

В.В Дорохович, канд. техн. наук

О.Г.Дьяков, канд. техн. наук

**ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ ІМПУЛЬСНОГО ЯМР ПРИ
ДОСЛІДЖЕННІ МОДЕЛЬНИХ СИСТЕМ БОРОШНЯНИХ
КОНДИТЕРСЬКИХ ВИРОБІВ**

Явище магнітного резонансу відіграє значну роль в сучасних методах досліджень та пов'язане з розщепленням у магнітному полі енергетичних рівнів атомів та молекул, як обумовлені наявністю у елементарних часточок – електронів, ядерних частин – магнітних моментів. Магнітним резонансом називають вибіркоче поглинання енергії перемінного магнітного поля речовинами, які знаходяться у постійному магнітному полі. Воно пов'язане з примусовим переходом між енергетичними підрівнями одного і того ж зеемановського мультиплету, що проявляється внаслідок дії постійного магнітного поля. Деякі ядра є „магнітними” так як окрім електричного заряду вони мають магнітний момент. Отже магнітний резонанс, який пов'язаний з магнітним моментом ядер називають ядерно магнітним резонансом (ЯМР) [2]

Існують стаціонарні та імпульсні методи ЯМР. При використанні стаціонарного методу магнітне поле у зразку змінюється повільно і в сигналі можна виділити окремі резонансні лінії, які відносять до однакових атомів, але знаходяться в різних хімічних з'єднаннях. недоліками стаціонарних методів є складність апаратури та великий час проведення дослідів.

В імпульсних (нестаціонарних) методах ЯМР радіочастотне поле прикладається до зразку не неприривно, а у вигляді певної серії імпульсів. Це дозволяє за відгуком спінової системи на зовнішній вплив точно визначити час її продольної (T_1) та поперечної (T_2) релаксації. До

переваг імпульсного методу ЯМР відноситься більш просте апаратне рішення та можливість безпосередньо виміряти час ядерної релаксації[8]. В той же час цей метод не дозволяє отримати інформацію щодо складу речовини та характеру взаємодії між його структурними елементами.

Метою даної роботи є дослідження модельних систем борошняних кондитерських виробів на імпульсному спектрометрі ЯМР.

Як вже було зазначено за допомогою імпульсного методу ЯМР визначають час продольної (T_1) та поперечної (T_2) релаксації системи, що досліджується. Час спін-решіткової релаксації T_1 характеризує час встановлення термічної рівноваги в системі спін-решітка і визначається вірогідністю переходу між енергетичними рівнями. Якщо у магнітному полі розташувати систему протонів, тобто речовину, яка містить ядра водню, то частина їх займе верхній, а частина нижній енергетичні рівні, заселеність яких будуть визначати термодинамічні умови. Якщо подавати енергію з зовні, то стає можливий перехід з нижнього енергетичного рівня на верхній за рахунок поглинання енергії. Після зупинення подачі енергії з зовні система ядер повертається в початковий, для даних термодинамічних умов, рівноважний стан. Час спін-спінової релаксації T_2 є характеристичним часом розфазування магнітних моментів за рахунок створення локального магнітного поля найближчими сусідами. T_2 залежить від агрегатного стану речовини – у твердих тілах менше ніж у рідинах. Це пояснюється тим, що у рідинах має місце інтенсивний тепловий рух молекул [3].

Нами проведені дослідження за допомогою імпульсного методу ЯМР. Досліджували тістові модельні системи, що містять у своєму складі цукор та різні цукрозамінники (табл. 1). Кількість води розрахована таким чином щоб вологість усіх моделей була однакова та дорівнювала 35%.

Така як склад тістових моделей відрізняється наявністю цукрозамінників різної природи та хімічної будови то можна припустити,

що вони будуть мати вагомий впливи на релаксаційні процеси, які відбуваються у системах, що досліджуються. Вибір цукрозамінників обумовлений необхідністю та доцільністю розроблення борошняних кондитерських виробів спеціального призначення, які орієнтовані на споживачів з усіх груп населення, у тому числі і хворих на цукровий діабет. Розглянемо основні властивості цукру та цукрозамінників.

Цукор має помірно інтенсивний чистий солодкий смак, без сторонніх присмаків, оптимальну тривалість відчуття солодкого смаку. Калорійність 4 ккал/г. Він не гігроскопічний – сорбувати вологу починає лише при відносній вологості повітря 89-90%; має високу ступінь

Таблиця 1

Модельні тістові системи, що досліджуються

Сировина	Модельні системи					
	Модель1	Модель 2	Модель 3	Модель 4	Модель 5	Модель 6
Борошно пшеничне	25	25	25	25	25	25
Цукор	15					
Фруктоза		15				
Глюкоза			15			
Сорбіт				15		
Лактитол					15	
Ізомальт						15
Вода	16,80	16,95	15,23	16,8	15,71	16,55

розчинності; термостабільний, температура плавлення досягає 180⁰С, що дозволяє використовувати його у виробках, які підлягають тривалій високо термічній обробці[3,4].

Глюкоза це моносахариди, який широко розповсюджений у природі. Вона легко засвоюється організмом, солодкість глюкози 0,7 від

солодкості цукрози. Виготовляється у вигляді кристалічного порошку та глюкозних сиропів. Температура плавлення безводної глюкози 148°C . Розчинність при кімнатній температурі значно нижча ніж у цукру, однак з збільшенням температури вона зростає, і при температурі 60°C дорівнює розчинності цукрози. Калорійність 4 ккал/г. для засвоєння потребує гормон інсулін, тому для харчування хворих на цукровий діабет не рекомендована.

Фруктоза на сьогоднішній день набуває все більшої популярності. Фруктоза — натуральний замінник цукру, має досить високу солодкість — 1,5–1,7 до солодкості цукрози. Температура плавлення кристалічної фруктози — 104°C . Фруктоза добре розчиняється у воді її розчинність перевищує розчинність цукру. Вона має досить високу гігроскопічність: вже при відносній вологості повітря 45 – 50 % вона починає сорбувати вологу. Калорійність фруктози аналогічна до цукрози і складає близько 4 ккал/г. Фруктозу можна рекомендувати для харчування хворих на цукровий діабет так як її засвоєння не супроводжується значним підвищенням цукру у крові.

Сорбіт — шестиатомний спирт, представляє собою білий порошок або прозорі кристали, які викристалізуються з однією молекулою води. Солодкість сорбіту — 0,4-0,6 від солодкості цукрози, енергетична цінність — 3,9 ккал/г. Температура плавлення — $100-108^{\circ}\text{C}$. Розчинність сорбіту при 20°C дорівнює 67,8%. Однак є данні, що розчинність сорбіту при цій температурі досягає 70%. Сорбіт має досить значну гігроскопічність. Для засвоєння не потребує гормон інсулін, внаслідок чого є традиційним цукрозамінником, який використовують при виготовленні кондитерських виробів для хворих на цукровий діабет.

Зараз на ринку України з'явилися нові цукрозамінники лактитол (фірма „Purac „) та ізомальт („Cerestar a Carlgill company”).

Лактитол має чистий солодкий смак схожий на цукор але солодкість його складає 0,3–0,4 від солодкості цукру. Лактитол не гігроскопічний,

добре розчиняється в воді, однак при кімнатній температурі менше за цукрозу, при температурі 50⁰С його розчинність з цукрозою майже однакова. Така розчинність лактитолу дозволяє мінімізувати його технологічні затрати при заміні цукрози. Температура плавлення 123⁰С. Енергетична цінність лактитолу складає 2-2,4 ккал/г.

Ізомальт — цукроспирт, відноситься до цукрозамінників другого покоління. Солодкість ізомальту в середньому складає 0,5 од. від солодкості цукрози. Ізомальт мало гігроскопічний. Ізомальт є стабільним по відношенню до дії кислот, ферментів, тепла. Температура плавлення ізомальту 145–150⁰С. Розчинність ізомальту значно менша розчинності цукрози.

Лактитол та ізомальт для засвоєння не потребують гормон інсулін, внаслідок чого можуть бути використані при розробленні борошняних кондитерських виробів для хворих на цукровий діабет.

Методи ЯМР при дослідженні борошняних кондитерських виробів були використані науковцями Дорохович А.М., Поліщук Т.Я, Сафонова О.М., Чудік Ю.В. та іншими. Дослідженням підлягали як готова продукція та напівфабрикати, так і модельні системи, що їх характеризують. Однак досліджень впливу ряду цукрозамінників, а саме глюкози, фруктози, лактитолу, ізомальту на характеристичні показники кондитерських виробів при аналізі інформаційних джерел знайдено не було. Це обумовило доцільність проведення таких досліджень.

Згідно методиці досліджень [7] використовують еталонний (чиста вода) та дослідний зразки. Дослідні зразки мають точно фіксований об'єм та масу. Дослідження проводили через 30 хв. після замішуванні тістової модельної системи. Метою вистоявання тістової моделі є стабілізація процесів набухання, розчинення тощо. Проводять три паралельних вимірів амплітуди луни (эха) A_1 за результатами яких розраховують T_1 та T_2 . Для більшої наочності результати розрахунків наведені на рис1 та рис 2.

Як вже було зазначено резонансні лінії твердих тіл є широкими, що відповідає малим значенням T_1 та T_2 . У чистих низькомолекулярних рідинах внаслідок теплового руху молекул магнітна взаємодія значно менша, що призводить до збільшення часу релаксації. Харчові продукти мають складний склад. Тому для досліджень вибрані більш прості модельні системи. Так як склад тістових моделей, що досліджуються відрізняється один від одного наявністю різних цукрозамінників то різницю у значеннях спін-спінової та спін-решіткової релаксації можна пояснити власними характеристиками різних цукрозамінників та, можливо, їх взаємодією з біополімерами борошна.

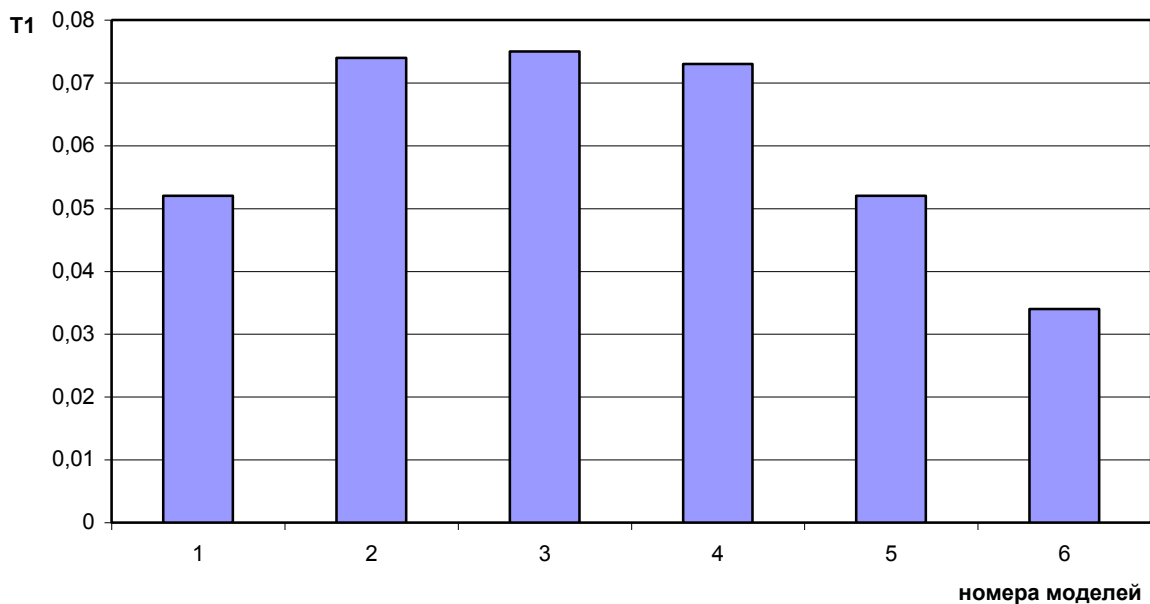


Рис 1. Величини спін-решіткової релаксації (T_1)

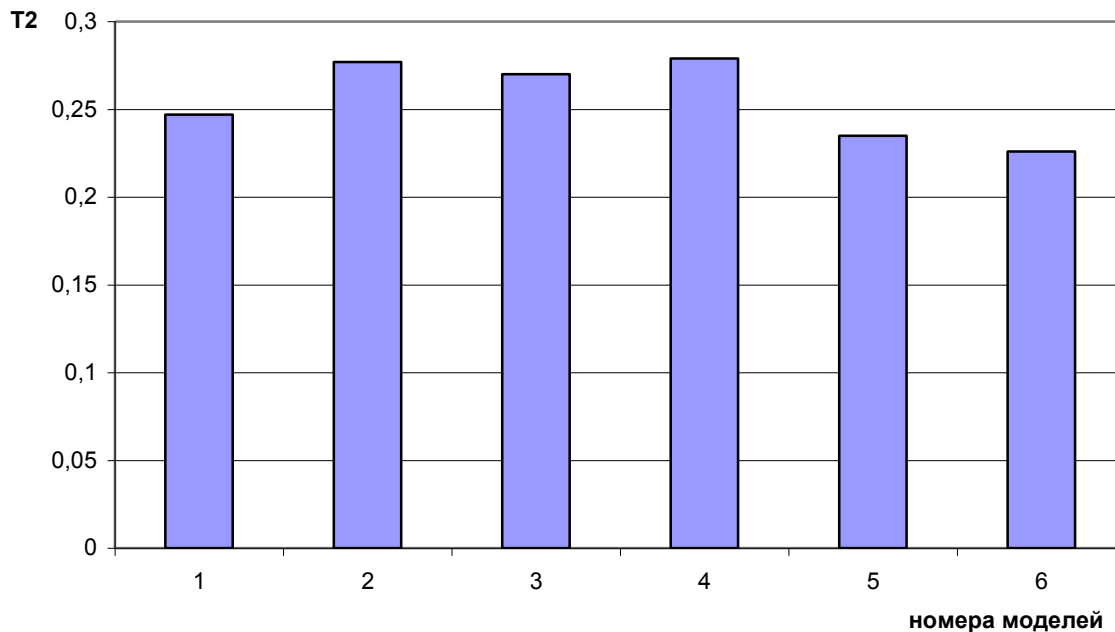


Рис 2. Величина спін-спінової релаксації

Однією з важливих характеристик речовин (цукрозамінників), що впливає на кількість вільної та зв'язаної води у системі є розчинність. Так як вологість усіх тістових моделей однакова, то в результаті різної розчинності цукрозамінників у ній повинна бути різна кількість умовно вільної та зв'язаної води. В зв'язку з тим, що для „рідкої води” у порівнянні з льодом розфазировка магнітних моментів буде відбуватись більш тривалий час, то значення T_2 буде відповідно більшим. Отже чим більше значення T_2 тим більше „рідкої води” у системі, імовірно, що можна припустити і збільшення вільної води. Дійсно розчинність ізомальту мінімальна і, відповідно, T_2 має мінімальне значення. Означені тенденції спостерігаються і під час дослідження спін-решіткової релаксації (T_1), однак вони більш ядро виражені.

Для більш наочного дослідження кореляції між кількістю вільної води у моделях та значеннями T_1 та T_2 величину розчинності цукрозамінників представлено на рис 3.

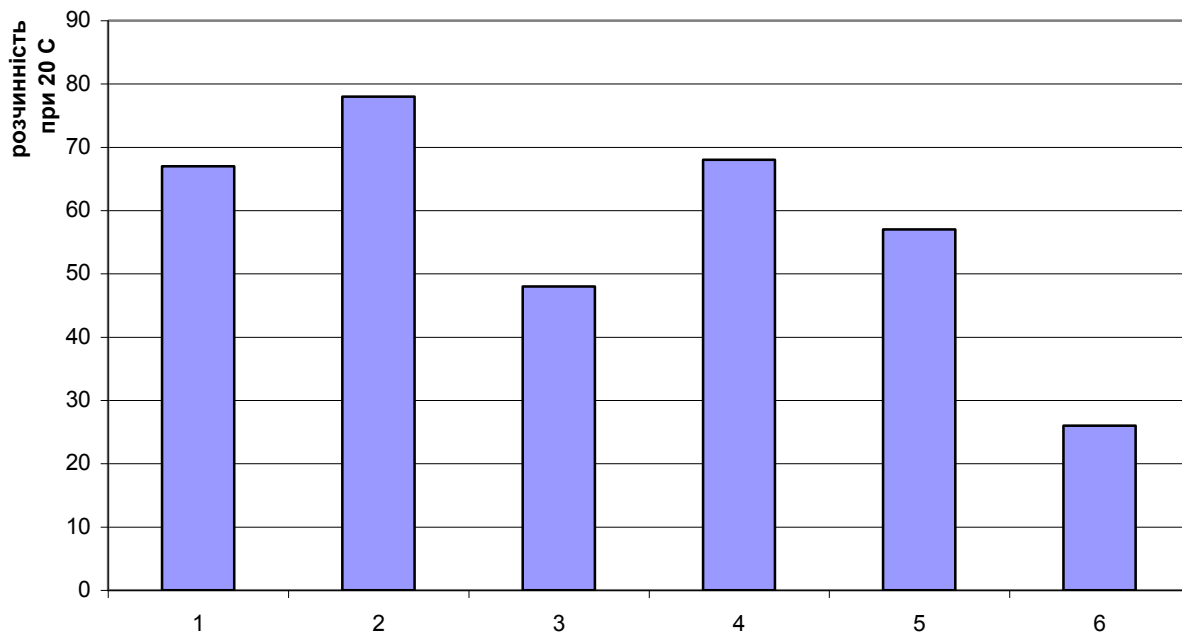


Рис. 3. Розчинність цукрозамінників

1 – цукор, 2 – фруктоза, 3 – глюкоза, 4 – сорбіт, 5 – лактитол, 6 – ізомальт

Як видно з рис 2 та 3 пряма кореляція між розчинністю цукрозамінників та значенням T_1 і T_2 спостерігається не в усіх моделях, що досліджуються. Так з рис 3 видно, що розчинність глюкози при температурі 20°C має відносно низьке значення. Можна припустити, що внаслідок цього вільної води у системі буде менше, і, відповідно, значення T_1 та T_2 також. Однак такої кореляції не спостерігається. Можливо це можна пов'язати з гідратаційною здатністю. Так гідратні числа молекули глюкози значно менше ніж фруктози у водних розчинах тієї ж концентрації. [5,6]. Отже кількість молекул води, які утримує одна молекула глюкози значно менше ніж у фруктози, отже відповідно більше залишається „вільних” молекул води. А як вже було зазначено T_1 та T_2 більше у рідинах ніж твердих тілах.

Доцільно зазначити, що методи ЯМР підтвердили попередні дослідження [1] по визначенню стану вологи у дослідних тістових моделях (табл.2).

Таблиця 2.

Відносна кількість (%) вільної та зв'язаної води визначена за допомогою термогравіметричного методу.

Стан води	Тістові моделі виготовленні на				
	цукрі	фруктозі	сорбіті	ізомальті	лактитолі
Вільна	25,7	32,5	27,2	20,5	23,6
Зв'язана	74,3	67,5	72,8	79,5	76,4

Так якщо розташувати тістові моделі по мірі зменшення вільної води, що була визначена за допомогою термогравіметричного аналізу матимемо ряд: фруктоза, сорбіт, цукор, лактитол, ізомальт.

Висновки За допомогою методу імпульсного ядерно-магнітного резонансу встановлено, що кількість вільної та зв'язаної води у тістових модельних системах, що виготовлені з застосуванням різних цукрозамінників різна. Так, максимальна кількість вільної води знаходиться у тістовій модельній системі з фруктозою, мінімальна з ізомальтом, кількість вільної води у модельній системі з цукрозамінником нового покоління лактитолом знаходиться у проміжному положенні. Отримані результати досліджень будуть використані для обґрунтуванні процесів тісто утворення та термооброблення борошняних кондитерських виробів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дорохович В.В., Ковбаса В.М. Доцільність використання цукрозамінників при виробництві борошняних кондитерських виробів // Наук. праці ОНАХТ, – 2006. – № 29, – С.176-181
2. Жуков В.В, Погожих Н.И. Вода в продуктах питания и методы ЯМР. Учебное пособие / Харьков, 1990. – 71с.

3. Карпачов В.В. Сахара и сахарозаменители. – К.: книга плюс, 2004. – 320с.
4. Підсолоджуючі речовини у харчуванні людини / М.І. Пересічний, М.Ф. Кравченко, П.О. Карпенко, В.В. Карпачов. – Київ: Київ. нац. торг.- екон. ун-т 2004. – 446с.
5. Полумбрик М.О., Дегтярьов Л.С., Українець А.І. Гідратні структури і самоасоціати глюкози: дослідження методом спінового зонда// Наук. праці НУХТ. –2004. –№15, – С.91-93
6. Полумбрик М.О., Українець А.І., Дегтярьов Л.С., Дорохович В.В. Дослідження гідратоутворення у водних розчинах фруктози. використання фруктози у технологіях кондитерських виробів // Наук. праці НУХТ. – 2005. –№16, – С.40-42
7. Торняник А.И., Дьяков А.Г., Торняник Д.А. Определение влагосодержания в пищевых продуктах методом ЯМР. Методическое пособие /Харьков, 2003. – 20с.
8. Фабер Т., Беккер Є. Импульсная и Фур'є-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973.– 163с.