



DOI 10.33920/igt-2107-02

УДК 620.3:615.214.24

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СОЛИ КОБАЛЬТА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

**А.А. Кролевец**, д-р хим. наук, академик РАН, профессор кафедры технологии продуктов питания, заведующий лабораторией «Синтез микро- и наноструктур» ЧОУ ВО «Региональный открытый социальный институт»

**Н.И. Мячикова**, канд. техн. наук, доцент, заведующая кафедрой технологии продуктов питания ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

**О.В. Биньковская**, канд. биол. наук, доцент кафедры технологии продуктов питания ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

**С.Г. Глотова**, доцент кафедры технологии продуктов питания и товароведения ЧОУ ВО «Региональный открытый социальный институт»

**Е.М. Мамаева**, студентка кафедры технологии продуктов питания и товароведения ЧОУ ВО «Региональный открытый социальный институт»

**К.В. Голубкова**, студентка кафедры технологии продуктов питания и товароведения ЧОУ ВО «Региональный открытый социальный институт»

В работе приведены данные по использованию наноструктурированного сульфата кобальта при производстве мармелада в качестве функционального продукта питания профилактического назначения. С помощью метода анализа траектории частиц (метод NTA) найдены размеры наноструктурированного сульфата кобальта. При этом наименьший размер (25,7 нм) образуется только в желатиновой камеди при соотношении «ядро : оболочка» 1:1. При соотношении «ядро : оболочка» в желатиновой камеди 1:3 средний размер нанокапсул составляет 49,9 нм. Этот результат можно объяснить более плотной упаковкой сульфата кобальта в капсуле. В альгинате натрия средний размер нанокапсул уже составляет 191 нм. Коэффициенты полидисперсности во всех изученных оболочках и при разных соотношениях «ядро : оболочка» практически равны и составляют 0,84–1,09, что соответствует шаровидной форме.

**Ключевые слова:** мармелад, наноструктурированный сульфат кобальта, самоорганизация, метод NTA, функциональные продукты.

## NANOSTRUCTURED COBALT SALTS AND THEIR APPLICATION IN FUNCTIONAL FOOD PRODUCTS

**A.A. Krolevets**, PhD in Chemistry, member of the RANS, professor of the Department of Food Technology, head of the Laboratory of Synthesis of Micro- and Nanostructures, Regional Open Social Institute

**N.I. Myachikova**, PhD Candidate in Engineering, associate professor, head of the Department of Food Technology, Belgorod State National Research University

**O.V. Binkovskaya**, PhD Candidate in Biology, associate professor of the Department of Food Technology, Belgorod State National Research University

**S.G. Glotova**, associate professor of the Department of Food Technology and Commodity Science, Regional Open Social Institute

*E.M. Mamaeva, student of the Department of Food Technology and Commodity Science, Regional Open Social Institute*

*K.V. Golubkova, student of the Department of Food Technology and Commodity Science, Regional Open Social Institute*

The paper provides data on the use of nanostructured cobalt sulfate in the production of marmalade as functional food for prophylactic purposes. The particle trajectory analysis method (NTA method) was used to determine the sizes of nanostructured cobalt sulfate. In this case, the smallest size (25.7 nm) is formed only in gellan gum with a "core : shell" ratio of 1:1. When the "core : shell" ratio in gellan gum is 1:3, the average size of nanocapsules is 49.9 nm. This result can be explained by the tighter packing of cobalt sulfate in the capsule. In sodium alginate, the average nanocapsule size is already 191 nm. The polydispersity coefficient in all studied shells and at different "core : shell" ratios are practically equal and amounts to 0.84–1.09, which corresponds to a spherical shape.

**Keywords:** marmalade, nanostructured cobalt sulphate, self-organization, NTA method, functional products.

## ВВЕДЕНИЕ

В некоторых районах разных стран, в том числе и нашей, печальной известностью пользовалось заболевание скота, иногда называемое сухоткой. Животные теряли аппетит и худели, их шерсть переставала блестеть, слизистые оболочки становились бледными. Резко падало количество эритроцитов, снижалось содержание гемоглобина. Возбудителя болезни найти не могли, однако ее распространенность создавала полное впечатление эпизоотии. В Австрии и Швеции неизвестную болезнь называли болотной, кустарниковой, прибрежной. Если в район, пораженный болезнью, завозили здоровых животных, то через год-два они тоже заболевали. В то же время животные, вывезенные из района «эпидемии», были незаразными и вскоре выздоравливали. Так было и в других странах.

Это обстоятельство заставило искать причину болезни в корме. И когда после кропотливых исследований она была наконец установлена, болезнь получила название, точно определяющее эту причину, — а kobальтоз, или дефицит kobальта. Так зачем организму kobальт? Есть такая болезнь — злокачественное малокровие. При ее развитии сильно снижаются количество эритроцитов и уровень гемоглобина в крови, нарушаются синтез миелина и миелинизация нервов, разрушается эпителий кишечни-

ка и в конечном итоге наступает смерть. В поисках средства от этого недуга врачи обнаружили, что сырая печень, употребляемая в пищу, задерживает развитие малокровия. Из печени удалось выделить вещество, способствующее появлению красных кровяных клеток. Восемь лет потребовалось, чтобы выяснить его химическое строение. За эту работу английской исследовательнице Дороти Ходжкин присудили в 1964 году Нобелевскую премию по химии. Вещество это, получившее название «kobаламин», или витамин B<sub>12</sub>, содержит 4,5% kobальта. Kobаламин содержится только в продуктах животного происхождения, поэтому вегетарианцам рекомендуется принимать его дополнительно в виде витаминного препарата.

Исследования с радиоактивным kobальтом показали, что в наибольших количествах он содержится в печени и почках, меньше — в поджелудочной железе и еще меньше — в других тканях. Содержание kobальта в цельной крови составляет 4–10 мкг%. Kobальт всегда содержится в молоке.

Kobальт влияет на синтез мышечных белков, на миелинизацию нервных волокон. Недостаточное поступление солей kobальта в организм приводит к неполному усвоению кальция и фосфора. Он способствует включению иона железа в молекулу гемоглобина.

В отличие от некоторых других микроэлементов, кобальт не может накапливаться в организме, и поэтому он постоянно должен поступать с пищей. Компенсировать недостаток кобальта можно с помощью некоторых пищевых продуктов, например винограда. Во многих южных странах виноградники опрыскивают раствором серноокислого кобальта. С таких участков собирают больше ягод, и они слаще, чем с «бескобальтовых» участков (кобальт принимает участие в углеводном обмене) [1].

Кобальт является микроэлементом. В 1926 году был установлен лечебный эффект использования печени животных при злокачественной (пернициозной) анемии у человека, а в 1948 году из этого органа был выделен в чистом виде витамин  $B_{12}$ , содержащий 4% кобальта. В дальнейшем ученые пришли к выводу, что витамин  $B_{12}$  является физиологически активной формой кобальта, а недостаточность кобальта — это не что иное, как недостаточность витамина  $B_{12}$ .

Основная его функция в организме — участие в процессах кроветворения. При недостаточном поступлении кобальта с пищей замедляются процессы усвоения щитовидной железой йода, всасывания железа и включения его в состав гемоглобина. Он способствует усвоению кальция и фосфора, накоплению запасов витаминов А и К, ускоряет процессы образования мышечного белка. Кобальт входит в состав витамина  $B_{12}$  [2; 3].

В человеческом организме кобальт концентрируется преимущественно в печени, в меньшей степени — в щитовидной железе, надпочечниках, почках, лимфатических узлах и поджелудочной железе. В крови концентрация элемента колеблется от 0,07 до 0,6 мкмоль/л и зависит от сезона года и времени суток. Она несколько выше летом, что связано с употреблением в пищу свежих овощей и фруктов.

До сих пор ученые спорят по поводу связи кобальта с опухолевыми заболе-

ваниями. С одной стороны, в опухолевой ткани людей и животных, а также в крови онкологических больных содержание кобальта повышено в 1,5–2,5 раза по сравнению с нормой. С другой стороны, установлено тормозящее действие кобальта на рост некоторых разновидностей опухолевых клеток. Этот аспект действия данного микроэлемента на настоящем этапе еще не до конца изучен и требует дальнейших исследований.

Кобальт необходим для нормальной деятельности поджелудочной железы и регуляции активности адреналина. Он улучшает всасываемость железа в кишечнике и активизирует переход так называемого депонированного железа в гемоглобин эритроцитов. Способствует лучшему усвоению азота белка, стимулирует синтез мышечных белков и влияет на углеводный обмен. Кобальт вместе с марганцем положительно влияют на состояние волос — предупреждают раннюю седину, тем самым улучшая их состояние. Микроэлемент кобальт помогает клеткам организма регенерировать после заболеваний.

Физиологические дозы кобальта понижают давление и оказывают сосудорасширяющее действие. Кроме того, кобальт способствует нормальному формированию красных кровяных телец, участвует в энзимных реакциях и в формировании миелиновых оболочек нервных тканей, способствует лечению анемии, не поддающейся лечению другими средствами, помогает при усталости, расстройствах пищеварения и нервно-мышечных отклонениях.

Установлено, что при дефиците кобальта у человека увеличивается количество заболеваний эндокринной системы и системы кровообращения. Снижение содержания кобальта в организме связано прежде всего с хроническими заболеваниями органов пищеварения (хронический гастрит, язва двенадцатиперстной кишки и хронический холангиохолецистит).

Таблица 1

## Взаимодействие кобальта с лекарствами, витаминами и минералами

Взаимодействие с	Совместное действие
Колхицином	Возможны неточные результаты лабораторных исследований на кобальт и витамин В <sub>12</sub>
Неомицином	
Парааминосалициловой кислотой	
Фенитоином	

После открытия физиологического значения солей кобальта, когда их стали широко применять в качестве неспецифического стимулятора кроветворения в дозах до 20–30 мг/сутки, обратили внимание на ряд сопутствующих токсических проявлений. Токсическое действие было также обнаружено у любителей пива в Канаде (пили по 10–12 л), заболевавших тяжелой кардиомиопатией с выраженной сердечной недостаточностью после умеренного потребления пива, в которое для улучшения пенообразования добавляли 1,2–1,5 мг/л хлорида кобальта.

Таблица 2

## Взаимодействие кобальта с лекарствами, витаминами и минералами

Продукт	Содержание кобальта, мкг/100 г
Бобовые	10–20
Виноград	2
Горбуша	20
Грибы белые	6
Груша	10
Икра минтая	170
Индейка	15
Курица	12
Ледяная рыба	20
Овощи	1-3
Орех грецкий	7,3
Паста томатная	25
Перец сладкий красный	3
Печень животных	12–20
Печень трески (консервы)	65
Селедка	40
Шпроты	60
Яйцо куриное (желток)	23
Яйцо перепелиное	14

Избыток кобальта, кроме кардиомиопатии, может вызвать серьезные нарушения развития плода вплоть до внутриутробной гибели.

Дополнительный прием препаратов кобальта необходим:

- людям, перенесшим в недалеком прошлом тяжелые травмы и ожоги;
- страдающим нервной анорексией или булимией;
- строгим вегетарианцам, не получающим в достаточных количествах витамин В<sub>12</sub>.

При приеме мегадоз возможны полицитемия, увеличение щитовидной железы, увеличение сердца.

Взаимодействие с лекарствами, витаминами или минералами приведено в таблице 1 [4].

Суточная норма — около 8 мкг. Токсическая доза кобальта составляет 500 мг.

Содержание кобальта в продуктах питания представлено в таблице 2 [1; 4].

Продолжая наши исследования [5–7] по получению функциональных продуктов питания, содержащих наноструктурированные биологически активные соединения, в данной работе мы изучили наноструктурированный сульфат кобальта и его применение при производстве мармелада.

Размер нанокапсул, содержащих биологически активные соединения, имеет существенное значение для их физиологической активности в организме [8]. На примере многих лекарственных веществ было показано, что уменьшение размеров частиц приводит к изменению биодоступности и эффективности [9].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование самоорганизации нанокапсул проводили следующим образом. Порошок наноструктурированного сульфата кобальта растворяли в воде, каплю наносили на покровное стекло и выпаривали. Высушенную поверхность сканировали методом конфокальной микроскопии на микроскопе «Микромед 3» вар. 3-20. На этом же приборе получена микрофотография с самоорганизацией, которая представлена на рис. 1. Поскольку в водном растворе нанокапсул при их достаточно низкой концентрации обнаружены фрактальные композиции, они обладают самоорганизацией. Образование нанокапсул происходит спонтанно за счет нековалентных взаимодействий, и это говорит о том, что для них характерна самосборка.

Измерения размеров наноструктурированного сульфата кобальта проводились методом NTA. Измерения проводили на мультипараметрическом анализаторе наночастиц Nanosight LMO производства Nanosight Ltd (Великобритания) в конфигурации HS-BF (высокочувствительная видеокамера Andor Luca, полупроводниковый лазер с длиной волны 405 нм и мощностью 45 мВт). Прибор основан на методе анализа траекторий наночастиц (Nanoparticle Tracking Analysis, NTA), описанном в ASTM E2834.

Оптимальным соотношением для разведения было выбрано 1:100. Для измерения были выбраны параметры прибора: Camera Level = 16, Detection Threshold = 10 (multi), Min Track Length: Auto, Min Expected Size: Auto, длительность единичного измерения 215 с, использование шприцевого насоса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поскольку в водном растворе нанокапсул при их достаточно низкой концентрации обнаружены фрактальные композиции, они обладают самооргани-

зацией. Образование нанокапсул происходит спонтанно за счет нековалентных взаимодействий, и это говорит о том, что для них характерна самосборка. Следовательно, наноструктурированный сульфат кобальта обладает супрамолекулярными свойствами.

Как видно из таблиц 3–5, наименьший размер (25,7 нм) образуется только в желатиновой камеди при соотношении «ядро : оболочка» 1:1. При соотношении «ядро : оболочка» в желатиновой камеди 1:3 средний размер нанокапсул составляет 49,9 нм. Этот результат можно объяснить более плотной упаковкой сульфата кобальта в капсуле. В альгинате натрия средний размер нанокапсул уже составляет 191 нм. Коэффициенты полидисперсности во всех изученных оболочках и при разных соотношениях «ядро : оболочка» практически равны и составляют 0,84–1,09, что соответствует шаровидной форме.

Изученный наноструктурированный сульфат кобальта был использован при производстве мармелада при введении на 400 г продукта 16 мкг наноингредиента, в расчете на 100 г конечного продукта 4 мкг наноструктурированного





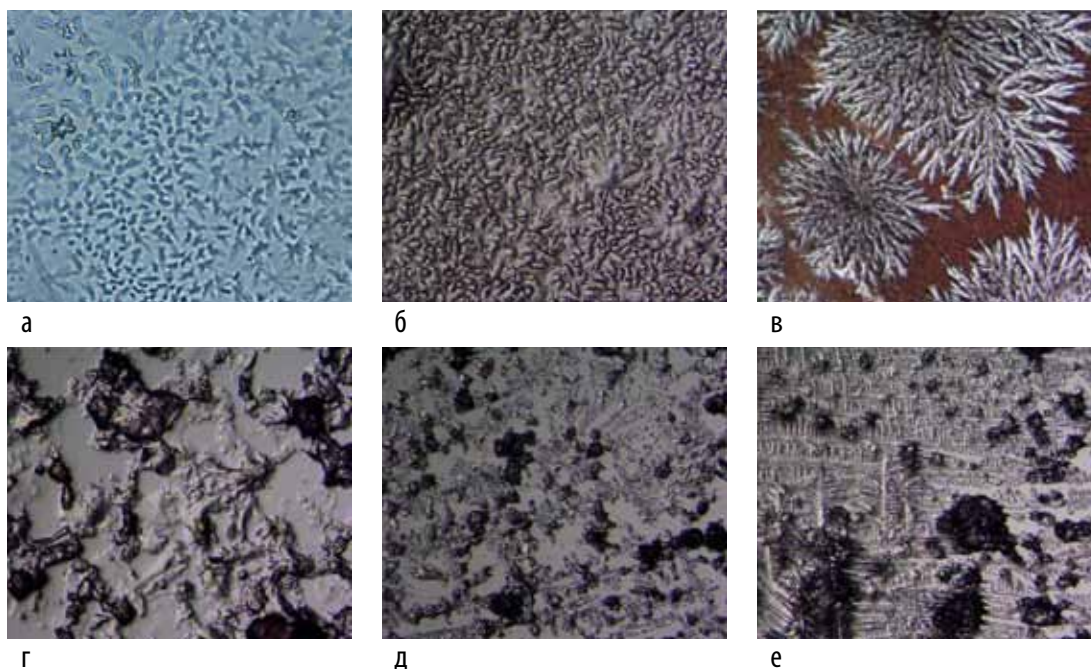


Рис. 1. Конфокальная микроскопия наноструктурированного сульфата кобальта при увеличении в 400 раз:  
 а) в альгинате натрия, соотношение «ядро : оболочка» 1:3, концентрация 0,25%;  
 б) в натрий карбоксиметилцеллюлозе, соотношение «ядро : оболочка» 1:3, концентрация 0,5%;  
 в) в натрий карбоксиметилцеллюлозе, соотношение «ядро : оболочка» 1:3, концентрация 0,125%;  
 г) в альгинате натрия, соотношение «ядро : оболочка» 1:1, концентрация 0,5%;  
 д) в каррагинане, соотношение «ядро : оболочка» 1:1, концентрация 0,5%;  
 е) в каррагинане, соотношение «ядро : оболочка» 1:1

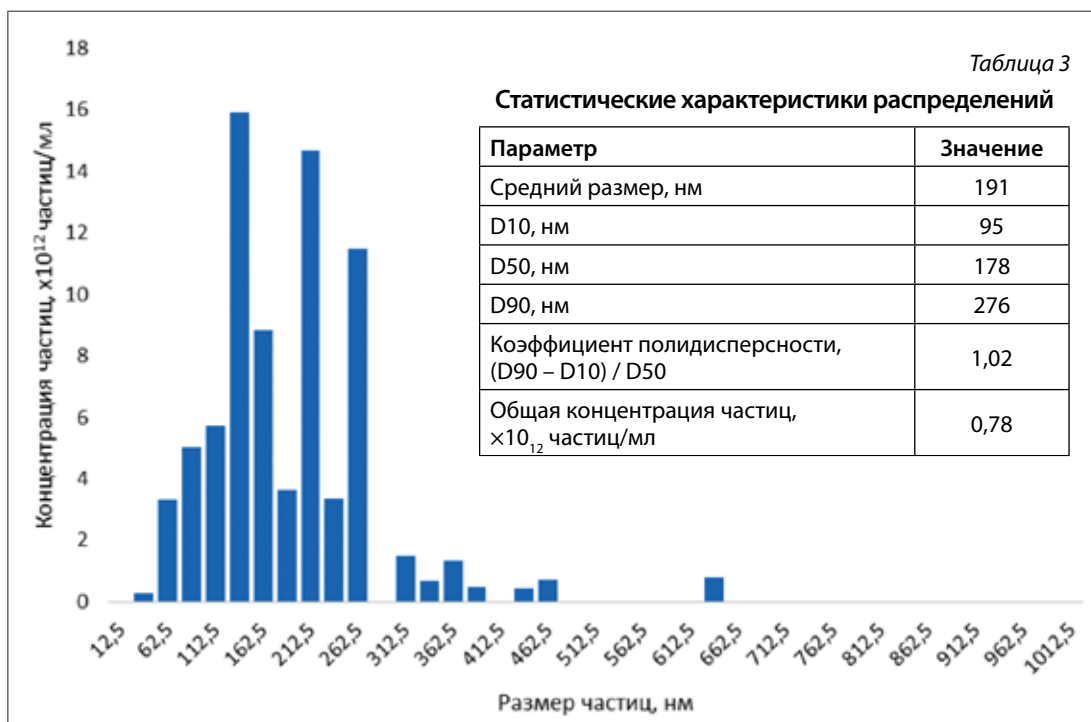


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в образце нанокapsул сульфата кобальта в альгинате натрия (соотношение «ядро : оболочка» 1:3)

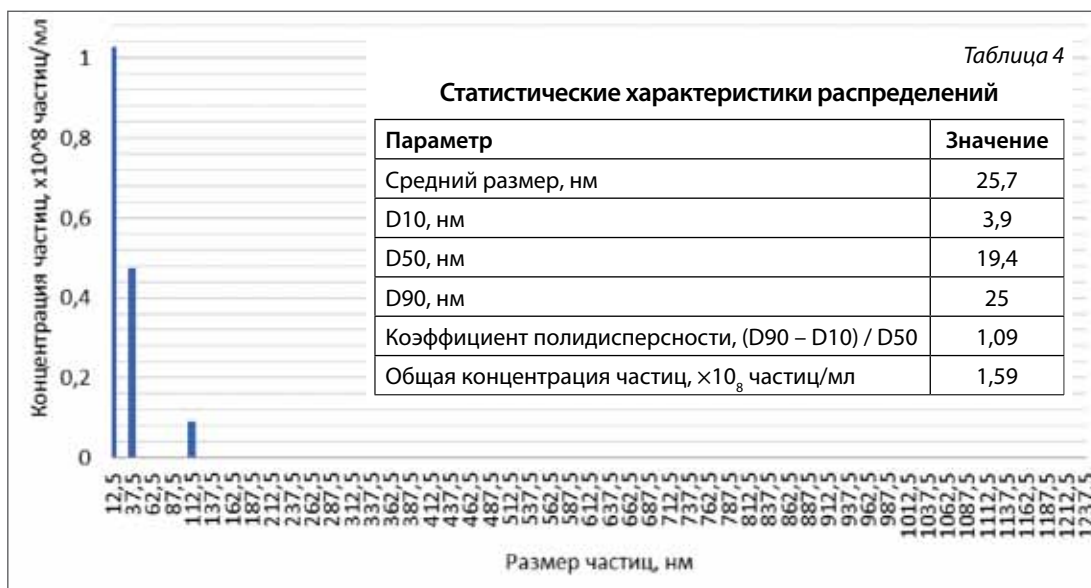


Рис. 3. Распределение частиц по размерам в образце нанокapsул сульфата кобальта в желатиновой камеди (соотношение «ядро : оболочка» 1:1)



Рис. 4. Распределение частиц по размерам в образце нанокapsул сульфата кобальта в желатиновой камеди (соотношение «ядро : оболочка» 1:3)

Таблица 6

**Органолептические и физико-химические показатели мармелада**

Органолептические и физико-химические показатели качества мармелада	Готовый мармелад
Вкус	Свойственный данному виду мармелада
Цвет	Светло-желтый, свойственный яблочному пюре
Запах	Свойственный данному виду мармелада, без постороннего запаха
Поверхность	Блестящая, ровная
Консистенция	Студнеобразная, нежная
Кислотность, град	5,5–5,6

сульфата кобальта, что составляет 50% его суточной нормы.

Органолептические и физико-химические показатели готового продукта приведены в таблице 6.

### ВЫВОДЫ

Полученные в работе результаты позволяют говорить о том, что синтезированные наноструктурированные препараты на основе сульфата кобальта обладают благоприятными размерами и мармелад, полученный на его основе, не только соответствует ГОСТу, но и обладает функциональными свойствами.

### Библиографический список

1. Тырсин Ю.А., Кролевец А.А., Чижик А.С. Микро- и макроэлементы в питании. — М.: ДеЛи плюс, 2012. — 224 с.

2. Бергнер П. Целительная сила минералов, особых питательных веществ и микроэлементов / Пер. с англ. — М.: Крон-пресс, 1998. — 288 с.

3. Блинков И.Л., Стародубцев А.К., Сулейманов С.Ш. и др. Микроэлементы: Краткая клиническая энциклопедия. — Хабаровск, 2004. — 210 с.

4. Лифляндский В.Г. Витамины и минералы. От А до Я. — СПб.: Нева, 2006. — 640 с.

5. Кролевец А.А., Биньковская О.В., Глотова С.Г., Мамаева Е.М., Набокова О.А. // Товаровед продовольственных товаров. — 2020. — № 12. — С. 35–41.

6. Кролевец А.А., Глотова С.Г., Мамаева Е.М., Голубкова К.В. // Товаровед продовольственных товаров. — 2020. — № 10. — С. 60–65.

7. Кролевец А.А., Глотова С.Г. // Провинциальные научные записки. — 2020. — № 1. — С. 66–70.

8. Patent 20110223314 United States, International Class B05D 7/00 20060101 B05D007/00. Efficient Microencapsulation. ZHANG; Xiaoxiao (Honolulu, HI); Garmire; David (Honolulu, HI); Ohta; Aaron (Honolulu, HI). Serial No. 045244. Filed: March 10, 2011.

9. Vidhyalakshmi R., Bhakyaraj R., Subhasree R.S. A Review // Advances in Biological Research. Vol. 3–4. 2009. P. 96–103.

### References

1. Tyrsin Yu.A., Krolevets A.A., Chizhik A.S. Micro and macronutrients in nutrition. — M., DeLi plus, 2012, 224 p.

2. Bergner P. The healing power of minerals, special nutrients and trace elements / Per. from English. — M., Kron-press, 1998, 288 p.

3. Blinkov I.L., Starodubtsev A.K., Suleimanov S.Sh. et al. Trace elements: A Brief Clinical Encyclopedia. — Khabarovsk, 2004, 210 p.

4. Lifyandsky V.G. Vitamins and minerals. From A to Z. — St. Petersburg, Neva, 2006, 640 p.

5. Krolevets A.A., Binkovskaya O.V., Glotova S.G., Mamaeva E.M., Nabokova O.A. — Commodity specialist prod. goods, 2020, No. 12, p. 35–41.

6. Krolevets A.A., Glotova S.G., Mamaeva E.M., Golubkova K.V. — Commodity specialist prod. goods, 2020, No. 10, p. 60–65.

7. Krolevets A.A., Glotova S.G. — Provincial scientific. Notes, 2020, No. 1, p. 66–70.

8. Patent 20110223314 United States, International Class B05D 7/00 20060101 B05D007/00. Efficient Microencapsulation. ZHANG; Xiaoxiao (Honolulu, HI); Garmire; David (Honolulu, HI); Ohta; Aaron (Honolulu, HI). Serial No. 045244. Filed: March 10, 2011.

9. Vidhyalakshmi R., Bhakyaraj R., Subhasree R.S. A Review // Advances in Biological Research. Vol. 3–4. 2009. P. 96–103.

