

ПРОЯВЛЕНИЕ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В ПРОЦЕССАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ ДИСПЕРГИРОВАННОЙ ВОДЫ В НАТИВНОМ И АМОРФНОМ КРАХМАЛЕ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ГИДРАТАЦИИ

© 2017 г. Г.И. Церетели, Т.В. Белополюская, Н.А. Грунина*,
О.И. Смирнова, А.Ю. Романова

Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Старый Петергоф, Ульяновская ул., 1;

*Государственный университет гражданской авиации, 196210, Санкт-Петербург, ул. Пилотов, 38

E-mail: nagrunina@mail.ru

Поступила в редакцию 10.05.16 г.

После доработки 19.07.16 г.

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии выполнено исследование процессов кристаллизации и плавления вымораживаемой воды, диспергированной во влажном картофельном крахмале. Получены зависимости температур и теплот плавления и кристаллизации от степени гидратации крахмала для нативного и аморфного состояний. Установлено проявление размерного эффекта в зависимостях теплот этих процессов для обоих состояний. При увеличении степени гидратации во всех случаях полученные значения теплот кристаллизации и плавления вымораживаемой воды изменяются нелинейно. В то же время проявление размерного эффекта в зависимостях температур плавления и кристаллизации вымораживаемой воды обнаружено только для нативного крахмала. Высказано предположение о причинах отсутствия подобного размерного эффекта в аморфном состоянии. Обнаружен характерный для малых частиц гистерезис при плавлении и кристаллизации вымораживаемой воды, проявление которого заметно отличается для нативного и аморфного состояний картофельного крахмала.

Ключевые слова: калориметрия, крахмал, водные кластеры, кристаллизация, плавление, размерный эффект.

В течение последних десятилетий в исследовании структуры одного из самых распространенных представителей класса полисахаридов – крахмала – достигнуты существенные успехи. Крахмал является уникальным биополимером, нативная структура которого (гранула) содержит кристаллические образования наномасштаба, относительно легко регистрируемые с помощью стандартной аппаратуры рентгеноструктурного анализа [1–4]. Тем не менее знания, касающиеся деталей архитектуры полимерных цепей в гранулах, достаточно ограничены. Еще более ограничена достоверная информация о детальном расположении молекул воды в сложной иерархической структуре гранул крахмала. Исследование гидратной оболочки молекул крахмала основывается в основном на том, что вода, связанная с полимером, во всех биополимерных системах демонстрирует

свойства, отличные от свойств объемной воды. Проявление специфической организации воды вблизи поверхности биомолекул исследуется давно и разными методами [5–9]. Однако с появлением работ, где обнаруживаются новые эффекты [10,11], эта проблема приобретает свежее дыхание [12].

С точки зрения калориметрии неослабевающий интерес проявляется к изучению фазового перехода воды, замерзающей при охлаждении ниже 0°C, т.е. *переохлажденной воды*. При нагревании системы «биополимер–вода» такая вымораживаемая вода (ВВ) плавится. В то же время давно установлено, что наиболее сильно связанная с биополимером невымораживаемая вода, являющаяся неотъемлемой частью его нативной структуры, не замерзает и соответственно не плавится. Считается, что энергия взаимодействия «вода–биополимер» для невымораживаемой воды больше энергии взаимодействия «вода–вода». Калориметрические опыты, непосредственно подтверждающие эту точку зрения,

Сокращения: ВВ – вымораживаемая вода, ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.

были выполнены, в частности, на ДНК [13,14]. При этом следует понимать, что само деление воды в системе «биополимер–вода» на связанную (невывораживаемую) и свободную (вывораживаемую) воду, хотя и используется вплоть до настоящего времени [15–19], безусловно является несколько упрощенным [20]. Известно, что определяемая количественная граница между этими состояниями воды зависит как от выбранного метода исследования и временных рамок эксперимента, так и от используемых модельных представлений о структуре исследуемого биополимера.

В результате проведенных многочисленных калориметрических исследований, в том числе и наших, было обнаружено, что в биополимерах, содержащих лишь несколько процентов вымораживаемой воды (~10%), могут образовываться водные структуры (кластеры) малых размеров, которые плавятся, в отличие от объемной воды, при температурах заметно ниже 0°C. Было показано, что такие структуры могут формироваться и во влажных белках [21–23], и в ДНК [7], и в концентрированных растворах карбогидратов как природного, так и искусственного происхождения [6]. Было установлено, что температура плавления водных кластеров понижается с уменьшением концентрации воды в исследуемой системе [6,7,15–19,23], т.е. можно считать, что речь идет о проявлении достаточно выраженного так называемого размерного эффекта.

Возрастающее влияние поверхностной энергии на энергетический баланс малых частиц активно обсуждалось в последние десятилетия [3,19,24–29]. При этом рассматривались ограничения в размерах кластеров как по всем трем измерениям [19,24–26], так и по одному из трех. Последнее было использовано, в частности, при изучении ламеллярных кристаллов синтетических полимеров [27–29], а также ламелл кристаллитов крахмала [3]. В результате установлено, что именно изменение соотношения между поверхностью и объемом исследуемых кластеров является основной причиной появления размерного эффекта.

В работах [15–18,23,30–33] было показано, что в крахмалах с малым содержанием ВВ также могут формироваться водные кластеры со свойствами, сильно отличающимися от объемной воды. Наблюдаемые изменения параметров плавления такой воды в зависимости от ее содержания в крахмале могут быть, так же как и в других биополимерах, объяснены влиянием на них размера кластеров, формирующихся в гидратном окружении молекул крахмала.

Однако следует отметить, что полученные в разных работах абсолютные значения температур ($T_{\text{пл}}$) и теплот ($Q_{\text{пл}}$) плавления ВВ в крахмалах, так же как и их соотношение с соответствующими параметрами для объемной воды, заметно отличаются друг от друга. В недавно вышедшей нашей работе [33], посвященной изучению зависимости от влажности тепловых свойств нативных и аморфных крахмалов, этой проблеме уделено особое внимание. Удалось, в частности, показать, что приводимые во многих калориметрических работах абсолютные значения $T_{\text{пл}}$ ВВ, превышающие (иногда существенно) хорошо известное значение для объемной воды [15–19,34,35], в случае, когда количество связанной и свободной воды в биополимерах сопоставимо, скорее всего, являются следствием используемого режима непрерывного нагревания. В работе [33] была предложена процедура учета температурного запаздывания в методе дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), которая, соответственно, приводит к отрицательным значениям $T_{\text{пл}}$ водных кластеров. Отметим, что при исследовании влажных биополимеров методами равновесной адиабатической калориметрии в работах, ставших классическими, при всех концентрациях воды температура плавления ВВ лежит ниже 0°C [7].

В отношении зависимости теплоты плавления ВВ от степени гидратации крахмала складывается еще более сложная картина. Естественно считать, что значение $Q_{\text{пл}}$ ВВ при ее увеличении в системе должно стремиться к $Q_{\text{пл}}$ чистой воды. Однако если вычислить $Q_{\text{пл}}$ ВВ из данных в разных работах с учетом ее массы, то при небольшом ее содержании из одних работ следует, что теплота плавления ВВ в крахмале меньше $Q_{\text{пл}}$ объемной воды [15,16], из других, наоборот, больше [17,18]. Из полученных в работе [33] данных для теплоты плавления ВВ в крахмалах разных типов следует, что $Q_{\text{пл}}$ ВВ при ее содержании ниже 35% существенно меньше $Q_{\text{пл}}$ объемной воды. Иными словами, для $Q_{\text{пл}}$ ВВ также имеет место размерный эффект, который, как показано в работе [33], ярко выражен при аморфном состоянии крахмала и менее заметен в его нативном состоянии. Причины этого требуют дальнейшего изучения.

Напомним, что в нативном состоянии крахмал состоит из гранул, включающих в себя как кристаллическую, так и аморфную фазы [36]. При набухании количество воды, встроенной в кристаллическую решетку, остается постоянным [37], в то время как полное содержание воды в грануле нативного крахмала может увеличиваться за счет воды в аморфной фазе гра-

нулы до 50% [36,38]. В принципе каждую гранулу крахмала можно рассматривать как трансформирующуюся биополимерную матрицу, в порах которой, в зависимости от степени гидратации крахмала, находятся водные кластеры разных размеров, в отличие от фиксированного размера пор в классических твердотельных матрицах. В крахмале стенки матрицы обладают гибкостью, а размер пор определяется их раскрытием при изменении степени гидратации. Как следствие, в такой системе поры всегда заполнены полностью. Кроме того, важно отметить, что водные кластеры находятся в абсолютно смачиваемой системе, так как стенки пор образуют молекулы крахмала, окруженные связанной невымораживаемой водой, содержание которой составляет ~ 23–25% от общей массы крахмала [37,39]. Таким образом, изменяя степень гидратации гранулы крахмала, можно из одной и той же исходной матрицы получать системы с разными размерами водных кластеров. Такой путь открывает новые возможности для изучения различных свойств диспергированной переохлажденной воды.

В развитие выполненных ранее исследований основная задача настоящей работы состояла в изучении, в рамках единого ДСК-эксперимента, процессов кристаллизации и плавления диспергированной воды в биополимерной матрице в широком диапазоне влажностей на примере картофельного крахмала в нативном и аморфном состояниях.

ДСК-измерения не только в режиме нагревания, как это чаще всего делается, но и непосредственно в режиме охлаждения, дополняя друг друга, позволили получить принципиально новые данные об исследуемых процессах. Исследование аморфного крахмала, в свою очередь, продемонстрировало связь свойств матрицы с тепловым поведением внедренных в нее водных кластеров, с одной стороны, и значительно расширило представление о процессах установления концентрационного равновесия в водно-крахмальных аморфных системах в разных областях гидратации – с другой.

В целом информация о термодинамических параметрах плавления и кристаллизации водных кластеров различных размеров, полученная при изучении свойств переохлажденной воды в разных матрицах, может быть, безусловно, полезна и для научных, и для практических целей.

МЕТОДИКА

Исследование тепловых свойств воды в крахмале проводили на дифференциальном ска-

нирующем микрокалориметре ДСК-111 (Setaram, Франция), чувствительность которого составляет $3 \cdot 10^{-5}$ Дж/с. Калибровка мощности выполнена с помощью стандартной ячейки по Джоуль-эффекту и проконтролирована по известным значениям теплот плавления калибровочных веществ (In, H₂O, Hg) [28,29]. Последние с точностью лучше 1% легли на кривую зависимости чувствительности прибора от температуры, полученную с помощью стандартной ячейки. Для скорости 5 град/мин, которая в основном использовалась при проведении эксперимента, ошибка при определении теплот плавления ВВ в крахмале, $Q_{пл}$, в режиме нагревания составляла $\pm 5\%$, а теплот кристаллизации, $Q_{кр}$, в режиме охлаждения – $\pm 10\%$. Такое различие в точности связано с тем, что в наших опытах после предварительного охлаждения калориметрической ячейки до требуемой температуры режим нагревания осуществляется без подачи паров жидкого азота. В то же время регистрация тепловых эффектов в режиме охлаждения требует непрерывной подачи паров азота, что приводит к значительному увеличению шумов при записи тепловых эффектов.

Калибровка температурной шкалы осуществлялась с помощью тех же реперных веществ. Ошибка в определении температуры в режиме нагревания составляла $\pm 0,2^\circ\text{C}$, в режиме охлаждения – $\pm 1^\circ\text{C}$.

Как известно, в методе ДСК плавление кристаллического вещества проявляется в виде кривой теплопоглощения с конечными полушириной и интенсивностью пика. Начальная температура этой кривой не зависит от массы плавящегося образца, т.е. соответствует его $T_{пл}$, в то время как T_{max} является функцией условий нагревания. Для исследования влияния степени гидратации крахмала на плавление находящейся в нем вымораживаемой воды в данной работе были использованы скорректированные значения пиковых температур кривых плавления ВВ. Твердо установлено, что T_{max} на наблюдаемой при нагревании ДСК кривой тем выше, чем больше масса образца, теплота исследуемого перехода, а также скорость нагревания [28,29]. Иными словами, измеряемые при непрерывном нагревании экспериментальные значения температур максимумов кривых плавления ($T_{пл}^{эксп}$) не являются термодинамическими параметрами исследуемого процесса.

В данной работе использован специальный способ коррекции $T_{пл}^{эксп}$, подробно описанный в работе [33]. Измерения на ДСК-111 проводили таким образом, что все условия нагревания образца, кроме массы воды в нем, оставались

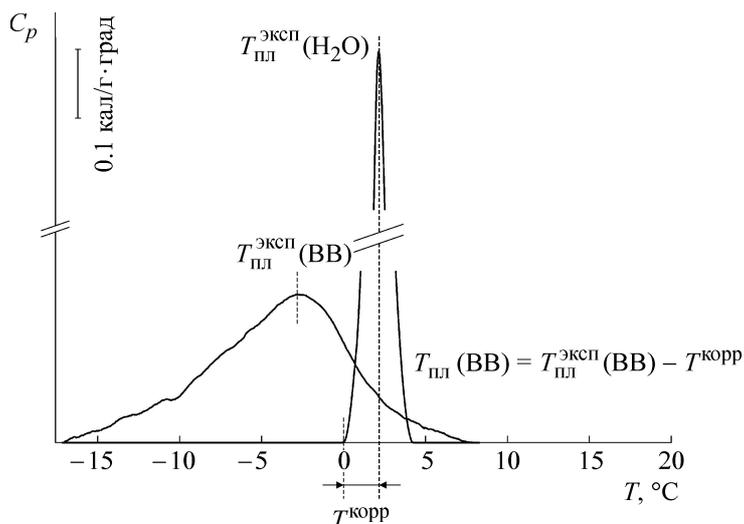


Рис. 1. Схема учета температурного запаздывания на ДСК-111. Масса ВВ равна массе контрольного образца H_2O ; $V_{\text{нагр}} = 5$ град/мин.

неизменными. Тем самым для определения $T_{\text{пл}}$ на основе экспериментального значения $T_{\text{пл}}^{\text{эксп}}$ ВВ необходимо было учесть только температурное запаздывание прибора в режиме нагревания, связанное с зависимостью от массы воды в образце. Для получения необходимых поправок ($T_{\text{пл}}^{\text{корр}}$) в тех же условиях нагревания были предварительно получены зависимости пиковой температуры кривых плавления дистиллированной воды, $T_{\text{пл}}^{\text{эксп}}(\text{H}_2\text{O})$, от массы. В результате температуру исследуемого перехода ($T_{\text{пл}}$) определяли путем вычитания из полученной $T_{\text{пл}}^{\text{эксп}}(\text{ВВ})$ для каждого образца соответствующей поправки $T_{\text{пл}}^{\text{корр}}$, равной значению $T_{\text{пл}}^{\text{эксп}}(\text{H}_2\text{O})$ чистой воды, масса которой равна массе ВВ в крахмале. Напомним, что масса ВВ определяется как разность между массой всей воды в образце и массой связанной с биополимером воды, которая не замерзает при охлаждении вплоть до низких температур. Для наглядности на рис. 1 схематически представлена описанная процедура коррекции $T_{\text{пл}}^{\text{эксп}}$ для ВВ. Следует отметить, что при задании влажности крахмала масса исходных сухих образцов была выбрана одной и той же, а именно ~ 30 мг. Ранее нами было показано, что подобная коррекция $T_{\text{пл}}^{\text{эксп}}(\text{ВВ})$, выполненная на двух сериях образцов с исходными массами 5 и 30 мг, приводит к получению зависимостей $T_{\text{пл}}(\text{ВВ})$ от влажности крахмала, совпадающих с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

В качестве температур кристаллизации ВВ в крахмале, в отличие от $T_{\text{пл}}$, в работе были использованы непосредственно наблюдаемые температуры максимумов соответствующих эк-

зотермических кривых. При этом процедуру коррективки $T_{\text{кр}}^{\text{эксп}}$ в режиме обратного сканирования не проводили, поскольку, как показал эксперимент, разница между температурами начала и максимума кривых кристаллизации как чистой воды, так и воды в крахмале лежит в пределах 2°C . Такая высокая начальная скорость процесса кристаллизации воды по сравнению с процессом плавления связана, на наш взгляд, с тем, что общая площадь поверхности центров кристаллизации как источника тепла при охлаждении на несколько порядков превышает площадь поверхности ампулы как источника тепла при нагревании.

Следует подчеркнуть, что в опытах по охлаждению образцов с каплями объемной воды массой от 1 до 30 мг, т.е. не диспергированной воды, нам не удалось зафиксировать ее переохлаждение. Эти результаты находятся в полном соответствии с представлениями о переохлаждении воды, развиваемыми в классических работах, посвященных этой проблеме [40], согласно которым переохлаждаться может лишь диспергированная вода. В работе [40] показано, что капли воды размером ~ 3 мкм могут быть переохлаждены до температуры $\sim -42^\circ\text{C}$ (231 К). Эта температура рассматривается как минимальная температура, до которой может быть переохлаждена диспергированная вода при использовании скорости охлаждения ~ 10 град/с, в то время как получение так называемого аморфного или стеклообразного льда, наблюдаемого при температурах ниже 77 К, требует использования скоростей охлаждения $\sim 10^5$ град/с.

В данной работе исследован крахмал картофеля (Aldrich, США), изучение тепловых свойств которого было начато нами ранее [23,41–44]. Нативные гранулы картофельного крахмала содержат нанокристаллиты В-типа, которые, в отличие от кристаллитов А-типа, имеют в своей структуре достаточно большое количество кристаллогидратной воды, ~25% [1,2,37], которая не вымораживается. Количество невымораживаемой и неплавящейся воды в нативном картофельном крахмале, определенное экспериментально с помощью ДСК, составляет ~23% от общей массы [31–33]. (Это пограничная концентрация, ниже которой отсутствует эндотермический пик плавления ВВ.) Повторим, что ВВ находится в аморфной фазе, причем распределение ее по грануле крахмала неравномерно [38,45,46].

В работе исследованы процессы кристаллизации и плавления ВВ не только в нативном, но и в аморфном крахмале. При этом образцы последнего были получены непосредственно в ходе проводимого эксперимента при нагревании в калориметре нативных образцов разной влажности – в результате теплового разрушения нанокристаллитов собственно биополимера.

В настоящей работе ДСК-исследования процесса кристаллизации и плавления диспергированной воды в крахмале выполнены в интервале изменения влажности биополимера от 27 до 45%. Необходимая концентрация воды в образцах в различных экспериментах задавалась путем их увлажнения (до ~30%) или добавления в них воды (до 45%) при $T_{\text{комн}}$. При этом сначала с помощью вакуумной откачки контрольных образцов при $T = 105^\circ\text{C}$ до постоянной массы была определена исходная влажность препаратов (с точностью $\pm 1\%$). Она составляла 10–13% в зависимости от окружающих условий. Концентрацию воды (влажность, степень гидратации) в образце (%) определяли как отношение (масса воды / масса сухого крахмала + масса воды) $\times 100$. Для установления равномерной влажности нативные образцы, помещенные в стальные герметичные ампулы, выдерживались в течение одного–двух дней при комнатной температуре. В то же время исследование аморфных образцов проводили непосредственно после аморфизации нативного крахмала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных ДСК-измерений в режиме охлаждения были получены новые данные по термодинамическим параметрам процесса кристаллизации (температурам и те-

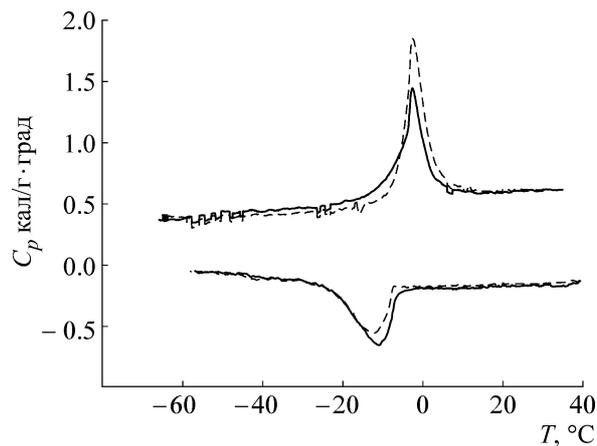


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости в области плавления и кристаллизации ВВ в нативном (сплошная линия) и аморфном (пунктирная линия) картофельном крахмале с влажностью 35%. $V_{\text{нагр.}} = V_{\text{охл.}} = 5$ град/мин.

плотам перехода) воды в системе «картофельный крахмал–вода» при изменении ее концентрации от 27 до 45%. Исследования проведены как для нативного, так и для аморфного состояния крахмала. Полученные при этом данные, касающиеся процесса плавления ВВ в крахмале, а также аморфизации биополимера полностью совпали с данными для более широкого интервала степеней гидратации, опубликованными нами ранее. В результате проведенного исследования, на наш взгляд, была получена достаточно самосогласованная картина изучаемых процессов.

Необходимо отметить, что эксперимент для каждого образца состоял из серии последовательных записей (регистраций) термограмм в режимах прямого и обратного сканирования по температуре. Измерения проводили в широкой области температур от -80 до 120°C . Минимальная серия измерений состояла из предварительного охлаждения образца (кристаллизации ВВ в нативном крахмале) \rightarrow нагревания, включающего плавление ВВ в нативном крахмале и затем разрушение его нативной структуры \rightarrow охлаждения сразу после аморфизации (кристаллизации ВВ в аморфном крахмале) и \rightarrow вновь запись плавления ВВ уже в аморфном полимере. На рис. 2 для примера представлены типичные термограммы процессов кристаллизации и плавления ВВ в нативном и аморфном картофельном крахмале в подобной серии измерений.

Полученные новые результаты по зависимостям температуры кристаллизации $T_{\text{кр}}$ ВВ для нативного и аморфного картофельного крахмала от его влажности в интервале от 27

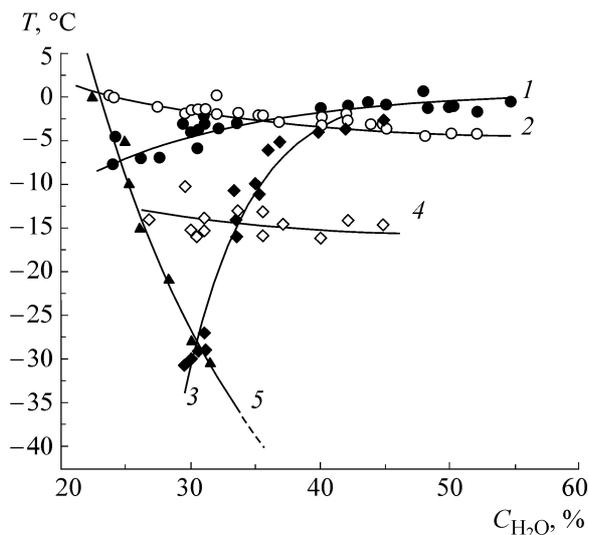


Рис. 3. Зависимости температур плавления (кривые 1,2) и кристаллизации (кривые 3,4) ВВ в нативном и аморфном картофельном крахмале от степени гидратации. Кривая 5 – зависимость температуры стеклования крахмала от влажности [43].

до 45% приведены на рис. 3. Там же приведены соответствующие значения температур плавления $T_{пл}$ в исследуемой в данной работе области концентраций вместе с данными, полученными ранее [33] в более широком диапазоне. Для того чтобы объяснить происходящие процессы, проследим поэтапно изменения обсуждаемых величин.

Температура плавления водных кластеров в нативном и аморфном крахмале. В зависимости $T_{пл}$ ВВ в нативном крахмале от влажности отчетливо проявляется размерный эффект: чем ниже влажность крахмала, тем ниже $T_{пл}$ ВВ (рис. 3, кривая 1). Подобный эффект в аморфном крахмале не обнаружен. Более того, после аморфизации наблюдается обратная ситуация. С уменьшением влажности $T_{пл}$ кластеров воды в аморфных крахмалах растет (рис. 3, кривая 2).

Из рис. 3 следует, что кривые 1 и 2 пересекаются при влажности крахмала ~35%. В результате многочисленных исследований было установлено, что именно это значение влажности разделяет процессы, происходящие в системе «крахмал–вода» при нагревании, на две группы [9]. Для того чтобы подчеркнуть их различие, процесс разрушения нативной структуры крахмала при концентрации воды выше 30–35% называют желатинизацией, при более низкой температуре пользуются специально принятым термином НМТ (Heat Moisture Treatment), не имеющим точного русского аналога. Видно, что полученные результаты (рис. 3) хорошо вписываются в такое деление.

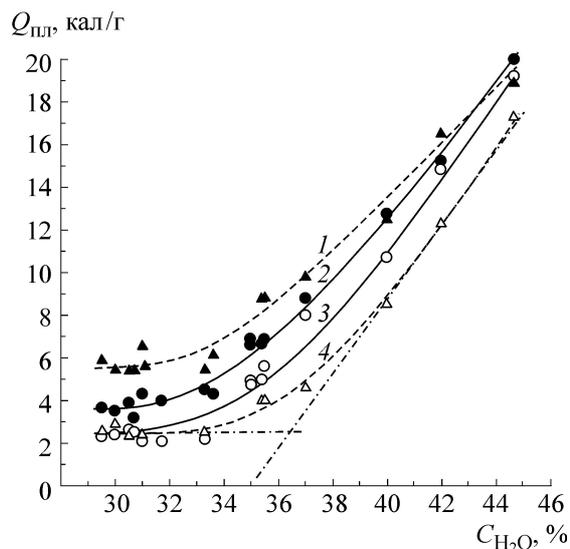


Рис. 4. Зависимости теплоты плавления (кривые 1,2) и кристаллизации (кривые 3,4) вымораживаемой воды в нативном (сплошная линия) и аморфном (пунктирная линия) картофельном крахмале от степени гидратации в интервале 29–45%. Данные нормированы на полную массу образца.

Если считать, что T_{max} кривой плавления ВВ отражает средний размер формирующихся в крахмале водных кластеров, а $Q_{пл}$ – их количество, то, согласно полученным данным, при концентрации ниже 35% аморфизация приводит к увеличению как размеров кластеров, так и их количества (~2 кал/г на уровне 4–5 кал/г, см. рис. 4). Напротив, при концентрации выше 35% размеры кластеров уменьшаются, а общее их количество увеличивается лишь на ~1 кал/г на уровне 10–15 кал/г. При этом последний результат не противоречит установленному ранее нами [31–33] и другими авторами [15,16] факту, свидетельствующему о частичном уменьшении количества ВВ в крахмале после аморфизации. Дело в том, что в настоящей работе приведены данные, полученные, как упоминалось выше, в результате непрерывно следовавших друг за другом измерений при нагревании, включая аморфизацию крахмала, и при охлаждении, проведенных в один день. В то время как процесс установления равновесной концентрации воды после аморфизации, приводящий к постепенному уменьшению ВВ в аморфных крахмалах, происходит достаточно медленно, требуя по крайней мере десятка часов [32,33]. (Более подробно вопросу об изменении границы между вымораживаемой и невымораживаемой водой в аморфном крахмале с течением времени, а также в нативном крахмале с низкой влажностью в результате его прогрева-

ния в пределах нативного состояния будет посвящена отдельная работа.)

Для понимания обсуждаемых зависимостей $T_{пл}$ ВВ в крахмале от концентрации (рис. 3) необходимо привлечь данные, касающиеся особенностей самого процесса аморфизации нативного крахмала, индуцированного теплом. Многочисленные исследования, в том числе и наши, показали, что температура перехода крахмала, как и других биополимеров, из нативного в аморфное состояние ($T_{ден}$) существенно зависит от содержания в них воды [22,23,41–44]. Было установлено, что аморфизация нативного крахмала с низкой влажностью происходит при достаточно высоких температурах: в частности, при понижении влажности от 40 до 25% $T_{ден}$ увеличивается от 80 до 105°C [43,44]. В работе [33] было выдвинуто предположение о том, что именно высокие значения $T_{ден}$ крахмала с малым содержанием ВВ приводят в этом случае к росту среднего размера водных кластеров. В значительной мере такое предположение основывалось на установленном нами ранее факте существования размерного эффекта в зависимости $T_{пл}$ водных кластеров в специально изготовленных аморфных полисахаридах – сефадексах, используемых для гелефильтрации [47]. Справедливость такого объяснения демонстрирует следующий специально поставленный эксперимент.

На рис. 5 приведены кривые плавления водных кластеров нативного и аморфизованного образцов крахмала со сложной термической предысторией. Видно, что непосредственно после аморфизации как $T_{пл}$, так и $Q_{пл}$ ВВ в аморфном крахмале с низкой влажностью значительно превышают соответствующие значения для нативного крахмала, что свидетельствует прежде всего об образовании в аморфном крахмале кластеров воды большего размера. После пребывания аморфизованного образца при $T_{комн}$ в течение длительного времени $Q_{пл}$ ВВ существенно уменьшается, при этом значение $T_{пл}$ также несколько понижается (рис. 5, кривая 3). Это означает, что при длительном хранении количество больших водных кластеров уменьшается. Что касается размера кластера, то он также уменьшается, но не достигает среднего размера в нативном состоянии крахмала. При последующем прогревании этого аморфного образца до высокой температуры, равной температуре его аморфизации, теплота плавления водных кластеров вновь увеличивается (рис. 5, кривая 4). При этом $T_{пл}$ ВВ непосредственно после аморфизации и $T_{пл}$ после высокотемпературного прогревания аморфного образца совпадают. Отсюда следует, что именно

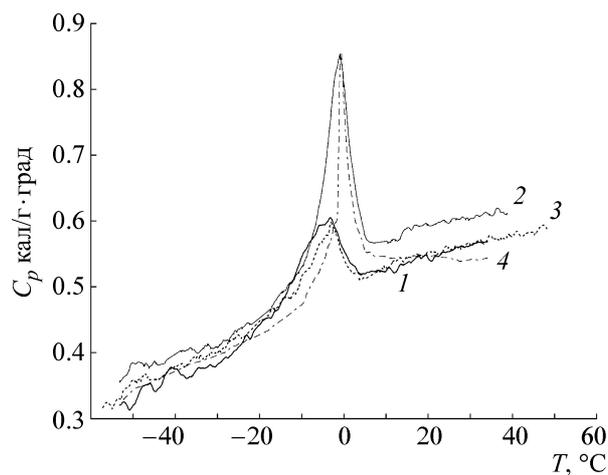


Рис. 5. Термограммы нагревания образца картофельного крахмала в области плавления вымораживаемой воды со сложной термической предысторией: 1 – нативный образец; 2 – образец непосредственно после аморфизации при 100°C; 3 – аморфный образец после 5 дней хранения при $T_{комн}$; 4 – аморфный образец после повторного прогревания до 100°C; $C_{H_2O} = 27\%$; $V_{нагр} = 5$ град/мин.

высокотемпературный прогрев, необходимый для разрушения нативной структуры биополимера при низких влажностях, приводит к увеличению размеров кластеров воды в аморфном крахмале с малым содержанием ВВ, по сравнению с его нативным состоянием. Это, в свою очередь, означает увеличение неравномерности в распределении ВВ в крахмале в целом. Кроме того, этот эксперимент наглядно демонстрирует, что процесс установления концентрационного равновесия в водно-крахмальных аморфных системах в области низкой гидратации является длительным, требуя десятков часов при комнатной температуре.

Кристаллизация переохлажденной воды в крахмале. Теперь обсудим результаты, полученные при исследовании процесса кристаллизации диспергированной воды в крахмале (рис. 3, кривые 3 и 4). Видно, что полученные зависимости температур кристаллизации $T_{кр}$ ВВ и в нативном, и в аморфном крахмале значительно сдвинуты в область низких температур относительно $T_{пл}$. Иными словами, кристаллизация водных кластеров происходит при сильном переохлаждении относительно их $T_{пл}$.

Известно, что при исследовании термодинамических свойств кристаллических структур наномасштаба, формирующихся в низкомолекулярных и атомных соединениях (в классических твердотельных объектах) для описания соотношения процессов плавления и кристаллизации при переохлаждении относительно

$T_{пл}$ обычно используется термин «гистерезис», $\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$. Такое же соотношение между температурами кристаллизации и плавления давно установлено для синтетических полимеров и олигомеров [48]. Считается, что наблюдаемый сдвиг $\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$ в этом случае обусловлен кинетическими ограничениями скорости роста кристаллитов, связанными с низкой молекулярной подвижностью макромолекул. При этом, однако, термин «гистерезис» не используется. В настоящей же работе речь идет о воде – низкомолекулярном соединении.

Обсудим полученные результаты по кристаллизации ВВ в нативном и аморфном крахмале отдельно.

Температура кристаллизации водных кластеров в нативном крахмале. Из приведенных на рис. 3 данных следует, что при всех влажностях $T_{кр} < T_{пл}$, т.е. имеет место гистерезис. Получено, что $T_{кр}$ водных кластеров в нативном крахмале в диапазоне степеней гидратации $C_{H_2O} - 29-45\%$ изменяется от ~ -30 до -3°C . Величину полученного гистерезиса $\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$ можно связать с размером кластеров, вычисленных ранее по уравнению Гиббса–Томсона на основе данных по их плавлению [31,33]. Тогда получается, что чем меньше размер кластеров, тем больше величина наблюдаемого гистерезиса. При относительно больших размерах кластеров (~ 35 нм при концентрации воды $\sim 40\%$) эта величина составляет $\Delta T = \sim 2\div 3^\circ\text{C}$, в то время как при малых размерах, равных $\sim 7,5$ нм при концентрации воды $\sim 29\%$, $\Delta T = \sim 25^\circ\text{C}$. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с общими представлениями о том, что чем меньше размеры кластеров, тем больше величина гистерезиса [25,26].

Тот факт, что нам не удалось зафиксировать тепловой эффект, относящийся к кристаллизации ВВ при влажностях ниже 29%, хорошо вписывается в следующее объяснение обнаруженного гистерезиса. Можно предположить, что причина наблюдаемых изменений температурного гистерезиса при плавлении и кристаллизации для кластеров разных размеров кроется в относительном расположении на шкале температур двух процессов, проходящих при кристаллизации с разными скоростями – образования центров кристаллизации и скорости их роста [48]. Естественно, что чем меньше объем самих кластеров, тем меньше перекрывание соответствующих процессов, что и определяет результирующую скорость кристаллизации водных кластеров. Таким образом, становится очевидным, что обсуждаемый гистерезис также имеет кинетическую природу.

Добавим, что в аморфном состоянии крахмала при влажности 29% и ниже, где средний размер водных кластеров много больше, чем в нативном состоянии, кристаллизация ВВ фиксируется отчетливо (например, при 27% – рис. 3, кривая 4). Этот факт также свидетельствует о том, что определяющую роль в отсутствие теплового эффекта, связанного с кристаллизацией ВВ в нативном крахмале в этой же области степеней гидратации, играет именно уменьшение размеров кластеров воды.

Температура кристаллизации водных кластеров в аморфном крахмале. Полученная зависимость температуры кристаллизации $T_{кр}$ ВВ для аморфного картофельного крахмала от степени его гидратации приведена на рис. 3, кривая 4. Видно, что в аморфном крахмале также наблюдается значительный гистерезис при плавлении и кристаллизации водных кластеров. Однако величина этого гистерезиса ($\sim 12^\circ\text{C}$), в отличие от нативного крахмала, в аморфном крахмале меняется значительно меньше – не более $3-4^\circ\text{C}$ в исследованном диапазоне влажностей.

Столь резкое отличие процесса кристаллизации ВВ в аморфных и нативных крахмалах, на наш взгляд, связано с тем, что после аморфизации влажный крахмал становится типичной стеклющейся системой. Иными словами, кристаллизация ВВ в нативном и аморфном состоянии крахмала проходит, по сути, в разных системах, имеющих различную молекулярную подвижность.

Напомним что, согласно ранее проведенным исследованиям процесса стеклования биополимеров [23,43,44,49,50], аморфный крахмал, как и другие денатурированные влажные биополимеры, при определенном соотношении температур и влажности может переходить в состояние стекла. Было показано, что переход дегидратированного крахмала из состояния стекла в полностью гидратированное состояние с высокой подвижностью завершается при концентрации воды $\sim 30-35\%$. Соответственно, зависимость теплоемкости, характеризующей молекулярную подвижность всей системы «крахмал–вода», от содержания воды также изменяется при переходе через концентрацию 30–35%, испытывая при этом скачок [23,43].

На рис. 3 приведена также зависимость температуры стеклования аморфного картофельного крахмала ($T_{ст}$) от степени гидратации из работы [43], которая экстраполирована в область влажностей до $\sim 40\%$. При этом оказывается, что не только $T_{пл}$ кластеров воды, но и их $T_{кр}$ лежат выше значений $T_{ст}$. При влажности выше 30% на соответствующих термо-

граммах нагревания аморфного крахмала не видно отчетливо скачка теплоемкости, потому что он скрыт под кривой плавления льда. Тем не менее это не значит, что процесс стеклования отсутствует и что при этих температурах нет изменения подвижности полимерной матрицы.

Из вышесказанного следует, что аморфная биополимерная матрица крахмала в обсуждаемой области концентраций находится в состоянии, подобном высокоэластическому, т. е. является гораздо более гибкой системой, чем нативная гранула крахмала. Относительная жесткость последней определяется наличием нанокристаллических структур, связанных проходными цепями. Это обстоятельство и определяет главным образом обнаруженные отличия процесса кристаллизации водных кластеров в аморфном крахмале, по сравнению с нативным. Роль размеров кластеров воды в случае аморфного крахмала является вторичной, что и отражается на полученной кривой (рис. 3, кривая 4), которая демонстрирует очень слабую зависимость $T_{кр}$ от влажности. Напротив, в нативном состоянии при относительно более жесткой внутренней структуре гранулы основную роль в процессе кристаллизации водных кластеров играют именно их размеры.

Однако, несмотря на эти различия, гистерезис между $T_{кр}$ и $T_{пл}$ водных кластеров, наблюдается и в нативном, и в аморфном крахмале. Установлено также, что при кристаллизации водных кластеров, как и при их плавлении, соотношение между $T_{кр}$ ВВ и в нативном, и аморфном состоянии меняется при переходе через $C_{H_2O} \sim 35\%$ (рис. 3). Этот факт, в свою очередь, является отражением давно обсуждаемого, но остающегося до конца не выясненным, вопроса о причинах различия процессов, сопровождающих разрушение нативных структур в крахмалах при низких и высоких влажностях.

В целом из всего вышесказанного следует, что исследования тепловых свойств как собственно крахмала (аморфизации и стеклования), так и находящейся в нем воды (плавления и кристаллизации) наглядно демонстрируют, что существуют две области гидратации, отличающиеся по характеру своего на них влияния.

Теплота кристаллизации ВВ в нативном и аморфном крахмале. Как и для $T_{пл}$, для другого параметра плавления водных кластеров в крахмале – теплоты перехода – приводимые в данной работе новые значения хорошо ложатся на полученные ранее зависимости $Q_{пл}$ от концентрации воды в нативном крахмале в более широком интервале [31–33]. Рис. 6 демонстрирует это. Полученная зависимость наглядно по-

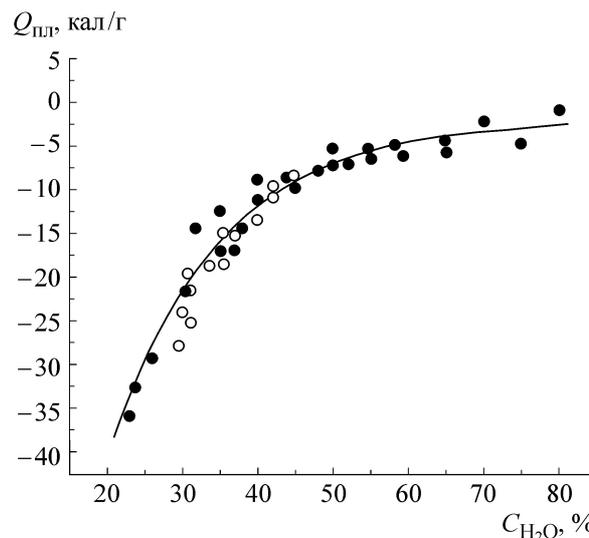


Рис. 6. Зависимость теплоты плавления вымораживаемой воды в нативном картофельном крахмале от степени гидратации. Данные нормированы непосредственно на массу ВВ. Светлые кружки – данные, полученные в настоящей работе, темные кружки – данные из работы [33].

казывает, что при низких влажностях крахмала теплота плавления ВВ меньше, чем при высоких, что несомненно является отражением размерного эффекта. Отметим, что все приведенные на рис. 6 значения $Q_{пл}$ отнесены непосредственно к массе плавящейся вымораживаемой воды в образце.

На рис. 4 приведены данные для теплот плавления $Q_{пл}$ ВВ и кристаллизации $Q_{кр}$ ВВ в нативных и аморфных крахмалах в диапазоне концентраций воды 29–45%, нормированные на полную массу образца. Различная нормировка наблюдаемых тепловых эффектов позволяет выявить некоторые особенности изучаемых процессов.

Во всех представленных на рис. 4 зависимостях теплот переходов от концентрации воды в крахмале, нелинейных по своему характеру, прослеживается влияние размера кластеров воды. Ранее в работе [33] было показано, что зависимость $Q_{пл}$ от влажности (при нормировке на полную массу образца) для разных крахмалов может быть аппроксимирована с хорошей точностью двумя прямыми с разными наклонами. Было получено, что $Q_{пл}$ ВВ в крахмалах с малым ее содержанием заметно меньше, чем $Q_{пл}$ при больших (выше 35%) концентрациях, и, соответственно, меньше $Q_{пл}$ чистой воды. Отметим, что впервые разделение гидратации на два диапазона по результатам исследования методом адиабатической калориметрии плавления воды, диспергированной в двух биополи-

мерах: гистоне Н1 и поли-L-пролине, было предложено в работе [51]. Полученные в настоящей работе данные (рис. 4) демонстрируют возможность аппроксимации двумя прямыми с разными наклонами зависимость от влажности не только для $Q_{пл}$ ВВ, но и для $Q_{кр}$ ВВ, причем как в нативном, так и в аморфном состояниях крахмала. Другими словами, результаты, полученные для теплот плавления $Q_{пл}$ и кристаллизации $Q_{кр}$ ВВ в нативных и аморфных крахмалах, подтверждают тот факт, что в области гидратации крахмала «до» концентрации $\sim 35\%$ преимущественно существуют малые кластеры с отличными от объемной воды тепловыми свойствами, а «выше» – кластеры больших размеров с параметрами плавления, близкими к объемной воде.

Далее, и в нативном, и в аморфном состояниях крахмала при одной и той же влажности $Q_{пл}$ ВВ превышает $Q_{кр}$ (рис. 4), что указывает, как и в случае температур исследуемых переходов, на существование (проявление) гистерезиса ΔQ . Полученное максимальное значение величины этого гистерезиса, $\Delta Q = Q_{пл} - Q_{кр}$, составляет около 2 кал/г для нативного и 4 кал/г – для аморфного крахмала, причем величина ΔQ с ростом влажности крахмала (и соответственно с ростом самих значений теплот) уменьшается. При этом видно, что характер изменения полученных значений $Q_{кр}$ водных кластеров в крахмале при изменении степени его гидратации аналогичен характеру изменения $Q_{пл}$ ВВ.

Напомним, что все приведенные на рис. 4 данные получены с использованием одинаковой скорости (5 град/мин) как при нагревании, так и при охлаждении. Выполненные нами исследования процесса кристаллизации воды с меньшей скоростью охлаждения (3 град/мин) продемонстрировали увеличение теплоты кристаллизации $Q_{кр}$ и для нативного, и для аморфного состояний крахмала. Этот факт подтверждает кинетический характер обнаруженного в работе гистерезиса. Наличие же гистерезиса, в свою очередь, является дополнительным свидетельством того, что в гидратной оболочке молекул крахмала с низкой влажностью формируются кластеры воды малых размеров.

ВЫВОДЫ

В работе выполнены ДСК-исследования процессов кристаллизации и плавления вымораживаемой воды, диспергированной в нативном и аморфном картофельном крахмале различной влажности. Полученные результаты позволили установить степень влияния размера

кластеров воды, формирующихся в биополимерной матрице, на параметры этих процессов. Как показал эксперимент, в нативном крахмале в зависимостях от влажности температур плавления и кристаллизации ВВ отчетливо проявляется размерный эффект: чем ниже влажность крахмала, тем ниже и $T_{пл}$ и $T_{кр}$ кластеров воды. Подобный эффект в аморфном крахмале не обнаружен. Более того, после аморфизации наблюдается обратная ситуация. С уменьшением влажности $T_{пл}$ и $T_{кр}$ кластеров воды в аморфных крахмалах повышаются. При этом причины отсутствия размерного эффекта, подобного нативному состоянию, в зависимостях $T_{пл}$ и $T_{кр}$ ВВ в аморфном крахмале отличаются друг от друга.

При плавлении диспергированной ВВ в аморфном крахмале основная причина, на наш взгляд, связана с высокотемпературным прогревом, необходимым для разрушения нативной структуры биополимера при низких влажностях. В результате такого воздействия в системе крахмал–вода появляется дополнительное количество ВВ, одновременно увеличивается средний размер кластеров воды по сравнению с нативным состоянием и соответственно повышается $T_{пл}$ ВВ. В случае же кристаллизации ВВ в аморфном крахмале с низкой влажностью мы имеем дело, по сути, с другой системой – типичным стеклющимся биополимером, являющимся в обсуждаемой области концентраций (30% и выше) гораздо более гибкой системой, чем нативная гранула крахмала. При этом роль размеров водных кластеров оказывается вторичной. Напротив, в нативном состоянии при относительно более жесткой внутренней структуре гранулы, обусловленной наличием кристаллитов, связанных проходными цепями, основную роль в процессе кристаллизации водных кластеров играют именно их размеры. Таким образом, проведенные исследования одновременно демонстрируют неразрывную связь тепловых свойств собственно биополимерной матрицы и ее гидратного окружения.

Что касается проявления размерного эффекта в зависимостях теплот плавления $Q_{пл}$ и кристаллизации $Q_{кр}$ ВВ, то полученные результаты свидетельствуют о том, что и в нативном, и в аморфном состоянии величина теплот исследуемых переходов зависит от степени гидратации крахмала. При этом в области низкой гидратации крахмала теплоты обоих переходов значительно меньше соответствующих значений для объемной воды. Другими словами, как в нативном, так и в аморфном крахмале с низкой влажностью преимущественно существуют вод-

ные кластеры с отличными от объемной воды тепловыми свойствами. Особое внимание в работе уделено вопросу продолжительности установления концентрационного равновесия воды после аморфизации исследованной системы.

И в нативном, и в аморфном крахмале обнаружен разный по величине и характеру своего изменения от влажности гистерезис между параметрами плавления и кристаллизации диспергированной воды. Наблюдаемый гистерезис имеет кинетическую природу, что подтверждено его зависимостью от условий кристаллизации. Факт существования гистерезиса между $T_{кр}$ и $T_{пл}$, $Q_{кр}$ и $Q_{пл}$ ВВ в области низкой гидратации крахмала также является отражением малости размеров формирующихся в биополимере кластеров воды.

В целом приведенные результаты по кристаллизации и плавлению ВВ в крахмале, полученные в режимах прямого и обратного сканирования по температуре, хорошо согласуются между собой и, дополняя друг друга, демонстрируют разные стороны проявления размерных эффектов в тепловых свойствах диспергированной воды, находящейся в биополимерной матрице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Imberty, H. Chanzy, S. Perez, et al., *J. Molec. Biol.* **201**, 365 (1988).
2. A. Imberty and H. Chanzy, *Biopolymers* **27**, 1205 (1988).
3. V. P. Yuryev, L. A. Wasserman, N. R. Andreev, et al., in *Starch and starch containing origins: structure, properties and new technologies*, Ed. by V. P. Yuryev, A. Cesaro, and W. Bergthaller (Nova Science Publ., New-York, 2002), pp. 23–55.
4. В. П. Юрьев, А. Н. Даниленко и И. Е. Немировская, *Биофизика* **42** (1), 129 (1997).
5. *Water in polymers*, Ed. by S. R. Rowland (Washington, 1980).
6. *Water Relationships in Foods*, Ed. by H. Levine and L. Slade (Plenum Press, New-York, 1991).
7. Г. М. Мревлишвили, *Низкотемпературная калориметрия биологических макромолекул* (Мецниереба, Тбилиси, 1984).
8. Y. H. Roos, *Phase transitions in foods* (Academic Press, New-York, 1995).
9. *Carbohydrates in food*, Ed. by A.-C. Eliasson (Marcel Dekker. Inc, New-York, 1996).
10. B. Chai, H. Yoo, and G. H. Pollack, *J. Phys. Chem. B* **113**, 13953 (2009).
11. B. Chai and G. H. Pollack, *J. Phys. Chem. B* **114**, 5371 (2010).
12. В. И. Лобышев и А. Б. Соловей, *Биофизика* **56** (5), 848 (2011).
13. М. А. Семенов, А. И. Гасан, Т. В. Больбух и др., *Биофизика* **41** (5), 1007 (1996).
14. В. Я. Малеев, М. А. Семенов, А. И. Гасан и др., *Биофизика* **38** (5), 768 (1993).
15. K. Tananuwong and D. S. Reid, *Carbohydrate Polym.* **58**, 345 (2004).
16. K. Tananuwong and D. S. Reid, *J. Agricult. & Food Chem.* **52**, 4308 (2004).
17. S. Suzuki and S. Kitamura, *Food Hydrocolloids* **22**, 862 (2008).
18. T. Tran, K. Thitipraphunkul, K. Piyachomkwan, et al., *Starch/Stärk* **60**, 61 (2008).
19. S. Park, R. A. Venditti, H. Jameel, et al., *Carbohydrate Polym.* **66**, 97 (2006).
20. F. Franks, *CryoLett.* **7**, 207 (1986).
21. G. I. Tseretely and O. I. Smirnova, *J. Therm. Analysis* **38**, 1189–1201 (1992).
22. Г. И. Церетели, Т. В. Белополюская и Т. Н. Мельник, *Биофизика* **42** (1), 68 (1997).
23. Т. В. Белопольская, Г. И. Тсеретели, N. A. Grunina, et al., in *Starch Science Progress*, Ed. by L. A. Wasserman, G. E. Zaikov, P. Tomasik, et al. (Nova Science Publ. New-York, 2011), pp. 1–15.
24. T. L. Hill, *NanoLetters* **1**, 111 (2001).
25. Г. Н. Макаров, *Успехи физ. наук* **180**, 185 (2010).
26. Р. С. Берри и Б. М. Смирнов, *Успехи физ. наук* **179**, 147 (2009).
27. Б. Вундерлих, *Физика макромолекул* (пер. с англ. «Мир», М., 1984), т. 3.
28. В. А. Берштейн и В. М. Егоров, *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров* («Химия», Л., 1990).
29. Ю. К. Годовский, *Теплофизические методы исследования полимеров* («Химия», М., 1976).
30. N. A. Grunina, G. I. Tsereteli, T. V. Belopolskaya, et al., in *Quantitative chemistry, biochemistry and biology. Steps ahead*, Ed. by G. E. Zaikov, O. V. Stoyanov, W. Tyszkiewicz, et al. (Nova Science Publ., New-York, 2013), pp. 63–74.
31. Т. В. Белополюская, Г. И. Церетели, Н. А. Грунина и др., *Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4, № 2*, 10 (2012).
32. N. A. Grunina, G. I. Tsereteli, T. V. Belopolskaya, et al., *Carbohydrate Polymers* **132**, 499 (2015).
33. K. Nakamura, Y. Minagawa, T. Hatakeyama, et al., *Thermochim. Acta* **416**, 135 (2004).
34. С. П. Габуда, А. А. Гайдаш, В. А. Дребущак и др., *Письма в ЖЭТФ* **82** (9), 693 (2005).
35. A.-C. Eliasson and M. Gudmundsson in *Carbohydrates in food*, Ed. by A.-C. Eliasson (Marcel Dekker. Inc., New-York, 1996), pp. 431–503.
36. S. Hizukuri, in *Carbohydrates in food*, Ed. by A.-C. Eliasson (Marcel Dekker. Inc., New-York, 1996), pp. 347–429.
37. A. M. Donald, in *Starch in food: Structure, function and applications*, Ed. by A.-C. Eliasson (Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2004), pp. 156–184.

39. D. French, in *Starch Chemistry and Technology*, Ed. by R. L. Whister, J. N. BeMiller, and E. F. Paschall (Academic Press, Orlando, 1984), pp. 184–242.
40. P. G. Debenedetti and H. E. Stanley, *Physics Today* **41**, 40 (2003).
41. G. I. Tsereteli, T. V. Belopolskaya, N. A. Grunina, et al., in *Starch and Starch Containing Origins – Structure, Properties and New Technologies*, Ed. by V. P. Yuryev, A. Cesaro, and W. Bergthaller (Nova Science Publishers, New-York, 2002), pp. 99–109.
42. T. V. Belopolskaya, G. I. Tsereteli, N. A. Grunina, et al., *J. Therm. Analysis and Calorimetry* **92**, 677 (2008).
43. G. I. Tsereteli, T. V. Belopolskaya, and N. A. Grunina, *J. Therm. Analysis and Calorimetry* **92**, 711 (2008).
44. G. I. Tsereteli, T. V. Belopolskaya, N. A. Grunina, et al., in *Starch: From Polysaccharides to Granules, Simple and Mixtures Gels*, Ed. by V. P. Yuryev, P. Tomasik, and H. Ruck (Nova Science Publishers, New-York, 2004), pp. 121–133.
45. A. Blenow, in *Starch in food: Structure, function and applications*, Ed. by A.-C. Eliasson (Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2004), pp. 97–127.
46. E. Bertoft, in *Starch in food: Structure, function and applications*. Cambridge, Ed. by A.-C. Eliasson (Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2004), pp. 57–96.
47. Н. А. Грунина, Г. И. Церетели, Т. В. Белополюская и др., *Вестн. С.-Петерб. Ун-та. Сер. 4, № 1, 5* (2014).
48. Л. Манделькерн, *Кристаллизация полимеров* («Химия», Л., 1966).
49. L. Slade and H. Levine, *Carbohydr. Polymers* **8**, 183 (1988).
50. K. Zeleznak and R. Hosney, *Cereal Chem.* **64**, 121 (1987).
51. В. М. Сохадзе, Г. М. Мревлишвили и Н. Г. Есипова, *Биофизика* **35** (3), 410 (1990).

Manifestation of a Size Effect in Processes of Crystallization and Melting of Dispersed Water in the Native and Amorphous Starches with Various Hydration Degrees

G.I. Tsereteli*, T.V. Belopolskaya*, N.A. Grunina,
O.I. Smirnova*, and A.Yu. Romanova***

**St. Petersburg State University, St. Petersburg, Ulyanovskaya ul. 1, Stari Peterhof, 198504 Russia*

***State University of Civil Aviation, St. Petersburg, ul. Pilotov 38, 196210 Russia*

The processes of melting and crystallization of frozen water dispersed in the humid potato starch have been studied by means of differential scanning calorimetry. The dependences of melting and crystallization temperatures and heat on the starch hydration degree for the native and amorphous states have been obtained. Manifestation of the size effect in the dependences of heat for these processes has been observed in both starch states. It has been found that in all cases the values of the heat for crystallization and melting of frozen water vary non-linearly with an increase in the hydration degree. In contrast, such a size effect in the dependences of the melting and crystallization temperatures of frozen water has been detected only for the native starch. Some reasons for the lack of such a size effect in the amorphous state have been considered. On melting and crystallization of frozen water we observed the hysteresis characteristic of small particles, manifestation of which is strongly different for native and amorphous states of the potato starch.

Key words: calorimetry, starch, water clusters, crystallization, melting, size effect