним из параметров, отвечающих за качество и безопасность пищевых продуктов, является содержание и структура воды в готовых изделиях. Кроме этого, соотношение свободная – связанная вода и ее подвижность непосредственно влияют на сроки хранения готовой продукции. Для увеличения сроков хранения и повышения потребительских свойств пищевых продуктов в них вносятся различные пищевые добавки, связывающие воду. Поэтому исследование подвижности воды в таких объектах позволит оценить эффективность внесения в пищевые продукты различных добавок [1].

Анализ последних исследований и публикаций. В настоящее время одним из мощных методов изучения структуры пищевых продуктов является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), который реализуется импульсным спектрометром ЯМР [1]. В основе метода лежит явление резонансного поглощения ядрами со спином $1/2$, которые находятся в магнитном поле H_0 , энергии радиочастотного поля H_1 с последующим высвобождением этой энергии после прекращения действия поля H_1 [1].

Метод ЯМР широко применяется для определения содержания влаги в масле семян подсолнечника, состояния влаги в тесте и в ряде других исследований [2–4]. Использование методов ЯМР основано на том, что магнитные моменты отдельных ядер в совокупности создают спиновую систему, которая входит в состав исследуемых образцов. Температура спиновой системы в общем случае отличается от температуры окружающей среды. Таким образом, можно рассматривать процесс обмена энергией между спиновой системой и внешней средой. Этот процесс протекает во времени и характеризуется временем установления термодинамического равновесия между спиновой системой и внешним окружением. Этот промежуток времени называется временем спин-спиновой релаксации и обозначается T_2 . В соответствии с теорией величина сигнала на выходе спектрометра ЯМР пропорциональна количеству резонирующих ядер в образце, углу отклонения вектора магнитной индукции от времени действия переменного магнитного поля и некоторым дополнительным факторам.

Целью статьи является анализ и разработка подходов для повышения точности определения времени спин-спиновой релаксации T_2 пищевых продуктов методом спинового эха с использованием спектрометра ЯМР низкого разрешения.

Изложение основного материала исследования. Методика проведения измерений пищевых продуктов на спектрометре ЯМР состоит в следующем: образец с исследуемым веществом помещается в радиочастотную катушку, которая расположена в постоянном магнитном поле. При подаче радиочастотных импульсов возбуждается система ядерных моментов образца и возникает отклик системы в виде спинового эха. Радиочастотные импульсы вместе с сигналом спинового эха в виде радиоимпульса поступают на вход приемника установки ЯМР. Принятый сигнал усиливается и после соответствующего преобразования отображается на экране компьютера с автоматическим измерением его амплитуды и предварительной статистической обработкой [5; 6].

Исследования проводились на экспериментальном спектрометре с рабочей частотой 16 МГц, в котором была реализована импульсная последовательность Хана [5]. Она основана на подаче в образец двух радиоимпульсов различной длительности с интервалом τ . Первый импульс поворачивает вектор магнитной индукции образца на угол 90° , а – второй на угол 180° . После прекращения их воздействия в момент времени 2τ наблюдается сигнал эха, амплитуда которого определяется выражением

$$A(2\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2} - k\tau^3\right), \quad (1)$$

где τ – интервал между зондирующими импульсами; T_2 – время спин-спиновой релаксации; A_0 – максимальное значение сигнала спинового эха, которое определяется количеством резонирующих ядер, в данном случае количеством молекул воды в исследуемом образце, и соответствует значению сигнала эха при $\tau=0$; k – коэффициент пропорциональности ($k=(2/3)\gamma^2 g^2 D$), учитывающий влияние диффузии, здесь D – коэффициент самодиффузии вещества, γ – гиромагнитное отношение ядра, g – градиент постоянного магнитного поля.

При проведении исследований многих пищевых продуктов обычно время τ выбирается таким, чтобы вклад второго слагаемого в скобках выражения (1) был незначимым [5]. С учетом принятого допущения выражение (1) принимает вид

$$A(2\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right). \quad (2)$$

На рис. 1 приведены примеры сигналов эха спектрометра ЯМР при различных значениях времени τ , которые фиксируются в процессе проведения измерений.

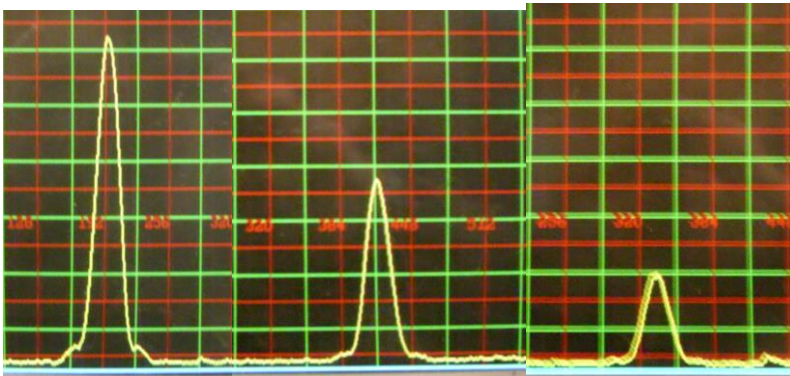


Рис. 1. Отображение сигнала эха на экране компьютера

Величиной, которая определяет подвижность и состояние воды в исследуемых продуктах, является время T_2 . Оно может быть найдено из опыта, и характеризует время спин-спиновой релаксации т.е. время,

необходимое для возвращения возмущенной после подачи импульсов системы, к её исходному состоянию. Это время определяется условием нахождения ядер водорода в веществе. В вязких системах это время мало, а в подвижных системах оно существенно выше. Определение T_2 производится после измерения сигнала эха при каждой подаче зондирующих импульсов с различными значениями интервалов τ между ними.

После определения значения амплитуд сигналов производятся необходимые вычисления значения T_2 . Если предварительно известно, что в образцах имеется относительно большое содержание воды, то определение значения T_2 необходимо проводить по формуле (1). Если же содержание воды не значительное, то применяется упрощенная формула (2). Для проведения расчетов по обеим формулам используется стандартная программа нелинейной регрессии genfit пакета Mathcad [7].

Ситуация с проведением измерений осложняется, если отсутствует информация об ориентировочном значении влагосодержания образцов. В этом случае ошибка в применении надлежащих формул может привести к существенным искажениям результатов исследования. В свое время это обстоятельство было отмечено в книге Леше [6] и проиллюстрировано соответствующей осциллограммой. На рис. 2 приведена зависимость изменения сигнала амплитуды эха от интервала подачи зондирующих импульсов, которая характерна для образцов с высоким влагосодержанием.

На графике можно выделить три характерные зоны в зависимости от значения интервала подачи зондирующих импульсов. Для малого интервала подачи импульсов (0,001–0,0015) амплитуда сигнала эха спадает незначительно и не соответствует общепринятому экспоненциальному закону. В интервале (0,015–0,050) спад сигнала возрастает, однако он также не удовлетворяет экспоненциальному закону. В интервале (0,05–0,09) спад сигнала начинает приближаться к экспоненциальному закону, вплоть до полного его соответствия закону экспоненты. Такое поведение сигнала эха обусловлено тем, что при малых значениях τ вклад диффузионного члена (1) не оказывает существенного влияния на амплитуду сигнала эха. Основной вклад в изменение сигнала вносит величина T_2 . Во втором интервале на величину амплитуды сигнала начинает сказываться влияние диффузионной составляющей. На третьем интервале основной вклад в изменение амплитуды сигнала оказывает диффузионный член, а влияние T_2 практически не сказывается.

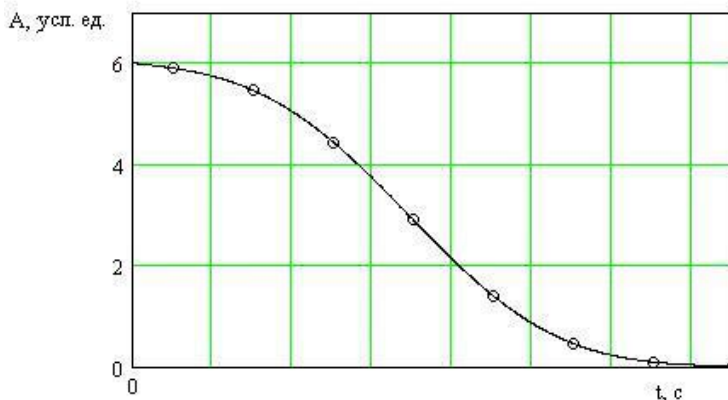


Рис. 2. Изменение амплитуды сигнала эха для образца с высоким влагосодержанием

Рассмотрим примеры расчетов образцов с различным влагосодержанием (большое и малое) на примере глицерина при использовании формул (1) и (2) [8]. На рис. 3 приведен график изменения амплитуды сигнала спинного эха для образцов с различным влагосодержанием. Образец H_1 содержал чистую воду, образец H_2 содержал 20% глицерина, образец H_3 содержал чистый глицерин.

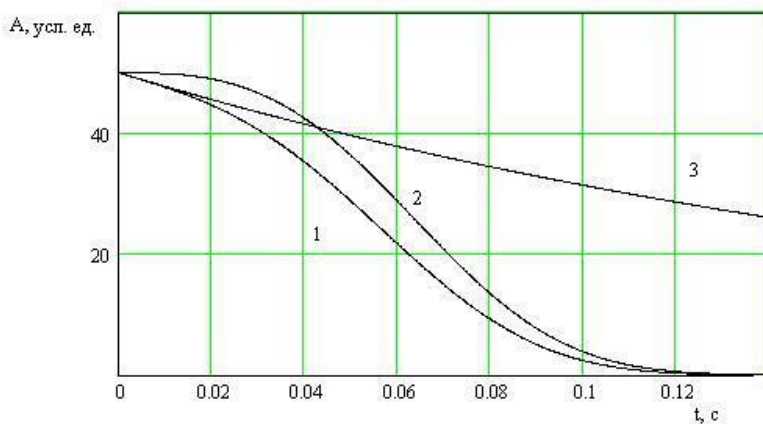


Рис. 3. График изменения сигнала эха для образцов с различным содержанием воды (на примере глицерина)

В результате вычислений по формуле (1) для первых двух образцов были получены следующие соответствующие значения T_2 и коэффициента k . Вычисление значения T_2 для чистого глицерина проводилось по формуле (2).

$$\begin{aligned} H_1(t) &= 60 \exp(-4.6t - 2580t^3) \quad T_2=0.435 \text{ с}, \kappa=2580 \\ H_2(t) &= 60 \exp(-7.54t - 1710t^3) \quad T_2=0.265 \text{ с}, \kappa=1710 \\ H_3(t) &= 60 \exp(-39.6t) \quad T_2=0.051 \text{ с}, \kappa \approx 0 \end{aligned}$$

В результате вычислений было найдено значение времени релаксации T_2 для воды, равное 0,435 с. Если провести расчеты по формуле (2), то время релаксации будет равно 0,118 с. Поэтому применение формулы (2) приводит почти к четырехкратной ошибке.

Рассмотрим образец с малым содержанием воды (раствор 80% глицерина). В результате расчетов по формуле (1) получено следующее выражение для значения $T_2=0,054$ с. Вычисление по упрощенной формуле (2) дало значение, равное 0,051, что соответствовало погрешности около 2%. Подобная погрешность вполне допустима при проведении предварительных исследований, учитывая, что время проведения исследований на импульсном спектрометре ЯМР незначительно.

Для уменьшения влияния самодиффузии и устранения проблем вычисления T_2 которые обусловлены неоднозначностью определения

T_2 в случае если $\frac{2\tau}{T_2} \cong k\tau^3$, Карр и Парсел [4; 5] модифицировали

импульсную последовательность Хана в многоимпульсную последовательность $0-t-180-2t-180-2t-180\dots$ (последовательность Карра–Парсела). Применение этой последовательности позволяет получить серию сигналов эха, которые формируются в промежутках между 180-градусными импульсами. В этом случае огибающая эхо в последовательности Карра–Парсела представляет собой релаксационное затухание, которое может быть описано следующим выражением:

$$A(t) = A_0 \exp(-t/T_2) \exp(-(2/3)\gamma^2 g^2 \tau^2 Dt). \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что если выбрать величину τ достаточно малой, то вторым экспоненциальным множителем, который определяется величиной самодиффузии, можно пренебречь. В этом случае процесс спин-спиновой релаксации будет описываться выражением

$$A(t) = A_0 \exp(-t/T_2). \quad (4)$$

Тогда определение величины T_2 по результатам эксперимента не составляет труда. Однако реализация последовательности Карра–Парсела на уже работающем спектрометре ЯМР может вызвать значительные схмотехнические трудности. В первую очередь, это вызвано необходимостью существенного изменения алгоритма работы блока управления спектрометра и, возможно, проведением существенной модификации алгоритма работы высокочастотных блоков [6; 8].

Однако во многих случаях при проведении исследований объектов пищевых технологий предварительно известно ориентировочное значение влагосодержания. В работе [8] была исследована возможность проведения предварительной оценки возможного значения влагосодержания путем оценки вязкости исследуемых образцов на примере растворов глицерина. В результате исследований было установлено, что применение двухимпульсной методики Хана целесообразно для образцов, вязкость которых составляет более 11 сп и выше. В этом случае допустимо применение упрощенной формулы для проведения расчетов. Исследования проводились на примере растворов глицерина, для которых были известны концентрации и соответствующие значения вязкости. Однако при проведении исследований в сфере пищевых технологий в качестве образцов могут использоваться продукты, которые иногда не могут быть представлены в жидкой форме и для которых нет достаточной информации о состоянии воды.

Если прологарифмировать формулу (1) и построить соответствующие графики, можно примерно оценить степень влияния коэффициента k на характер изменения сигнала эха спектрометра ЯМР при различных значениях τ . На рис. 4 приведены графики зависимости логарифма амплитуды сигнала эха от интервала подачи зондирующих импульсов для тех же самых исследуемых образцов.

Из графика следует, что для образцов с малым влагосодержанием (вычисления проводились по формуле (2)) изменение логарифма амплитуды сигнала от значения t носит линейный характер. При увеличении влагосодержания вследствие роста величины коэффициента самодиффузии графики начинают отклоняться от прямой линии. Степень их отклонения от прямой линии может дать первую косвенную информацию о величине влияния влагосодержания в образце на результаты исследований.

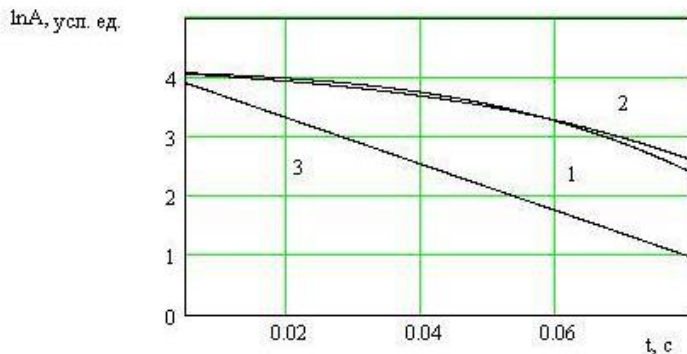


Рис. 4. График изменения сигнала эха

Для практической оценки влияния коэффициента самодиффузии на точность вычисления величины T_2 на начальном этапе проведения измерений можно предложить следующую методику, которая может быть применена при проведении исследований пищевых продуктов.

Если можно оценить характер изменения амплитуды сигнала эхо для значений τ в интервале 5–10 мс, то вычисления T_2 можно проводить по упрощенной формуле (2). При этом получаемые значения амплитуды эха необходимо измерять с максимально возможной точностью и многократными повторениями с последующим усреднением полученных измерений. В используемом спектрометре для этих целей была реализована процедура итеративного вычисления амплитуды измеряемого сигнала эха. Если при изменении τ в указанном интервале наблюдается незначительное уменьшение амплитуды эха не более 10–15% от максимального значения, то можно предположить, что образец имеет относительно высокое содержание влаги. Тогда необходимо оценить изменение амплитуды эха при значениях τ в интервале 50–100 мс и, определив значение k , оценить величину коэффициента самодиффузии. Для определения k используется выражение

$$A(2\tau) = A_0 \exp(-k\tau^3), \quad (5)$$

где $k = 2/3 \cdot (\gamma^2 g^2) D$.

Амплитуды сигнала эха полученные при значениях τ в интервале 5–50 мс которые не использовались в предыдущих вычислениях можно использовать как контрольные точки для проверки точности оценки значений T_2 и D при вычислениях по общей формуле (1).

Целесообразно построить график логарифма изменения амплитуды спинового эха от значения τ и оценить степень его отклонения от прямой линии. Если необходимо сравнить несколько образцов, то в качестве критерия оценки можно рекомендовать метод наименьших квадратов.

Следует отметить, что рассмотренные измерения, как правило, используются на предварительной стадии проведения исследований, когда необходимо просто увидеть различия в образцах исследования, а само числовое значение не является актуальным.

Предложенные методики носят рекомендательный характер и получены на основе проведения измерений влагосодержания пищевых продуктов.

Выводы. Для оценки состояния воды в пищевых продуктах широко используются методики, в основе которых лежат исследования на импульсных спектрометрах ЯМР. При определении времени спин-спиновой релаксации на результаты вычислений влияет самодиффузия. В образцах с невысоким влагосодержанием влиянием диффузии на результаты вычисления значения T_2 можно пренебречь и для его определения можно использовать упрощенную формулу. В образцах с относительно высоким влагосодержанием пренебречь влиянием диффузионного члена не представляется возможным, так как он существенно искажает результат определения T_2 и для его вычисления необходимо использовать полную формулу. Для оценки степени влияния диффузии (например, при проведении сравнительных измерений) целесообразно применять формулу (5). В случае если ориентировочное значение влагосодержания в образце неизвестно, необходимо провести измерения образца, предполагая, что он содержит достаточно влаги. Далее нужно построить график зависимости логарифма амплитуды от интервала времени зондирующих импульсов τ и для дальнейших исследований отобрать образцы, которые имеют наименьшее отклонение от прямой линии. Окончательный выбор значения T_2 определяется путем дополнительного исследования с помощью метода наименьших квадратов полученной формулы для T_2 и экспериментальных точек, полученных при проведении исследований.

В качестве выбора дальнейшего направления проведения исследований, с целью повышения точности определения T_2 , перспективным является применение метода отраженного спинового эха, которое при определенных условиях позволяет определить возможность вычисления коэффициента самодиффузии с применением упрощенной методики [9]. Подобный подход позволит сократить время проведения исследований, особенно на предварительном этапе их проведения.

References

1. Sokolova, C.A. (2016), "Physical principles and capabilities of pulsed NMR in the study of the structure and state of sorbates in natural and synthetic high-molecular compounds" ["Fizicheskie printsipy i vozmozhnosti impulsnogo YaMR v issledovanii struktury i sostoyaniya sorbatov v prirodnykh i sinteticheskikh vyisokomolekulyarnykh soedineniyah"], *Sorbtsionnyie i hromatograficheskie protsessyy*, Vol. 16, No. 1, pp. 66-77.
2. Vityuk, V.Ya, Gorelikova, S.A., Gosudarstvennoe nauchnoe uchrezhdenie Vserossijskij nauchno-issledovatel'skij institut maslichnykh kul'tur im. V.S. Pustovojta Rossijskoj akademii sel'skohozyajstvennykh nauk (2009), *Method for determining oleic acid content in oil of sunflower seeds [Sposob opredeleniya sodержaniya oleinovy kisloty v masle semyan podsolnechnika]*, RF. Pat. 2366935.
3. Keniyz, N.V (2014), "Determination of the content of free and bound moisture in the test with the addition of cryoprotectants" ["Opredelenie sodержanie svobodnoy i svyazannoy vlagi v teste s dobavleniem krioprotektorov"], *Molodoy ucheniy*, No. 4, pp. 187-189.
4. Wrolstad, R.E. (2005), *Hand book of Food Analytical Chemistry*, Inc. Hoboken, New Jersey, 1397 p.
5. Farrar, T. (1973), *Pulse and Fourier transform in NMR*, Academic Press, 299 p.
6. Lyoshe, A. (1963), *Nuclear induction [Yadernaya induktsiya]*, Izdatelstvo inostrannoy literatury, Moscow, 684 p.
7. D'yakovon, V.P. (2007), *Mathcad 11/12/13 in mathematics [Mathcad 11/12/13 v matematike]*, Telekom, Moscow, 958 p.
8. Pogozhih, N.I. (2013), *Water in food products and for food products. [Voda v pischevykh produktah i dlya pischevykh produktov: monografiya]*, HDUPT, Kharkiv, pp. 89-103.
9. Vashman, A.A. (1986), *Nuclear magnetic relaxation spectroscopy. [Yadernaya magnitnaya relaksatsionnaya spektroskopiya]*, Energoatomizdat, Moscow, 232 p.

Торяник Дмитрий Александрович, канд. физ.-мат. наук, доц., кафедра физико-математических и инженерно-технических дисциплин, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.:(057)349-45-46; e-mail: datory@gmail.com.

Торяник Дмитро Олександрович, канд. фіз.-мат. наук, доц., кафедра фізико-математичних та інженерно-технічних дисциплін, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-46; e-mail: datory@gmail.com.

Torinyk Dmytro, PhD in Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of Department Physical, Mathematical and Engineering Subjects, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-86; e-mail:datory@gmail.com.

Дьяков Александр Георгиевич, канд. техн. наук, доц., кафедра фізико-математических и инженерно-технических дисциплин, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051, Тел.: (057)349-45-00; e-mail: dyakov.alex.georg@gmail.com.

Дьяков Олександр Георгійович, канд. техн. наук, доц., кафедра фізико-математических та інженерно-технічних дисциплін, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-00; e-mail: dyakov.alex.georg@gmail.com.

Dyakov Oleksandr, PhD in Technical Sciences, Associate Professor of Department Physical, Mathematical and Engineering Subjects, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-00; e-mail: dyakov.alex.georg@gmail.com.

Павлюк Игорь Николаевич, ст. преп., кафедра фізико-математических и инженерно-технических дисциплин, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051, Тел.: (057)349-45-00; e-mail: igor.pavluk2010@gmail.com.

Павлюк Ігор Миколайович, ст. викл., кафедра фізико-математических та інженерно-технічних дисциплін, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-00; e-mail: igor.pavluk2010@gmail.com.

Pavluk Igor, Senior Lecturer, Department Physical, Mathematical and Engineering Subjects, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-00; e-mail: igor.pavluk2010@gmail.com.

DOI: 10.5281/zenodo.2366266

UDC 002.5:664-026.771

ANALYSIS OF EQUIPMENT FOR PRODUCING POWDERED FOOD PRODUCTS

V. Potapov, A. Borysova, I. Pedorych

The problem of rational selection of equipment for the production of powder products from high-moisture raw materials is considered, which is that in the process of drying liquid raw materials using various methods of heat supply, energy-intensive multi-unit installations are used, which is reasonable for large enterprises but not effective for small processing plants.

© Потапов В.О., Борисова А.О., Педорич І.П., 2018