

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.10.014

# 负载姜黄素的玉米醇溶蛋白/豆腐柴果胶 纳米颗粒的制备及稳定性分析

宋苗苗, 王军辉, 陈晓燕, 高莉, 刘咏, 胡康棣

(合肥工业大学 食品与生物工程学院, 安徽 合肥 230601)

**摘要:**文章以姜黄素(Cur)、玉米醇溶蛋白(zein)和可溶性豆腐柴果胶(ammonium oxalate-soluble pectin, AOP)为原料,采用反溶剂沉淀法与静电相互作用联合制备负载姜黄素的玉米醇溶蛋白/豆腐柴果胶(Cur-loaded zein/AOP)纳米颗粒,研究其理化性质和模拟消化特性。结果表明:Cur-loaded zein与AOP最佳质量比为4:1,该质量比下的纳米颗粒呈不规则球形,平均粒径为159.90 nm,聚合物分散性指数(polymer dispersity index, PDI)为0.203, Zeta电位-33.66 mV;静电、氢键、疏水相互作用是Cur-loaded zein/AOP纳米颗粒形成和姜黄素包封的主要驱动力;与Cur-loaded zein纳米颗粒相比,Cur-loaded zein/AOP纳米颗粒有较好的pH值稳定性、离子强度稳定性、热稳定性及抗氧化特性;此外,Cur-loaded zein/AOP纳米颗粒对姜黄素递送具有缓释效果,消化释放率仅为52.67%。

**关键词:**豆腐柴果胶(AOP);玉米醇溶蛋白;姜黄素;纳米颗粒;稳定性

中图分类号:TS201.2

文献标志码:A

文章编号:1003-5060(2025)10-1389-09

## Preparation and stability analysis of curcumin-loaded zein/AOP nanoparticles

SONG Miaomiao, WANG Junhui, CHEN Xiaoyan, GAO Li, LIU Yong, HU Kangdi

(School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230601, China)

**Abstract:** In this study, curcumin(Cur), zein and ammonium oxalate-soluble pectin(AOP) were used as materials for preparing curcumin-loaded zein/AOP(Cur-loaded zein/AOP) complex nanoparticles by the anti-solvent precipitation method and electrostatic interactions to investigate their physicochemical properties and *in vitro* digestive characteristics. The results showed that the nanoparticles were irregularly spherical with an average particle size of 159.90 nm, a polymer dispersity index(PDI) of 0.203, and a zeta potential of -33.66 mV at a mass ratio of 4:1 between Cur-loaded zein and AOP. Electrostatic, hydrogen bonds and hydrophobic interactions are the main drivers of Cur-loaded zein/AOP nanoparticle formation and Cur encapsulation. Compared to Cur-loaded zein nanoparticles, Cur-loaded zein/AOP complex nanoparticles are characterized by better pH stability, ionic strength stability, thermal stability and anti-oxidant properties. In addition, Cur-loaded zein/AOP complex nanoparticles have a sustained release effect on Cur delivery, and the digestion release ratio was only 52.67%.

**Key words:** ammonium oxalate-soluble pectin(AOP); zein; curcumin; nanoparticles; stability

姜黄素(Cur)是从姜黄植物块茎中提取的天然多酚化合物,具有抗菌、抗氧化、抗癌、抗炎等特

性<sup>[1]</sup>,且难溶于水、易溶于有机试剂。姜黄素的光稳定性和热稳定性差,体内生物利用度低,因此在

收稿日期:2023-06-30;修回日期:2023-07-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31970200);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(PA2023GDSK0053)

作者简介:宋苗苗(1999—),女,河南南乐人,合肥工业大学硕士生;

刘咏(1968—),女,安徽凤阳人,合肥工业大学教授,硕士生导师;

王军辉(1976—),男,广西陆川人,博士,合肥工业大学教授,硕士生导师,通信作者, E-mail: junhuiwang@hfut.edu.cn.

功能性食品领域的应用受到限制<sup>[2]</sup>。

玉米醇溶蛋白(zein)是一种天然疏水性蛋白质,含有大量非极性氨基酸<sup>[3]</sup>,由于水不溶性和缺乏赖氨酸、色氨酸等必需氨基酸,营养价值较低,在食品中的应用受到限制<sup>[4]</sup>。玉米醇溶蛋白具有自组装特性,通过反溶剂沉淀法形成玉米醇溶蛋白纳米颗粒,在高温、高盐、等电点处易聚集,活性物质在胃肠道递送易被酶水解导致生物可及率低等缺点<sup>[5]</sup>。因此,有必要改善玉米醇溶蛋白的表面性能,提高纳米颗粒稳定性。

果胶已被用于涂覆玉米醇溶蛋白以增强其稳定性,主要来源于苹果、百香果、橙子和柑橘皮<sup>[6]</sup>,然而,商业果胶来源少且成本高。豆腐柴(*Premna microphylla turcz*)分布广,药用、食用价值高,豆腐柴果胶是从豆腐柴叶中提取的天然阴离子多糖,是富含半乳糖醛酸的低甲氧基果胶,有较低的支链度<sup>[7]</sup>,具有良好的胶凝<sup>[8]</sup>、抗氧化<sup>[9]</sup>、抗炎、抗菌<sup>[10]</sup>等作用。目前豆腐柴果胶研究主要集中在提取和理化性质上,但对其应用方面的研究有限,因此开发豆腐柴果胶精深加工工艺、拓展价值领域尤为必要。

豆腐柴叶经草酸铵提取法制备草酸铵可溶性豆腐柴果胶(ammonium oxalate-soluble pectin, AOP),采用反溶剂沉淀法制备负载姜黄素的玉米醇溶蛋白(Cur-loaded zein)纳米颗粒,AOP在静电相互作用下包裹 Cur-loaded zein 纳米颗粒,形成以 Cur-loaded zein 纳米颗粒为核、AOP 为壳的核壳纳米颗粒 Cur-loaded zein/AOP。本文探究 Cur-loaded zein 与 AOP 质量比对纳米颗粒的平均粒径、Zeta 电位、聚合物分散性指数(polymer dispersity index, PDI)的影响,分析 zein、AOP、Cur 之间的相互作用机制,表征 Cur-loaded zein 和 Cur-loaded zein/AOP 的微观结构。此外,评价 Cur-loaded zein 和 Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒的物理稳定性、抗氧化特性及姜黄素控释特性。

## 1 材料与方 法

### 1.1 主要材料与试剂

豆腐柴果胶来源于实验室草酸铵法水提果胶;玉米醇溶蛋白购于美国 Sigma-Aldrich 公司;姜黄素购于北京索莱宝试剂公司。其他试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

本实验所用仪器和设备有:ST-16R 高速冷冻离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);

W201B 旋转蒸发仪(上海申胜生物技术有限公司);FD-1A-50 冷冻干燥机(北京博医康仪器厂);Nicolet 67 傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);X Pert PRO MPD X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)(荷兰帕纳科公司);Q200 差示扫描量热仪(differential scanning calorimetry, DSC)(美国 TA 公司);Nano-ZS 马尔文纳米粒度仪(英国 Malvern 公司);PHS-3E pH 计(上海雷磁仪器有限公司);JEM1400FLASH LaB6 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)(日本电子株式会社);Multiskan Go 1510 酶标仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);Dimension 原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)(德国布鲁克公司)。

### 1.3 豆腐柴果胶的提取

称量 200 g 干燥的豆腐柴粉末并通过丙酮索氏提取法除去色素和脂质。粉末以 0.03 g/mL 溶于 95%乙醇,室温下剧烈搅拌 1 h,过夜储存,抽滤得醇不溶性固体,固体以 0.03 g/mL 溶解于 0.1 mol/L 草酸铵一水合物溶液,70 °C 下萃取 30 min,提取物用 4 层纱布过滤,11 000 r/min 离心 10 min,上清液以体积比 1 : 30 加入 95%乙醇,过夜储存,抽滤得醇不溶性固体,将固体溶于超纯水中透析 48 h(截留分子量 14 kDa),冷冻干燥,制备出豆腐柴果胶。

### 1.4 Cur-loaded zein/AOP 的制备

将 0.5 g 玉米醇溶蛋白、0.016 6 g 姜黄素溶于 25 mL 85%乙醇溶液中,混合均匀并缓慢注射于 75 mL、pH 值 4 的超纯水中,通过旋转蒸发仪在 45 °C 下除去乙醇,补充溶液体积至 100 mL,得到负载姜黄素的玉米醇溶蛋白纳米颗粒溶液。

将 0.3 g 豆腐柴果胶溶于 30 mL 超纯水中,充分混合。将 10 mL 的 Cur-loaded zein 纳米颗粒分散液加入到 20 mL 不同质量分数的豆腐柴果胶溶液(0.025 0%、0.050 0%、0.062 5%、0.125 0%、0.250 0%、0.500 0%)中,充分混合,依次获得 Cur-loaded zein 与 AOP 不同质量比(10 : 1、5 : 1、4 : 1、3 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 2)的 Cur-loaded zein/AOP 溶液。调节 pH 值为 4,3 000 r/min 离心 10 min,上清液冷冻干燥,制备出 Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒。

### 1.5 产率的测定

将 Cur-loaded zein、Cur-loaded zein/AOP 纳

米颗粒溶液冷冻干燥后称其质量,计算纳米颗粒产率,其计算公式为:

$$Y = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中:Y 为产率; $m_1$  为冷冻干燥后纳米颗粒质量; $m$  为 zein、AOP、Cur 总质量。

### 1.6 物性分析

采用 pH 值为 4 的超纯水稀释样品 10 倍,温度 25 °C,采用马尔文纳米粒度仪检测 Cur-loaded zein、Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒溶液的平均粒径、PDI、Zeta 电位。

复溶性的测定。将 Cur-loaded zein、Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒溶液冷冻干燥后,复溶于水,检测纳米颗粒平均粒径、电位、PDI。

### 1.7 微观结构表征

采用 FTIR 表征纳米颗粒结构。取适量冻干样品置于样品台,采用 ATR 模式进行扫描,扫描波数范围为 4 000~650  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描 8 次。

采用 XRD 检测样品的晶体结构。样品研磨成粉末,2 $\theta$  的范围为 5°~50°,扫描速度为 2 (°)/min。

称取 3 mg 样品置于固体铝盘中,以空铝盘作为对照,升温速率 10 °C/min,温度范围 30~200 °C,利用分析软件对得到的热曲线进行分析。

采用 TEM 检测纳米颗粒的形态结构,将样品涂抹在铜网上,滤纸除去多余溶液,观察纳米颗粒的形貌。

将样品用 pH 值为 4 的超纯水稀释至合适浓度,取 10  $\mu\text{L}$  样品滴至云母片上自然晾干,使用 AFM 仪器的敲击模式成像,对样品的微观形态进行分析。

### 1.8 抗氧化活性评价

#### 1.8.1 DPPH 清除能力

将 4 mL 样品加入 4 mL DPPH-乙醇溶液 (0.1 mmol/L) 中,混合均匀,混合物溶液置于黑暗中放置 30 min,在 517 nm 处测定上述溶液的吸光度  $A_a$ 。样品的 DPPH 自由基清除率计算公式为:

$$D = \left(1 - \frac{A_a - A_b}{A_c}\right) \times 100\% \quad (2)$$

其中: $A_b$  为乙醇代替 DPPH-乙醇溶液的吸光度; $A_c$  为水和 DPPH-乙醇混合溶液的吸光度。

#### 1.8.2 ABTS 清除能力

将 ABTS (7.4 mmol/L) 与过硫酸钾 (2.6 mmol/L) 以体积比 1 : 1 反应产生 ABTS 自由基,混合物置于 25 °C 的黑暗中放置 16 h,用超纯

水将上述混合物稀释至 734 nm 处的吸光度为 0.70,得 ABTS 工作溶液。将 40  $\mu\text{L}$  的样品与 4 mL 的 ABTS 工作溶液混合,反应 5 min,在 734 nm 处测定混合溶液的吸光度  $A_2$ ,超纯水作为空白对照组。样品的 ABTS 清除率计算公式为:

$$S = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100\% \quad (3)$$

其中: $A_1$  为对照组吸光度; $A_2$  为待测样品吸光度。

#### 1.8.3 还原力的测定

取 1 mL 样品于试管中,依次加入 2.5 mL 的 0.2 mol/L 磷酸缓冲液和 2.5 mL 的 1%  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,50 °C 水浴 20 min,冷却后加入 2.5 mL 的 10% 三氯乙酸溶液,3 500 r/min 离心 10 min,取上清液 2.5 mL,依次加入 2.5 mL 蒸馏水和 0.5 mL 的 0.1%  $\text{FeCl}_3$  溶液,混合均匀,静置 10 min。在 700 nm 处测定其吸光度,蒸馏水作为空白对照组。吸光度越大表示还原能力越强。

### 1.9 环境稳定性评价

纳米颗粒溶液经 0.1 mol/L NaOH、0.1 mol/L HCl 调节至不同 pH 值 (2、3、4、5、6、7);加入不等量 NaCl,获得一系列不同 NaCl 浓度 (0、10、20、30、40、50 mmol/L) 的纳米分散液。4 °C 过夜储存,测定不同 pH 值、NaCl 浓度条件下样品的粒径、Zeta 电位。

### 1.10 体外消化表征

以姜黄素、Cur-loaded zein、Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒为研究对象,研究纳米颗粒在模拟胃液 (simulated gastric fluid, SGF) 和模拟肠液 (simulated intestinal fluid, SIF) 中姜黄素的释放情况。将 30 mL 纳米颗粒溶液与 30 mL 胃液混合,SGF 由 2.0 mg/mL NaCl 和 3.2 mg/mL 胃蛋白酶制备,0.1 mol/L HCl 调节 pH 值 2.5,37 °C 水浴搅拌 90 min,每隔 30 min 取样 2 mL,补充等体积的胃液。胃消化结束时,将上述溶液与肠液等体积混合,SIF 由 0.8 mg/mL 胰酶、6.8 mg/mL  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、12.0 mg/mL 牛胆盐和 8.8 mg/mL NaCl 制备,0.1 mol/L NaOH 调节 pH 值为 7,37 °C 水浴搅拌 230 min,每隔 30 min 取样 2 mL,补充等体积的肠液。肠消化产物以 10 000 r/min 离心 10 min,测定样品在 421 nm 处的吸光度,计算姜黄素的释放速率。此外,取胃液、肠液消化产物,检测消化过程中纳米颗粒粒径的变化趋势。

### 1.11 统计分析

本文实验均重复 3 次,采用 SPSS 23.0 对所得

数据进行显著性分析,以下数据图和表中不同字母表示在  $P < 0.05$  水平上具有显著性差异,实验数据以平均值±标准差表示,采用 Origin 2023 绘图。

## 2 结果分析

### 2.1 纳米颗粒的粒径、PDI 和 Zeta 电位分析

Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒的粒径、PDI、Zeta 电位如图 1 所示。

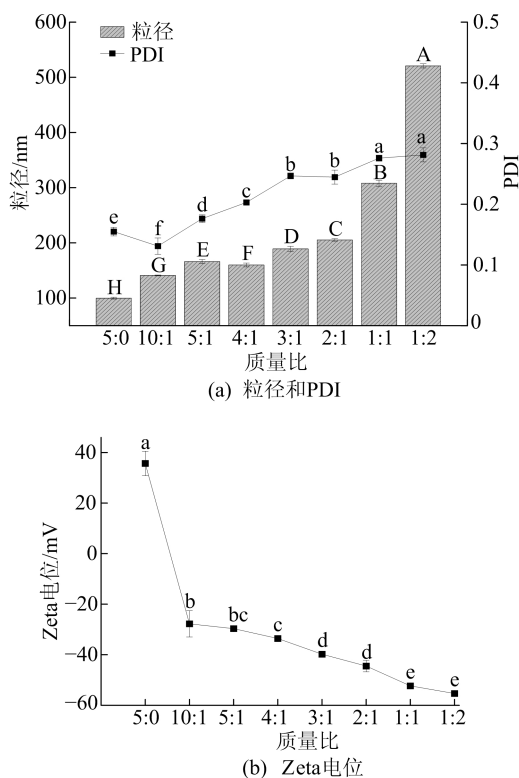


图 1 纳米颗粒的粒径、PDI 和 Zeta 电位

由图 1a 可知:Cur-loaded zein 纳米颗粒平均粒径为 99.79 nm,在豆腐柴果胶存在下,纳米颗粒的平均粒径显著较高,归因于豆腐柴果胶吸附到 Cur-loaded zein 纳米颗粒的表面;当 Cur-loaded zein 与 AOP 的质量比从 5:1 变为 4:1 时,粒径从 166.16 nm 减小到 159.90 nm,主要是由于静电排斥和空间位阻引起的,当豆腐柴果胶质量进一步增加导致平均粒径大幅增加<sup>[11]</sup>。

由图 1b 可知,当不添加豆腐柴果胶时,Cur-loaded zein 纳米颗粒的 Zeta 电位为 35.66 mV,加入豆腐柴果胶后,所有纳米颗粒均为负电荷,归因于豆腐柴果胶在 Cur-loaded zein 表面吸附,且随着豆腐柴果胶质量的增加,Zeta 电位变为更强负电荷,逐渐接近豆腐柴果胶的 Zeta 电位(-44.70 mV),表明纳米颗粒的 Zeta 电位由带

负电荷的豆腐柴果胶主导<sup>[12]</sup>。

此外,Cur-loaded zein 纳米颗粒 PDI 随着豆腐柴果胶质量增加而增加,但始终低于 0.3,表明形成了分散均匀的纳米颗粒。根据粒径和 Zeta 电位测量结果可知,Cur-loaded zein AOP 质量比 4:1 的纳米颗粒均匀且稳定(粒径 159.90 nm, PDI 0.203, Zeta 电位 -33.60 mV)。因此,选择 Cur-loaded zein 与豆腐柴果胶质量比 4:1 的纳米颗粒进一步研究。

### 2.2 产率和复溶性分析

纳米颗粒产率见表 1 所列,随着 Cur-loaded zein 与豆腐柴果胶质量比增加,Cur-loaded zein 纳米颗粒外层静电结合的豆腐柴果胶越多,产率由 72.4% 逐渐增加至 90.2%。

纳米颗粒复溶性见表 2 所列,Cur-loaded zein/AOP(4:1)纳米颗粒的复溶性明显优于 Cur-loaded zein 纳米颗粒,Cur-loaded zein 纳米颗粒粒径偏大,溶液分散性差,但 Cur-loaded zein/AOP(4:1)纳米颗粒分散均匀且稳定(粒径 726.13 nm, PDI 0.17, Zeta 电位 -34.03 mV),表明亲水性豆腐柴果胶有效提高了 Cur-loaded zein 纳米颗粒水溶性。

表 1 不同质量比的纳米颗粒产率

质量比	产率/%	质量比	产率/%
5:0	(72.4±1.8) <sup>d</sup>	3:1	(82.5±2.2) <sup>ab</sup>
10:1	(73.0±2.1) <sup>cd</sup>	2:1	(85.0±6.4) <sup>ab</sup>
5:1	(74.3±8.0) <sup>cd</sup>	1:1	(86.4±2.4) <sup>ab</sup>
4:1	(80.6±4.8) <sup>bc</sup>	1:2	(90.2±1.5) <sup>a</sup>

表 2 纳米颗粒复溶性分析

纳米颗粒	粒径/nm	PDI	Zeta 电位/mV
Cur-loaded zein	5 682.67±606.83	1.00	16.03±2.57
Cur-loaded zein/AOP	726.13±33.57	0.17±0.07	-34.03±1.07

### 2.3 FTIR 分析

红外光谱表征纳米颗粒中玉米醇溶蛋白、豆腐柴果胶之间的相互作用。纳米颗粒的 FTIR 谱图如图 2 所示。从图 2 可以看出:玉米醇溶蛋白在 3 290.66、1 646.02、1 532.04  $\text{cm}^{-1}$  处显示特征峰,依次为 O—H 伸缩振动、酰胺 I 带(C=O 伸缩振动)、酰胺 II 带(C—N 伸缩振动和 N—H 伸缩振动)<sup>[13]</sup>;在豆腐柴果胶中,3 203.64  $\text{cm}^{-1}$  处宽特征峰是 O—H 伸缩振动,1 014.15、1 095.00  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰分别由 C—O—H、C—O—C 的伸缩振动引起的,

1 411.78  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰由 C=O 对称振动引起的, 1 584  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰由 O=C—O 的 O=C 非对称振动引起的<sup>[14]</sup>; 与 zein 相比, zein/AOP、Cur-loaded zein 纳米颗粒的 O—H 伸缩振动特征峰分别移动到 3 277.20、3 290.62  $\text{cm}^{-1}$  处, 表明 Cur-loaded zein、zein/AOP 之间均有氢键形成; 此外, zein/AOP、Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒中的酰胺 I 带特征峰分别移动到 1 647.47、1 646.91  $\text{cm}^{-1}$  处, 酰胺 II 带特征峰分别移动到 1 535.05、1 536.00  $\text{cm}^{-1}$  处, 表明纳米颗粒形成过程中存在氢键、疏水相互作用<sup>[15]</sup>; 3 512.43、1 627.48、1 598.46、1 501.24、1 023.11  $\text{cm}^{-1}$  处是 Cur 的特征峰, 依次对应于苯环上的 O—H 拉伸、C=C 和 C=O 的混合振动、苯环的拉伸振动、C—O 和 C—C 振动、C—O—C 拉伸振动<sup>[16]</sup>。在 Cur-loaded zein、Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒中, 无姜黄素特征峰, 可能是姜黄素和 zein/AOP 纳米粒子的结合使其化学键的伸缩和弯曲受到限制, 姜黄素被成功封装在复合纳米粒子中。

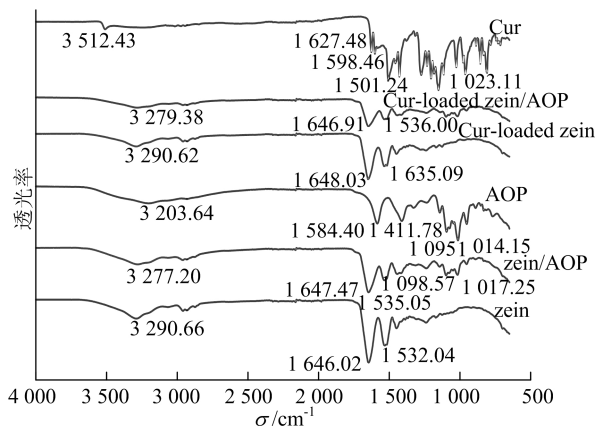


图 2 纳米颗粒的 FTIR 谱图

## 2.4 XRD 分析

纳米颗粒的 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 可知: 玉米醇溶蛋白显示出 2 个扁平的宽峰, 依次是 8.2° 和 20.4°, 无明显尖锐峰, 表明玉米醇溶蛋白为无定形状态<sup>[17]</sup>; 豆腐柴果胶在 11.0° 和 21.2° 处有 2 个主要的宽峰, 还有 28.8°、35.6°、42.7° 等弱杂峰, 表明豆腐柴果胶中存在部分晶形结构; 与玉米醇溶蛋白相比, zein/AOP 纳米颗粒中无豆腐柴果胶典型衍射峰, 无尖锐弱杂峰, 在 8.2° 和 20.4° 处的峰强度高于玉米醇溶蛋白, 表明 AOP 与 Cur-loaded zein 之间具有非共价相互作用; 姜黄素在 5°~50° 范围内有较多显著尖锐的衍射峰, 姜黄素以高度结晶结构存在, 相比之下, 姜黄素的

衍射峰并未出现在 Cur-loaded zein、Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒样品中, 表明姜黄素从高度结晶状态变成无定形状态, 姜黄素被成功地包埋在纳米颗粒内部<sup>[18]</sup>。

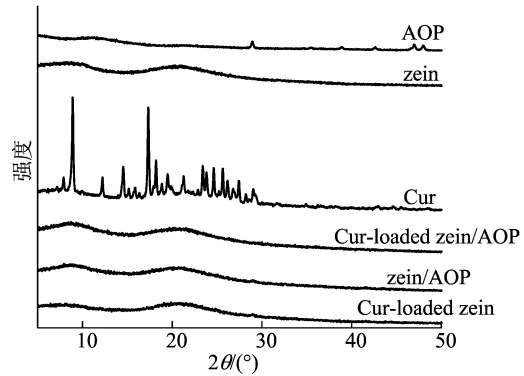


图 3 纳米颗粒的 XRD 图谱

## 2.5 DSC 分析

纳米颗粒的 DSC 曲线如图 4 所示。

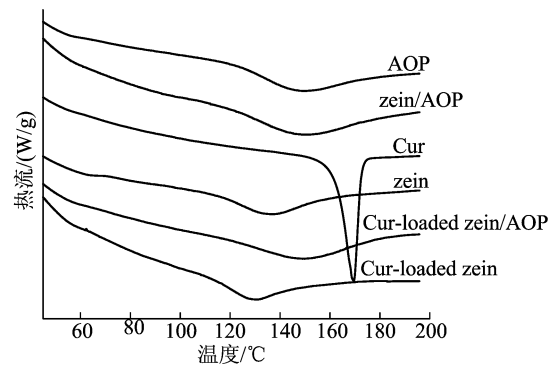


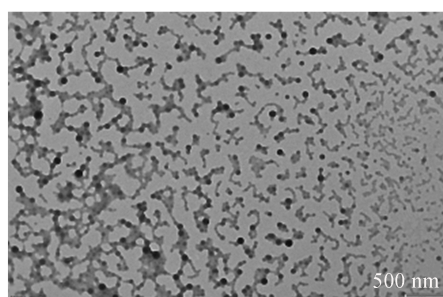
图 4 纳米颗粒 DSC 曲线

由图 4 可知: 玉米醇溶蛋白与豆腐柴果胶的吸热峰分别为 135.81 °C 和 148.78 °C, 可能是豆腐柴果胶强亲水性导致豆腐柴果胶的吸热峰温度高于玉米醇溶蛋白<sup>[19]</sup>; 姜黄素的 DSC 曲线在 169.47 °C 左右出现急剧的吸热峰, 可能是晶体融化引起的<sup>[20]</sup>。Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒吸热峰温度 (149.74 °C) 高于 Cur-loaded zein 纳米颗粒的 (129.06 °C), 归因于 Cur-loaded zein 与 AOP 之间的分子相互作用显著提高 Cur-loaded zein 纳米颗粒的热稳定性, 导致其具有较高的变性温度。此外, Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒无姜黄素典型吸热峰, 进一步表明姜黄素以无定形状态分布在纳米颗粒内部<sup>[21]</sup>。

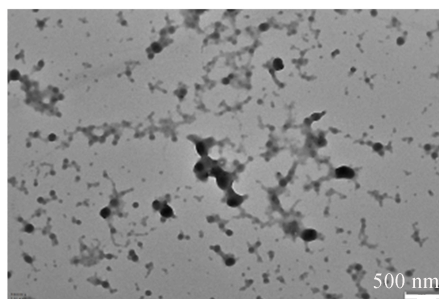
## 2.6 微观结构分析

纳米颗粒的微观结构如图 5 和图 6 所示。由图 5、图 6 可知, 豆腐柴果胶静电结合对颗粒微观结构产生了显著影响。Cur-loaded zein 纳米颗粒

呈大小均一、规则球形分布; Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒具有不规则的球形颗粒, 球形尺寸增加, 颗粒表面变得粗糙且排列稀疏, 可能是 Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒具有静电结合的豆腐柴果胶涂层, 提供静电斥力和空间位阻所致。

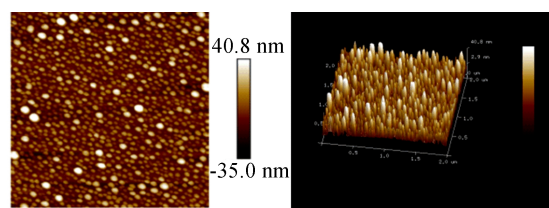


(a) Cur-loaded zein

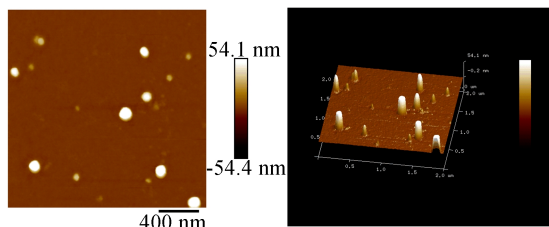


(b) Cur-loaded zein/AOP

图 5 纳米颗粒的 TEM 图



(a) Cur-loaded zein



(b) Cur-loaded zein/AOP

图 6 纳米颗粒的 AFM 图

## 2.7 抗氧化特性分析

抗氧化活性用以评估纳米颗粒的抗氧化能力。纳米颗粒的抗氧化性指标见表 3 所列。从表 3 可以看出, Cur-loaded zein、Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒的 DPPH 自由基清除能力、ABTS 自由基清除能力、还原力均高于单一姜黄素, 归因于包封在纳米颗粒内的姜黄素与强亲水性 AOP 混合后促进其水溶性增加, 增加了姜黄素和自由基接触频率<sup>[22]</sup>。

表 3 纳米颗粒的抗氧化特性指标

样品	还原力	ABTS 清除率/%	DPPH 清除率/%
zein	(0.105±0.001) <sup>e</sup>	(11.98±1.11) <sup>d</sup>	(48.23±1.06) <sup>e</sup>
zein/AOP	(0.126±0.001) <sup>d</sup>	(12.49±1.37) <sup>d</sup>	(59.57±0.81) <sup>d</sup>
Cur-loaded zein	(0.213±0.005) <sup>b</sup>	(22.97±1.51) <sup>b</sup>	(92.28±0.32) <sup>b</sup>
Cur-loaded zein/AOP	(0.260±0.002) <sup>a</sup>	(26.78±1.53) <sup>a</sup>	(94.31±0.16) <sup>a</sup>
Cur	(0.178±0.003) <sup>c</sup>	(18.05±0.41) <sup>c</sup>	(77.38±1.41) <sup>c</sup>

此外, Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒比 Cur-loaded zein 纳米颗粒表现出更强的清除能力, DPPH 自由基清除能力、ABTS 自由基清除能力和还原力分别由 92.28%、22.97%、0.213 增加至 94.31%、26.78%、0.260, 这一现象可能是 zein/AOP 纳米颗粒与姜黄素之间的协同抗氧化作用, 促进姜黄素向自由基提供 H<sup>+</sup>, 证明 Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒能有效提高姜黄素抗氧化能力<sup>[23]</sup>。

## 2.8 环境稳定性分析

pH 值对纳米颗粒稳定性的影响如图 7 所示。图 7 中: 小写字母表示 Cur-loaded zein/AOP 稳定性的显著性分析; 大写字母表示 Cur-loaded

zein 稳定性的显著性分析。下同。

从图 7 可以看出: 在 pH 值为 2~5 时, Cur-loaded zein 纳米颗粒的 Zeta 电位由 29.56 mV 降低至 15.13 mV, 平均粒径由 109.63 nm 增加到 372.70 nm; 在 pH 值为 5~7 时, Cur-loaded zein 纳米颗粒易絮凝沉积, Zeta 电位较低, 特别是 Cur-loaded zein 纳米颗粒的 Zeta 电位在 pH 值为 6 时接近 0 mV; Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒在 pH 值为 2 时出现沉淀现象, 这是由于此时 Cur-loaded zein/AOP 的 pKa 接近豆腐柴果胶的 pKa, 静电斥力降低, 颗粒失稳; Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒在 pH 值为 3~7 时呈显著稳定的胶体状态, 平均粒径由 155.63 nm 增加至 274.70 nm,

Zeta 电位由  $-19.90\text{ mV}$  降低至  $-37.06\text{ mV}$ , 无沉积现象, 表明 pH 值对 Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒的物理稳定性影响不大。

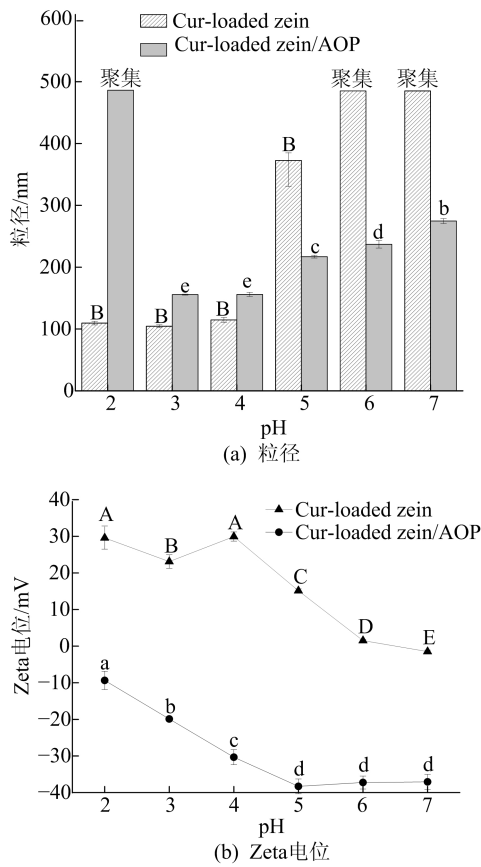


图 7 纳米颗粒的 pH 值稳定性

离子强度对纳米颗粒稳定性的影响如图 8 所示。由图 8 可知, 在 NaCl 浓度为  $30\sim 50\text{ mmol/L}$  时, Cur-loaded zein 纳米颗粒出现絮凝现象, 粒径变化较大, Zeta 电位趋近于  $0\text{ mV}$ , 这主要是 NaCl 通过离子的静电屏蔽作用降低了纳米颗粒间的静电斥力, 从而使溶液体系失稳引起的<sup>[24]</sup>。

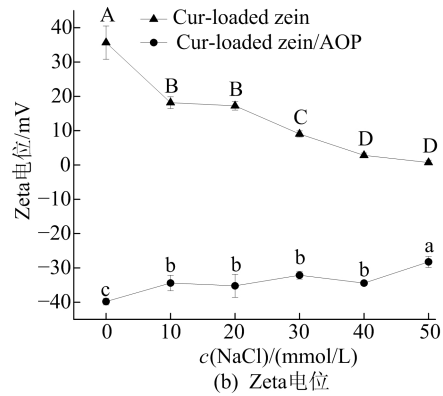
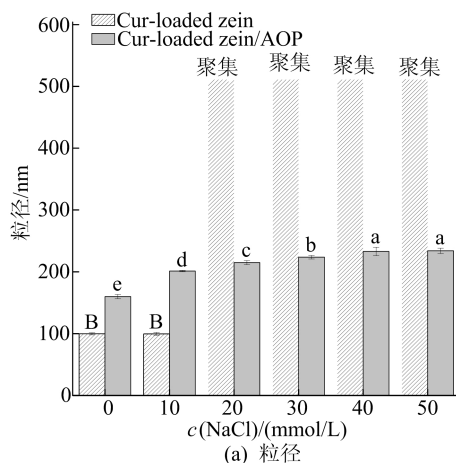


图 8 纳米颗粒离子强度稳定性

随着 NaCl 浓度的增加, Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒粒径始终在  $220\text{ nm}$  以下, Zeta 电位的绝对值总体呈下降趋势, 说明豆腐柴果胶显著改善了 Cur-loaded zein 纳米颗粒暴露于 NaCl 时的胶体稳定性。

### 2.9 体外消化分析

模拟消化阶段纳米颗粒粒径和姜黄素释放率变化, 如图 9 所示。

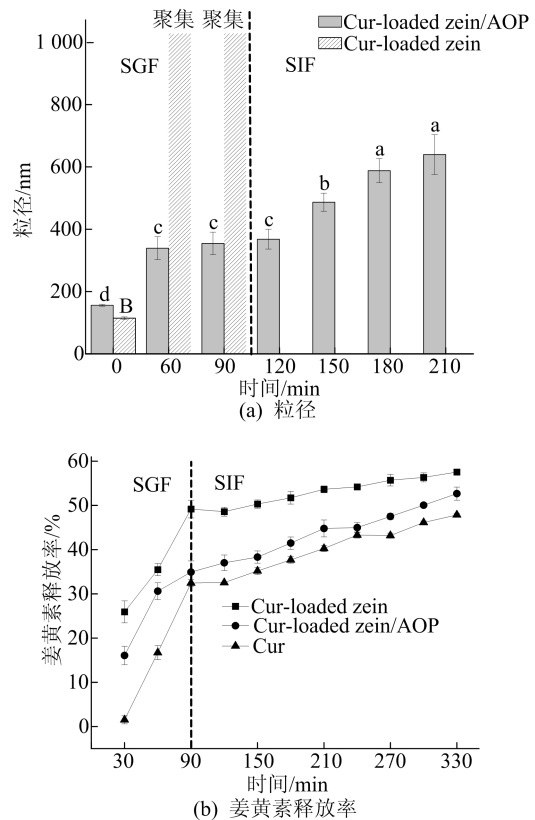


图 9 纳米颗粒体外消化分析

从图 9a 可以看出: SGF 消化期间, Cur-loaded zein 纳米颗粒粒径显著增加, 出现絮凝沉积, Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒粒径处于稳定状

态,可能是 Cur-loaded zein 纳米颗粒表面受到盐酸和胃蛋白酶的侵蚀,从而导致聚集;SIF 消化期间,Cur-loaded zein 纳米颗粒由于接近 zein 等电点,出现严重絮凝,肠液未进行后续检测,Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒在 210 min 时粒径逐渐接近 700 nm,210 min 以后出现絮凝,后期粒径未检测,归因于肠道消化液中胰酶、胆盐和碱性环境协同影响,AOP 与 Cur-loaded zein 静电相互作用较弱,导致粒径增加。

从图 9b 可以看出:单一姜黄素释放率最低,归因于模拟胃肠道中姜黄素易被酶分解;Cur-loaded zein 和 Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒的姜黄素释放率曲线相似,姜黄素在 SGF 阶段迅速释放,在 SIF 期间缓慢释放;与 Cur-loaded zein 纳米颗粒相比,Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒的姜黄素释放率由 57.56%降至 52.67%,达到控释效果,控释效果主要是由于 Cur-loaded zein 与 AOP 强静电相互作用形成了物理屏障,AOP 有效防止内部玉米醇溶蛋白被模拟胃肠液中的蛋白酶分解,保护 Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒结构的完整性,实现姜黄素缓释效果<sup>[25]</sup>。

### 3 结 论

通过反溶剂沉淀法与静电相互作用联合制备负载姜黄素的玉米醇溶蛋白/豆腐柴果胶(Cur-loaded zein/AOP)纳米颗粒。Cur-loaded zein 与 AOP 最佳质量比为 4 : 1,该质量比下的纳米颗粒呈不规则稀疏球形颗粒,静电、氢键和疏水相互作用是 Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒形成和姜黄素封装的主要驱动力。与 Cur-loaded zein 纳米颗粒相比,Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒在 pH 值为 3~7、浓度为 50 mmol/L 的 NaCl 下的离子强度稳定性、抗氧化特性和热稳定性明显提升。此外,Cur-loaded zein/AOP 纳米颗粒对递送姜黄素具有缓释效果,释放率为 52.67%。综上所述,豆腐柴果胶有效提高了 Cur-loaded zein 产率、水溶性、物理稳定性、抗氧化特性及姜黄素缓释效果。该方法可为拓展豆腐柴果胶应用领域、开发新型功能性食品级活性物质载体的制备提供新的思路。

### [参 考 文 献]

[1] PEREZ-PACHECO C G, FERNANDES N A R, CAMILLI A C, et al. Local administration of curcumin-loaded nanop-

- articles enhances periodontal repair *in vivo* [J]. *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology*, 2023, 396(2): 311-321.
- [2] YEO S, KIM M J, SHIM Y K, et al. Solid lipid nanoparticles of curcumin designed for enhanced bioavailability and anticancer efficiency [J]. *ACS OMEGA*, 2022, 7(40): 35875-35884.
- [3] CHEN X, WU Y C, LIU Y, et al. Single/co-encapsulation capacity and physicochemical stability of zein and foxtail millet prolamin nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2022, 217: 112685.
- [4] GE S, JIA R, LIU W, et al. Lipid oxidation and *in vitro* digestion of pickering emulsion based on zein-adzuki bean seed coat polyphenol covalent crosslinking nanoparticles [J]. *Food Chemistry*, 2022, 386: 132513.
- [5] LIU Q, QIN Y, JIANG B, et al. Development of self-assembled zein-fucoidan complex nanoparticles as a delivery system for resveratrol[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2022, 216: 112529.
- [6] CAI T, XIAO P, YU N, et al. A novel pectin from *Akebia trifoliata var. australis* fruit peel and its use as a wall-material to coat curcumin-loaded zein nanoparticle[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 152: 40-49.
- [7] PAN M K, ZHOU F F, SHI R H, et al. Characterizations of a pectin extracted from *Premna microphylla* Turcz and its cold gelation with whey protein concentrate at different pHs [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 139: 818-826.
- [8] PAN M K, ZHOU F F, LIU Y, et al. Na<sup>+</sup>-induced gelation of a low-methoxyl pectin extracted from *Premna microphylla* Turcz[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 110: 106153.
- [9] DUAN H, WANG W, LI Y X, et al. Identification of phytochemicals and antioxidant activity of *Premna microphylla* Turcz. stem through UPLC-LTQ-Orbitrap-MS [J]. *Food Chemistry*, 2022, 373: 131482.
- [10] XU F, LI L, HUANG X, et al. Antioxidant and antibacterial properties of the leaves and stems of *Premna microphylla* [J]. *Journal of Medicinal Plants Research*, 2010, 4(23): 2544-2550.
- [11] YANG Z Y, MCCLEMENTS D J, PENG X W, et al. Fabrication of zein-carboxymethyl cellulose nanoparticles for co-delivery of quercetin and resveratrol [J]. *Journal of Food Engineering*, 2023, 341: 111322.
- [12] ZHANG Z, HU Y, JI H, et al. Physicochemical stability, antioxidant activity, and antimicrobial activity of quercetin-loaded zein nanoparticles coated with dextrin-modified anionic polysaccharides[J]. *Food Chemistry*, 2023, 415: 135736.
- [13] LI S, WANG X, ZHANG X, et al. Interactions between zein and anthocyanins at different pH: structural characterization, binding mechanism and stability[J]. *Food Research International*, 2023, 166: 112552.

- 199-211.
- [16] 吴冠男. 冻融循环条件下含弧状裂隙类岩石的裂纹扩展机理和力学特性研究[D]. 济南:山东大学,2021.
- [17] 周杰,刘礼标,黄龙生. 人工单节理砂岩的三轴试验研究[J]. 水文地质工程地质,2017,44(4):85-90,97.
- [18] FU H L, LI J, LI G L, et al. Hysteresis behavior modeling of hard rock based on the mechanism and relevant characteristics[J]. Sustainability, 2022, 14(16): 10412.
- [19] WARANGA H P, BEHZAD F, HALEH R. Experimental investigation for vibration characteristics of jointed rocks using cyclic triaxial tests[J]. Soil Dynamics and Earthquake Engineering, 2022, 160: 107377.
- [20] 王宇,高少华,孟华君,等. 不同频率增幅疲劳荷载下双裂隙花岗岩破裂演化声发射特性与裂纹形态研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2021, 40(10): 1976-1989.
- [21] 朱珍德,孙林柱,王明洋. 不同频率循环荷载作用下岩石阻尼比试验与变形破坏机制细观分析[J]. 岩土力学, 2010, 31(增刊1): 8-12.
- [22] 肖建清,冯夏庭,丁德馨,等. 常幅循环荷载作用下岩石的滞后及阻尼效应研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2010, 29(8): 1677-1683.
- [23] 席道瑛,刘小燕,张程远. 由宏观滞回曲线分析岩石的微观损伤[J]. 岩石力学与工程学报, 2003, 22(2): 182-187.
- [24] 席道瑛,陈林,张涛. 砂岩的变形各向异性[J]. 岩石力学与工程学报, 1995, 14(1): 49-58.
- [25] 刘建,乔丽苹,李鹏. 砂岩弹塑性力学特性的水物理化学作用效应: 试验研究与本构模型[J]. 岩石力学与工程学报, 2009, 28(1): 20-29.
- [26] 付小敏,熊魂,王从颜,等. 三轴循环荷载下岩石的变形及阻尼特性试验研究[J]. 中国测试, 2015, 41(2): 1-4.
- [27] 赵静,王昉昉,孙慧斌. 环氧树脂对透水混凝土的力学性能和渗透性能的影响研究[J]. 功能材料, 2022, 53(9): 9080-9084.

(责任编辑 吴亮)

## (上接第 1396 页)

- [14] ZHOU F F, PAN M K, LIU Y, et al. Effects of Na<sup>+</sup> on the cold gelation between a low-methoxyl pectin extracted from *Premna microphylla* turcz and soy protein isolate [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 104: 105762.
- [15] CHEN S, LI Q, MCCLEMENTS D J, et al. Co-delivery of curcumin and piperine in zein-carrageenan core-shell nanoparticles: Formation, structure, stability and *in vitro* gastrointestinal digestion [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 99: 105334.
- [16] LU Y, AN D, LV W, et al. Fucoidan extracted by different methods and bound to zein loaded curcumin nanoparticles: preparation, physicochemical stability, and *in vitro* functions[J]. Food Bioscience, 2023, 53: 102576.
- [17] ZHANG J, SONG Y, HU X, et al. Nanoparticles loaded with phlorizin fabricate a fortified yogurt with antioxidant potential[J]. Food Bioscience, 2023: 102849.
- [18] LI H, YUAN Y, ZHU J, et al. Zein/soluble soybean polysaccharide composite nanoparticles for encapsulation and oral delivery of lutein [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 103: 105715.
- [19] YUAN Y, LI H, ZHU J, et al. Fabrication and characterization of zein nanoparticles by dextran sulfate coating as vehicles for delivery of curcumin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 151: 1074-1083.
- [20] ALBOGAMY N T S, ABOUSHOUHAH S F, ALJOUF F, et al. Preparation and characterization of dextran-zein-curcumin nanoconjugate for enhancement of curcumin bioactivity[J]. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2023, 34(14): 1891-1910.
- [21] ZHANG H, JIANG L, TONG M, et al. Encapsulation of curcumin using fucoidan stabilized zein nanoparticles: preparation, characterization, and *in vitro* release performance [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 329: 115586.
- [22] MENG R, WU Z, XIE Q T, et al. Preparation and characterization of zein/carboxymethyl dextrin nanoparticles to encapsulate curcumin: physicochemical stability, antioxidant activity and controlled release properties [J]. Food Chemistry, 2021, 340: 127893.
- [23] GUO S, ZHAO Y, LUO S, et al. Encapsulation of curcumin in soluble soybean polysaccharide-coated gliadin nanoparticles: interaction, stability, antioxidant capacity, and bioaccessibility[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 102(12): 5121-5131.
- [24] WANG L, HAO L, HOU H, et al. Carboxymethylpachymaran-coated zein nanoparticles for oral delivery of curcumin: formation, characterization, physicochemical stability, and controlled release properties[J]. ACS Food Science & Technology, 2023, 3(1): 170-181.
- [25] ZHUO Y, LIANG Y H, XU D X, et al. Improvement of physicochemical stability and digestive properties of quercetin using zein-chondroitin sulfate particles prepared by antisolvent co-precipitation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 242(Part4): 125109.

(责任编辑 闫杏丽)