

Связанная вода в гидрогелях крахмала, содержащего добавки высокодисперсного кремнезема

В.В. ТУРОВ¹, А.А. НОВЗА¹, Р. ЛЕБОДА², Я. СКУБИШЕВСКА-ЗИЕБА², М. ШЧЕСНЯК², К.В. ТУРОВ¹

¹Институт химии поверхности НАН Украины, г. Киев

²Университет Марии Склодовской-Кюри, г. Люблин, Польша

Bound Water in Starch Hydrogels with High Dispersed Silica

V.V. TUROV¹, A.A. NOVZA¹, R. LEBODA², J. SKUBISEWSKA-ZIEBA², M. SZESNIAK², K.V. TUROV¹

Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev

Marie Sklodowska-Curie University, Lublin, Poland

Методом послойного вымораживания жидкой фазы с ¹H ЯМР регистрацией сигнала незамерзающей воды изучали гелеобразные коллоидные растворы крахмала и влияние высокодисперсного кремнезема на их фазовое состояние. Установлено, что при разбавлении гелей крахмала межфазная энергия системы “биополимер-вода” увеличивается от 65 до 194 Дж/г. Кремнезем оказывает сильное влияние на фазовое состояние геля крахмала. В его присутствии разрушается вторичная структура амилопектиновых цепей и формируются стабильные комплексы “крахмал-кремнезем”. Концентрация связанной воды в таких комплексах меньше, чем в гелях крахмала, и сильно зависит от соотношения концентраций крахмал-кремнезем. Межфазная энергия воды в системах “крахмал-вода-кремнезем” составляет 21-103 Дж/г.

Ключевые слова: крахмал, кремнезем, межфазная вода, ¹H ЯМР спектроскопия.

За методом пошарового виморожування рідкої фази з ¹H ЯМР реєстрацією сигналу води, що не замерзає, вивчали гелеподібні колоїдні розчини крохмалю і вплив високодисперсного кремнезему на їх фазовий стан. Встановлено, що при розведенні гелей крохмалю міжфазна енергія системи “біополимер-вода” збільшується від 65 до 194 Дж/г. Кремнезем сильно впливає на фазовий стан гелю крохмалю. В його присутності руйнується вторинна структура амилопектинових ланцюгів та формуються стабільні комплекси “крохмаль-кремнезем”. Концентрація зв'язаної води в таких комплексах менша, ніж у гелях крохмалю, і сильно залежить від співвідношення концентрацій крохмаль-кремнезем. Міжфазна енергія у системах “крохмаль-вода-кремнезем” складає 21-103 Дж/г.

Ключові слова: крохмаль, кремнезем, міжфазна вода, ¹H ЯМР спектроскопія.

Gel-like colloid starch solutions and the effect of high dispersed silica on their phase state were studied using the method of liquid phase layered freezing-out with ¹H NMR recording of unfrozen water signal. Interphase energy of “biopolymer-water” system was established to increase from 65 to 194 J/g during starch gel dilution. Silica greatly affects the phase state of starch gel. Secondary structure of amylopectin chains is disintegrated in its presence and the stable “starch-silica” complexes are formed. Concentration of bound water in such complexes is lower than in starch gels and greatly depends on starch-silica concentration ratio. Interphase water energy in “starch-water-silica” systems makes 21-103 J/g.

Key-words: starch, silica, interfacial water, ¹H NMR spectroscopy.

Высокодисперсные кремнеземы (ВДК) в последние годы широко используются как адсорбенты медицинского назначения, связывающие большое количество белковых молекул [1, 2, 5] и обладающие антимикробным эффектом [3]. Однако при небольших концентрациях частицы ВДК оказывают на клетки стимулирующее воздействие. При криоконсервировании репродуктивных клеток присутствие в консервирующей среде ВДК существенно повышает выживаемость клеток [4]. Одной из причин может быть образование комплексов “клетка-частица”, которые способствуют формированию вблизи поверхности клеток микрогелеобразных состояний, характеризующихся высоким содержанием связанной воды [8]. Такая вода замерзает при температуре ниже 0°C и является своеобразным резервуаром,

Адрес для корреспонденции: Туров В.В., Институт химии поверхности НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, г. Киев, Украина 03680; тел.: +38 (044) 444-96-04, факс: +38 (044) 444-35-67, e-mail: v_turov@ipnet.kiev.ua

High dispersed silica (HDS) has been recently used for medical indications as adsorbents, binding a big number of protein molecules [1, 2, 5] and having antimicrobial effect [3]. However HDS particles under low concentrations cause a stimulating effect on cells. HDS presence in preservation medium when preserving reproductive cells considerably increases cell survival [4]. Formation of “cell-particle” complexes, contributing to microgel-like states formation near cell surface, characterized by a high content of bound water can be considered as a reason [8]. This water freezes at temperature lower than 0°C and is a singular reservoir, where salts and low molecular organic substances, passing through cell membrane during freezing are solved and thereby reduce concentration stress. Polysaccharides are ones of the main components, forming cell membrane, therefore of great

Address for correspondence: Turov V.V., Institute of Surface Chemistry of the Natl. Acad. Sci. of Ukraine, 17, Generala Naumova str., Kiev, Ukraine 03680; tel.: +380 44 444 9604, fax: +380 44 444 3567, e-mail: v_turov@ipnet.kiev.ua

где растворяются соли и низкомолекулярные органические вещества, которые проходят через клеточную мембрану в процессе замораживания и тем самым уменьшают концентрационный стресс. Полисахариды – один из основных компонентов, образующих клеточную оболочку, поэтому изучение взаимодействия с ними частиц ВДК представляет значительный интерес. При этом важно исследование процессов формирования и разрушения гелеобразных состояний биомолекул под воздействием частиц ВДК.

Для количественного определения характеристик различных типов связанной воды в процессе замораживания-оттаивания водных суспензий гидратированных минеральных частиц и биомолекул наиболее эффективным является метод послойного вымораживания жидкой фазы с ^1H ЯМР регистрацией сигнала незамерзающей воды [9-11]. На основе этого метода можно установить величину межфазной энергии системы “коллоидная частица (биомолекула)-вода”, которая определяет суммарное понижение свободной энергии системы, обусловленное присутствием границы раздела фаз.

Цель настоящей работы – изучение гелеобразных коллоидных растворов крахмала и влияния, которое оказывают ВДК на их фазовое состояние при варьировании в широких пределах концентрации дисперсионной фазы и соотношения концентраций крахмал-кремнезем.

Материалы и методы

Объектом исследований был выбран картофельный крахмал. Изучали водные гели крахмала (4-50 масс% биополимерной фазы), гидратированные порошки крахмала (52-70 масс% биополимерной фазы) и гидрогели крахмала с добавками ВДК при соотношениях концентраций крахмал-кремнезем 9:2; 1,4:1; 1:1,4 и 1:3. Гидрогели готовили тщательным перемешиванием порошкообразных компонент, добавлением требуемого количества воды и нагреванием при интенсивном перемешивании до температуры 87°C.

^1H ЯМР спектроскопия. Спектры ЯМР снимали на ЯМР спектрометре высокого разрешения Bruker WP-100 SY (Германия) с рабочей частотой 100 МГц и полосой пропускания 50 кГц. Температуру в датчике регулировали термодатчиком Bruker VT-1000 (Германия) с точностью ± 1 град. Интенсивность сигналов определяли электронным интегратором с точностью $\pm 10\%$. Для предотвращения переохлаждения суспензий концентрацию незамерзающей воды измеряли при нагревании суспензий, предварительно охлажденных до -63°C .

Условием замерзания воды на межфазной границе “адсорбент-биополимер-вода” является

interest is to study the HDS particle interaction with them. At the same time it is important to investigate the processes of formation and destruction of biomacromolecule gel-like states under HDS particle effect.

The method of liquid phase layered freezing-out with ^1H NMR recording of unfrozen water signal is the most efficient for a quantitative determination of characteristics for different bound water types during freeze-thawing of aqueous suspensions of hydrated mineral particles and biomacromolecules [9-11]. Basing on this method we can establish the value of interphase energy of “colloid particle (biomacromolecule)-water” system, which determines a total decrease in system free energy, stipulated by interface presence.

This work was aimed to study gel-like colloid starch solutions and HDS effect on their phase state when varying dispersion phase and starch-silica concentration ratio within a wide range.

Materials and methods

Potato starch was selected as investigation object. Starch aqueous gels (4-50% (w/w) of biopolymer phase), hydrated starch powders (52-70% (w/w) of biopolymer phase) and starch hydrogels with HDS additives at 9:2; 1.4:1; 1:1.4 and 1:3 starch-silica concentration ratio were studied. Hydrogels were prepared by thorough mixing of powder-like components, with addition of required water amount and warming up to 87°C with an intensive mixing.

^1H NMR spectroscopy. NMR spectra were recorded using Bruker WP-100 SY NMR spectrometer of high resolution (Germany) with 100MHz operating frequency and 50 kHz-pass band. Temperature in sensor was adjusted with Bruker VT-1000 (Germany) thermodevice with ± 1 grad accuracy. For preventing suspension overcooling, concentration of non-freezing water was measured when warming suspensions, pre-cooled down to -63°C .

Condition for water freezing at “adsorbent-biopolymer-water” interface is the parity of free energies of adsorbed water and ice molecules. When low molecular components are absent, a decrease in freezing temperature of interphase water $T=0^\circ\text{C}$ is determined by a reduction of water free energy, caused by adsorbed interactions ($\Delta G=G_0-G$, where G_0 is free ice energy at 0°C) [8]. Since ice free energy with temperature (T) decrease changes by linear law [6], then

$$\Delta G = 0,036(273 - T) \quad (1)$$

Value of interphase energy of colloid particles depends on square under $\Delta G (C_{uw})$ curve

$$\gamma_s = K \int_0^{C_{uw}^{max}} \Delta G dC_{uw} \quad (2)$$

равенство свободных энергий молекул адсорбированной воды и льда. При отсутствии низкомолекулярных компонент понижение температуры замерзания межфазной воды определяется уменьшением свободной энергии воды, вызванным адсорбционными взаимодействиями ($\Delta G = G_0 - G$, где G_0 – свободная энергия льда при 0°C) [8]. Поскольку свободная энергия льда с понижением температуры (T) изменяется по линейному закону [6], то

$$\Delta G = 0,036(273 - T) \quad (1)$$

Площадь под кривой $\Delta G(C_{uw})$ определяет величину межфазной энергии коллоидных частиц:

$$\gamma_s = K \int_0^{C_{uw}^{max}} \Delta G dC_{uw}, \quad (2)$$

где C_{uw}^{max} – толщина слоя незамерзающей воды при 0°C .

По зависимостям $\Delta G(C_{uw})$ можно рассчитать также параметры слоев сильно- и слабосвязанной воды. При этом под слабосвязанной водой понимают ту часть незамерзающей воды, свободная энергия которой лишь немного понижена адсорбционными взаимодействиями с поверхностью адсорбентов или биополимеров. Она замерзает при температуре около 0°C . Напротив, сильносвязанная вода не замерзает даже при сильном охлаждении суспензии [12]. Количественные значения толщины слоев каждого типа воды (C_{uw}^s и C_{uw}^w для сильно- и слабосвязанной воды соответственно) и максимальные величины понижения свободной энергии воды, обусловленные адсорбцией (ΔG^s и ΔG^w), получают экстраполяцией соответствующих участков зависимостей к осям абсцисс и ординат.

Результаты и обсуждение

Температурные зависимости изменения концентрации связанной воды $C_{uw}(T)$ и зависимости $\Delta G(C_{uw})$, рассчитаны в соответствии с формулой (1) по температурным зависимостям интенсивности сигнала незамерзающей воды в процессе оттаивания гидратированных порошков (рис. 1, а) и гелей (рис. 1, б) крахмала. В обоих случаях на зависимостях $\Delta G(C_{uw})$ наблюдали вертикальный участок, положение которого для гидратированных порошков определяется содержанием воды в образце, а в случае гидрогелей при высокой концентрации твердой фазы может зависеть и от других параметров (например, структурных особенностей образующегося геля). Появление вертикального участка зависимости $\Delta G(C_{uw})$ свидетельствует об отсутствии замерзания воды в широком диапазоне

where C_{uw}^{max} is layer thickness of unfrozen water at 0°C .

We can also calculate the parameters of layers for strongly- and slightly bound water with $\Delta G(C_{uw})$ dependencies. Slightly bound water means that a part of unfrozen water, which free energy is a little bit decreased by adsorption interactions with adsorbent or biopolymer surface. It freezes at approximately 0°C . In contrast, strongly bound water does not freeze even under strong cooling of suspension [12]. Quantitative values of layer thickness for each water type (C_{uw}^s and C_{uw}^w for strongly- and slightly bound water, correspondingly) and maximum values of free water energy reduction, stipulated by adsorption (ΔG^s and ΔG^w), are obtained by extrapolating corresponding sites of dependencies to abscissa and ordinate.

Results and discussion

Temperature dependencies of concentration change of bound water $C_{uw}(T)$ and those of $\Delta G(C_{uw})$, are calculated according to the formulae (1) by temperature dependencies of unfrozen water signal intensity during thawing starch hydrate powders (Fig. 1, a) and gels (Fig. 1, b). In $\Delta G(C_{uw})$ dependencies to both system types corresponds a vertical site which position for hydrated powders is determined by water content in a sample, and in hydrogel case under high concentration of solid phase may depend on other parameters (e.g. structural peculiarities of formed gel). Appearance of vertical site of $\Delta G(C_{uw})$ dependency testifies to the absence of water freezing in a wide range of temperature change. For hydrated starch molecules this is the water, free energy of which is decreased by adsorption interactions with biopolymer molecules in such extent, that it can transform into a solid state only under considerable temperature reduction [11]. The bend point in $\Delta G(C_{uw})$ dependencies (Fig. 1, a) corresponds to a minimum decrease in free Gibbs energy of water, bound in starch powders. Consequently, with an increase in a part of polymer phase this value shifts into the area of big ΔG values. Changes in $\Delta G(C_{uw})$ dependencies for water, adsorbed in starch are similar to dependencies of free Gibbs energy of water in microporous adsorbents, where ΔG value reduces due to a strong water interaction with pore walls [12].

For gels to the right of vertical site (Fig. 1, b) a small site of slight change in ΔG value, which can be referred to slightly-bound water appears [11]. The latter is not recorded in spectra at $T < 8^\circ\text{C}$, that corresponds to a decrease in free Gibbs energy approximately by 0.5 kJ/mol . The rest of unfrozen water in starch gels may be strongly-bound. Characteristics of different types of bound water for starch hydrated powders and gels are presented in Table 1.

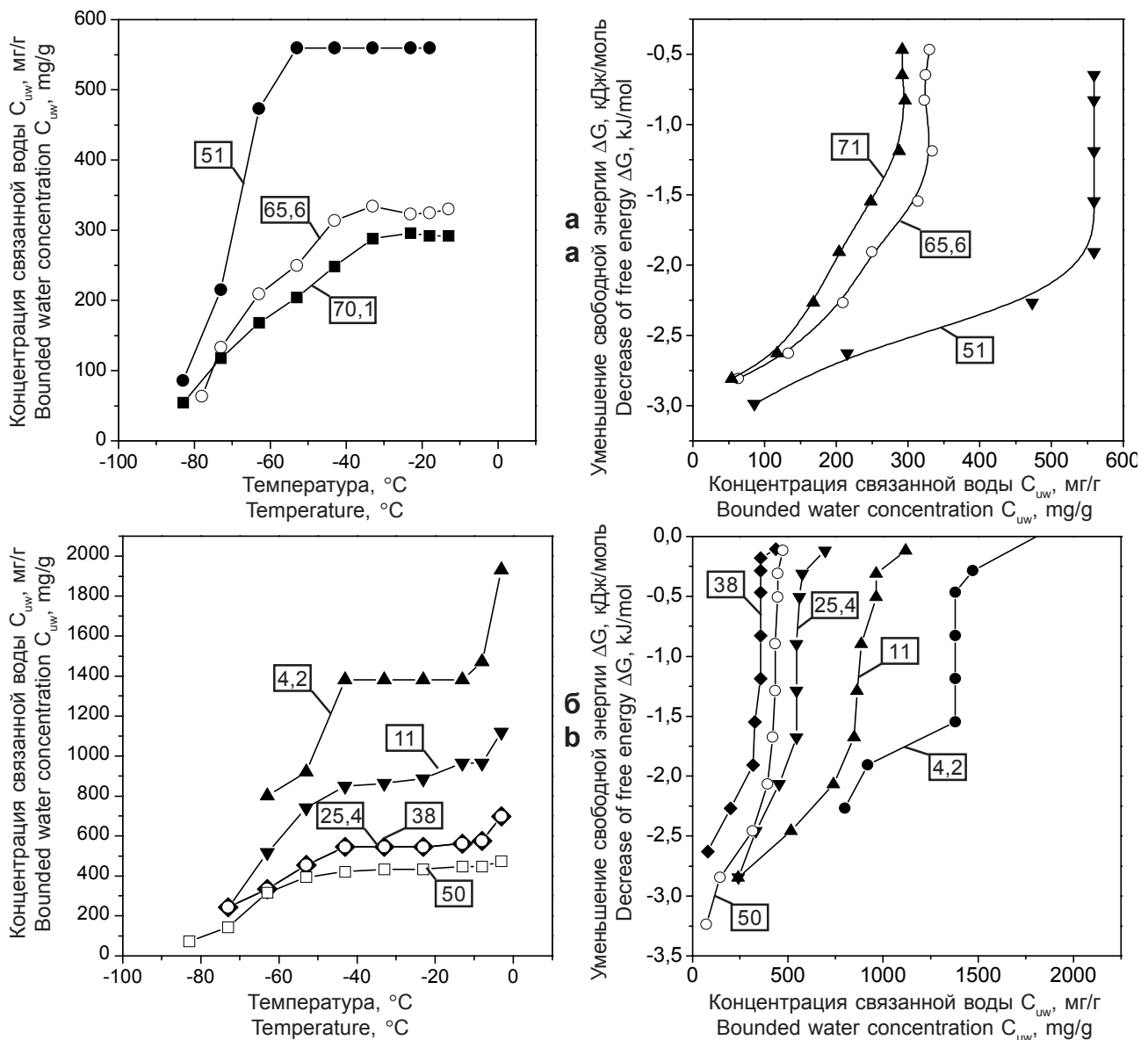


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды C_{uw} и построенные на их основе зависимости изменения энергии Гиббса воды для гидратированных порошков (а) и гелей крахмала (б). [25,4] – концентрация крахмала в масс %.

Fig. 1. Temperature dependencies of concentration of unfrozen water C_{uw} and built on their base dependencies of change of Gibbs energy of water on C_{uw} for hydrated powders (a) and starch gels (b). [25,4] – starch concentration in % (w/w).

изменения температуры. Для гидратированных молекул крахмала это та вода, свободная энергия которой настолько понижена адсорбционными взаимодействиями с биополимерными молекулами, что она может перейти в твердое состояние лишь при значительном понижении температуры [11]. Точка перегиба на зависимостях $\Delta G(C_{uw})$ (рис. 1, а) соответствует минимальному понижению свободной энергии Гиббса воды, связанной в порошках крахмала. Следовательно, с увеличением доли полимерной фазы эта величина смещается в область больших значений ΔG . Изменения зависимостей $\Delta G(C_{uw})$ для воды, адсорбированной в крахмале, аналогичны зависимостям свободной

The data of Fig. 1, b and Table 1 testify to a decrease in unfrozen water concentration with a rise of biopolymer phase concentration, that is stipulated by overlapping hydrate membranes of colloid particles (biopolymer molecules) during suspension concentrating [11]. When the “particle-particle” bonds are formed a certain amount of bound water molecules should be removed out interparticle gap. Since a colloid system is equilibrated, the change in system interphase energy, calculated according to the formulae (2), is characterized by the energy of interparticle interactions during suspension concentrating. For starch gel this value is equal to difference of interphase energies of strongly diluted and maximally concentrated gels.

энергии Гиббса воды в микропористых адсорбентах, где величина ΔG понижается из-за сильного взаимодействия воды со стенками пор [12].

Для гелей справа от вертикального участка (рис. 1, б) появляется небольшой участок слабого изменения величины ΔG , который может быть отнесен к слабосвязанной воде [11]. Последняя не регистрируется в спектрах при температуре меньшей 8°C , что соответствует понижению свободной энергии Гиббса примерно на $0,5$ кДж/моль. Остальную часть незамерзающей воды в гелях крахмала можно считать сильно-связанной. Характеристики разных типов связанной воды для гидратированных порошков и гелей крахмала приведены в табл. 1.

Данные рис. 1, б и табл. 1 свидетельствуют об уменьшении концентрации незамерзающей воды при росте концентрации биополимерной фазы в суспензии, что обусловлено перекрыванием гидратных оболочек коллоидных частиц (биополимерных молекул) при концентрировании суспензии [8]. При образовании связей “частица-частица” из межчастичного зазора должно удаляться определенное количество молекул связанной воды. Поскольку коллоидная система находится в равновесии, то изменение межфазной энергии системы, рассчитанное в соответствии с формулой (2), характеризует энергия межчастичных взаимодействий в процессе концентрирования суспензии. Для геля крахмала эта величина равна разнице межфазных энергий сильно разбавленного и максимально концентрированного гелей. Межмолекулярные взаимодействия в гелях крахмала составляют 160 Дж/г (см. табл. 1).

Для геля, содержащего $4,2$ масс % твердой фазы на зависимости $\Delta G(C_{uw})$, наблюдается вертикальный участок, поэтому можно предположить, что в водной среде молекулы крахмала сохраняют способность к сильным внутримолекулярным взаимодействиям. Близко расположенные биополимерные цепи или их фрагменты образуют микропористую систему, заполненную сильносвязанной водой (т.е. сохраняется пористая структура, образованная близко расположенными полимерными цепями), в которых вероятно участвуют и молекулы связанной воды. В этом состоит отличие системы “крахмал-вода” от водных растворов белков, для которых в разбавленных растворах вертикальные участки зависимостей $\Delta G(C_{uw})$ не наблюдаются [10, 11].

Intermolecular interactions in starch gels make 160 J/g (see Table 1.).

For gel, containing 4.2% (w/w) of solid phase a vertical site is observed on $\Delta G(C_{uw})$ dependency, therefore we can assume that in aqueous medium the starch molecules keep the capability to strong intramolecular interactions. Closely adjacent biopolymer chains or their fragments form microporous system, filled by strongly-bound water (i.e. a porous structure, formed by closely adjacent polymer chains) where molecules of bound water participate as well. That is the difference of “starch-water” system from aqueous protein solutions, where no vertical sites of $\Delta G(C_{uw})$ dependency are found [10, 11].

Inclusion of high dispersed silica particles into starch gels can completely change colloid system state. Fig. 2 shows the $\Delta G(C_{uw})$ dependencies for starch gels with silica additives and those of interphase energy on solid phase concentration for all studied systems are presented in Fig. 3. Characteristics of bound water layers are summarized in Table 2. As proceeded from Fig. 1, b and Fig. 2, in silica presence in the majority of $\Delta G(C_{uw})$ dependencies there are no vertical sites, and their shape resembles $\Delta G(C_{uw})$ dependencies, obtained for water suspensions of high dispersed oxides or biomacromolecule solutions [7, 10]. Disappearance of vertical sites in $\Delta G(C_{uw})$ dependencies may be explained by the rupture in silica presence of a great number of intramolecular bonds in starch molecules and by formation of biomacromolecule bonds with HDS surface instead of them.

Phase changes in “starch-water-silica” colloid system are manifested on dependencies of interphase energy on solid phase concentration $\gamma_s(C_{sp})$ (Fig. 3). Of note are the peculiarities of system behavior when

Таблица 1. Характеристики слоев связанной воды в водных суспензиях и гидратированных порошках крахмала

Table 1. Characteristics of bound water layers in aqueous suspensions and hydrated starch powders

Среда Medium	$C_{\text{крахм}}^{\text{масс}} \%$ $C_{\text{starch}}^{\text{стarch}} \%$ (w/w)	$\gamma_{sv}^{\text{Дж/г}}$ $\gamma_{sv}^{\text{J/g}}$	$\Delta G_{st}^{\text{кДж/моль}}$ $\Delta G_{st}^{\text{kJ/mol}}$	$C_{uw}^w, \text{мг/г}$ $C_{uw}^w, \text{mg/g}$	$C_{uw}^s, \text{мг/г}$ $C_{uw}^s, \text{mg/g}$
Порошок Powder	51	80	3	—	550
	65,6	37	3	—	340
	70,1	43	3	—	300
Суспензия Suspension	4,2	194	3,5	1300	500
	11	128	3,25	850	300
	25,4	85	3,75	600	150
	38	46.6	3	300	100
	50	65	3.5	400	50

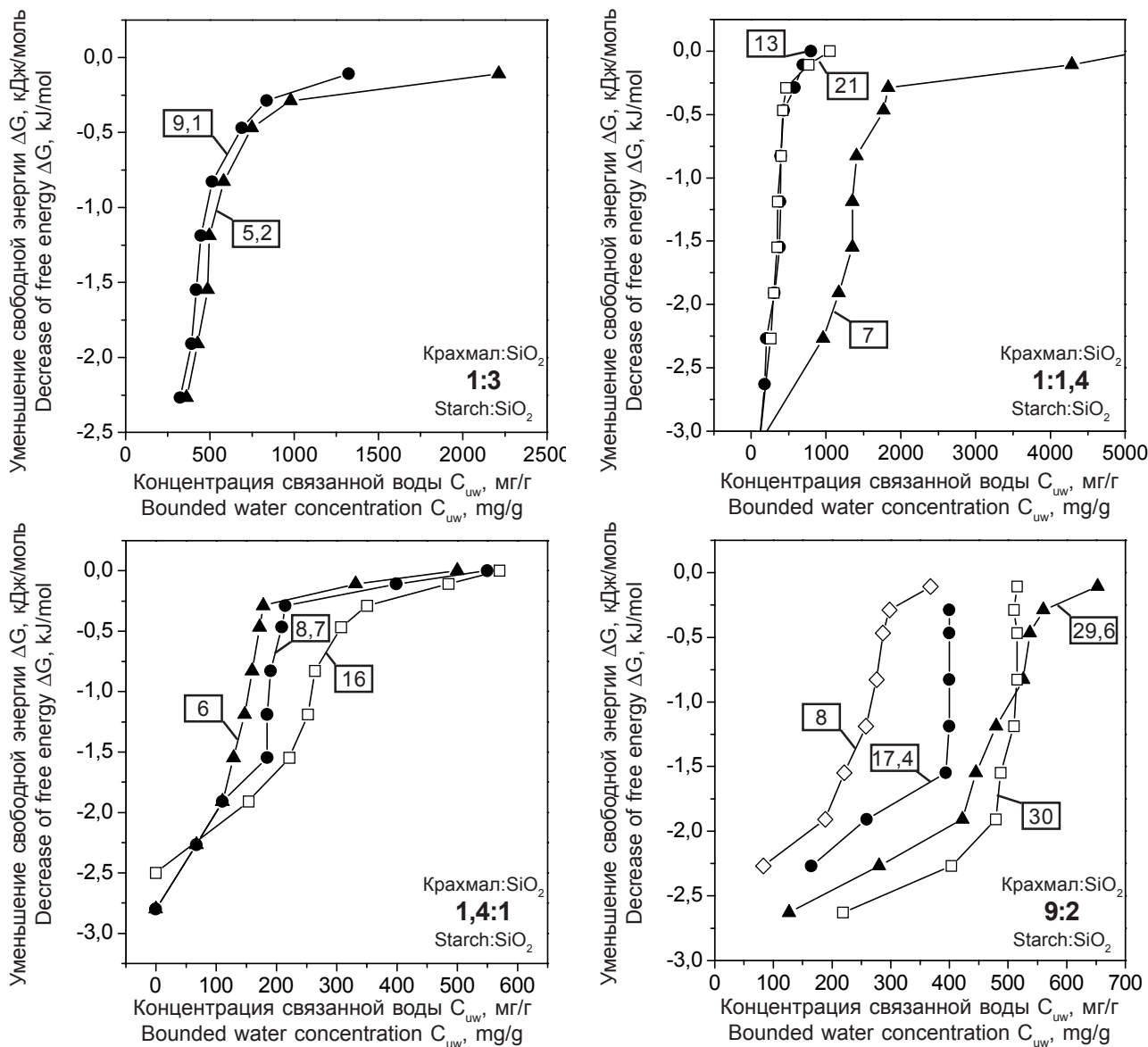


Рис. 2. Зависимости свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды для гелей крахмала, содержащих добавки ВДК. **17,4** – концентрация крахмала в масс %.

Fig.2. Dependencies of Gibbs free energy in unfrozen water concentration for starch gels, contained HDS additives. **17,4** – starch concentration in % (w/w).

Включение в гели крахмала частиц высокодисперсного кремнезема может полностью изменить состояние коллоидной системы. На рис. 2 приведены зависимости $\Delta G(C_{uw})$ для гелей крахмала, содержащих добавки кремнезема, на рис. 3 – зависимости межфазной энергии от концентрации твердой фазы для всех исследованных систем. Характеристики слоев связанной воды даны в табл. 2. Из данных рис. 1, б и рис. 2 следует, что в присутствии кремнезема на большинстве зависимостей $\Delta G(C_{uw})$ вертикальные участки отсутствуют и по форме они похожи на зависимости $\Delta G(C_{uw})$, получаемые для водных суспензий высокодисперсных оксидов или растворов биомакромолекул [7, 10]. Исчезновение

varying concentration ratio of its components. When starch concentration is lower, than that of silica (see Fig. 2, a) a sharp increase in concentration of slightly bound water, which becomes considerably higher, than in starch gels (see Fig. 1, b) or silica water suspension, is observed [11]. If starch concentration exceeds silica concentration, $\gamma_s(C_{sp})$ dependencies are of unusual form: γ_s value augments with an increase in solid phase concentration, that corresponds to a decrease in bound water concentration during suspension concentrating. Such a process is possible only in case of such rearrangement of colloid particles, when a growth in interparticle interactions results in appearance of significant number of new centers of water binding. Number of water molecules, adsorbed on such centers

вертикальных участков на зависимостях $\Delta G(C_{uw})$ можно объяснить разрывом в присутствии кремнезема значительного числа внутримолекулярных связей в молекулах крахмала и образованием вместо них связей биомакромолекул с поверхностью ВДК.

Фазовые изменения в коллоидной системе “крахмал-вода-кремнезем” проявляются на зависимостях межфазной энергии от концентрации твердой фазы $\gamma_s(C_{sp})$ (рис. 3). Следует отметить особенности поведения системы при варьировании соотношения концентраций ее компонентов. При меньшей концентрации крахмала, чем кремнезема (рис. 2), наблюдается резкое увеличение концентрации слабосвязанной воды, которая становится значительно большей, чем в гелях крахмала (см. рис. 1, б) или водной суспензии кремнезема [11]. Если же концентрация крахмала превышает концентрацию кремнезема, то зависимости $\gamma_s(C_{sp})$ имеют необычный вид: с увеличением концентрации твердой фазы растет величина γ_s , что соответствует уменьшению концентрации связанной воды при концентри-

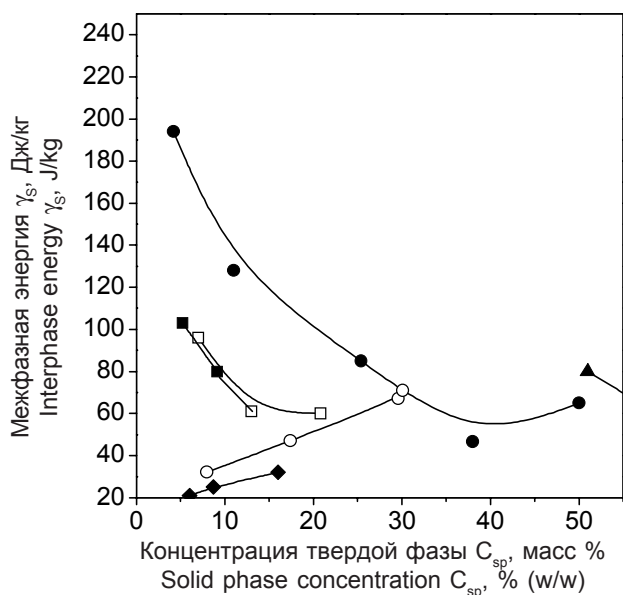


Рис. 3. Зависимости межфазной энергии в системах “крахмал – вода” и “крахмал – вода – кремнезем”: ● – гель; ▲ – порошок; ○ – соотношение крахмал:SiO₂=9:2; ◆ – 1,4:1; □ – 1:1,4; ■ – 1:3.

Fig. 3. Dependencies of interphase energy in “starch-water” and “starch-water-silica” systems: ● – gel; ▲ – powder; ○ – starch:SiO₂ratio=9:2; ◆ – 1,4:1; □ – 1:1,4; ■ – 1:3.

Таблица 2. Характеристики слоев воды в гелях крахмала с добавками ВДК

Table 2. Characteristics of water layers in starch gels with HDS additives

Отношение крахмал:SiO ₂ Starch:SiO ₂ ratio	$C_{sp, max}$ масс % C_{starch} % (w/w)	$\gamma_s, \Delta J/g$ $\gamma_s, J/g$	ΔG_s^* кДж/моль $\Delta G_s^*, kJ/mol$	$C_{uw}^w, мг/г$ $C_{uw}^w, mg/g$	$C_{uw}^s, мг/г$ $C_{uw}^s, mg/g$
9:2	8	32	-2,5	400	300
	17,4	47	-2,75	0	400
	29,6	67	-3	120	600
	30	71	-3	0	520
1,4:1	6	21	-3,5	350	150
	8,7	25	-2,75	140	210
	16	32	-2,75	280	320
1:1,4	7	96	-3,5	800	400
	13	61	-3,5	500	400
	20,8	60	-3,5	2000	700
1:3	5,2	103	-3,2	2500	550
	9,1	80	-3,2	2000	500

should exceed a number of subsiding water due to its removal out of interparticle space.

Consequently, HDS particles are capable to strongly affect conformation of starch biopolymer molecules. At certain stoichiometric ratio in “starch-water-silica” three-component system the aggregates with a minimum amount of bound water are formed. Water interphase energy in such colloids reduces down to 20 J/g. Basing on Fig. 3 data we can conclude, that for such particles formation the total concentration of solid phase (“silica-starch”) should not exceed 10 % (w/w). During suspension concentrating a reduction of water concentration in system impairs water stoichiometry and results in formation of colloid aggregates of other type, which are characterized by a large amount of bound water and, consequently, have higher value of interphase energy.

Dependencies of interphase energy on starch concentration in systems with different concentration of solid phase are shown in Fig. 4. The minimum value γ_s is typical for suspensions, containing about 60% (w/w) of starch. These suspensions have the maximum “starch-silica” interaction. Free energy of “starch-silica” interaction for suspensions with different concentrations of solid phase can be determined as the difference of γ_s values.

ровании суспензии. Подобный процесс возможен только в случае такой перестройки коллоидных частиц, когда рост межчастичных взаимодействий приводит к появлению значительного числа новых центров связывания воды. Число молекул воды, адсорбированной на таких центрах, должно превышать количество убывающей воды за счет ее удаления из межчастичного пространства.

Следовательно, частицы ВДК способны сильно влиять на конформацию биополимерных молекул крахмала. При определенном стехиометрическом соотношении в трехкомпонентной системе “крахмал-вода-кремнезем” образуются агрегаты, содержащие минимальное количество связанной воды. Межфазная энергия воды в таких коллоидах уменьшается до 20 Дж/г. На основании данных рис. 3 можно заключить, что для формирования таких частиц суммарная концентрация твердой фазы (“кремнезем+крахмал”) не должна превышать 10 масс %. При концентрировании суспензий уменьшение концентрации воды в системе нарушает стехиометрию воды и приводит к образованию коллоидных агрегатов другого типа, которые характеризуются большим количеством связанной воды и соответственно имеют большую величину межфазной энергии.

Зависимости межфазной энергии от концентрации крахмала в системах с разной концентрацией твердой фазы приведены на рис. 4. Минимальная величина γ_s характерна для суспензий, содержащих около 60 масс % крахмала. Такие суспензии имеют максимальное взаимодействие “крахмал-кремнезем”. Для суспензий с разной концентрацией твердой фазы свободная энергия взаимодействия “крахмал-кремнезем” может быть определена как разница величин γ_s .

Выводы

Для водных гелей крахмала характерны сильные меж- и внутримолекулярные взаимодействия биополимерных молекул. При этом последние возможны при участии сильно связанной воды в виде вертикальных участков зависимостей уменьшения свободной энергии воды $\Delta G(C_{uw})$. Высокодисперсный кремнезем сильно влияет на структуру гелей крахмала. Концентрация связанной воды в системе при изменении соотношения концентраций компонентов может либо расти, либо уменьшаться. Если концентрация крахмала в твердой фазе составляет 60 масс %, то наблюдается перестройка (вероятно, коагуляция) коллоидной системы, которая сопровождается резким уменьшением концентрации связанной воды. В результате образуются агрегаты с максимально дегидратированной минеральной и

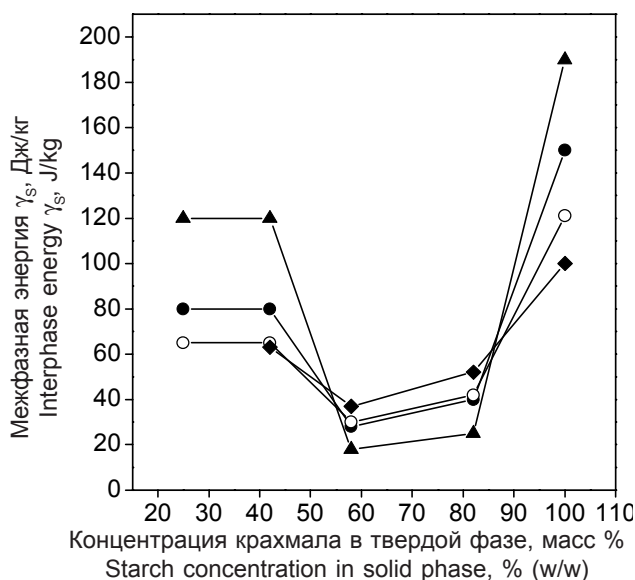


Рис. 4. Зависимость межфазной энергии от процентного содержания крахмала в твердой фазе для гелей крахмала с добавками кремнезема до концентрации в масс %: ▲ – 4; ● – 10; ○ – 15; ◆ – 20.

Fig. 4. Dependencies of interphase energy on percentage content of starch in solid phase for starch gels with silica additives with concentrations of (in % (w/w)): ▲ – 4; ● – 10; ○ – 15; ◆ – 20.

Conclusions

Strong inter- and intramolecular interactions of biopolymer molecules are typical for starch water gels. At the same time the latter is possible with participation of strongly bound water in the form of vertical sites of $\Delta G(C_{uw})$ dependencies. High dispersed silica strongly affects the starch gel structure. Concentration of bound water in system when changing ratio of components concentration may either augment or reduce. If starch concentration in solid phase makes 60% (w/w), a rearrangement (probably, coagulation) of colloid system, accompanied with a sharp decrease in bound water concentration, is observed. As a result, the aggregates with maximally dehydrated mineral and biopolymer components are formed. However, such aggregate formation is concentration-dependent. Concentration growth of solid phase is accompanied with colloid system formation with higher concentration of bound water.

Similar processes may occur in cell suspensions with HDS particles. In contact area of nano-particles with cell surface depending on morphology and size of particles, as well as structure of polysaccharide sites of cell walls, a rise or reduction of bound water concentration are possible.

References

1. Ailer R. Silica chemistry.– Moscow: Mir, 1982.– 1564 p.
2. Lysenko L.V., Chueshov V.I., Lavrushkina T.G. Comparative characteristics of modified samples of aerosil // Farmatsiya.– 1977.– N1.– P. 56-58.

биополимерной составляющими. Однако формирование таких агрегатов концентрационно неустойчиво. Рост концентрации твердой фазы сопровождается образованием коллоидной системы с большей концентрацией связанной воды.

Аналогичные процессы могут происходить в клеточных суспензиях при внесении частиц ВДК. В зоне контакта наноразмерных частиц с поверхностью клеток в зависимости от морфологии и размера частиц, а также строения полисахаридных участков клеточных стенок возможны рост или уменьшение концентрации связанной воды.

Литература

1. Айлер Р. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – 1564 с.
2. Лысенко Л.В., Чуешов В.И., Лаверушкина Т.Г. Сравнительные характеристики модифицированных образцов аэросила // Фармация. – 1977. – №1. – С. 56-58.
3. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А. А. Чуйко. – Киев: Наук. думка, 2003. – 415 с.
4. Недава В.Е., Смирнова О.И., Журавель О.Е. и др. Об использовании высокодисперсного кремнезема в средах для замораживания спермы барана // Сельскохозяйств. сб. – 1992. – №4. – С. 20-25.
5. Палий Г.К., Честнокова А.А. Исследование взаимодействия микроорганизмов с дисперсным кремнеземом // Кремнеземы в медицине и биологии. – Киев-Ставрополь. – С. 206-212.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В.Р. Глушкова. – М.: Наука, 1978. – 327 с.
7. Туров В. В., Галаган Н. П., Покровская О. В. и др. Влияние адсорбированных молекул Конконовалина А на характеристики связанной воды в гидратной оболочке дисперсного кремнезема по спектрам ^1H ЯМР замороженных водных суспензий // Биофизика. – 1997. – Т. 42, №5. – С. 1040-1046.
8. Туров В.В., Гунько В.М., Горбик С.П., Чуйко А.А. Влияние высокодисперсного кремнезема на фазовое равновесие в водных суспензиях, содержащих клетки и белки // Доповіди НАНУ. – 2003. – №9. – С. 150-156.
9. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al. Characterization of fumed alumina/silica/titania in the gas phase and in aqueous suspension // J. Coll. Interf. Sci. – 1999. – Vol. 220, N3. – P. 302-323.
10. Turov V.V., Barvinchenko V.N. Structurally ordered surface layers of water at the SiO_2 /ice interface and influence of adsorbed molecules of protein hydrolysate on them // Coll. Surf. B. – 1997. – Vol. 8, N3. – P. 125-132.
11. Turov V.V., Leboda R. Application of ^1H NMR spectroscopy method for determination of characteristics of thin layers of water adsorbed on the surface of dispersed and porous adsorbents // Adv. Colloid. Interface. – 1999. – Vol. 79, N2-3. – P. 173-211.
12. Turov V.V., Leboda R. ^1H NMR Spectroscopy of adsorbed molecules and free surface energy of carbon adsorbents // Phys. Chem. Carb. – 2000. – Vol. 27, N1. – P. 67-124.
3. Medical chemistry and clinical applicaiton of silica dioxide / Edited by A.A. Chujko. – Kiev: Naukova dumka, 2003. – 415 p.
4. Nedava V.E., Smirnova O.I., Zhuravel O.Ye. et al. About using high dispersed silica in media for freezing ram sperm // Selskokhoz. sborn. – 1992. – N4. – P. 20-25.
5. Paliy G.K., Chestnokova A.A. Study of microorganism interactions with dispersed silica // Silica in medicine and biology. – Kiev, Sevastopol, 1993. – P. 206-212.
6. Thermodynamic properties of individual substances: Reference book / Edited by V.R. Glushkov. – Moscow: Nauka, 1978. – 327 p.
7. Turov V.V., Galagan N.P., Pokrovskaya O.V. et al. Effect of adsorbed conconovalin A molecules on the characteristics of bound water in the hydrate shell of dispersed silica according to ^1H NMR data for frozen aqueous suspensions // Biofizika. – 1997. – Vol. 42, N5. – P. 1040-1046.
8. Turov V.V., Gunko V.M., Gorbik S.P., Chujko A.A. Effect of high dispersed silica on phase equilibrium in aqueous suspensions, containing cells and proteins // Dopovidi NANU. – 2003. – N9. – P. 150-156.
9. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al. Characterization of fumed alumina/silica/titania in the gas phase and in aqueous suspension // J. Coll. Interf. Sci. – 1999. – Vol. 220, N3. – P. 302-323.
10. Turov V.V., Barvinchenko V.N. Structurally ordered surface layers of water at the SiO_2 /ice interface and influence of adsorbed molecules of protein hydrolysate on them // Coll. Surf. B. – 1997. – Vol. 8, N3. – P. 125-132.
11. Turov V.V., Leboda R. Application of ^1H NMR spectroscopy method for determination of characteristics of thin layers of water adsorbed on the surface of dispersed and porous adsorbents // Adv. Colloid. Interface. – 1999. – Vol. 79, N2-3. – P. 173-211.
12. Turov V.V., Leboda R. ^1H NMR Spectroscopy of adsorbed molecules and free surface energy of carbon adsorbents // Phys. Chem. Carb. – 2000. – Vol. 27, N1. – P. 67-124.

Accepted in 28.01.05

Поступила 28.01.05