

ОСОБЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСУ СПІН-СПІНОВОЇ РЕЛАКСАЦІЇ В РІДКИХ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

О.Г. Дьяков, Ж.В. Воронцова, О.І. Торяник

Розглянуто результати дослідження часу спин-спінової релаксації у харчових продуктах із великим вмістом вологи. Вимірювання здійснювалися з використанням імпульсного спектрометра ЯМР. Була проведена попередня оцінка чутливості одержаних результатів залежно від можливих похибок вимірювання. Отримані попередні співвідношення між похибками вимірювання та результатами оцінки значення часу спин-спінової релаксації.

Ключові слова: рухливість води, спектрометр ядерного магнітного резонансу, спин-спінова релаксація.

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕНИ СПИН-СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЖИДКИХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

А.Г. Дьяков, Ж.В. Воронцова, А.И. Торяник

Рассмотрены результаты определения времени спин-спиновой релаксации в пищевых продуктах с большим содержанием влаги. Измерения проводились на импульсном спектрометре ЯМР. Была проведена предварительная оценка чувствительности полученных результатов в зависимости от возможных ошибок измерений. Получены предварительные соотношения между ошибками измерения и результатами оценки времени спин-спиновой релаксации.

Ключевые слова: подвижность воды, спектрометр ядерного магнитного резонанса, спин-спиновая релаксация.

THE PECULIARITIES OF DETERMINATION OF SPIN-SPIN RELAXATION TIME IN LIQUID FOODS

A.G. Diakov, Zh.V. Vorontsova, A.I. Toryanik

The aim and task of the article is to improve the quality of measuring spin-spin relaxation time T_2 of foods with high moisture content, the moisture condition of which doesn't significantly differ from pure water. It would be useful to determine the influence limits of measurement errors on the final value of T_2 and to determine processing algorithm for the results of the research.

The results of determination of the spin-spin relaxation in foods with high moisture content are considered. The measurements are performed using impulse-NMR spectrometer. Preliminary evaluation of the results sensitivity depending on the possible errors of measurement is conducted. The preliminary correlation between the errors of measurement and results of the evaluation of spin-spin relaxation time are obtained. It is determined that minimum mobility of water is observed in instant coffee. This is connected with the hydration of instant coffee components. Extraction of coffee grains with varying grinding degrees determines different values of T_2 . It is demonstrated that richness of milk considerably influences the mobility of water molecules.

Keywords: water mobility, nuclear magnetic resonance spectrometer, spin-spin relaxation.

Постановка проблеми у загальному вигляді. У сучасних умовах розвитку харчової промисловості значний інтерес приділяється питанням визначення стану та рухливості води у харчових продуктах залежно від технологічних процесів, що використовуються під час їх приготування. Прикладами продуктів із великою кількістю вологи є екстракція мелених кавових зерен різної технології приготування, різноманітні суспензії (молоко, майонези, соуси, кетчупи, тощо). Отримані дані можуть становити підґрунтя для проведення подальших досліджень із метою як побудови більш точних моделей поведінки води в продуктах так і для розробки технологічних процесів, що дають змогу отримувати харчові продукти з певними показниками.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сучасний підхід щодо визначення часу спін-спінової релаксації T_2 харчових продуктів ґрунтується на використанні імпульсних спектрометрів ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Основні теоретичні відомості щодо обґрунтування та використання даного методу подано в монографії [1], де також наведено терміни та визначення, які використовують під час проведення подібних досліджень. У переважній більшості досліджень метод визначення часу спін-спінової релаксації T_2 харчових продуктів використовувався у випадках, коли об'єм вільної вологи (води, яку можна дослідити методом ЯМР) складав невелику частку від об'єму досліджуваного продукту [2–5]. Результати проведених досліджень порівнювалися з результатами, що були отримані іншими методами, і це дозволяло оцінити тенденцію зміни стану вологи як за рахунок складу продукту, так і під час внесення певних змін у технологію виробництва.

Однак використання методу спінової луни ЯМР має деякі особливості. Згідно з цим методом вимірюється амплітуда сигналу спінової луни, отриманого від опроміненого відповідним магнітним

полем зразка [1]. З урахуванням малої амплітуди сигналу від досліджуваного зразка необхідно враховувати вплив перешкод, які надходять до каналу вимірювання. Для підвищення якості вимірювання постійно вдосконалюється як вимірювальна апаратура, так й алгоритмічні заходи щодо обробки отриманої інформації. Основна складність обробки експериментальних даних дослідження полягає у визначенні алгоритму обробки результатів. У статті [3] розглянуто вимірювання T_2 на прикладі дослідження модельного водного розчину гліцерину й показано, що алгоритм обробки результатів вимірювання залежить від в'язкості розчину, яка суттєво змінюється з концентрацією гліцерину. Доцільно розглянути такі харчові продукти, де вода є основною складовою частиною продукту, а технологічний процес, який викликає інтерес, є екстракція. Тому дана робота є актуальною.

Мета статті – вирішення проблеми підвищення якості вимірювання часу T_2 харчових продуктів із великою кількістю вологи, стан вологи в яких несуттєво відрізняється від чистої води. Крім того, доцільно визначити межі впливу похибок вимірювання на остаточне значення величини T_2 , а також алгоритм обробки результатів дослідження.

Виклад основного матеріалу дослідження. Харчові продукти мають широкий діапазон вологовмісту, який змінюється від одиниць до 100 відсотків. Це свідчить про рухомість води, яка також змінюється у широких межах. Інформацію щодо стану води можна здобути методом ЯМР, в якому вимірювальним параметром є час спінової релаксації T_2 , значення якого залежить від молекулярної рухомості води в досліджуваному продукті. У переважній більшості дослідження стану вологи у харчових продуктах проводилися з такими речовинами, в яких рухливість води суттєво обмежена [6–9]. Проте якщо рухомість води в продукті наближається до показників рухомості води, то суттєві значення починають відігравати похибки вимірювань. Причому дані, що надходять під час проведення дослідження, практично можуть відповідати даним, що мають місце при безпосередньому дослідженні чистої води.

Основна формула, яка пов'язує амплітуду сигналу спінової луни на виході вимірювальної системи спектрометра з параметрами, що визначають стан води у продукті, має вигляд:

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

де γ – гіромагнітне відношення для досліджуваних ядер (ядра водню); G – градієнт постійного магнітного поля; D – коефіцієнт самодифузії; τ – інтервал часу між зондуючими імпульсами.

З наведеної формули видно, що безпосереднє визначення величини T_2 потребує проведення низки експериментів для визначення амплітуд імпульсів $A(\tau)$ при різних значеннях τ . Формула (1) може бути перетворена в такий вигляд:

$$A(\tau) = A_0 \exp\left[-k\tau + c\tau^3\right], \quad (2)$$

де k та c – коефіцієнти, що визначаються за результатами проведеного дослідження.

Коефіцієнт k дає можливість визначити значення T_2 , а величина c дозволяє оцінити коефіцієнт самодифузії. Коли проводяться дослідження речовин, в яких величина T_2 і відповідно D суттєво відрізняються від показників чистої води, то формула спрощується і має вигляд:

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{2}{T_2} \tau\right). \quad (3)$$

Спад амплітуди сигналу спінової луни від величини τ має експоненціальний характер і швидко зменшується, що свідчить про малі значення часу T_2 . Тобто у зразках із малим часом релаксації впливом дифузійної складової можна нехтувати, що спрощує проведення обчислень. У зразках із великою молекулярною рухомістю дифузійна складова суттєво впливає на зміну амплітуди сигналу від τ , й обчислення необхідно проводити за формулою (2). На таку поведінку спаду сигналу звернув увагу Льюше [10]. Підхід до визначення критерію, який наближено обґрунтовує перехід від однієї формули до іншої, наведено в статті [3].

У тому разі, коли показники стану води суттєво не відрізняються, можна запропонувати таку перевірку одержаних даних:

1. Після проведення вимірювань знаходять відносні значення амплітуд шляхом їх ділення на величину A_0 .
2. Знаходять різницю амплітуд між сигналом чистої води і досліджуваного зразка.

3. Якщо ця різниця має позитивне значення в межах часу дослідження, то можна вважати, що отримані значення не суперечать фізичній суті цього методу.

Розглянемо числовий приклад. Були проведені вимірювання амплітуди сигналу в чистій воді G_v і зразка G_2 , який становить екстракцію у воді мелених кавових зерен Carraro Arabica виробництва Італії, дрібного ступеня помелу (до 0,3 мм) концентрації 0,05 г/мл.

Після проведення низки вимірювань були одержані дані, що наведені на рис. 1.

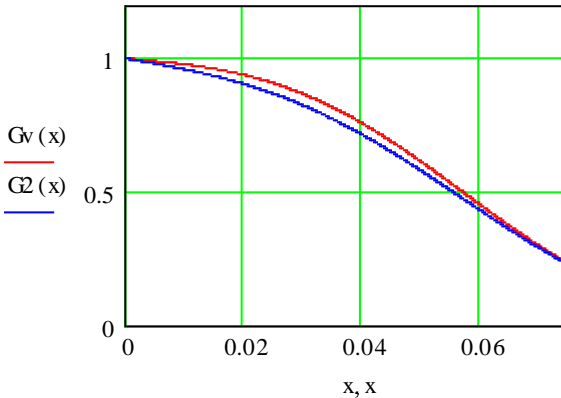


Рис. 1. Залежність спаду сигналу води G_v та зразка G_2

Різниця амплітуд Δ у межах вимірювання наведена у табл. 1.

Таблиця 1

Час, τ	0,000	0,005	0,0015	0,025	0,035	0,045	0,055	0,065
Δ	0,0097	0,027	0,039	0,044	0,039	0,027	0,013	0,0012

За даними таблиці було побудовано графік зміни величини Δ від часу інтервалів між зондуєчими імпульсами. Графік наведено на рис. 2.

З табл. 1 видно, що різниця між амплітудами сигналу має монотонну залежність, вона є позитивною і лежить у межах похибки вимірювальної системи ($\pm 0,05$ В).

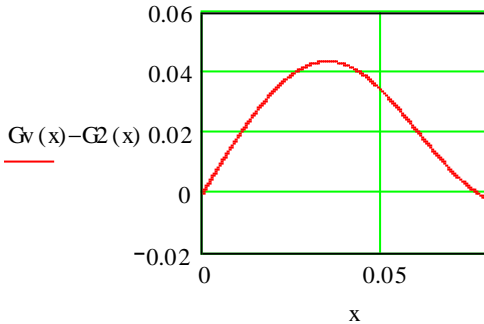


Рис. 2. Зміна величини Δ від часу інтервалів між зондуючими імпульсами

У роботі було проведено дослідження п'яти зразків рідких харчових продуктів: кави розчинної Nescafe концентрації 2 г/мл, двох зразків меленої кави Сагаго Arabica виробництва Італії, з різними ступенями помелу: середнього ступеня помелу (до 0,6 мм) час екстракції 4–6 хв та дрібного ступеня помелу (до 0,3 мм) час екстракції 1–4 хв концентрації 0,05 г/мл; молока 2,5% та 3,2% жирності. Вимірювання проводили за температури 20⁰С. Розрахунок значення часу T_2 проводили за формулою (1).

Результати дослідження наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Речовина	Вода	Кава розчинна	Кава мелена, середнього ступеня помелу	Кава мелена, дрібного ступеня помелу	Молоко 2,5%	Молоко 3,2%
Величина T_2 , с	1,031	0,182	0,258	0,509	0,151	0,134

У зразку розчинної кави спостерігається найменша рухливість молекул води. На нашу думку, це зумовлено тим, що складові розчинної кави інтенсивно взаємодіють із молекулами води і таким чином створюють гідратовані комплекси, які зменшують рухливість молекул води. Зразки меленої кави середнього та дрібного помелу відрізняються за значеннями T_2 . Це, можливо, зумовлено різним характером процесу екстракції: при дуже дрібному помелі виникає завись кавових частинок, які обволікаються водою, і це веде до

погіршення процесу екстракції. При середньому помелі кавових зерен процес екстракції проходить у звичайному режимі. Проте при великому ступені помелу кавових зерен процес екстракції йде дуже повільно.

Значення T_2 у молоці різної жирності практично відрізняються як значення жирності. Можна припустити, що із збільшенням відсотка жирності вода стає менш рухомою.

Висновки. Проведено дослідження часу спін-спінової релаксації T_2 у деяких рідких харчових продуктах (кава різного приготування та молоко). Установлено, що найменша рухливість води спостерігається у каві розчинній. Це, можливо, пов'язано з гідратацією складових розчинної кави. Екстракція кавових зерен різного ступеня помелу зумовлює різні значення T_2 . Показано, що жирність молока суттєво впливає на рухливість молекули води. Перспективами подальших досліджень у цьому напрямі є можливість використання отриманих результатів для подальших досліджень щодо визначення особливостей процесів екстракції різних харчових продуктів.

Список джерел інформації / References

1. Погожих Н.И. Вода в пищевых продуктах и для пищевых продуктов. Монография, под. ред. Н.И. Погожих. – Х. : ХДУХТ, 2013. – 177 с.

Pogozhikh N.I. (2013), Water in food products and food products [Voda v pyshchevykh produktakh i dlya pyshchevykh produktov], Monograph under. Ed. N.I. Pogozhikh. - Kh. – 177 p.

2. Торяник О.І. Дослідження вологовмісту шроту олійних рослин / О.І. Торяник, О.Г. Дьяков, К.В. Свідло // Прогресивна техніка та технології харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі. Зб. наук. праць. Вип. 2 (16). - Харків, 2012. С. 248-256.

Toryanik A.I. (2012), Research moisture oilcake oilseed plants [Doslidzhennya volohovmistu shrotu oliynykh roslyn], / A. Toryanik, A. Diakov, K. Svidlo / Progressive technique and technology of food production, catering and hotel industry and trade. Compilation sciences works. Vol. 2 (16). - Kharkov, P. 248-256.

3. Торяник О.І. Дослідження впливу молекулярної рухливості на вимірювання часу спін-спінової релаксації / О.І. Торяник, О.Г. Дьяков, А.Ю. Некрасова // Прогресивна техніка та технології харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі. Зб. наук. праць. Вип. 2 (16). - Харків, 2012. - С. 243-248.

Toryanik A.I. (2012), Investigation of the influence of molecular mobility on the measurement time of the spin-spin relaxation [Doslidzhennya vplyvu molekulyarnoyi rukhlyvosti na vymiryuvannya chasu spin-spinovoyi relaksatsiyi] / A. Toryanik, A. Diakov, A. Nekrasov / Progressive technique and technology of food production, catering and hotel industry and trade. Compilation sciences works. Vol. 2 (16). – Kharkov. – P. 243-248.

4. Торяник О.І. Дослідження впливу жиру на збереження свіжості безбілкового хліба / О.І. Торяник, О.Г. Дьяков, О.С. Луньова // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі. Зб. наук. праць. Вип. 1 (15). Харків, 2012. - С. 196-204.

Toryanik A.I. (2012), Investigation of influence of fat to preserve freshness bezbilkovoho bread [Doslidzhennya vplyvu zhyru na zberezhennya svizhosti bezbilkovoho khliba] / A. Toryanik, A. Diakov, H. Lunev / Progressive technique and technology of food production and restaurant industry trade. Compilation sciences works. Vol. 1 (15). Kharkiv. – P. 196-204.

5. Дюкарева Г. Вплив еламіну та стевіозиду на стан води в збиті яєчній масі / Г. Дюкарева, О. Дьяков, А. Гасанова // Товари і ринки. Commodities and markets. КНТЕУ. Міжнародний науково-практичний журнал. International scientific-practical journal. №1(15) 2013, - С 117-125.

Dyukareva G. (2013), Effect of stevioside elaminu and the state of water in the beaten egg mass [Vplyv elaminu ta steviozydu na stan vody v zbyti yayechniy masi] / Dyukareva G., A. Diakov, A. Hasanov / Products and markets. Commodities and markets. KNTEU. International scientific journal. International scientific-practical journal. № 1 (15) – С 117-125.

6. Purcell E.M.; Torrey H.C.; Pound R.V. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid // Phys. Rev.. – 1946. – V. 69. – P. 37-38.

7. Bloch F.; Hansen W.W.; Packard M. Nuclear Induction // Phys. Rev.. - 1946. – V. 69. – P. 127.

8. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. – М. : Мир, 1981.

Slichter Ch. Fundamentals of the theory of magnetic resonance (1981), [Osnovy teorii mahnytnoho rezonansa]. – New York.

9. Фаррар Т. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР [Текст] / Фаррар Т., Беккер Э. - М. : Мир, 1973.

Farrar T. (1973), Pulse and Fourier NMR spectroscopy [Impul'snaya i Fur'e-spektroskopiya YaMR] / T. Farrar, E. Becker – Moscow.

10. Лёше А. Ядерная индукция. Перевод с немецкого. Издательство иностранной литературы. – М, 1963. - 684 с.

Aleshe A. (1963), Nuclear induction [Yadernaya induktsiya] Translated from the German. Foreign Literature Publishing House. – М, – 684 p.

Торяник Олександр Іванович, д-р хім. наук, проф., кафедра енергетики та фізики, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Ключківська 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057) 349-45-00; E-mail: a_toryanik@mail.ru

Торяник Александр Иванович, д-р хим. наук, проф., кафедра енергетики и физики, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Ключковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057) 349-45-00; E-mail: a_toryanik@mail.ru

Alexsandr Toryanik, PhD, professor, department of energetics and physics ,
Kharkiv State University of Food Technology and Trade, Klochkivska st. 333,
Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057) 349-45-00;

E-mail: a_toryanik@mail.ru

Дьяков Олександр Георгійович, канд. техн. наук, доц., кафедра
енергетики та фізики, Харківський державний університет харчування та
торгівлі. Адреса: вул. Клочківська 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)
349-45-00; E-mail: dyakov_ag@mail.ru

Дьяков Александр Георгиевич, канд. техн. наук, доц., кафедра
енергетики и физики, Харьковский государственный университет питания и
торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)
349-45-00; E-mail: dyakov_ag@mail.ru

Alexsandr Diakov, PhD, associate professor, department of energetics
and physics, Kharkiv State University of Food Technology and Trade, Klochkivska
st. 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel: (057) 349-45-00;

E-mail: dyakov_ag@mail.ru

Воронцова Жанна Вадимівна, канд. пед. наук, доц., кафедра
енергетики та фізики, Харківський державний університет харчування та
торгівлі. Адреса: вул. Клочківська 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)
349-45-00; E-mail: zhvorontsova@mail.ru

Воронцова Жанна Вадимовна, канд. пед. наук, доц., кафедра
енергетики и физики, Харьковский государственный университет питания и
торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)
349-45-00; E-mail: zhvorontsova@mail.ru

Zhanna Vorontsova, PhD, associate professor, department of energetics
and physics , Kharkiv State University of Food Technology and Trade, Klochkivska
st. 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057) 349-45-00;

E-mail: zhvorontsova@mail.ru

*Рекомендовано до публікації д-ром техн. наук, проф. М.І. Погожих.
Отримано 15.03.2014. ХДУХТ, Харків.*