

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ПРОТОНОВ ВОДЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КРАХМАЛАМИ МЕТОДАМИ ДСК И ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ

© 2017 г. А. И. Сергеев<sup>1\*</sup>, Н. Г. Шилкина<sup>1</sup>, Л. А. Вассерман<sup>2</sup>, С. И. Шилов<sup>1</sup>, Н. Staroszczyk<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва

<sup>3</sup>Гданьский Технологический Университет, Польша

\*E-mail: nismpa@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2016

Изменение подвижности протонов воды в системе химически модифицированные крахмалы (ХМК) – вода изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии и ЯМР-релаксации. Количества незамерзающей при отрицательной температуре воды и дополнительной (после желатинизации) незамерзающей воды для ХМК имеют пониженные значения по сравнению с нативным крахмалом. Времена протонной спин-спиновой релаксации  $T_2$  для образцов ХМК, условно отнесенные к фракции воды внутри гранул крахмала, монотонно снижаются при нагреве, тогда как для нативного крахмала эта зависимость носит экстремальный характер. Изучение дисперсионных зависимостей 7%-ных гелей, характеризующих скорость химического обмена протонов воды с протонами гидроксильных групп полисахаридов, показало отсутствие такого рода зависимостей для ХМК при рабочей частоте измерительного прибора 20 МГц. Полученные данные говорят о значительных деструктивных изменениях в структуре ХМК.

**Ключевые слова:** химически модифицированный крахмал, вода, ЯМР-релаксация, ДСК

**DOI:** 10.7868/S0207401X17030104

В настоящее время большое внимание уделяется изучению свойств химически модифицированных крахмалов, при получении которых используется микроволновое воздействие на реакционный процесс [1–4]. Показано, что микроволновое облучение, приводящее к быстрому и равномерному прогреву продуктов реакции, способствует увеличению скорости реакции, увеличению селективности, уменьшению выхода побочных продуктов при этерификации крахмала неорганическими кислотами, их солями, ангидридами и оксидами [1]. В настоящее время модифицированные крахмалы, получаемые в результате микроволнового воздействия, используются при производстве биоразлагаемые материалов. В частности, введение силикатов в биополимеры крахмала с последующей микроволновой обработкой улучшает функциональные свойства получающихся продуктов, которые могут быть одним из компонентов биоразлагаемых материалов [3, 4]. Одной из основных характеристик такого рода материалов является их взаимодействие с водой, определяющее функциональные свойства крахмала как компонента, входящего в такие материалы.

Для изучения состояния системы крахмал–вода используются многочисленные экспериментальные методы. В частности, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) широко используется для исследования процессов плавления, желатинизации, фазовых переходов [5–7]; дифракция рентгеновских лучей – для изучения процессов кристаллизации [8]; малоугловое нейтронное рассеяние – для распределения воды в гранулах крахмала [9]. Вместе с методом ЯМР высокого разрешения метод ЯМР-релаксации нашел очень широкое применение [10–14] в исследовании этой системы.

Обширный спектр научных методов, использованный авторами работ [3, 4], дает ясную картину свойств силикатов крахмала. Молекулярная подвижность воды при взаимодействии с такими системами, количество и свойства незамерзающей при отрицательной температуре воды, которые позволяют более полно понять изменения в свойствах силикатов крахмалов, были предметом нашего предыдущего исследования [15]. Цели данной работы – увеличение количества объектов исследования и использование других мето-

дических подходов и моделей при изучении молекулярной подвижности протонов воды, взаимодействующей с крахмалами, как модифицированными неорганическими солями, так и подвергнутыми микроволновому воздействию.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы химически модифицированных крахмалов были любезно предоставлены Гданьским Технологическим Университетом:

1) нативный картофельный крахмал (PS) производства фирмы “Lomza”, (Польша);

2) картофельный крахмал, подвергнутый конвекционной тепловой обработке при  $t = 100^\circ\text{C}$  в течение 120 мин (PSC);

3) картофельный крахмал, подвергнутый микроволновому облучению при мощности  $w = 450$  Вт в течение 30 мин (PSW);

4) смесь картофельного крахмала и кремневой кислоты (весовое соотношение 1 : 1), подвергнутая конвекционной тепловой обработке при  $t = 100^\circ\text{C}$  в течение 120 мин (PSCSi);

5) смесь картофельного крахмала и кремневой кислоты (весовое соотношение 1 : 1), подвергнутая микроволновому облучению при мощности  $w = 450$  Вт в течение 30 мин (PSWSi);

6) смесь картофельного крахмала и  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$  (весовое соотношение 1:1), подвергнутая микроволновому облучению при мощности  $w = 450$  Вт в течение 30 мин (PSWZn).

### ДСК-исследование

Для измерения использовался калориметр марки DSC204F Phoenix (Германия) с программным обеспечением Proteus. Исследуемые образцы смешивались с дистиллированной водой в весовом соотношении 1 : 1 с учетом первоначальной влажности, которая колебалась в пределах 10–12%, и выдерживались в течение 24 ч в закрытой алюминиевой капсуле. После окончания измерения капсула вскрывалась, и образец высушивался (24 ч при  $105^\circ\text{C}$ ) до постоянного веса. Калориметрические измерения проводились в несколько этапов:

1) охлаждение образца до  $t = -40^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ;

2) нагрев от  $-40$  до  $80^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ;

3) повторное охлаждение образца от  $80$  до  $-40^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ;

4) повторный нагрев от  $-40$  до  $80^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Масса незамерзающей воды (НВ) определялась из соотношения

$$M_{\text{нз}} = M_{\text{общ}} - M_{\text{зм}},$$

где  $M_{\text{общ}}$  — масса воды в образце, определяемая высушиванием;  $M_{\text{зм}}$  — масса замерзшей воды, определяемая из эндометрического пика плавления льда при первом нагревании с учетом удельной теплоты его плавления.

Масса дополнительной незамерзающей воды (ДНВ) находилась из разницы площадей эндометрических пиков плавления льда при начальном и повторном нагревания. Все измерения проводили троекратно.

Образцы 7%-ных гелей получали нагреванием крахмала в дистиллированной воде со скоростью  $10^\circ\text{C}$  в минуту при постоянном перемешивании до  $t = 90^\circ\text{C}$ . Образец выдерживался при этой температуре 20 мин, охлаждался до комнатной температуры, герметически закрывался в измерительной ампуле и перед измерением выдерживался 24 ч при  $t = 5^\circ\text{C}$ .

### ЯМР-релаксация

Исследования образцов крахмал–вода (весовое соотношение 1 : 1) в процессе желатинизации проводились на приборе Minispec PC-120 (“Bruker”, Germany), работающего на частоте 20 МГц. Образцы помещались в 5 ампулу диаметром 5 мм и герметически закрывались для предотвращения испарения. Измерения проводились в интервале температур  $25\text{--}95^\circ\text{C}$  с помощью установки температурного контроля ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ). В каждой температурной точке образец выдерживался 5 мин для достижения температурного равновесия. Дальнейшее увеличение времени термостабилизации не влияло на результаты измерений. Время спин-спиновой релаксации ( $T_2$ ) протонов определялось с использованием импульсной последовательности Карра–Парселла–Мебиума–Гилла (КПМГ) при следующих  $90^\circ$ -ным и  $180^\circ$ -ным условиях: длительность  $90^\circ$ -ного импульса — 2.3 мкс, время  $\tau$  между  $90^\circ$ -ным и  $180^\circ$ -ным импульсами равно 20 мкс,  $n$  — количество точек на кривой спада равно 150. Накопление 16 сканов, задержка между сканами — 2 с, каждый образец измерялся трижды.

Полученные кривые спада поперечной намагниченности анализировались с помощью программы многоэкспоненциального разложения MULTIT2 (“Bruker”). Относительная ошибка релаксационных измерений не превышала 6%, и релаксационные параметры на приведенных ниже рисунках представлены в виде средних значений.

Исследования 7%-ных (по весу) (в/в) гелей крахмалов проводились на ЯМР-релаксометре Minispec PC 120 с диффузионной приставкой импульсного градиента, работающего на частоте 20 МГц при  $t = 40^\circ\text{C}$ . Дисперсионные кривые зависимости скорости спин-спиновой релаксации

Таблица 1. Доли незамерзающей и дополнительной незамерзающей воды, значения температуры желатинизации исследуемых образцов крахмала и предельные значения константы скорости диффузионного обмена ( $k_{обм}$ )

Образец	Доля НВ после желатинизации, г H <sub>2</sub> O/г с.в	Доля ДНВ после желатинизации, г H <sub>2</sub> O/г с.в	Температура желатинизации, °С	$k_{обм}$ , с <sup>-1</sup>
PS	0.389 ± 0.009	0.021 ± 0.005	67.8 ± 0.2	87 ± 7
PSC	0.382 ± 0.010	0.021 ± 0.004	67.5 ± 0.3	103 ± 8
PSW	0.414 ± 0.012	0.039 ± 0.007	63.7 ± 0.8	93 ± 5
PSCSi	0.360 ± 0.011	0.003 ± 0.002	64.3 ± 1.0	106 ± 6
PSWSi	0.347 ± 0.012	0.013 ± 0.005	63.1 ± 0.7	155 ± 8
PSWZn	0.223 ± 0.011	-0.103 ± 0.011	62.4 ± 1.1	393 ± 21

от времени между радиочастотными импульсами измерялись с помощью импульсной последовательности КПМГ с изменяющимся временем  $\tau$  в пределах от 30 до 7500 мкс. Количество точек на кривой спада – 150 (каждое десятое эхо). Усредненные кривые получали 16-кратным накоплением сигнала с интервалом между импульсами в 10 с. Математическая обработка дисперсионных кривых проводилась с помощью программы ORIGIN6.

Коэффициент диффузии  $D$  протонов воды определялся методом импульсного градиента с двухимпульсной последовательностью [16] из соотношения

$$\ln(A_n/A_0) = -\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) D,$$

где  $A_n$  и  $A_0$  – амплитуды эха с импульсным градиентом и без него,  $\gamma$  – гиромагнитное отношение для протона ( $26.75 \cdot 10^7$  рад · Тл<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>),  $g$  и  $\delta$  – амплитуда и длительность импульсного градиента,  $\Delta$  – время между импульсными градиентами,  $D$  – коэффициент диффузии протонов воды. Диапазон изменения  $g = 0.1$ – $2.2$  Тл.

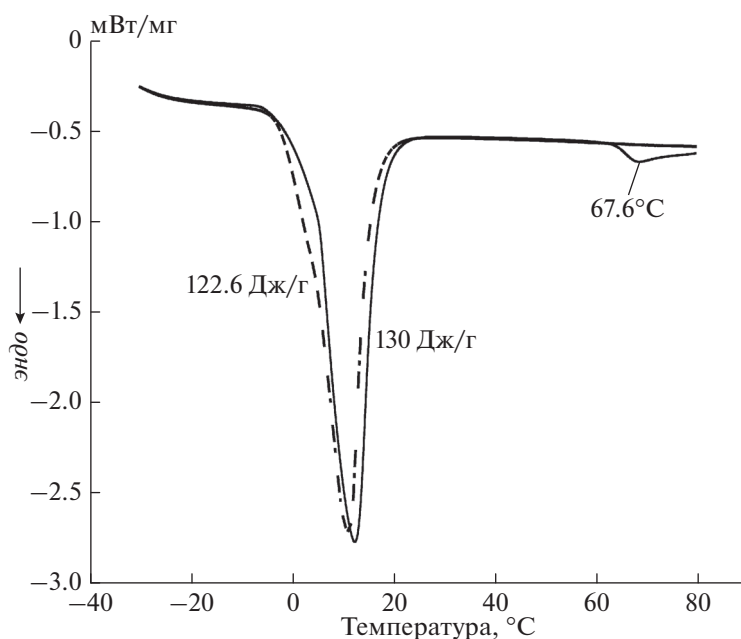
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### ДСК-исследования

На рис. 1 представлены типичные калориметрические кривые нагрева нежелатинизированных и желатинизированных образцов крахмала–вода. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что содержание незамерзающей воды до желатинизации примерно одинаково для всех образцов (0.3–0.4 г H<sub>2</sub>O на 1 г сухого веса). Однако после желатинизации наблюдается уменьшение содержания НВ для всех химически модифицированных крахмалов, особенно заметное для PSWZn (почти в 2 раза) по сравнению с PS. Аналогичное уменьшение наблюдается и для ДНВ после желатинизации. Некоторые данные, представленные в табл. 1, были опубликованы нами ранее [15] и здесь приводятся как сравнительный материал. В системе крахмал–вода гидратный слой находится около поверхности биополиме-

ров. Молекулы воды в этом случае в силу взаимодействия с макромолекулами биополимеров могут находиться в незамерзающем состоянии при отрицательных температурах. На степень гидратации влияет множество факторов, такие как, например, расстояние молекул воды от поверхности взаимодействия, поверхностный заряд, плотность водородных связей и др. Количество НВ до желатинизации во многом определяется степенью связанности полимерной цепи, так как способность воды мигрировать в свободный объем с образованием льда при отрицательной температуре характеризуется термодинамической перестройкой полимерной цепи с образованием системы с наименьшей энергией, и, таким образом, количество НВ до желатинизации отражает степень взаимодействия вода–биополимер. Дополнительная незамерзающая вода появляется в результате желатинизации в следствие увеличения (или уменьшения для отрицательных значений содержания ДНВ) взаимодействия макромолекул крахмала с водой.

В работе [10] наблюдали экстремальную зависимость количества ДНВ от содержания воды в системе крахмал–вода. Максимум наблюдался в области соотношения 1 : 1 (что и определило наш выбор соотношения вода–крахмал для исследуемых образцов) и объяснялся тем, что система в этом состоянии образует насыщенную суспензию, характеризуемую равномерным распределением воды среди крахмальных гранул, как это показано и в работе [17]; при этом отмечается преобладающая роль амилопектина по сравнению с амилозой при взаимодействии с водой. Структура геля после желатинизации описывается авторами работы [18] как плотно упакованные набухшие гранулы с тонким слоем амилозного геля между ними. Предположительно, такая структура соответствует наименьшему расстоянию взаимодействия между водой и макромолекулой и наибольшей плотности водородных связей в локальном объеме.



**Рис. 1.** Калориметрические кривые плавления нежелатинизированных (сплошная линия) и желатинизированных (штриховая линия) образцов крахмал (PSC)–вода. На поле рисунка приведены температура желатинизации и площади соответствующих пиков плавления.

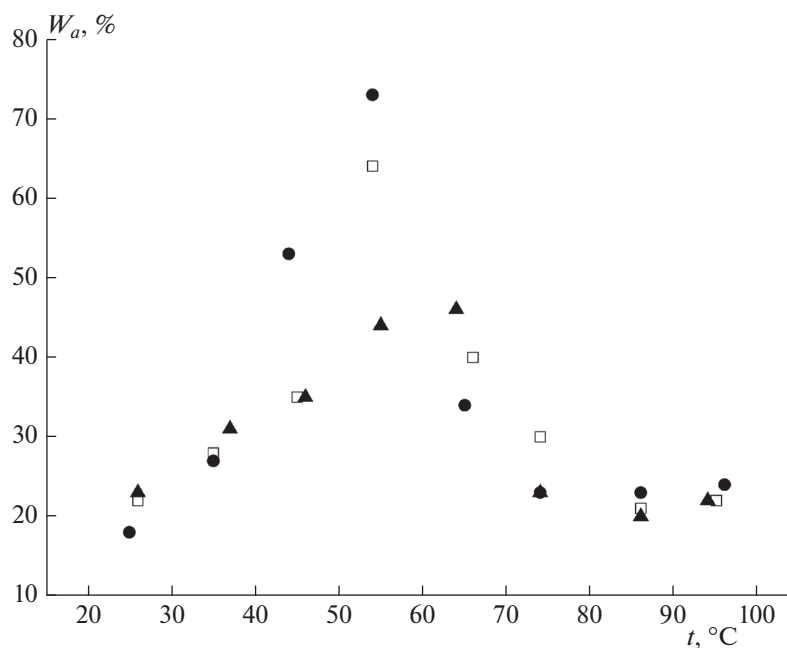
Увеличение количества воды в системе крахмал–вода приводит к изменению этих параметров (увеличение расстояния взаимодействия) и уменьшению количества ДНВ. Таким образом, содержание дополнительной незамерзающей воды характеризует дополнительную гидратацию макромолекул крахмала, возникающую в процессе желатинизации. Следует отметить, что полученные нами данные по количеству НВ близки к значениям для нативного крахмала в работах [19] и [10], составившим 0.38 и [10] 0.43 г  $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$  сухого вещества (с.в.) соответственно. Количество НВ в образцах, не подвергнутых химической модификации, увеличивается при желатинизации (количество дополнительной незамерзающей воды – величина положительная), что свидетельствует об увеличении гидратации вследствие желатинизации. Конвекционное нагревание не оказывает влияния на количество ДНВ, тогда как микроволновое облучение (МО) вызывает увеличение количества ДНВ почти вдвое, что, вероятно, есть следствие деструкционных процессов в структуре крахмала из-за МО.

Разрушение гранул крахмала, вследствие МО вызывает образование дополнительного числа гидроксильных групп и увеличивает степень взаимодействия полисахаридов крахмала с водой [4]. Но, с другой стороны, агломерация гранул, вызываемая МО, уменьшает количество реакционных центров. Именно этим можно объяснить уменьшение количества ДНВ, наблюдаемое для PSCSi и PSWSi (а в случае PSWZn оно отрицательно),

так же как и тем, что большое количество гидроксильных групп крахмала исключается из взаимодействия с водой в силу этерификации. Уменьшение значения температуры желатинизации для модифицированных образцов крахмала по сравнению с соответствующим значением для картофельного крахмала отражает, по-видимому, разрушение кристаллической структуры последнего в процессе микроволновой обработки и химической модификации. Таким образом, полученные данные подтверждают результаты предыдущих исследований [3, 4] о деструктивных изменениях в структуре крахмала, вызывающих ослабление внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей.

### ЯМР-релаксация

Релаксационные кривые спада поперечной намагниченности получены с помощью импульсной последовательности КПМГ при нагревании образцов от 25 до 95°C. Для нежелатинизированных образцов были обнаружены две фракции протонов – с низкой и высокой подвижностью доли которых, обозначены как  $W_a$  и  $W_b$ , соответственно, характеристические времена релаксации которых есть  $T_{2a}$  и  $T_{2b}$ . Можно предположить, что менее мобильные протоны водной фракции расположены во внутриклеточных структурах гранул крахмала. Более подвижная фракция протонов, время релаксации  $T_{2b}$  в которой увеличивается с ростом общего содержания воды [10], на-



**Рис. 2.** Изменение содержания протонов молекул воды с меньшей подвижностью  $W_a$  в процессе нагревания:  $\square$  – нативный крахмал (PS),  $\bullet$  – крахмал с термообработкой (PSC),  $\blacktriangle$  – крахмал, подвергнутый микроволновому облучению (PSW).

ходится в межклеточном пространстве. Подобные модели фракции воды, в предположении о том, что скорости диффузного обмена между фракциями значительно меньше их времен релаксации, были рассмотрены в работе [17]. Обнаружено, что в системе нежелатинизированный картофельный крахмал–вода существуют четыре различные водные фракции, три из которых принадлежат соответственно к межклеточной области, аморфной области и области полукристаллических ламелей, и фракция, находящаяся внутри гексагональных каналов кристаллов амилопектина не обменивающаяся протонами с остальными фракциями. Времена релаксации первой фракции составляют около 50 мс. Две другие фракции, представляющие воду внутри гранул, находятся в состоянии быстрого обмена между собой с временами релаксации  $T_2 = 8$  мс. При охлаждении образцов до температуры ниже  $4^\circ\text{C}$  процесс обмена замедлялся и каждая фракция характеризовалась своим временем  $T_2$  [17]. Идентичность условий данного исследования с нашими и сходство результатов дает основание считать наши предположения о соотношении межклеточной и внутриклеточной фракций справедливыми. Наличие двух фаз характерно для областей со слабым диффузионным обменом и релаксация в них может быть описана выражением [17]

$$D/a^2 < |1/T_{2a} - 1/T_{2b}|,$$

где  $a$  – нижний размер области диффузии. Предельные значения констант скорости диффузионного

обмена,  $k = D/a^2$  для исследуемых образцов представлены в табл. 1. Предполагая, что коэффициент диффузии в чистой воде равен  $D = 2.3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ , вычисленные значения  $a$  находятся в пределах 2–5 мкм, что соответствует нижним размерам диффузионных отсеков. Оценить размеры диффузионных отсеков возможно также по уравнению Эйнштейна:  $\langle a^2 \rangle = 6Dt$  [20]. При этом полагаем, что среднеквадратичное смещение  $\langle a^2 \rangle$  свободно диффундирующей молекулы воды происходит за время  $t = T_{2b}$ . Такие расчеты дают значения  $a = 25$ – $28$  мкм. Таким образом, для нежелатинизированных образцов оценочные размеры областей с неограниченной диффузией составляют  $2 < a < 28$  мкм.

Результаты перераспределения фракций воды и изменение времен релаксации  $T_2$  в них при повышении температуры показаны на рис. 2–5. Из рис. 2 видно, что при увеличении температуры изменение доли фракции менее мобильных протонов воды,  $W_a$ , в образцах PS, PSC и PSW имеет экстремальный характер.

В процессе нагрева происходит разрушение структуры гранул крахмала и, как следствие, увеличение доли  $W_a$  внутриклеточной фракции воды, взаимодействующей с этими структурами до момента желатинизации. По мнению авторов работы [12] такого рода увеличение во многом является отражением роста подвижности цепей полимеров крахмала, гидроксильные группы которых осуществляют химический обмен с водой, и ха-



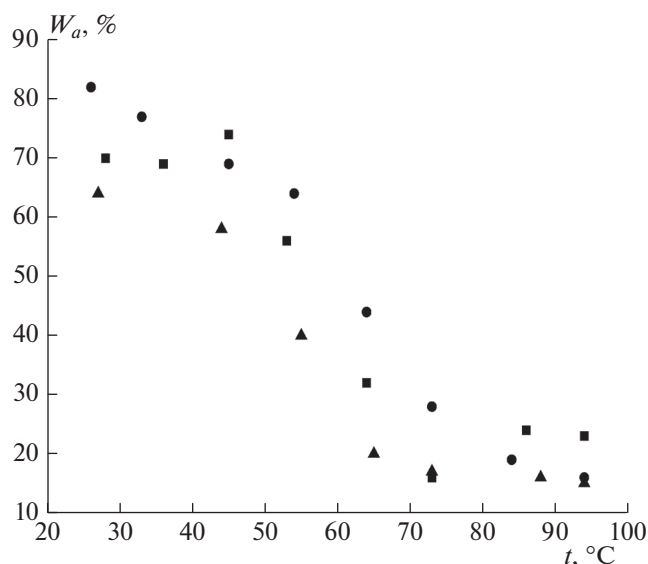


Рис. 3. Изменение содержания более связанных протонов молекул воды  $W_a$  в процессе нагревания образцов с химически модифицированными крахмалами: ■ – PSCSi, ◆ – PSWSi, ▲ – PSWZn.

рактирует процесс набухания гранул крахмала. Выше температуры желатинизации (62–67°C) эта фракция уменьшается, что есть следствие образования структуры геля и характеризуется одним значением  $T_2$  из-за быстрого диффузионного обмена между фракциями. Разница значений  $W_a$  для PS, PSC, PSW в точке начала желатинизации объясняется, по-видимому, большим деструктурирующим воздействием МО по сравнению с конвекционным нагревом.

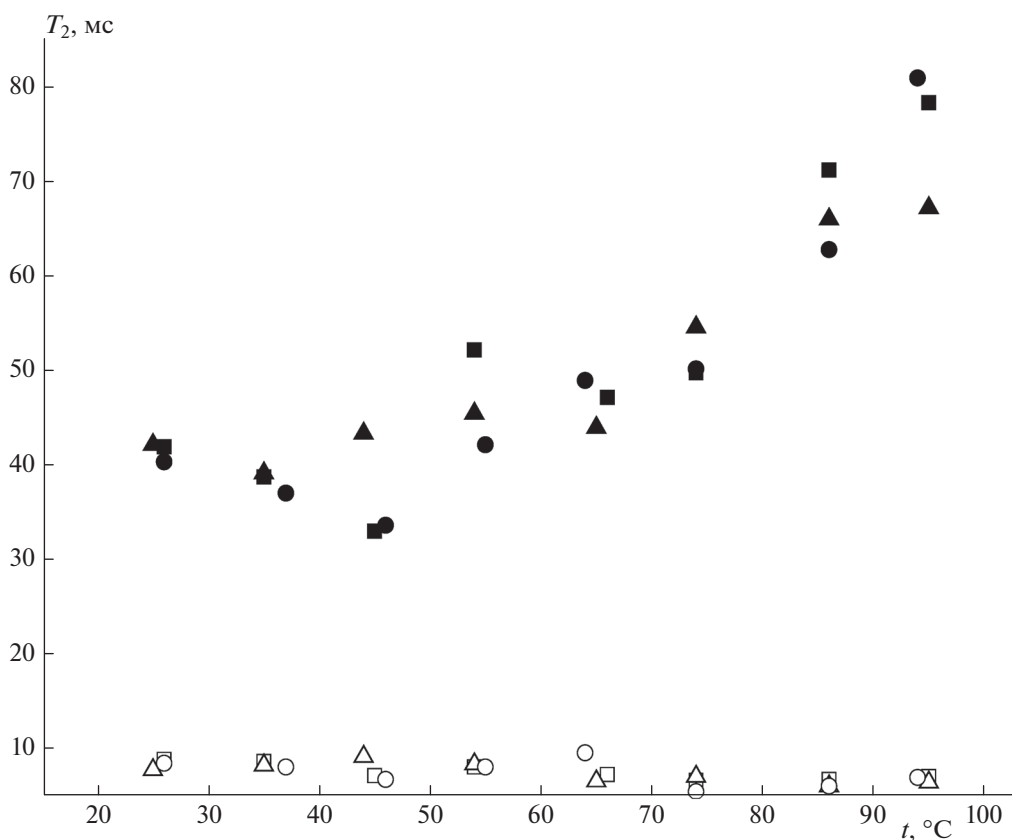
Для образцов химически модифицированных крахмалов (рис. 3) при  $t = 25^\circ\text{C}$  наблюдается значительное (3–4 раза) превышение  $W_a$  по сравнению с нативным крахмалом вследствие деструктивных изменений в структуре крахмала. Принимая во внимание данные ДСК об уменьшении количества незамерзающей воды в химически модифицированных крахмалах по сравнению с PS, данный факт может быть объяснен уменьшением энергии взаимодействия вода–крахмал в этом случае за счет ослабления водородных связей в полисахаридных цепях [3, 4]. В процессе нагрева происходит однообразное уменьшение  $W_a$  без видимых изменений в области желатинизации. По-видимому, в такой измененной структуре, которой обладают исследуемые образцы, переходы в области желатинизации происходят менее выражено. Времена релаксации  $T_{2b}$  при нагревании увеличиваются (рис. 4 и 5), что говорит о наличии свободной воды в этой фракции и о преобладании диполь-дипольного механизма релаксации. Уменьшение  $T_2$  свободной воды (2–3 с) до наблюдаемых значений  $T_{2b} = 50\text{--}80$  мс, происходит, очевидно, за счет химического обмена протонов

воды с протонами гидроксильных групп полисахаридов на поверхности гранул. Значения  $T_{2a}$  менее мобильных протонов остаются постоянными (4–8 мс) во всем температурном интервале, что еще раз говорит о слабом диффузионном обмене.

Для оценки скорости химического обмена протонов воды в гелях изучаемых крахмалов с протонами гидроксильных групп было исследовано изменение скорости спин-спиновой релаксации ( $1/T_2$ ) в зависимости от длительности времени между импульсами ( $\tau$ ) в последовательности КПМГ. Согласно модели химического обмена [21], эта зависимость, называемая дисперсией, определяет константу скорости химического обмена ядер,  $k_{\text{обм}}$  (в нашем случае – протонов) как величину, обратную времени жизни ядра в данном состоянии.

Характерные дисперсионные зависимости скорости релаксации ( $1/T_2$ ) от обратного времени между импульсами ( $\tau^{-1}$ ) в последовательности КПМГ представлены на рис. 6. Константа скорости химического обмена  $k_{\text{обм}}$  равняется значению  $\tau^{-1}$  для средней точки кривой дисперсии. Следует отметить, что спад спин-спиновой релаксации для всех исследуемых образцов 7%-ных (по весу) гелей крахмалов описывается одноэкспоненциальной зависимостью, указывающей на быстрый диффузионный обмен.

Как видно из табл. 2, константа скорости химического обмена  $k_{\text{обм}}$  для образцов гелей возрастает в ряду PS, PSC, PSW, характеризуя тем самым ослабление взаимодействия вода–полисахарид. Для образцов гелей PSCSi, PSWSi и PSWZn зависимости скорости релаксации протонов воды



**Рис. 4.** Зависимость компонент времени спин-спиновой релаксации протонов  $T_2$  для фракций воды с различной подвижностью при нагревании образцов с нативным крахмалом:  $\square$  – короткая компонента  $T_{2s}$  для PS,  $\blacksquare$  – длинная компонента  $T_{2l}$  для PS,  $\triangle$  –  $T_{2s}$  для PSC,  $\blacktriangle$  –  $T_{2l}$  для PSC,  $\circ$  –  $T_{2s}$  для PSW,  $\bullet$  –  $T_{2l}$  для PSW.

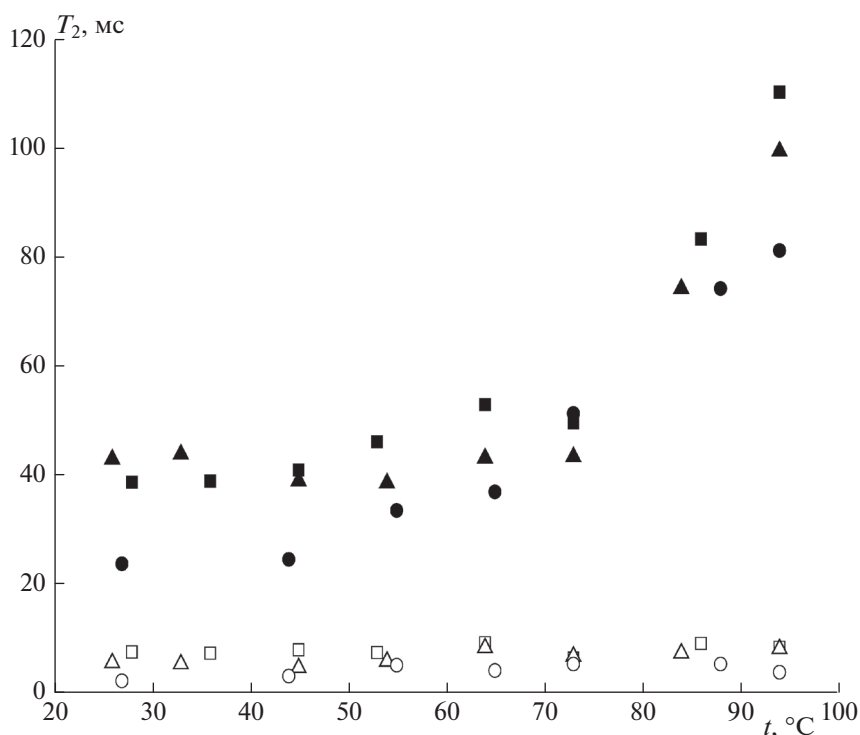
от обратного времени между радиочастотными импульсами ( $\tau^{-1}$ ) не обнаружено. Этот факт, возможно, объясняется низкой рабочей частотой измерительного прибора (20 МГц). Дисперсионные зависимости имеют тенденцию к сглаживанию с уменьшением рабочей частоты, что подтверждается литературными данными для измерений на приборах с частотой 20, 100 и 300 МГц [22]. В табл. 2 обращает на себя внимание изменение времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  в 7%-ных (по весу) гелях химически модифицированных крахмалов по сравнению с нативным крахмалом. Значительное понижение значения  $T_2$ , наблюдаемое для образцов 7%-ных гелей ХМК, характеризует усиление релаксационного взаимодействия. Такого рода уменьшение, как и увеличение  $T_1$  в этом же ряду, по-видимому, отражает процесс деструкции зерен крахмала при действии МО [4], что приводит к ослаблению водородных связей и увеличению водосвязывающей способности крахмала.

В рамках модели химического обмена для коротких  $\tau$  и малого относительного содержания протонов гидроксильных групп релаксация описывается упрощенным выражением [21]:

$$T_2^{-1} = T_{2a}^{-1} + P_b / (T_{2b} + k^{-1}),$$

где  $T_2^{-1}$  – измеряемое время спин-спиновой релаксации,  $T_{2a}^{-1}$  – время спин-спиновой релаксации протонов воды вдали от полисахаридных цепей,  $T_{2b}$  – время спин-спиновой релаксации протонов обмениваемых групп полисахаридов,  $P_b$  – относительное содержание обмениваемых протонов полисахаридов,  $k$  – скорость химического обмена.

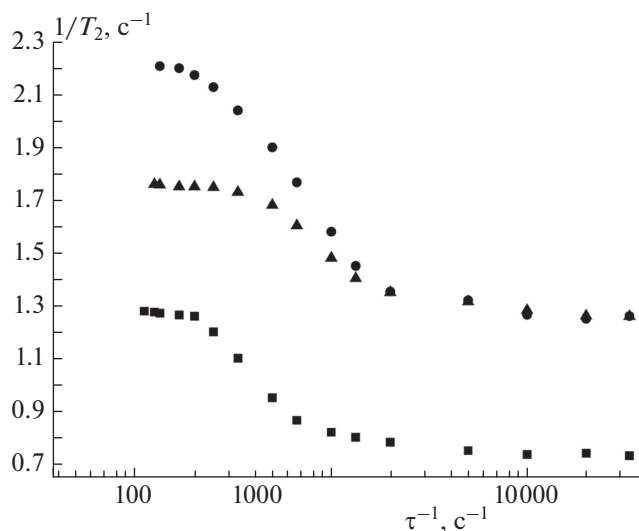
Относительное содержание обмениваемых протонов полисахаридов для 7%-ного геля нативного крахмала, исходя из известного соотношения амилозы и амилопектина и относительного содержания гидроксильных протонов в них (3/162 для амилозы и 8/485 для амилопектина), оценивалось как  $P_b \approx 0.012$ . Для гелей химически модифицированных крахмалов это соотношение еще меньше в силу уменьшения количества гидроксильных групп. Полагая также, что релаксация воды вдали от полисахаридных цепей близка к релаксации в чистой воде ( $T_{2a} \sim 2$  с), получаем значение  $T_{2b} \approx 5$  мс для всех исследуемых образцов. В первом приближении время спин-спиновой релаксации протонов гидроксильных групп



**Рис. 5.** Зависимость компонент времени спин-спиновой релаксации протонов  $T_2$  для фракций воды с различной подвижностью при нагревании образцов химически модифицированных крахмалов:  $\square$  – короткая компонента  $T_{2s}$  для PSCSi,  $\blacksquare$  – длинная компонента  $T_{2l}$  для PSCSi,  $\triangle$  –  $T_{2s}$  для PSWSi,  $\blacktriangle$  –  $T_{2l}$  для PSWSi,  $\circ$  –  $T_{2s}$  для PSWZn,  $\bullet$  –  $T_{2l}$  для PSWZn.

крахмала равно времени релаксации не обмениваемых СН-протонов, и значения  $T_{2b}$  можно оценить из данных для системы крахмал– $D_2O$ . В ра-

боте [12] для протонов амилопектина в аморфных областях полукристаллических ламелей в крахмальном геле с  $D_2O$  значение  $T_2 \approx 1$  мс, что сопоставимо по порядку величины с нашими данными, учитывая их оценочный характер, и подтверждает справедливость применения модели химического обмена.



**Рис. 6.** Дисперсионные зависимости скорости релаксации  $1/T_2$  от обратного времени  $\tau$  между  $90^\circ$  и  $180^\circ$ -ным импульсами для 7% гелей нативного крахмала:  $\blacksquare$  – PS,  $\blacklozenge$  – PSC,  $\blacktriangle$  – PSW.

Представленные в табл. 2 значения коэффициента диффузии протонов воды в 7% (в/в) гелях крахмала ниже по сравнению со значением коэффициента диффузии для чистой воды ( $D_{H_2O} = 2.3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ ). При изучении диффузии методом импульсного градиента однородность диффузии определяется линейностью зависимости  $\ln(A_n/A_0) = F(g^2)$  при определенном времени между импульсными градиентами ( $\Delta$ ). Отклонение от линейности говорит о неоднородности диффузионного процесса. Для всех исследованных образцов линейная зависимость  $\ln(A_n/A_0)$  от  $g^2$  наблюдалась для  $\Delta$  в интервале от 4 мс до 65–70 мс. Нижний предел определялся возможностями измерительной аппаратуры, верхний – влиянием структуры геля на диффузионный процесс. Используя известные значения  $D$  и  $\Delta$ , можно оценить размеры области однородной диффузии. Согласно уравнению Эйнштейна,  $\langle a^2 \rangle = 6D\Delta$ . Полученные значения  $a$  для всех образцов составили 8–9 мкм. В



Таблица 2. Параметры 7%-ных гелей химически модифицированных крахмалов

Образец	$T_1$ , мс	$T_2$ , мс	$D \cdot 10^9$ , м <sup>2</sup> · с <sup>-1</sup>	$k_{обм}$ , с <sup>-1</sup>
PS	1312 ± 29	1169 ± 31	2.0 ± 0.2	417 ± 33
PSC	1174 ± 61	793 ± 24	1.57 ± 0.31	678 ± 48
PSW	1292 ± 48	784 ± 36	1.51 ± 0.15	885 ± 54
PSCSi	1618 ± 56	126 ± 6	1.66 ± 0.21	—
PSWSi	1581 ± 74	110 ± 7	1.61 ± 0.12	—
PSWZn	1594 ± 51	115 ± 5	1.59 ± 0.18	—

Примечание. Измерение  $T_2$  в импульсной последовательности КПМГ проводилось при  $\tau = 30$  мкс; измерение коэффициента диффузии  $D$  проводилось при следующих параметрах двухимпульсной последовательности  $90^\circ - \tau - 180^\circ$ : время диффузии  $\Delta = 7.5$  мс длительность импульсного градиента  $\delta = 500$  мкс.

работе [23] при исследовании крахмального геля размеры пор в нем оценивались в 10–20 мкм. Авторы [11] определили размеры областей с однородной диффузией в системе крахмал–вода, которые составили в 21 и 13 мкм в зависимости от релаксационных свойств областей диффузии. Пониженные значения размеров  $\langle a^2 \rangle$  в нашем опыте могут быть отражением зависимости коэффициента диффузии от концентрации геля.

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования химически модифицированных крахмалов показали пониженное содержание незамерзающей воды по сравнению с нативным крахмалом. Количество в возникающей вследствие желатинизации дополнительной незамерзающей воды для этих крахмалов уменьшается. Снижение содержания незамерзающей воды, полученное для нежелатинизированных химически модифицированных крахмалов при одновременном увеличении содержания фракции внутриклеточной воды  $W_a$ , может быть объяснено снижением интенсивности взаимодействия воды с биополимерами крахмала. Монотонное снижение  $W_a$  с ростом температуры является возможным подтверждением такого предположения. Такого рода изменения, как понижение температуры желатинизации, значительное уменьшение времени спин-спиновой релаксации в образцах 7%-ных гелей ХМК, увеличение для смеси этих крахмалов с водой константы скорости диффузионного обмена, являются отражением деструктивных перестроек в крахмале при воздействии физических и химических факторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kappe C.O., Dallinger D. // Mol. Diversity. 2009. V. 13. P. 71.
2. Staroszczyk H. // Polymers. 2009. V. 54. P. 31.
3. Staroszczyk H. // Carbohydr. Polym. 2009. V. 77. P. 506.
4. Staroszczyk H., Janas P. // Ibid. 2010. V. 81. P. 599.
5. Donovan J.W. // Biopolymers. 1979. V. 18. P. 263.
6. Blanshard J.M.V. Starch: Properties and potential. Wiley, Chicester: 1987. P. 16.
7. Protserov V.A., Wasserman L.A., Tester R.F. et al. // Carbohydr. Polym. 2002. V. 49. P. 271.
8. Le Bail P., Bizot H., Ollivon M. et al. // Biopolymers. 1999. V. 50. P.
9. Jenkins P., Donald A.M. // Carbohydr. Res. 1998. V. 308. P. 133.
10. Tananuwong K., Reid D.S. // Carbohydr. Polym. 2004. V. 58. P. 345.
11. Ritota M., Gianferri R., Bucci R., Brosio E. // Food Chem. 2008. V. 11. P. 14.
12. Tang H.R., Brun A., Hills B. // Carbohydr. Polym. 2001. V. 46. P. 7.
13. Choi S.G., Kerr W.L. // Ibid. 2003. V. 51. P. 1.
14. Choi S.G., Kerr W.L. // Food Res. Intern. 2003. V. 36. P. 341.
15. Sergeev A.I., Shilkina N.G., Wasserman L.A., Staroszczyk H. // Quantitative Chemistry, Biochemistry and Biology. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. P. 165.
16. Stejskal E.O., Tanner J.E. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 288.
17. Tang H.R., Godward J., Hills B. // Carbohydr. Polym. 2000. V. 43. P. 375.
18. Garcia V., Colonna V., Bouchet P., Gallant D.J. // Starch. 1997. V. 49. P. 171.
19. Wootton M., Bamunuarachchi A. // Ibid. 1978. V. 30. P. 306.
20. Einstein. Investigation on the theory of the Brownian movement. Mineola, N.Y., USA: Dover Publ., 1956. P. 35.
21. Carver J.P., Richards R.E. // J. Magn. Reson. 1972. V. 6. P. 89.
22. Hills B.P., Wright K.M., Belton P.S. // Mol. Phys. 1989. V. 67. № 6. P. 1309.
23. Ohtsuka A., Watanabe T., Suzuki T. // Carbohydr. Polym. 1994. V. 25. P. 95.