

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ВОДЫ В МУЧНЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЯМР- СПИНОВОЕ ЭХО

Кисельник В.В., Чудик Ю.В., Сафонова О.Н., Торяник А.И.,
Дьяков А.Г., Перцевой Ф.В., Полевич В.В.

*Харьковская государственная академия технологии и организации
питания*

Одним из наиболее эффективных методов, позволяющих получить подробную информацию о характере молекулярного движения в веществе, является ядерный магнитный резонанс (ЯМР) - спинове эхо.

Возможность наблюдения ЯМР в макроскопическом образце обусловлено тем, что в веществе всегда существуют условия, которые обеспечивают обмен энергией между системой атомных ядер различных энергетических уровней (спин-система), и молекулярной системой, содержащей ядра и выполняет вместе с ними тепловое движение (играть).

Процесс обмена энергией между этими двумя системами называется спин-гратовой релаксацией, которую характеризуют время продольной (спин-гратовой) релаксации T_1 .

Кроме того, вследствие непосредственного магнитного взаимодействия ядерных спинов возникают процессы обмена энергией между спинами самой спин-системы. Это спин-спиновая релаксация, которую характеризуют время T_2 .

В условиях наблюдения ЯМР наличие спин-гратовой релаксации приводит к направленной передачи энергии от источника питания переменного внешнего поля, что возбуждает резонанс, к спин-системы и от нее - к частиц вещества, которые находятся в тепловом движении. Зависимость энергии, поглощаемой за единицу времени, от разницы ($\omega - \omega_0$) при равных значений постоянного поля H_0 называют резонансным линией (ω_0 - частота возбуждающего поля, γ - гиромангнитное отношение ядра).

Резонансные линии твердых тел обычно очень широкими, что соответствует относительно малым значениям T_1 и T_2 . В чистых низкомолекулярных жидкостях вследствие интенсивного теплового движения молекул магнитное взаимодействие такого

рода значительно уменьшается. Это приводит к резкому сужению резонансной линии, что соответствует увеличению времени релаксации.

Таким образом, изменение молекулярной подвижности в веществе под действием каких-либо внешних факторов (температуры, давления, концентрации, адсорбционных процессов и др.) приводит к изменению T1 и T2. Измеряя эти величины, можно анализировать основные количественные закономерности процессов, протекающих в образце при тех или иных условиях.

Данные об изменении времени спин-гратовой и спин-спиновой релаксации образцов пшеничной и ячменной муки представлено на рис. 3.2 и 3.3.

Увлажнение образцов к показателей влажности теста 60 % из пшеничной муки и 65 % - из ячменной муки несколько увеличивает время спин-гратовой релаксации (рис. 3.2), хотя заметен рост T1 в пшеничной муке. Так, при влажности 40 % разница между T1 муки пшеничной и T1 ячменной муки составляет 0,051 с, 55 % - 0,075 с, 65 % - 0,094 с.

Обозначенные тенденции наблюдаются также во время исследования времени спин-спиновой релаксации T2 (рис. 3.3).

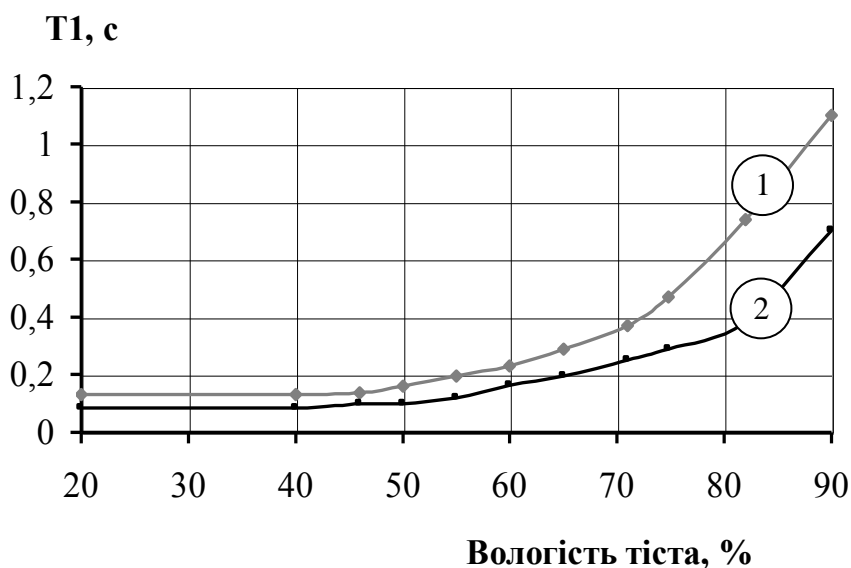


Рис. 3.2. Изменение времени спин-гратовой релаксации теста из пшеничной (ряд1) и ячменной муки (ряд2)

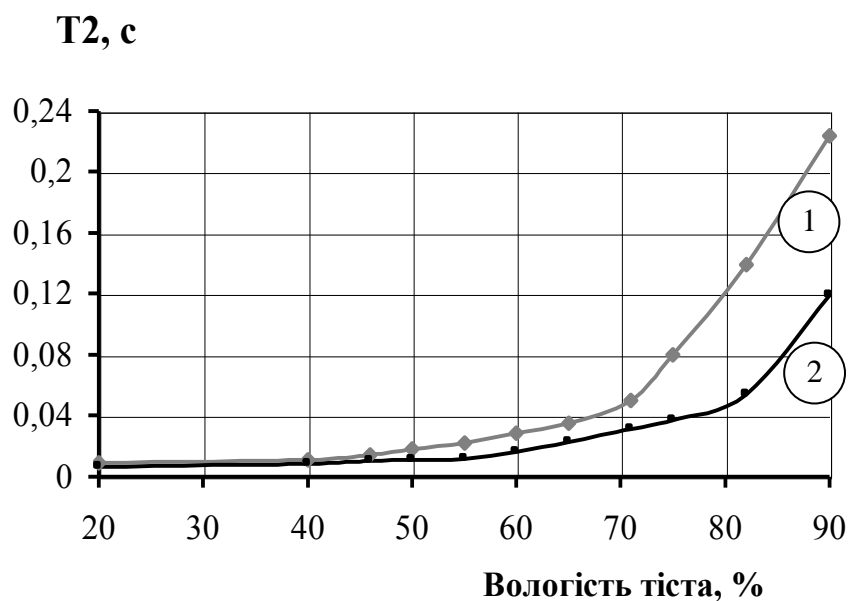


Рис. 3.3. Изменение времени спин-спиновой релаксации теста из пшеничной (ряд1) и ячменной муки (ряд2)

Особенностью является более заметный рост показателя T2: для ячменной муки - начиная с 55 %-ной влажности теста, а для муки пшеничной - с 46 %-ной.

Таким образом, опытные образцы муки различного происхождения имеют разное количество связанной влаги. Ячменная мука способно связывать до 80 % воды, пшеничная мука - около 70 %. На наш взгляд, более высокую способность ячменной муки поглощать влагу можно объяснить высоким содержанием пищевых волокон.

Поскольку пищевые волокна имеют меньшую степень дисперсности по сравнению с другими фракциями муки, нами исследовано влияние дисперсности мучной сырья на ее способность связывать влагу.

Объектами исследований выбрано образцы теста с манной крупы, пшеничной муки и их смесей в соотношении 70:30 и 50:50; указанные объекты имеют близкий качественный состав, но разную крупность частиц. Экспериментальные данные по спин-спиновому времени релаксации опытных образцов в зависимости от их влажности приведены на рис. 3.4.

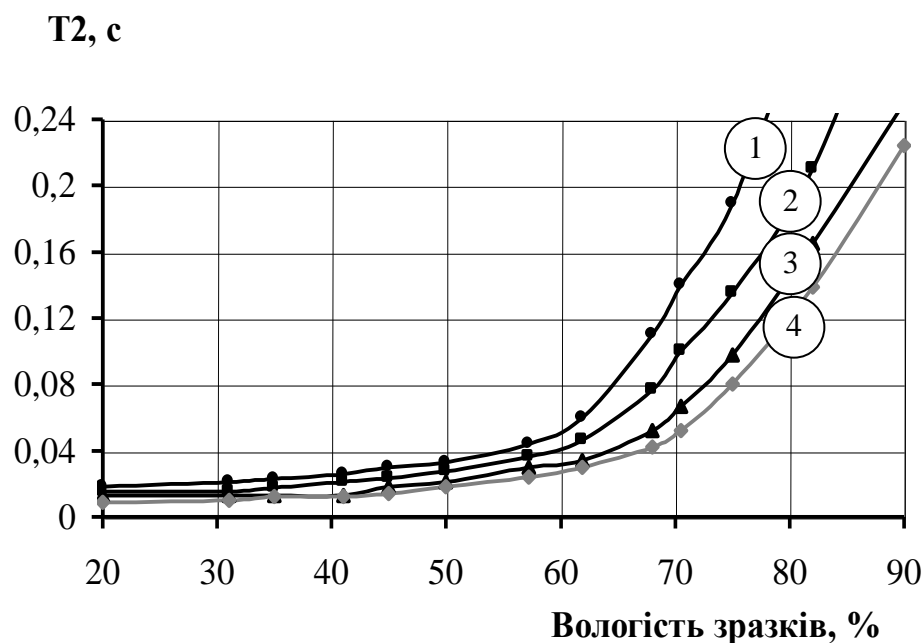


Рис. 3.4. Спин-спіновий время релаксації образцов манной крупы (ряд1), смеси манной крупы и муки пшеничной в соотношении 70:30 (ряд2), смеси манной крупы и пшеничной муки в соотношении 50:50 (ряд3), муки пшеничной (ряд4)

Все кривые можно интерполировать тремя характерными зонами. Первая зона (начальная) - адсорбционного или поверхностного связывания воды частицами твердого тела; значения времени релаксации практически не меняется.

Вторая зона - абсорбционного связывания воды; наблюдается постепенное незначительный рост показателя времени релаксации.

Третья зона характеризует появление диполей воды, слабо связаны с твердой поверхностью и адсорбированным моношаром; отмечается резкий рост времени T2.

Для пшеничной муки (ряд 4, рис. 3.4) при концентрации воды до 46 % время T2 имеет сравнительно малые постоянные значения. Аналогичный характер имеют кривые смесей «манная крупа - мука» к влажности 31 и 41 % (ряд 2 и 3, рис. 3.4); в манной крупы - до 20 % (ряд 1, рис. 3.4).

Общим объяснением совокупности всех кривых в начальной зоне может быть тот фактор, что на подвижность ядерных спинов может влиять адсорбция, то есть электрические дипольные силы, вандервальсовські силы и т.п. В этом случае наблюдается магнитный резонанс ядер жидкой фазы, что окружает доли твердого тела □133□.

Исходя из того, что манная крупа, пшеничная мука и их смеси имеют восточный качественный состав, но разную дисперсность, можно утверждать, что в начальных профсоюзной зоне происходит адсорбция воды на свободных поверхностях

макроскопических частиц. Общая адсорбционная поверхность единицы объема (массы) долей манной крупы (вследствие их больших размеров) значительно меньше аналогичной поверхности пшеничной муки; количество адсорбированной воды также намного меньше. Время T2 манной крупы превышает T2 муки. Возможно, это объясняется энергетической неоднородностью поверхностей адсорбции, связанной с неоднородной структурой зерен, содержащих крахмал, ферменты и другие компоненты. Чем мэн-е доли муки, тем они более монолитные и силы межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз более существенные. Таким образом, можно сделать вывод, что адсорбционные силы и поверхностная энергия частиц различных размеров неодинаковы.

После образования мономолекулярного слоя заполняются слои, более удаленные от адсорбата, то есть начинает действовать полимолекулярна адсорбция. Это приводит к ослаблению сил взаимодействия с центрами адсорбции и усилению поверхностной подвижности молекул воды. Кроме того, если жидкий адсорбат смачивает пористый адсорбент, то в порах последнего может происходить капиллярная конденсация.

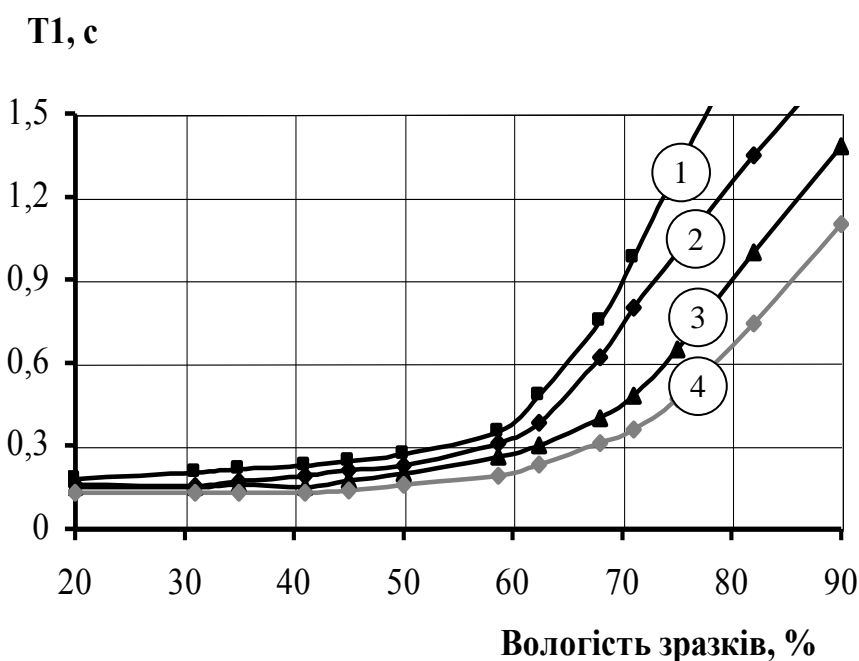


Рис. 3.5. Спин-решеточный время релаксации для манной крупы (ряд1), смеси манной крупы и муки пшеничной в соотношении 70:30 (ряд2), смеси манной крупы и пшеничной муки в соотношении 50:50 (ряд3), муки пшеничной (ряд4)

Все это приводит к ослаблению спин-спинового взаимодействия протонов и к увеличению T2. Однозначно разделить эти процессы практически невозможно. Но сравнивая T2 и T1 для различных веществ, можно сделать вывод, что в данной области изменение T2 и T1 происходит преимущественно за счет внутрішньокапілярних процессов.

Об этом свидетельствует, во-первых, то, что время спин-спиновой релаксации манной крупы во много раз больший, чем пшеничной муки. Предположить, что это происходит вследствие увеличения полишару на долях манной крупы, пожалуй, нет оснований.

Кроме того, значение времени спин-гратової релаксации для различных образцов меньшей степени отличаются друг от друга (рис. 3.5), чем значение времени T2 (рис. 3.4). Это может быть связано с абсорбцией образцов, то есть поглощением воды всем объемом абсорбента. Вследствие капиллярных явлений происходит увеличение расклинивающего давления при одновременном увеличении объема жидкости в капиллярах. При этом поступательная подвижность с ростом давления ограничивается большей степени, чем вращательная. Поэтому его внутримолекулярная доля T1 меняется с ростом внутрішньокапілярного давления не так заметно, чем міжмолекулярна. В свою очередь ослабление межмолекулярного взаимодействия с увеличением внутрішньокапілярного водного объема приводит к увеличению T2.

Процесс абсорбции происходит до тех пор, пока не заполнятся молекулами воды все капилляры, что образовались. Количество воды, которое поглощено существенно зависит от общего объема абсорбента. Потому что неразрушенный объем единицы массы манной крупы больше, чем в пшеничной муки, поэтому и количество воды, которую поглощено, будет больше.

Очевидно, воду с ограниченной подвижностью молекул (в связи с их адсорбцией и абсорбцией) можно считать связанной с веществом. При этом стоит підкрес-лить, что подвижность молекул адсорбированной и абсорбированного воды существенно отрезняется вследствие различного механизма их взаимодействия с веществом и друг с другом.

Данные о связывания воды различными мучными продуктами представлено в табл. 3.3.

Содержание связанной воды в образцах из различных мучных продуктов

Склад зразку	Вміст зв'язаної води, %
Манна крупа	60
Крупа:борошно 70:30	61
Крупа:борошно 50:50	68
Борошно пшеничне	71
Борошно ячмінне	82

После заполнения свободных поверхностей и всего свободного объема исследуемых веществ появляются молекулы воды, слабо связаны с твердой поверхностью и адсорбированным моношаром; T2 начинает расти.

Все представленные выше результаты получены для свіжевикотовленого теста. В данном случае от момента приготовления теста до момента измерения продолжалось 15...20 минут. Сам процесс измерений длился 5...7 минут. Для определения влияния длительности выдержки теста на процесс связывания воды проведена серия измерений тех же образцов в течение 21 часа. Экспериментальные данные для T2 приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Влияние продолжительности выдерживания образцов пшеничной муки и манной крупы на время спин-спиновой и спин-гратовой релаксации

Вологість зразків	Час витримування зразків, годин							
	0,25	0,50	1,00	3,00	5,00	8,00	19,00	21,00
	Значення часу спин-гратової релаксації T ₁ , с							
З пшеничного борошна 32 %	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
45 %	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
З манної крупы 32 %	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
45 %	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Значення часу спин-спінової релаксації, T ₂ , с							
З пшеничного борошна 32 %	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011
45 %	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014
З манної крупы 32 %	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022
45 %	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030

Все зависимости, которые имеют екви́дистантний характер, разные по значению и, начиная примерно с 15 минут, не меняются в течение 21 часа.

Таким образом можно считать, что с окончанием 15...20 минут после приготовления теста процессы, которые протекают в нем, стабилизируются.