

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТАКАНЕ

Понятие нанотехнологии обычно ассоциируется с развитием нанoeлектроники, фотоники, наномедицины, с созданием наномеханизмов и нанороботов. Однако нанотехнологии совсем не новы — они давно разработаны самой природой и имеют самое непосредственное отношение к живому миру, к продуктам питания, например к молоку. Нанотехнологические подходы используются при производстве молочных продуктов.

Кандидат технических наук Игорь СМЫКОВ, Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия (г. Углич).

НАНОСТРУКТУРЫ ТАЯТСЯ В МОЛОКЕ

Основные компоненты молока — белки, жиры, углеводы и вода. Если рассмотреть их в электронный микроскоп, то мы увидим, что белок в молоке находится в виде частиц почти сферической формы размером 40—200 нанометров (нм) — их называют казеиновыми мицеллами.

При большем увеличении видно, что мицелла казеина имеет сложную структуру и состоит из частиц размером 15—25 нм, называемых субмицеллами. Более глубокие исследования показывают, что субмицелла, в свою очередь, состоит из молекул казеинов четырёх видов. Все они представляют собой глобулы (от лат. *globulus* — шарик) диаметром около 4 нм. Это α_{s1} -, α_{s2} -, β - и κ -казеины, способные изменять свою геометрическую форму (конформацию) под действием внешних факторов.

Молекула κ -казеина имеет важную особенность: она содержит гидрофильный (смачивающийся водой) участок — казеиномакропептид в виде свободного волоска длиной 5—7 нм и диаметром около 1 нм. Молекулы κ -казеина в основном находятся на поверхности мицеллы, благодаря чему она

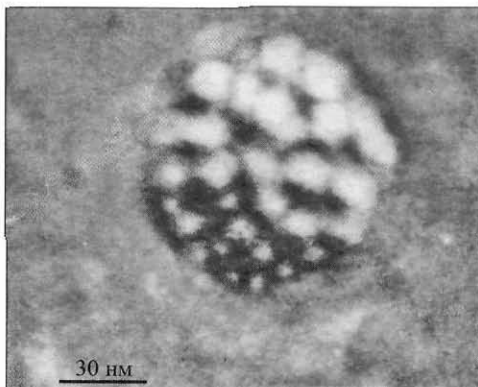
покрыта гидрофильными нановолосками казеиномакропептида. Поэтому, а также из-за того, что мицеллы имеют небольшой электрический заряд, они не слипаются друг с другом и белок в натуральном молоке не оседает. Однако, хотя мицелла казеина в целом гидрофильна, около 10 процентов её поверхности занимают небольшие гидрофобные (несмачивающиеся водой) участки, то есть поверхность мицеллы имеет мозаичный характер. Это облегчает доступ пищеварительных ферментов к мицелле и расщепление казеина в желудке, когда мы пьём молоко, или объединение мицелл в молочный сгусток при производстве молочных продуктов. В то время как количественное соотношение фракций казеина в натуральном молоке практически постоянно (соответственно 4:1:4:1,3), соотношение фракций казеина в отдельно взятой субмицелле может быть совершенно иным. Одна субмицелла содержит 12—15 молекул казеинов, и теоретически возможны многие тысячи комбинаций их сочетания и взаимного расположения. В природе, правда, известны лишь около десятка таких комбинаций, обеспечивающих различие в свойствах субмицелл.

Субмицеллы с разными свойствами занимают различные, строго определённые

● НАУКА. ВЕСТИ С ПЕРЕДНЕГО КРАЯ

места в мицелле. К примеру, субмицеллы с большим содержанием β -казеина находятся внутри мицеллы, а с большим содержанием κ -казеина — снаружи. Мицеллы разных размеров имеют различные соотношения фракций казеинов: в крупных мицеллах относительно больше κ -казеина, чем в мелких, и т.д.

Субмицеллы связаны между собой химически (дисульфидными мостиками, гидрофобными и водородными связями). Благодаря этому в нормальных условиях (25°C , 1 атм) мицеллы казеина имеют стабильные размеры и форму. В молоке (всё в тех же нормальных условиях) они неизменны, не взаимодействуют друг с другом, и молоко остаётся молоком. Но под воздействием факторов окружающей среды (если, например, кислотность мо-



Мицелла казеина состоит из более мелких структур — субмицелл. Вверху — изображение, полученное с помощью электронного микроскопа. Внизу — схема строения мицеллы.

МОЛОКА

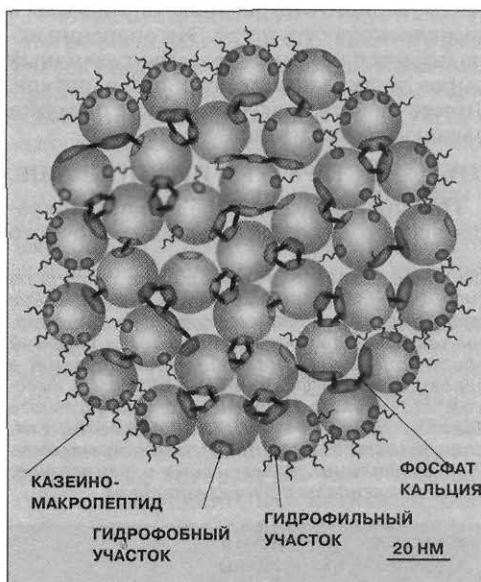
лока повышается) гидрофильные волоски казеиномакропептида прижимаются к поверхности мицеллы, меняется конформация белковых молекул, освобождается доступ к гидрофобным участкам и мицеллы при первых же столкновениях начинают слипаться. В результате через некоторое время мы получаем простоквашу.

В мицелле казеина присутствуют минеральные вещества — в основном в виде наночастиц фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ размером 2—10 нм. Это именно тот кальций, о котором говорят диетологи, когда призывают нас употреблять больше молочной пищи, чтобы быстрее расти в детстве и не болеть в старости. Высокая ценность кальция в молоке объясняется тем, что он существует в форме биологически активных наночастиц.

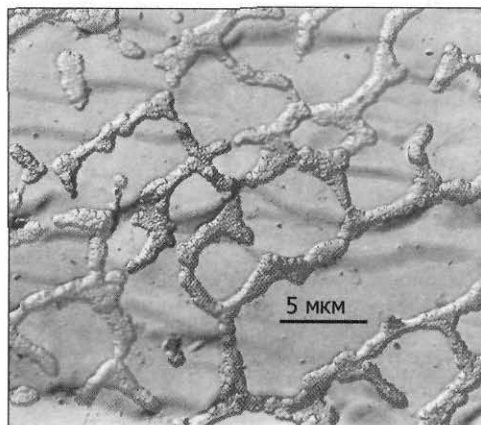
Сывороточные белки (в основном это α -лактальбумин и β -лактоглобулин) содержат биологически ценные незаменимые аминокислоты и присутствуют в молоке также в глобулярной форме, обычно в виде наночастиц размерами до 12 нм.

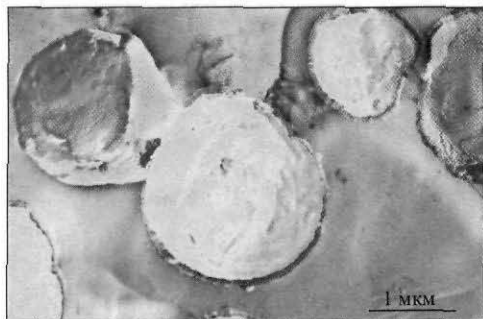
Итак, компоненты белковой составляющей молока имеют три уровня структурирования: первый — молекулы казеинов в различных конформационных (пространственных) состояниях; второй — разнообразные сочетания молекул казеинов, образующие специфические субмицеллы; третий — различные комбинации из субмицелл и частиц фосфата кальция, формирующие мицеллы казеина с различными свойствами. И всё это — наноструктуры размером от 1 до 100 нм.

В пищевой промышленности давно известны и широко используются различные методы управления процессами



Структура белкового каркаса молочного сгустка.





Жировые шарики в натуральном молоке.

наноструктурирования белковой фракции молока при получении молочных продуктов. Можно разделить мицеллу казеина на субмицеллы, или изменить конформационное состояние молекул казеинов, или объединить (агрегировать) мицеллы в единую макроструктуру. Эти операции используются при производстве различных сыров, творога и кисломолочных напитков. То есть свойства и вкус молочного продукта закладываются на наноуровне.

ОТ НАНОСТРУКТУР К ПРОСТОКВАШЕ

При производстве сыра или простокваши происходит формирование молочного

Жировой шарик в молоке имеет слоистую структуру: внутри находятся легкоплавкие триглицериды, а ближе к поверхности — тугоплавкие, взаимодействующие с нативной оболочкой. Нативная оболочка состоит в основном из фосфолипидов с низким и высоким значениями гидрофильно-липофильного баланса (нГЛБ и вГЛБ), гликолипидов, гликополипептидов (муцина), гликопротеинов (бутирофилина), холестерина и ферментов: ксантиноксидазы и 5'нуклеотидазы.



сгустка — совокупности объединённых в единую пространственную структуру мицелл казеина. По сути — это природные процессы самосборки и структурной самоорганизации. Один из наиболее распространённых способов получения молочного сгустка — ферментативное свёртывание. Такой процесс вызывается сычужным ферментом. Вначале фермент «обстригает» нановолоски казеинамакропептида с поверхности казеиновых мицелл, что приводит к их активации. Затем, благодаря броуновскому движению, активные мицеллы, сталкиваясь, коагулируют и образуют небольшие кластеры, которые далее объединяются в единую белковую структуру.

Существуют и иные процессы образования молочных сгустков: кислотный, алкогольный, электролитический, барический и др., но все они начинаются с конформационных изменений молекул казеина и структуры казеиновых мицелл.

Дальнейшее развитие процесса образования сгустка происходит в результате объединения и уплотнения кластеров казеиновых мицелл и формирования единого пространственного каркаса, который и определяет консистенцию готового продукта. Кластеры мицелл казеина имеют фрактальную структуру, да и молочный сгусток в целом характеризуется определённой фрактальной размерностью, от которой зависят консистенция и вкус готового продукта. (Интересно отметить, что разработчик фрактальной геометрии и автор термина «фрактал» Бенуа Мандельброт сравнивал структуру Вселенной с молочной сывороткой, а некоторые сложные процессы называл «створаживанием», и, возможно, в этих сравнениях были заложены не только топологическая аналогия и поэтическая аллегория, но и другая, более глубокий смысл.)

МНОГОСЛОЙНЫЕ ШАРИКИ

В натуральном молоке молочный жир образует довольно крупные, от 0,2 до 10 микрометров ($1 \text{ мкм} = 10^{-4} \text{ см}$), жировые шарики, равномерно распределённые по объёму молока. Но, поскольку жир легче воды, со временем крупные шарики всплывают на поверхность и там скапливаются. Образующийся поверхностный слой — всем известная сливки, из которых при желании можно получить сливочное масло. В промышленности процесс получения сливок совершенно иной, но суть та же.

Молочный жир и сливочное масло — исключительно сложные и до конца не изученные многокомпонентные системы. Молочный жир представляет собой совокупность в основном моно-, ди- и триглицеридов жирных кислот. Различных

видов триглицеридов в молочном жире может насчитываться несколько тысяч, а в их состав входит более сотни видов жирных кислот. Триглицеридный состав жира зависит от генетических особенностей организма животного, от которого получено молоко, его питания и ряда других факторов. Поэтому точный состав молочного жира можно определить только для конкретно взятого образца, а для биологического вида в целом возможны лишь вероятностные оценки.

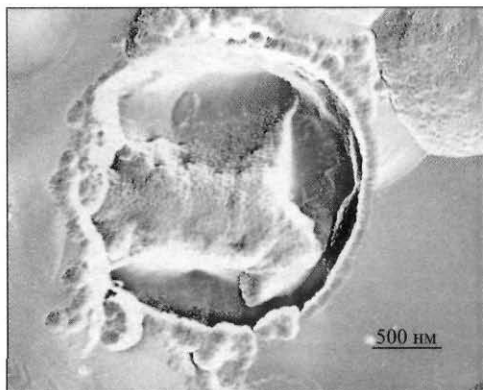
Следствием сложного состава жировых шариков является их слоистая структура. В процессе образования жирового шарика сначала в его внешнем слое кристаллизуются триглицериды с высокой температурой плавления, а затем последовательно формируются внутренние слои из триглицеридов со всё более низкой температурой плавления. Толщина этих слоёв в шарике — 5—30 нм, так что их число может достигать нескольких сотен.

Жировые шарики покрыты специфической, очень тонкой многокомпонентной защитной оболочкой, или, иначе, мембраной, также со сложной структурой. Толщина этой оболочки — 4—10 нм. Она включает в себя фосфолипиды, гликолипиды, гликопептиды, ферменты и другие компоненты. Такой сложный состав и структура оболочки обеспечивают, с одной стороны, сохранность жира, а с другой — доступность и эффективность его усвоения организмом.

На поверхности этой тонкой, нативной, оболочки формируется вторичная, довольно толстая, оболочка из белков и других компонентов молока.

Чтобы получить сливочное масло, необходимо избавиться от нативной оболочки жирового шарика, для чего сливки сбивают. (Впервые и лучше всего, по-видимому, этот процесс описан в «Махабхарате», где боги, используя в качестве мутовки огромную гору Мандару, пахтают Мировой океан и, в конце концов, получают божественный нектар бессмертия.) При сбивании сливок оболочка жирового шарика разрывается и уходит в пахту — побочный продукт выработки масла, весьма ценное сырьё, используемое для получения не только различных пищевых продуктов, но и всевозможных биологически активных добавок, нормализующих обмен веществ, способствующих заживлению ран. Здесь же, в пахте, остаются и белковые частицы, ранее адсорбированные на оболочке, и отдельные мицеллы казеина, находившиеся в сливках.

Фрагменты разорванных оболочек жировых шариков представляют собой нанобъекты — их толщина менее 10 нм, да и основная часть белковых частиц в пахте имеет размеры значительно меньше 100 нм.

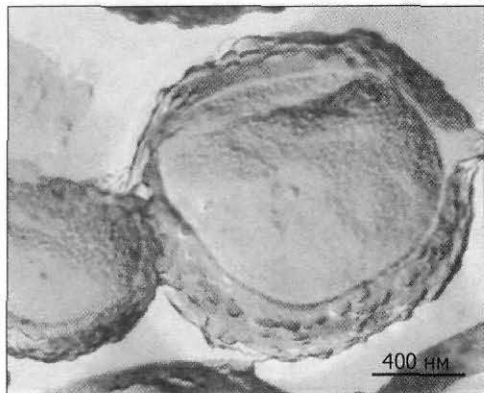


Момент разрушения жирового шарика в процессе сбивания сливок.

ХИМЕРЫ НА ПРИЛАВКАХ

Натуральные молочные продукты могут употреблять далеко не все. Поэтому развилась индустрия производства молочных продуктов, которых нет в природе. Чаще всего это комбинированные продукты, в которых наряду с традиционными компонентами присутствуют и всевозможные добавки — эмульгаторы, стабилизаторы и пр. Например, технологический процесс выработки сливочного масла пониженной жирности, которое сейчас очень популярно, включает в себя приготовление нормализованной (содержащей в определённых пропорциях жир, белок и воду) смеси из молочных сливок с добавлением очень небольшого количества дистиллированных моноглицеридов жирных кислот. Это позволяет получить на поверхности жировых шариков, о которых мы уже говорили, стабилизирующие, или активные, оболочки. Такие оболочки необходимы, чтобы нормализованная смесь, представляющая собой двухфазную систему масло/вода, превратилась в систему вода/масло без дальнейшего её расслоения. В процессе подобного превращения (фазового перехода) образуется наноструктурированный белковый гель, фиксирующий, с одной стороны, крупные агрегаты молочного жира, и с другой — аэзму масла.

Более сложная задача — конструирование пищевых продуктов с заданными свойствами на основе неоднородных систем, в которых кроме молочных компонентов присутствуют белки и жиры немолочного, в частности растительного, происхождения. Примером такого продукта может быть сливочное масло с добавками растительного жира или плавленый сырный продукт с соевым белком и растительным жиром. Для образования подобных композиций из белков и жиров предварительно необходимо сформировать на поверхности жировых глобул



Двухслойное строение искусственной оболочки на глобуле жира растительного происхождения.

специфическую оболочку, способную взаимодействовать с белками, и обеспечить желаемое структурирование системы. Правильный выбор компонентов, устойчивость состояния жира и его взаимодействие с белками определяют консистенцию и вкус готового продукта.

Формирование требуемых белковых наноструктур — основа процессов производства самых разных продуктов: диетических, детских, геронтологических и т.д. К ним относятся, например, низкожирное сливочное масло, функциональные сырные и некоторые творожные продукты.

Сформированные белковые наноструктуры стабилизируют свойства готового продукта, уменьшают отделение влаги, окисление жира и предотвращают образование коркового слоя.

ОТ ЕСТЕСТВЕННОГО КОМПОНЕНТА К НОВОМУ ПРОДУКТУ

Модификация исходных наноструктур, присущих натуральным продуктам, и создание совершенно новых нанокомпозиций из компонентов живой природы характерны для естественных пищевых нанотехнологий. К ним могут быть отнесены технологические операции с субмицеллами и мицеллами казеина, оболочками жировых шариков, природными полисахаридами, ферментами и пр. Сюда же относятся процессы разделения или измельчения природного пищевого сырья до наноразмеров и помещения в оболочку (инкапсуляция) полученных наночастиц. Такие процессы используются при переработке молока, и они, как правило, не несут экологической угрозы и опасности для здоровья человека.

Сейчас в мире освоен выпуск более 500 наименований пищевых продуктов с использованием естественных нанотехнологий, и более 90% из них — на основе молока или его компонентов. Однако есть и

иные пищевые нанотехнологии, в которых используются нанобъекты, полученные искусственным путём или имеющие небактериологическое происхождение. Последствия их применения пока ещё не изучены, а потому — непредсказуемы.

ПЛОДЫ ТЕХНОГЕННЫХ ФАНТАЗИЙ

К этому направлению относятся нанотехнологии, связанные с использованием продуктов геной модификации живых организмов (см. «Наука и жизнь» № 6, 2005 г. и № 6, 2008 г.), белковой инженерии и синтетических ферментов, а также введение в продукты искусственных (синтезированных) неорганических наночастиц и формирование искусственных наноструктур, не имеющих аналогов в природе. Примером может служить введение в пищевые продукты наночастиц серебра, меди, цинка, двуокисей титана и кремния или иных биологически активных веществ. Наночастицы могут попадать в пищевые продукты и опосредованно. В частности, для повышения антимикробных свойств резины и промывочных дезинфекционных жидкостей, используемых в пищевых производствах, вводят наночастицы серебра. Очевидно, они в определённом количестве будут попадать и в пищевые продукты.

Активное биологическое действие наночастиц и других нанобъектов вызвано комплексом их специфических физических и химических свойств. Они могут обладать совершенно иным биологическим (в том числе и токсическим) действием, чем вещества в обычном физико-химическом состоянии. Поэтому такие нанобъекты относятся к новым видам материалов и продукции, оценка потенциального риска которых для здоровья человека и состояния экологии обязательна.

К искусственно полученным биологическим наноструктурам также можно отнести нанотрубки из сывороточного белка α -лактальбумина и белков бактериофага, активные мультиферментные нанотрубки, содержащие сотни молекул оксидазы глюкозы, или, например, искусственно выращенные белково-жировые нанодендриты различного строения, которые потенциально могут быть использованы не только в пищевой промышленности, но и в медицине или наноэлектронике.

Что нового может дать пищевой, в частности молочной, промышленности развитие нанотехнологий? Принципиально важно то, что появилась возможность целенаправленной разработки перспективных пищевых технологий и научного конструирования продуктов питания с заданными составом и свойствами.

Фото автора.