

Я.О. Білецька, асп.

О.Г. Дьяков, канд. техн. наук, доц.

Г.І. Дюкарева, канд. техн. наук, проф.

О.І. Торяник, д-р хім. наук, проф.

ЯМР-ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ ВОДИ В СИСТЕМІ «ЕЛАМІН – ВОДА»

Наведено результати дослідження спин-спинової релаксації в системі «еламін – вода». Для підвищення точності вимірювань розроблено і реалізовано спеціальний план. Показано, що еламін зменшує рухливість молекул води, що впливає на стабільність піни.

Приведены результаты исследования спин-спиновой релаксации в системе «эламин – вода». Для повышения точности измерений разработан и реализован специальный план. Показано, что эламин уменьшает подвижность молекул воды, что влияет на стабильность пены.

The research results of spin-spin relaxation in the system elamin-water. To improve the measurement accuracy is developed and implemented a special plan. Shown melamine reduces the mobility of water molecules, which affects the stability of foam.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Одним із сучасних методів дослідження харчових продуктів є метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Він дає можливість визначити стан води у харчових продуктах шляхом дослідження рухливості молекул води, застосовуючи резонанс протонів водню [1; 2].

Під час проведення експериментів необхідно дослідити вплив домішок еламіну, що можуть суттєво змінити споживчі характеристики готового продукту. Причому відсоток цих добавок суттєво менший за основні компоненти продукту.

Інститутом харчування МОЗ України, ВАТ «Заводом молочної кислоти» було розроблено з бурої морської водорості – ламінарії лікувально-профілактичну харчову добавку еламін, яка доповнює нестачу йоду та інших мікро- та макроелементів у організмі.

Харчова добавка містить збалансований комплекс мікро- та макроелементів у органічно зв'язаному стані. За вмістом калію, кальцію, заліза й особливо йоду еламін у кілька разів перевищує інші продукти харчування. Під час вживання морської капусти засвоюється лише 5...15% усіх її поживних речовин. А з еламіном ці поживні ре-

човини засвоюються на 90...95% завдяки особливій технології його отримання. Випускається еламін у вигляді сухого концентрату – порошок і таблетки із вмістом сухих речовин 90...93% для промислових підприємств. Для підприємств громадського харчування, санаторіїв, лікувальних установ у пакетах місткістю 1 кг. Для реалізації населенню через торговельну мережу в пакетах по 50 г і в таблетках по 60 штук в упаковці. Одного пакету сухого концентрату харчової добавки вагою 50 г достатньо для оздоровлення дорослої людини впродовж 50 діб (із розрахунку 1 г сухого концентрату на добу) або на 100 діб для дитини (із розрахунку 0,5 г сухого концентрату на добу).

На базі Харківського державного університету харчування та торгівлі проводиться розробка нового харчового продукту (зефіру) з додаванням концентрату еламіну. Експериментальними дослідженнями встановлено, що виробництва еламіну як структуроутворюючого компоненту під час виробництва зефіру технологічно можливе.

На модельній системі вивчено вплив сухого порошку та завареного еламіну (співвідношення 1:10, $t = 95...98^{\circ}\text{C}$) на білок яєць. Еламін вводили в систему у вигляді водного розчину. Показано, що піноутворююча здатність еламіну у сухому стані (порошку) нижча ніж у завареному. Це пояснюється тим, що добавка зв'язує вологу, яка знаходиться в білку, що призводить до підвищення густини та зниження піни. Піностійкість у зразках з еламіном майже не змінилась на протязі досліджуваного часу (20; та 40 хвилин після збивання). Для дослідження впливу температурного фактора, та обґрунтування цього явища було вирішено дослідити визначення часу спін-спінової релаксації на ЯМР-спектрометрі, та на модельних системах меламін – вода вивчити вплив харчової добавки.

Позитивний ефект спостерігається під час уведення еламіну в кількості 0,5...1,2%. Подальше підвищення кількості препарату в суміші сприяє зниженню набутого ефекту та погіршенню органолептичних показників піни, з'являється зеленуватий відтінок та присмак водорості. Тому в подальших дослідженнях діапазон концентрацій 0,5...1,5% був обраний як раціональний. Було підготовлено зразки: чиста вода і розчини еламіну 1 та 1,5% за температури води 18...20° С, та приймаючи до уваги рекомендацію Інституту харчування МОЗ України і ВАТ «Завод молочної кислоти», де виробляється харчова добавка, також були приготовлені розчини завареного еламіну за температури 95...98° С з такими само концентраціями.

Мінімальна раціональна кількість еламіну, що додається до основної рецептури, становить 0,5%. За таких відсотків зміна сигналу ЯМР відносно основних компонентів дуже мала і тому визначення

впливу цих добавок викликає великі труднощі. Одним із шляхів подолання цих труднощів є збільшення кількості проведення експериментів у кожній точці плану експерименту, що суттєво збільшує час проведення досліджень. Інший підхід полягає у тому, щоб розробити спеціальні плани, які можуть забезпечити необхідну точність у тій точці, яка викликає найбільший інтерес.

Тому питання підвищення якості вимірювань, та дослідження впливу еламіну в розчинах з різною температурою, а саме: 18...20⁰ С та 95...98⁰ С, під час проведення експериментів з малим відсотком добавок на основі використання спеціальних планів, є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій Питання побудови планів експерименту, що дозволяють зменшити кількість проведення дослідів ґрунтується на базі загальної теорії експериментальних досліджень [3; 4]. Відомо, що дисперсія $d(x_0, \varepsilon)$ у будь-якій точці проведення дослідження x_0 за наявності плану експерименту ε визначається за формулою

$$d(x_0, \varepsilon) = f^T(x_0) \cdot D(\varepsilon) \cdot f(x_0), \quad (1)$$

де $f(x)$ – базова система функцій, за якою будується необхідна залежність;

$D(\varepsilon)$ – дисперсійна матриця плану експерименту;

ε – точки в яких проводиться експеримент.

План проведення експерименту X може бути наведений наступним чином

$$\begin{bmatrix} x_1 & x_2 & \dots & x_r \\ h_1 & h_2 & \dots & h_r \end{bmatrix}, \quad (2)$$

де x_i – точки плану, причому кожна може зустрітись у плані h_r разів.

Крім того повинна виконуватись умова

$$\sum_{i=1}^r h_i = N, \quad (3)$$

де N загальна кількість експериментів.

План експерименту можна також задати у вигляді

$$\begin{bmatrix} x_1 & x_2 & \dots & x_r \\ l_1 & l_2 & \dots & l_r \end{bmatrix}, \quad (4)$$

де $l_i = h_i/N$ – частота спостережень, що припадає на i -ту точку плану.

Ця величина носить назву частоти i -ї точки плану і задовольняє наступній умові [4].

З урахуванням (4) дисперсійна матриця плану експерименту буде мати наступний вигляд:

$$D = \left(\sum_{i=1}^r l_i f(x_i) f^T(x_i) \right)^{-1}. \quad (5)$$

Метою побудови плану (3) є визначення кількості проведення дослідів у кожній точці, щоб з урахуванням (4) величина $D(x_0, \varepsilon)$ мала мінімальне значення на множині всіх можливих точок.

Метою статті є розробка підходів до визначення точок проведення експерименту з метою знаходження значення відгуку моделі у заданій точці з найвищою точністю шляхом використання сучасних програмних засобів. Дослідити залежність T_2 від температури та концентрації еламіна. Розглянути гіпотезу, щодо використання еламіну під час виробництва зефіру.

Виклад основного матеріалу дослідження. Визначення кількості точок плану, в яких передбачається проведення експерименту, повинно задовольняти наступному критерію [3].

$$d(x_0, \varepsilon) = f^T(x_0) \cdot D(\varepsilon) \cdot f(x_0) \rightarrow \min \forall x. \quad (6)$$

Як базові беремо функції виду

$$f_i = (1, x_i, x_i^2 \cdots x_i^n). \quad (7)$$

Вони дають можливість після проведення дослідів побудувати квадратичну модель відгуку показника досліду залежно від значення величини x .

Для знаходження точок плану x , що задовольняють (6), можна використати стандартну мінімізацію оптимізації Minimize що входить до пакету Mathcad.

Розглянемо практичне застосування даного підходу для визначення значення часу спін-спінової релаксації T_2 для системи меламін – вода із вмістом еламіну в кількості 0,5 % до загальної об'єму. Безпосереднє визначення величини T_2 для концентрації еламіну 0,5 % не

можливо тому, що даний розчин після приготування швидко розподіляється на фракції незалежно від температури розчинника. Тому було прийняте рішення визначити значення T_2 при добавках у кількості 0; 1 та 2%. Після знаходження значень T_2 за знайденими даними побудувати рівняння регресії другого порядку та аналітичним шляхом знайти величину T_2 для концентрації 0,5 % еламіну.

Незалежна система функцій $f(x)$ на базі якої будується модель має вигляд $f^T(x) = |1 \ x \ x^2|$ що дозволяє побудувати модель виду

$$T_2(C) = |a \cdot| f(C) |, \quad (8)$$

де $|a|$ – вектор невідомих коефіцієнтів моделі, який необхідно визначити за результатами експерименту.

За формулою (6) були знайдені частоти проведення експерименту в кожній точці обраного плану. Такий вибір забезпечує мінімальне значення дисперсії величини T_2 у точці розчину еламін – вода у разі концентрації еламіна $C=0,5\%$. Згідно з проведеними розрахунками у першій точці плану (концентрація еламіна дорівнює нулю) необхідно провести три досліди, у другій точці плану (концентрація еламіна дорівнює 1%) необхідно провести два досліди, в останній точці (концентрація еламіна дорівнює 1,5%) необхідно провести п'ять вимірювань. Матриця проведення дослідів у кодованих значеннях буде мати наступний вигляд

$$F^T = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}. \quad (9)$$

У матриці (9) були використані кодовані значення, які пов'язані з природними значеннями наступним співвідношенням:

$$X_i = \frac{C_i - \frac{C_{imax} + C_{imin}}{2}}{\frac{C_{imax} - C_{imin}}{2}}, \quad (10)$$

де $i=1 \dots 3$.

За даними експерименту було знайдено наступні значення $T_2(c)$, які наведено у таблиці.

Таблиця – Результати ЯМР-дослідження спін-спінової релаксації

Концентрація еламіну в розчині c , %	Результати вимірювання $T_2(c)$	
	Температура розчину 18...20° С	Температура розчину 95...100° С
0	0,320	0,320
1	0,168	0,012
1,5	0,013	0,010

Знайдені показники були використані для знаходження регресійного рівняння другого порядку, що описує залежність зміни значення $T_2(c)$ від концентрації еламіна c . Було побудовано рівняння регресії для розбавленого розчину еламіна.

Рівняння регресії дає можливість визначити значення T_2 у необхідних точках концентрації еламіна і має наступний вигляд:

$$T_2(c) = 0,32 - 0,5c + 0,197c^2. \quad (11)$$

Значення T_2 для розчину з концентрацією еламіна 0,5%, де температура якого була 18...20° С становить 0,119.

За таким методом було побудовано рівняння регресії для визначення T_2 за концентрації 0,5% у завареному зразку.

$$T_2(c) = 0,32 - 0,511c + 0,203c^2. \quad (12)$$

Значення T_2 для розчину еламіну з концентрацією 0,5% та температурою 95...98° С становить 0,115.

Отже експериментально встановлено, що еламін має здатність зменшувати рухливість рідини, посилення цього ефекту спостерігається за умов підвищення температури. Це пояснюється наявністю у складі еламіну альгінатів у кількості 22...27%, які здатні зв'язувати вологу.

Висновки. Застосовано підхід щодо підвищення точності значень T_2 для визначення впливу малих концентрацій еламіну на властивості системи еламін – вода, та їх залежність від температури. Розглянуто числовий приклад практичного використання даного методу. Показано, що шляхом спеціального вибору точок плану можна підвищи-

ти точність визначення величини, що досліджується, в окремій точці та точці, яка викликає найбільший інтерес.

Точність визначення параметру підвищена у 1,17 рази порівняно зі звичайним планом. Також показано, що еламін зменшує рухливість молекул води, тим самим підтверджуючи гіпотезу, про його використання як структуроутворюючого компонента під час виробництва зефіру. Можна припустити, що харчова добавка дозволить впливати на стабільність «життя» піни, а під час виробництва зефіру піна є основним показником якості, та розширити асортимент продукції з радіопротекторними властивостями і збагатити організм людини йодом.

Дослідження виконано в межах держбюджетної науково-дослідної роботи "Дослідження стану та структури вологи в харчових продуктах методами ЯМР та ЕПР спектроскопії", № держреєстрації 0108U001333.

Список літератури

1. Торяник, О. І. Використання комп'ютерних технологій при дослідженні харчових продуктів методом ЯМР [Текст] / О. І. Торяник, О. Г. Дьяков // Нові технології та технічні рішення в харчовій та переробній промисловості: сьогодення і перспективи : IX Міжнар. наук.-техн. конф., 17-19 жовтня 2005 р. : матеріали у 2 ч.– К. : НУХТ, 2005. – Ч. II. – С. 50.
2. Торяник, О. І. Підвищення якості оцінки результатів експерименту в ЯМР-дослідженнях харчових продуктів [Текст] / О. І. Торяник, О. Г. Дьяков // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. праць. – Харків, 2005. – Вип. 2. – С. 314–317.
3. Федоров, В. В. Теория оптимального эксперимента (планирование регрессионных экспериментов) [Текст] / В. В. Федоров. – М. : Наука, 1971. – 312 с.
4. Хартман, К. Планирование экспериментов в исследовании технологических процессов [Текст] / К. Хартман, В. Лецкий, В. Шеффер. – М. : Мир, 1977. – 552 с.

Отримано 30.03.2011. ХДУХТ, Харків.

© Я.О. Білецька, О.Г. Дьяков, Г.І. Дюкарева, О.І. Торяник, 2011.