

纳米技术在食品科学中的最新研究

关荣发, 钱 博, 叶兴乾, 郝云彬
(浙江大学食品科学与营养系, 浙江 杭州 310029)

摘 要: 文章介绍了纳米技术的概念、特性, 并对其在食品科学中的最新研究与应用进行了综述。

关键词: 纳米技术; 食品科学

Recent Study of Nanotechnology in Food Science

GUAN Rong-fa, QIAN Bo, YE Xing-qian, HAO Yun-bin
(Department of Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: The paper reviews the concept, characteristics of food nanotechnology. At the same time, it summarizes its recent research and application on food nutrients.

Key words nanotechnology; food science

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)02-0270-04

二十一世纪, 新兴的纳米技术, 像二十世纪七十年代微电子技术引发信息技术革命一样, 将会引发一次新的工业革命, 成为当代技术的核心技术, 从而对目前的产业结构产生重大影响。纳米技术在食品科学中的研究与应用已经取得了一些可喜的成果, 纳米技术在食品科学中有着更好的发展前景。

1 纳米技术

1959年, 著名的诺贝尔奖获得者、物理学家理查德·费曼(Richard Feynman)在一篇著名的演讲中指出: 科学技术发展的途径有两条, 一条是“自上而下(top down)”的过程, 另一条是“自下而上(bottom up)”的过程。近几十年来, 科学技术一直沿着“自上而下”的微型化过程发展。如果由“自下而上”的途径用大工具制造出适合制造更小工具的小工具, 直到得到正好能够直接操纵原子和分子的工具, 这可能意味着化学将会变成这样一件事情——精确地按照你的安排一个一个地排放原子; 当我们在很小的尺度上对物质的构造拥有某种控制手段时, 我们将得到许多新的材料特性, 能做许多不同的事情; 如果能够在原子和分子水平上制造材料和器件, 就会有令人激动的崭新发现^[1]。

一般来说, 纳米科学和纳米技术的对象就是在纳米尺度上的物质世界。纳米(Nanometer) 又称毫微米(Millimicron), 1纳米是1米的十亿分之一($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$),

只有一个中等大小原子直径的几十倍。

纳米尺度是指1~100nm的空间范围。这正是分子尺寸, 也是分子相互作用的空间。在纳米尺度上, 天然分子的大小范围从微小的3个原子的水分子到大得多的蛋白质分子, 比如具有几百个原子的血红蛋白和具有几百万个原子的DNA分子。

纳米技术是一门在纳米尺度内操纵原子和分子, 对材料进行加工、制造具有特定功能的产品、或对某物质进行研究、掌握其原子和分子的运动规律和特性的崭新高技术学科。“纳米”的内涵不仅仅指空间尺度, 更重要的是建立了一种崭新的思维方式, 即人类将利用越来越小、越来越精确的物质和越来越精细的技术生产成品来满足更高层次的要求。纳米科学技术的最终目标, 是人类按照自己的意志操纵单个原子组装具有特定功能的产品, 从而极大地改变人类的生产和生活模式。

2 纳米的特性

2.1 表面效应

当粒子直径接近原子直径时, 绝大部分的原子都集中在粒子的表面。表面原子周围欠缺其他原子而处于不饱和状态, 极不稳定, 会发生瞬间迁移, 不断地转移变换位置。当这些表面原子遇到其他原子时, 就会很快与之结合并趋于稳定。由于纳米粒子尺寸小、表面原子数多、表面原子配位数不足和表面能高, 因而其化

收稿日期: 2005-01-11

作者简介: 关荣发(1975-), 男, 博士研究生, 研究方向为食品加工及安全。

学活性是很高的。像这种因纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大引起物理性质巨大变化的现象,称为纳米材料的“表面效应”^[2]。

随着物质粒径的减小,比表面积大大增加。粒径5 nm的颗粒,表面占50%,粒径2 nm时,表面的体积百分数增加到80%。庞大的比表面,键态严重失配,出现许多活性中心,使纳米材料具有极强的吸附能力。这使得纳米粒子对于无论是促使物质腐败的氧原子、氧自由基,还是产生其他异味的烷烃类分子等,均具有极强的抓俘能力,使其具有防腐抗菌功能;

2.2 体积效应

当物质的体积减少时,除了与体积相关的性质可发生变化之外,物质本身的性质也可发生变化。像纳米材料,由于其粒子具有由无数个原子或分子组成的集体属性,其本身的性质也将随体积的变化而发生变化,此时,其许多现象就难以用通常有无限个原子的块状物质的性质原理加以说明。这种特殊的现象,称为纳米材料的“体积效应”^[3]。

2.3 尺寸效应

当粒子尺寸下降到最低值时,飞米(纳米的百万分之一)能级附近的电子能级由准连续变为离散能级,这种现象称之为纳米材料的“量子尺寸效应”。宏观物体包含无限个原子,宏观物体的能级间距几乎为零,而纳米微粒包含的原子数有限,其能级间距可发生分裂。这时,若能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚态能,就会导致纳米微粒磁、光、声、电特性以及超导电性与宏观物体的显著不同^[4]。

任何物质一旦进入纳米尺寸,就会具有上述三大特性。结构非常特殊的纳米微粒所表现出的神奇的物理化学特征,具有卓越的光、电、热、力、紫外线、波、放射、吸收等特殊功能。因而,纳米技术具有广阔的应用前景^[5],它将对食品、生物工程、化工、医学、材料科学等学科产生深远的影响。

3 纳米食品

3.1 纳米钙

钙对人体有广泛而重要的生理生化作用:促进人体骨骼发育,维持细胞膜正常的构架,维护神经系统正常工作等。但是,因为钙难溶于水而不易为人体吸收和利用,造成人体内钙水平不足,进而影响人体健康。目前补钙产品颇多,其中有一些是不溶于水的钙盐,如果颗粒很大,不溶于水,就不适于人体吸收。如果把钙盐的颗粒制成纳米尺寸的,钙就比较容易吸收。采用纳米技术制备出碳酸钙的超微粉,与常规大颗粒碳酸钙相比,碳酸钙的超微粉有更强的亲水性,其中的碳

酸钙分子有更活泼的化学性质,这些特性使碳酸钙的超微粉更易为人体吸收利用。通过类似的技术方法,可以将矿质元素锰、中草药人参等物质制备为超微粉,这样就可以大大提高这些保健食品的吸收利用率。

纳米CaCO₃作为保健食品和药物成分,可提高人体对钙质的吸收和利用。吴仁毅研究发现:经纳米级超微颗粒化通用装置处理的钙剂经口服后,98%的有效成分可被吸收(现有的钙制剂仅吸收30%左右)。纳米钙是用高能物理加工工艺,形成极细粒度,元素钙的生物利用度明显高于其他有机钙或活性钙类制剂。纳米钙与一般钙制剂相比,生物利用度高。

3.2 纳米铁

缺铁性贫血是一种常见的营养缺乏症。摄食铁强化食品,是预防和治疗缺铁性贫血的有效措施。各国的营养学家都建议在食品中添加一定量的铁强化剂,试图从膳食结构上提高铁的生物利用率,可用作铁强化剂的有二价铁和元素铁,但二价铁有诸如臭味、变色等问题。其用量在逐渐减少,而元素铁因为有成本低、稳定性好等一系列优点,其使用范围在逐渐加大,目前元素铁粉是国外广泛应用的一种。元素铁粉的生物利用率与其粒度有直接的关系,粒度越小,则利用率越高。因此,提高铁元素的吸收率的首要问题就是要得到粒度小、纯度高、稳定性好、比表面积大的铁粉。随着纳米材料制备技术的提高,可将元素铁粉制成超微细粉末添加到食品中,以进一步提高铁粉的相对生物利用率并改善铁粉的其他应用性能^[6]。钟培文等^[7]研究表明:以卡拉胶为添加剂用高能球磨法制备的纳米铁粉在空气中的稳定性很好。用高能球磨法制备出的超细铁粉在果汁中的溶解性和稳定性都很好。

3.3 纳米硒

硒对保持人体的健康状态起着重要作用。人体保持适当水平的硒,可以降低患癌症的发生率,可以提高人体的免疫能力。癌症患者通过摄入高剂量的硒而可以减轻肿瘤症状,减少痛苦。但是,高剂量的摄入硒对人体也有毒副作用。研究人员已通过合成方法,制备出纳米硒粒子。研究表明,纳米硒粒子在保持硒的保健功效同时,也降低了硒对人体的损伤。急性毒性实验表明,纳米硒对小鼠的半致死剂量为112.9 mg/kg bw,而标准参照物亚硒酸钠对小鼠的半致死剂量为15.1 mg/kg bw,纳米硒的安全性远远高于标准参照物亚硒酸钠。这些研究结果鼓舞着研究人员采用纳米技术将保健食品的有效成份合成纳米粒子。这些纳米粒子有可能在作为保健食品服用时,一方面保持了其保健功效,另一方面也降低了其对人体的毒副作用,这对人体健康是有益的^[8]。

张劲松等^[9]研究表明,红色元素硒具有很好的生物利用价值,纳米硒有护肝抑瘤,提高免疫力。纳米红

色元素硒是以蛋白质为核、红色元素硒为膜和以蛋白质为分散剂的新型纳米粒子。与灰和黑色元素硒的非水溶性及非蛋白质体系形成的不稳定红色元素硒相比, 纳米红色元素硒能以水溶性的胶体溶液状态存在, 对热稳定, 不转化形成灰或黑色元素硒。证实具有很好的生物利用性和突出的低急性毒性, 是一种具有应用价值的硒形态, 另外, 在CCl₄急性肝损伤模型中, 已观察到随剂量升高, 保护效果更明显^[10]。

3.3.1 调节免疫活性

采用动物实验研究纳米硒对免疫功能的调节作用, 发现在很低剂量下纳米硒能明显提高小鼠的免疫功能^[13](等)。与对照组相比, 纳米硒组小鼠的细胞免疫、体液免疫和巨噬细胞吞噬功能明显升高, 且呈现剂量依赖性, 纳米硒比亚硒酸钠对小鼠免疫功能有更明显的调节作用。采用卡介苗和脂多糖造成BABL/C小鼠免疫性肝损伤, 观察纳米硒对小鼠免疫性肝损伤的保护作用, 发现小鼠非特异性和特异性免疫功能均有显著提高, 同时对小鼠的肝脏充血、浊肿、脂肪变性、坏死病理变化有明显改善作用。这些结果拓宽了人们对纳米元素硒生物功效的认识, 为寻找低毒高效硒形式提供了新的线索。

3.3.2 抗氧化作用

研究发现, 1 μmol/L 纳米硒能明显抑制烟草特异性亚硝胺类化合物4-甲基亚硝胺-1(3-吡啶基)-1-丁酮(NNK)诱发的人乳头状病毒永生化的支气管上皮细胞产生的活性氧及8-羟基脱氧鸟嘌呤核苷水平, 进一步检测NNK和γ-射线致人胚肺上皮细胞癌变过程中纳米硒能直接和间接清除O₂⁻·和H₂O₂, 揭示纳米硒对NNK所致细胞的氧化损伤有保护作用。纳米硒还可以降低由于连续注射D2半乳糖引起的小鼠体内自由基的升高; 可以提高血和肝硒水平, 减低CCl₄所致的肝丙二醛(MDA)和血清天冬氨酸氨基转移酶(AST)水平; 此外, 纳米硒清除脂质过氧化物与谷胱甘肽过氧化物酶活力明显不同步, 提示纳米硒在体内发挥抗氧化作用具有硒酶与非酶双重机理^[11]。

3.3.3 延缓衰老及抑瘤活性

调节免疫及抗氧化活性提示纳米硒可能具有延缓衰老及抑瘤作用。张劲松等利用D2半乳糖小鼠衰老和黑腹果蝇生存模型, 发现纳米硒能显著延缓小鼠的衰老进程, 明显延长黑腹果蝇生存时间, 提示适当剂量纳米硒具有延缓衰老保健作用^[12]。研究还发现, 纳米硒对肿瘤细胞生长具有明显抑制作用, 如可显著降低S₁₈₀荷瘤鼠瘤重, 提高S₁₈₀荷瘤鼠吞噬细胞吞噬率及天然杀伤细胞(NK)的杀瘤细胞活性。

高学云等^[12]研究表明, 纳米硒与对照组相比生物吸

收率得到了显著的提高。

3.4 纳米固醇

表1 纳米硒和亚硒酸钠的生物利用性比较 ($\bar{x} \pm s$, n=10)

Table 1 The bioavailability comparison between nano selenium and sodium selenite ($\bar{x} \pm s$, n=10)

| 分组 | 硒剂量 (μg/kg bw) | 肝硒浓度 (nmol/g) | 血硒浓度 (nmol/g) | 血中谷胱甘肽过氧化物酶活性(U/ml) |
|------|-------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|
| 对照组 | 0 | 7.09±2.05 | 1.57±0.47 | 50.30±9.30 |
| 纳米硒 | 50 | 15.17±2.30 ⁽¹⁾ | 2.94±0.77 ⁽¹⁾ | 65.18±10.10 ⁽²⁾ |
| 亚硒酸钠 | 50 | 13.38±2.10 ⁽¹⁾ | 3.01±0.67 ⁽¹⁾ | 62.64±6.78 ⁽²⁾ |

注: 与对照组(NC)比较, (1)p < 0.001; (2) < 0.01。

食品经超微细加工后, 不仅能大大提高吸收率, 还能延长保质期。人体中, 胆固醇能使细胞膜柔软, 是生命中不可缺少的。而固醇的分子结构与胆固醇的分子结构相似, 在植物油和蔬菜中含量很低, 犹如人体中的胆固醇。如果人体内胆固醇含量过高, 又会导致动脉硬化。那么假如在人造黄油中添加适量的植物固醇, 它们在大肠中被吸收, 达到降低人体胆固醇的目的。当人体吸收植物固醇后, 吸收的胆固醇量会减少, 并能降低人体血液中的胆固醇、降低心脏病的发病率。纯植物固醇无论在水中还是在脂肪中都是难以溶解的。芬兰保利希食品公司的研究人员开发出一种生产纳米植物固醇黄油的新方法, 即采用纳米技术将植物固醇制成纳米微粒, 并在一定的温度下将纳米微粒均匀地加入到人造黄油中, 从而解决了无化学添加剂生产时, 纯植物固醇不溶于水和脂肪的难题。该项技术还可以将植物固醇加入酸奶、冰淇淋及色拉油等。此外, 用该项技术还可将植物固醇加入酸奶, 冰淇淋及色拉油等其它食品。

3.5 纳米珍珠粉

目前, 一般用气流粉碎机制备超细珍珠粉。吴希美等^[13]用小鼠做试验表明: 可溶性珍珠粉和珍珠粉均有一定的抗炎作用, 但可溶性珍珠粉的作用略好于珍珠粉。李春华等^[14]利用分光光度法测定不同粒度的珍珠粉氨基酸体外溶出量和溶出速率, 实验表明: 随珍珠粉颗粒粒度的减少, 氨基酸的溶出量增大, 溶出速率加快, 超细珍珠粉与未超细珍珠粉相比, 表现得更加明显, 从而大大提高了珍珠粉氨基酸的溶出效果。

于雁灵等^[15]研究表明: 不同粒度珍珠粉水溶出液与盐酸溶出液中部分金属元素的溶出度(见表2), 由实验数据可以看出: 珍珠粉粒度变细, 有利于多数金属元素的溶出, 但溶出量的改变不是很大, 其中Cu的溶出对粒度比较敏感。

但是并不是所有的食品都可以达到纳米尺寸, 也有一些食品没有必要达到纳米尺寸, 如面粉与奶粉本身是容易被吸收的食品, 就没有必要制成纳米尺寸的。同时, 纳米技术的造价也高, 如一般的钙, 微米尺寸的

表 2 不同粒度珍珠粉中金属元素溶出量(μg/g)
Table 2 Metal element release of different granularity pearl powder (μg/g)

| 元素 | 120 目 | 160 目 | 200 目 |
|----|-------|-------|-------|
| Cu | 0.44 | 0.82 | 0.87 |
| Zn | 0.60 | 0.62 | 0.10 |
| Mn | 11.69 | 12.13 | 13.88 |
| Sr | 6.89 | 6.65 | 8.36 |
| Ca | 8970 | 18864 | 10409 |

成本只有几千元一吨, 纳米尺寸的产品其成本要几万元一吨。

4 结 论

虽然与其他国家一样, 我国的纳米技术在食品科学领域还处于基础研究阶段, 但是它已渗透到食品工业的某些领域。随着纳米技术的发展将会引发一场新的食品科学的革命, 也会给人们的饮食结构和生活方式带来巨大的变化。纳米技术将给人们提供有效的、准确的、适宜于健康与生命的纳米食品。

参考文献:

- [1] 李国庆, 卢广文, 林意群. 纳米技术及其在生物工程和医药学上的应用[J]. 医疗装备, 2003, 15(3): 8-11.
- [2] 赖巧云, 敖宁建. 橡胶纳米填料复合材料研究进展[J]. 中国橡胶, 1999(20): 10-20.
- [3] 张中太, 林元华, 唐子龙, 等. 纳米材料及其技术的应用前景[J]. 材料工程, 2000, (3): 42-47.
- [4] 贺鹏, 赵安赤. 聚合物改性中纳米复合新技术[J]. 高分子通报, 2001(2): 74-81.
- [5] 钱兴才. 神奇的纳米SiO₂ [J]. 中国橡胶, 1999, (16): 24-25.
- [6] 何映平. 纳米材料及其在食品工业中的应用实例[J]. 热带农业科学, 2001, (4): 74-76.
- [7] 钟培文, 梁锦霞. 纳米铁粉的稳定性及超细铁粉的生物利用率[J]. 金属功能材料, 2003, 10(2): 22-24.
- [8] 于霞飞, 高学云. 纳米超微粉在保健食品中的应用[J]. 中国高新技术企业, 2000, (6): 35.
- [9] 高学云, 张劲松, 张立德. 纳米红色元素硒对小鼠的免疫功能的调节作用[J]. 中国公共卫生, 2000, 16(5): 421-422.
- [10] 张劲松, 高学云, 张立德, 等. 纳米红色元素硒的护肝、抑瘤和免疫调节作用[J]. 营养学报, 2001, 23(1): 32-35.
- [11] 郑青山, 张劲松, 桂常青, 等. 纳米红色元素硒与葡萄糖醛酸内酯联用对大鼠肝纤维化形成过程的干预及其定量分析[J]. 中国药理学通报, 2002, 18(1): 99-102.
- [12] 张劲松, 高学云, 张立德, 等. 蛋白质分散的纳米红色元素硒的延缓衰老作用[J]. 营养学报, 2000, 22(3): 219-222.
- [13] 吴希美, 沈文会, 谢强敏. 可溶性珍珠粉和珍珠粉的抗炎作用比较[J]. 中国药理学学会通讯, 2000, 17(4): 50.
- [14] 李春华, 林强, 裴重华. 珍珠粉颗粒粒度与氨基酸体外溶出效果的关系[J]. 华西药学杂志, 2002, 17(5): 334-335.
- [15] 于雁灵, 王运草. 珍珠粉中部分金属元素初级形态分析[J]. 中药材, 2000, 23(3): 154-156.



Å.ÃĖĬ¹ý±£»¤Ŧ ĩĐĐŦ ¼Æ»®ĭá,ßĖ³Æ.ºĖ«

欧盟委员会近日通过一项新的保护动物五年行动计划, 力争通过鼓励科研和严格动物保护标准, 改善动物健康状况, 提高人类保护动物的自觉意识, 保证人类的食品安全。

欧盟这项 2006 年~2010 年保护动物五年行动计划主要包括重新确定保护动物健康最低标准、鼓励寻找替代试验动物研究、统一动物健康指数、加强对专业人员和公众进行动物健康知识普及, 以及支持保护动物国际行动 5 个具体项目, 其中每个项目又有具体的行动时间表和实施建议。

欧盟委员会同时指出, 动物健康还直接关系到人类健康, 在动物饲养过程中的卫生条件与饲养方式直接影响人类的食品质量和安全。因此, 重新确定保护动物健康标准和统一动物健康指数至关重要。

欧盟负责卫生和消费者保护的委员基普里亚努表示, 保护动物健康不但是伦理和道德的要求, 也是保证人类食品质量和安全的需要。欧盟委员会希望通过这一行动计划, 在未来 5 年里进一步完善欧盟的动物保护措施, 保证欧盟的动物保护标准始终是世界上最严格的标准, 切实保护动物和人类的健康。