韩倩云, 帅屿, 甘芝霖, 等. 玉米醇溶蛋白-桃胶多糖纳米颗粒的制备及性质表征 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(3): 79−89. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024120363
HAN Qianyun, SHUAI Yu, GAN Zhilin, et al. Preparation and Characterization of Zein-Peach Gum Polysaccharide Nanoparticles and Composite Properties[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(3): 79−89. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024120363

·研究与探讨·

玉米醇溶蛋白-桃胶多糖纳米颗粒的制备及性质表征

韩倩云[1,2], 帅　屿[1,2], 甘芝霖[1,2,*], 张广琪[1,2], 田　震[1,2], 白天华[1,2], 孙爱东[1,2]
（1.北京林业大学 生物科学与技术学院, 北京 100083;
2.林业食品加工与安全北京市重点实验室, 北京 100083）

摘　要: 蛋白-多糖复合物可以作为包埋体系的壁材，在递送生物活性成分过程中提高其活性和生物利用度。本研究采用反溶剂沉淀法制备玉米醇溶蛋白（Zein）-桃胶多糖（Peach gum polysaccharides，PGP）纳米颗粒，通过多种表征手段，详细分析了 Zein-PGP 纳米颗粒的互作机制和微观结构，并对 Zein-PGP 复合物的抗氧化性能和稳定性进行了评价。结果表明，Zein 与 PGP 形成纳米颗粒的主要作用力为氢键和疏水相互作用，这两种力提升了复合物的稳定性，且 PGP 的加入显著增强了复合物的自由基清除能力（P<0.05）。当 Zein∶PGP 质量比为 1∶1 时，纳米颗粒具有较好的稳定性，其粒径、PDI 和电位分别为 156.73±5.17 nm、0.15±0.01 和−31.43±0.44 mV，复合物的 α-螺旋、β-折叠及 β-转角相对含量分别为 45.0%、12.0%、15.0%，同时 PGP 的加入能淬灭 Zein 的内源性荧光。本研究不仅为 Zein 和 PGP 的综合利用提供了新思路，也为 Zein-PGP 纳米颗粒在食品领域递送生物活性成分的应用提供了理论依据。

关键词: 玉米醇溶蛋白, 桃胶多糖, 纳米颗粒, 性质表征, 稳定性
中图分类号: TS201.2　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)03−0079−11
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024120363
本文网刊:

Preparation and Characterization of Zein-Peach Gum Polysaccharide Nanoparticles and Composite Properties

HAN Qianyun[1,2], SHUAI Yu[1,2], GAN Zhilin[1,2,*], ZHANG Guangqi[1,2], TIAN Zhen[1,2], BAI Tianhua[1,2], SUN Aidong[1,2]
（1.College of Biological Sciences and Biotechnology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;
2.Beijing Key Laboratory of Forest Food Processing and Safety, Beijing 100083, China）

Abstract: Protein-polysaccharide complexes exhibit promising functionality as encapsulation wall materials to enhance the stability and bioavailability of bioactive components during delivery. In this work, zein-peach gum polysaccharide (PGP) nanocomposite particles were fabricated via antisolvent precipitation. The interaction mechanisms and microstructure organization of zein-PGP composite nanoparticles were systematically investigated using multi-technique characterization, while their antioxidant capacity and colloidal stability were concurrently evaluated. The results showed that the primary forces driving the formation of nanoparticles between zein and PGP were hydrogen bonding and hydrophobic interactions, which contributed to the stability of the composites. At the meanwhile, the incorporation of PGP significantly enhanced the radical scavenging capacity of the complexes (P<0.05). When the mass ratio of zein to PGP was 1∶1, the composite particles exhibited optimal stability, with a particle size of 156.73±5.17 nm, a PDI of 0.15±0.01, and a Zeta potential of −31.43±0.44 mV. The relative contents of α-helix, β-sheet, and β-turn in the composites were 45.0%, 12.0%, and 15.0%,

收稿日期: 2024−12−30
基金项目: 国家自然科学基金青年项目（32202564）。
作者简介: 韩倩云（1993−）, 女, 博士, 讲师, 研究方向: 天然产物提取及功能食品开发、果蔬采后生物学与贮运保鲜, E-mail: Qianyun_han@bjfu.edu.cn。
*** 通信作者:** 甘芝霖（1988−）, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 现代食品加工技术、天然产物生理活性物质的开发与利用, E-mail: ganzhilin@bjfu.edu.cn。

respectively. Additionally, the presence of PGP enhanced the quenching of zein's intrinsic fluorescence. These findings not only provide a new perspective for the combined utilization of zein and PGP but also lay a foundation for future applications of composite nanoparticles in delivering bioactive components in food industry.

Key words: zein; peach gum polysaccharides; nanoparticles; characterization; stability

玉米醇溶蛋白(Zein)是玉米中的主要蛋白质,其含量约占玉米蛋白的 60%[1]。玉米醇溶蛋白含有大量的疏水性氨基酸,溶于 50%~90% 的醇类水溶液[2−3]。玉米醇溶蛋白具有自组装性,当玉米醇溶蛋白处于极性溶剂中时,随着溶剂极性的增加,玉米醇溶蛋白会发生 α-螺旋向 β-折叠的实质性转变,且主链端碳间距减小,疏水区向内包裹[4]。玉米醇溶蛋白分子在氢键、疏水相互作用、静电相互作用和范德华力的驱动下会发生构型的转变形成不同的结构,典型结构有棒状、片状和球形三种[5]。这些特性使得人们可以通过改变溶剂极性来制备玉米醇溶蛋白纳米颗粒,包裹并保护疏水活性成分,因此玉米醇溶蛋白是功能成分理想的运载材料[6]。玉米醇溶蛋白可通过化学改性、物理改性和酶改性的方法对其功能进行修饰。常见的方法包括将玉米醇溶蛋白与蛋白、多糖、多酚等分子络合,或者与活性小分子通过共价/非共价结合以增强其功能特性。复合体系可以增强单一蛋白运载体系的稳定性,从而更好地对活性物质起到保护和缓释作用[7−9]。Jiang 等[10] 研究发现当玉米醇溶蛋白与杨梅果胶的质量比为 1∶1 时,该复合体系在环境温度达到 60 ℃ 时仍具有较高的稳定性。崔承珺[11] 通过制备玉米醇溶蛋白与明胶的复合膜来探究其抗氧化能力,研究表明该复合膜对 DPPH 自由基的清除率达到 71.16%。Ma 等[12] 在玉米醇溶蛋白体系中加入茶皂素,与单一的玉米醇溶蛋白颗粒相比,复合体系的 α-螺旋含量增加而 β-折叠含量下降,此外当复合体系处于浓度为 0~300 mmol/L 的 NaCl 溶液中时,其 PDI 值始终小于 0.2,说明茶皂素能改变玉米醇溶蛋白的二级结构并显著提高其离子稳定性。

桃胶是桃或山桃等蔷薇科植物树干受到虫咬或切伤等机械伤或致病后分泌出来的胶质物质,呈现桃红色或黄褐色的固体块状[13−14]。桃胶的主要成分是多糖和蛋白质,其中多糖由阿拉伯糖、半乳糖、木糖、甘露糖等单糖组成[15−16]。与食品工业领域常用的阿拉伯胶相比较,桃胶多糖(PGP)溶液的黏度和透光率始终高于相同浓度下的阿拉伯胶[17],表明桃胶多糖具有更好的增稠和食物呈色作用以及更低的应用成本[18]。同时,Wei 等[19] 的研究表明,桃胶多糖的乳化性能也优于阿拉伯胶。Yao 等[20] 的研究表明,桃胶多糖对枯草芽孢杆菌等具有良好的抑菌活性。因此,桃胶多糖具有优于阿拉伯胶的功能性质,可以带来低成本高产出的效果,然而桃胶多糖目前主要用作增稠剂和稳定剂,其作为运输活性物质的壁材研究还较少。玉米醇溶蛋白与多糖的复合体系已被证明能够有效提高纳米颗粒的稳定性和水溶性,可作为提高生物活性物质整体生理功效的有效递送载体。因此,将玉米醇溶蛋白与桃胶多糖进行复合,既能改善玉米醇溶蛋白运载体系的不稳定性,还能提高桃胶的利用度。

基于以上研究背景,本论文采用反溶剂法合成 Zein-PGP 纳米颗粒复合物,分析不同质量比 Zein-PGP 复合物的互作机制、结构变化和微观形貌,探究不同质量比 Zein-PGP 复合物的抗氧化性以及 Zein-$PGP_{1:1}$ 复合物的稳定性,以期为 Zein-PGP 活性物质递送体系的应用提供理论依据和技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

玉米醇溶蛋白　食品级 92%,上海源叶生物科技有限公司;桃胶多糖　食品级 100%,泰安鼎立胶业;无水乙醇　分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;盐酸、氢氧化钠　分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氯化钠　分析纯,北京百瑞极生物科技有限公司。

AL104 型电子天平、EL20 型 pH 计　梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;Nano-ZS9 型马尔文激光粒度仪　英国马尔文公司;HJ-4A 型磁力加热搅拌器　深圳市鼎鑫宜实验设备有限公司;3H20RI 型智能高速冷冻离心机　湖南赫西仪器装备有限公司;RV10DS96 型旋转蒸发仪、HB10S096 型恒温水浴锅　艾卡仪器设备有限公司;IS20 型傅里叶红外光谱仪　美国赛默飞世尔科技公司;SU8010 型热场发射扫描电镜　日立科学仪器(北京)有限公司;UV-6100 型紫外分光光度计　上海元析仪器有限公司;Chirascan plus 型圆二色光谱仪　英国应用光物理公司。

1.2 实验方法

1.2.1 Zein-PGP 纳米颗粒的制备及结构性质表征

1.2.1.1 Zein-PGP 纳米颗粒的制备　将 1.0 g 的 Zein 溶解在 100 mL 80 %(v/v)乙醇水溶液中,搅拌至完全溶解,得到质量浓度为 10 mg/mL 的 Zein-乙醇溶液,结果中以 Zein 溶液表示;然后分别将 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 g 的 PGP 溶于 40 mL 纯水中,搅拌至完全溶解,得到质量浓度分别为 0.5、1.25、2.5、5.0、12.5 mg/mL 的 PGP 溶液;再将 10 mL 的 Zein-乙醇溶液缓慢加入到 40 mL 的桃胶多糖溶液中,制成 Zein-PGP 质量比为 5∶1、2∶1、1∶1、1∶2、1∶5、1∶0 的二元复合物分散溶液(不同质量比的复合物分别以 Zein-$PGP_{5:1}$、Zein-$PGP_{2:1}$、Zein-$PGP_{1:1}$、Zein-

$PGP_{1:2}$、Zein-$PGP_{1:5}$、Zein-$PGP_{1:0}$ 表示），随后用磁力搅拌器（1000 r/min）连续搅拌 2 h，在 45 ℃ 水浴条件下经真空旋转蒸发去除乙醇。取部分液态样品置于 4 ℃ 冰箱冷藏用于性质测定，其余液态样品在 −80 ℃ 冷冻室预冻 12 h，然后真空冷冻干燥（−50 ℃）48 h，将冻干样品置于干燥器中备用。

1.2.1.2　紫外吸收光谱测定　采用 UV-6100 型紫外分光光度计探究 Zein 和 PGP 的相互作用，将 1.2.1.1 制备的不同质量比的分散液稀释 10 倍，同时配制一定浓度的 Zein-乙醇水溶液和 PGP-水溶液，通过紫外分光光度计进行全波长扫描，分别测定样品的紫外吸收光谱。设置 200~600 nm 的波长范围，200 nm/min 速度下进行扫描，以蒸馏水作为空白对照组。

1.2.1.3　傅里叶红外光谱分析　采用傅里叶变换红外光谱仪测定 Zein、PGP 以及 1.2.1.1 制备的不同质量比 Zein-PGP 复合物的化学结构。在红外灯的烘烤下，取 2 mg 样品与适量溴化钾粉末混合均匀研磨（比例约 1∶100），压成球状并测定，以 4 cm^{-1} 分辨率在 500~4000 cm^{-1} 波数范围内对样品进行扫描。

1.2.1.4　圆二色光谱分析　将 1.2.1.1 制备的不同质量比 Zein-PGP 复合物样品用去离子水稀释至 0.2 mg/mL，并以去离子水作为空白对照进行圆二色光谱测定。扫描速率为 1 nm/s，扫描波长范围为 200~260 nm，带宽为 2.0 nm。采用 Pro-Data Viewer 软件进行数据处理，运用 CDNN 方法分析蛋白质的二级结构组成，通过 AppliedPhotophysics 软件 CD Spectra Deconvolution 计算获得。

1.2.1.5　荧光光谱分析　将 1.2.1.1 制备的不同质量比 Zein-PGP 复合物样品用去离子水稀释至 0.25 mg/mL，并以去离子水作为空白对照进行荧光光谱测定。在 280 nm 激发波长下测定不同样品的荧光发射光谱（250~500 nm），测定狭缝为 1 nm。

1.2.1.6　微观结构分析　将 1.2.1.1 制备的冻干样品固定在不锈钢样品台上，对样品进行真空镀金，采用热场发射扫描电子显微镜在 5 kV 的加速电压下放大 50000 倍观察样品的微观形态。

1.2.1.7　平均粒径、Zeta 电位和多分散指数（PDI）测定　将 1.2.1.1 制备的不同质量比 Zein-PGP 复合物样品用去离子水稀释至 0.1 mg/mL，并将样品通过 10000 r/min 转速离心 10 min 后收集上清液，使用激光粒度仪测定样品的粒径、Zeta 电位及 PDI，强度检测角度为 90°，水折射率为 1.33。

1.2.1.8　抗氧化分析　DPPH 自由基清除率：将 0.002 g 的 DPPH 用无水乙醇定容至 50 mL，得到 0.1 mmol/L DPPH 乙醇溶液。在室温下避光搅拌 1 h，置于 4 ℃ 冰箱静置待用。取 1 mL 质量比分别为 5∶1、2∶1、1∶1、1∶2、1∶5、1∶0 的 Zein-PGP 样品与 2 mL DPPH 乙醇溶液混合 20 s，避光静置 1 h，在 517 nm 波长下测定吸光值。以溶剂代替样品为空白对照，利用公式（1）计算 DPPH 自由基清除率：

$$\text{DPPH自由基清除率}(\%)=\left(1-\frac{A_s}{A_c}\right)\times 100 \quad \text{式（1）}$$

式中，A_s：样品吸光度；A_c：空白对照吸光度。

$ABTS^+$自由基清除率：将 0.0406 g 的 ABTS 用 10 mL 超纯水溶解，得到浓度为 7.4 mmol/L 的 ABTS 溶液。将 0.0141 g 过硫酸钾用 20 mL 超纯水溶解，得到浓度为 2.6 mmol/L 的过硫酸钾溶液。取上述配制的 ABTS 和过硫酸钾溶液各 5 mL 混合，避光条件下反应 12~16 h，获得 ABTS 工作液。取 2 mL 工作液进行稀释，使其在 734 nm 处的吸光度值为 0.70±0.02。取 1.5 mL 不同质量比的 Zein-PGP 复合物样品与 2.5 mL 稀释后的 ABTS 工作液避光反应 5 min，在 734 nm 波长下测定样品吸光度值。以溶剂代替样品为空白对照，按公式（2）计算 $ABTS^+$ 自由基清除率：

$$ABTS^+\text{自由基清除率}(\%)=\left(1-\frac{A_s}{A_c}\right)\times 100 \quad \text{式（2）}$$

式中，A_s：样品吸光度；A_c：空白对照吸光度。

1.2.2　Zein-PGP 复合物的稳定性分析

1.2.2.1　贮藏稳定性分析　以玉米醇溶蛋白质量浓度为 2.5 mg/mL 制备 Zein-PGP 质量比为 1∶1 的复合物溶液，在 4 ℃ 条件下储存 28 d，分别测定第 0、7、14、21、28 d 时溶液的平均粒径、Zeta 电位和 PDI。

1.2.2.2　热稳定性分析　以玉米醇溶蛋白质量浓度为 2.5 mg/mL 制备 Zein-PGP 质量比为 1∶1 的复合物溶液，将样品置于恒温水浴锅中加热，加热温度分别为 30、40、50、60、70 ℃，加热 3 h[21]，随后通过 10000 r/min 转速离心 10 min 去除沉淀，测定离心后溶液的平均粒径、Zeta 电位和 PDI。

1.2.2.3　离子强度稳定性　以玉米醇溶蛋白质量浓度为 2.5 mg/mL 制备 Zein-PGP 质量比为 1∶1 的复合物溶液，分别与浓度为 0、50、100、150、200 mmol/L 的 NaCl 溶液等体积混合，充分搅拌后在室温下静置 3 h，随后通过 10000 r/min 转速离心 10 min 去除沉淀，测定离心后溶液的平均粒径、Zeta 电位和 PDI。

1.2.2.4　酸碱稳定性分析　以玉米醇溶蛋白质量浓度为 10 mg/mL 制备 Zein-PGP 质量比为 1∶1 的复合物溶液，用浓度为 1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液将测定样品溶液的 pH 分别调整到 4、5、6、7、8，充分搅拌后在室温静置 3 h，随后通过 10000 r/min 转速离心 10 min 去除沉淀，测定离心后溶液的平均粒径、Zeta 电位和 PDI。

1.3　数据处理

每组实验至少重复测定 3 次，所有数据均为 3 次检测的平均值，结果用平均值±标准差表示。通过 SPSS Statistics 23 软件，采用 Duncan 法对数据进行单因素方差分析，显著水平为 5%。采用 Origin 2021 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 Zein-PGP 纳米颗粒的结构性质表征

2.1.1 紫外吸收光谱分析 紫外吸收光谱是评估样品光吸收行为的可靠手段，常用于检测是否形成了新的配合物[22]。当分子与蛋白质相互作用时，蛋白质的构象以及发色氨基酸的微环境可能发生变化，导致紫外吸收峰位置的移动或信号强度的变化。

如图 1(a)所示为玉米醇溶蛋白和桃胶多糖的紫外吸收光谱结果。Zein 的特征吸收峰在 210、280 nm 附近，这与玉米醇溶蛋白在乙醇溶液中的吸收峰一致[23]。这两个吸收峰分别来源于蛋白肽键(C=O)的 n-π^*跃迁以及芳香氨基酸残基(酪氨酸、色氨酸和苯丙氨酸)的 π–π^*跃迁[24−25]。PGP 在 290 nm 附近有一个特征吸收峰，这是桃胶多糖的典型光谱表现[26]。图 1(b)为不同质量比 Zein-PGP 复合物的紫外光谱结果。与单一的 Zein 相比，Zein 在自组装过程中构象发生了改变，吸收光谱也发生了显著变化，特征吸收峰从 210 nm 移动至 290 nm 附近，这可能是因为酪氨酸、色氨酸和苯丙氨酸等芳香族氨基酸残基所处的微环境发生了从非极性向极性的改变，从而发生特征吸收峰红移。通过分析不同质量比 Zein-PGP 复合物的光谱变化可知，复合物的吸收峰与单一 Zein 的吸收峰差异明显。从吸收峰强度上看，复合物的吸光度值明显增大，可能是由于 Zein 在自组装过程中与多糖的相互作用而发生构象改变，当 PGP 与 Zein 的疏水氨基酸残基相互作用时，会使蛋白质中的酪氨酸、色氨酸和苯丙氨酸等发色基团更多地暴露于外界环境中，从而增加了紫外吸收强度[27]。随着 PGP 添加量的增加，特征峰强度逐步增大，表明 Zein 的构象发生了改变，并且 PGP 与 Zein 发生了相互作用。这与 Zein 和没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)相互作用研究中的结果一致，Zein-EGCG 二元共价复合物中同样未出现新的吸收峰[27]。

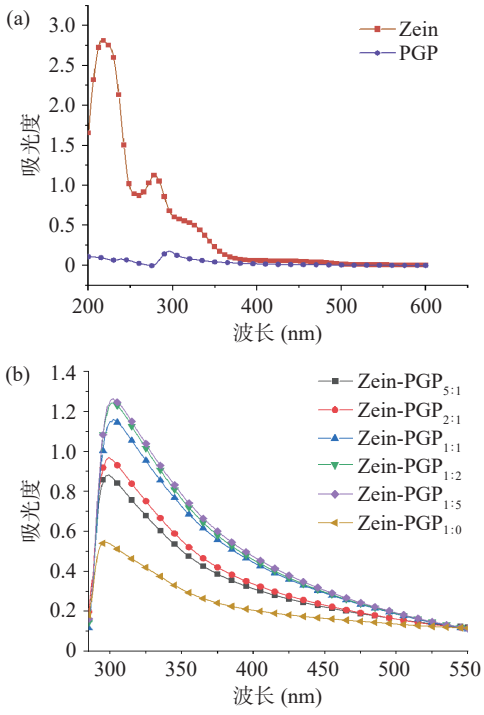


图 1 Zein、PGP(a)和不同质量比 Zein-PGP 复合物(b)的紫外吸收光谱

Fig.1 UV-visible spectra of Zein, PGP (a) and different Zein-PGP complexes (b)

2.1.2 傅里叶红外光谱分析 傅里叶红外光谱中特征峰位置的移动和吸收强度的变化(增强或减弱)反映了分子间相互作用的强度，因此傅里叶红外光谱可用于进一步揭示蛋白质与多糖之间的相互作用[28]。图 2 为不同样品的傅里叶红外光谱结果图，3100~3500 cm^{-1} 范围内的谱带归因于羟基的伸缩振动，通常被称为酰胺Ⅰ带和酰胺Ⅱ带[29]。酰胺Ⅰ带主要由 C=O 基团和 C-N 基团的伸缩振动引起，在红外光谱中呈现为特定的吸收峰，从而构成了酰胺Ⅰ带的特征，而酰胺Ⅱ带则主要受 N-H 基团的弯曲振动和 C-N 基团的伸缩振动影响，这两种振动的叠加形成了酰胺Ⅱ带的特征吸收峰[30]。未经处理的 Zein 在 3325.19、1656.71 和 1534.48 cm^{-1} 处显示出特征峰，经反溶剂处理后，这些峰位微移至 3317.62、1656.35 cm^{-1} 和 1533.67 cm^{-1}。此时，羟基的振动峰红移、酰胺Ⅰ带轻微红移，酰胺Ⅱ带向低频段偏移，这表明自组装后的 Zein 构象发生了变化。通过分析不同质量比 Zein-PGP 复合物的红外光谱图可知，PGP 加入后，羟基伸缩振动带发生了明显的蓝移，分别移动至 3321、3336、3344、3349 和 3394 cm^{-1}。该结果表明，Zein 与 PGP 之间发生了相互作用，可能是由于 PGP 中的羧基或羟基与 Zein 中谷氨酰胺的酰胺基之间形成了氢键，且随着 PGP 添加量的增加，形成的氢键强度逐渐增强。随着 PGP 的加入，酰胺Ⅰ带和酰胺Ⅱ带的吸收峰由尖而窄逐渐变得矮而宽，特征峰强度也随之降低，这可能是由于 Zein 与 PGP 之间的疏水性相互作用导致了 Zein 的二级结构变化[30]。PGP 的傅里叶红外特征光谱图与 Chen 等[31] 的研究结果一致，在 3418 cm^{-1} 处的宽频带归因于-OH 和 C-H 的伸缩振动，在 1614 cm^{-1} 处的特征峰与羧基的对称和不对称的拉伸振动有关，在

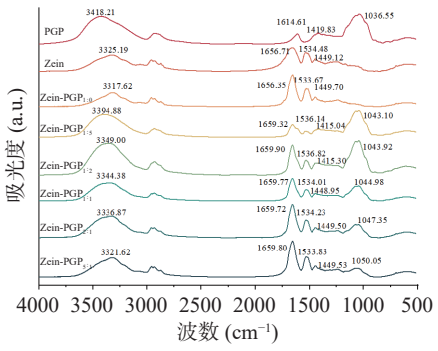


图 2 Zein、PGP 及不同质量比 Zein-PGP 复合物的傅里叶红外光谱图

Fig.2 Fourier transform infrared spectra of Zein, PGP and different Zein-PGP complexes

1036.55 cm^{-1} 处的特征峰则与 C-O 键的伸缩有关。通过观察 Zein-PGP 复合物的光谱，可以看到 PGP 加入后，复合物在 1000 cm^{-1} 附近出现了一个新的 C-O-C 振动吸收峰，这表明 PGP 与 Zein 的基团发生了作用，进一步证明了二者之间的相互作用。综上所述，Zein 与 PGP 之间的相互作用是非共价的，主要通过氢键和疏水相互作用实现。

2.1.3　圆二色光谱分析　圆二色光谱是一种研究蛋白质二级结构的灵敏快速方法[32]，圆二色光谱已被用于表征玉米醇溶蛋白的结构，并帮助其构建结构模型[33]。圆二色光谱图中的峰值位置提供了样品的二级结构信息，通常 α-螺旋结构在 208 和 222 nm 处会出现负峰，而 β-折叠结构在 210~220 nm 处会出现正峰，通过观察这些峰值位置的变化，可以推测蛋白质二级结构的变化。由图 3(a)可以看出，单一 Zein 的圆二色光谱图在 209 nm 和 223 nm 附近有两个负峰，在 202 nm 处具有一个零交叉点，这表明 Zein 具有富含 α-螺旋的结构特征[34]，这与郭浩等[35] 的研究结果一致。添加 PGP 后，Zein 蛋白的光谱峰值发生不同程度的偏移，尤其是在 209 nm 和 223 nm 处的曲率绝对值显著变化，同时峰值强度也发生了变化，表明多糖的加入影响了 Zein 的蛋白构象，导致其二级结构比例发生了改变[36−37]。这是由于 Zein 和 PGP 之间具有分子相互作用力，多糖的作用改变了蛋白质的基团，打破了维持 α-螺旋结构的静电平衡。图 3(b)为 Zein-PGP 复合物的二级结构占比图。

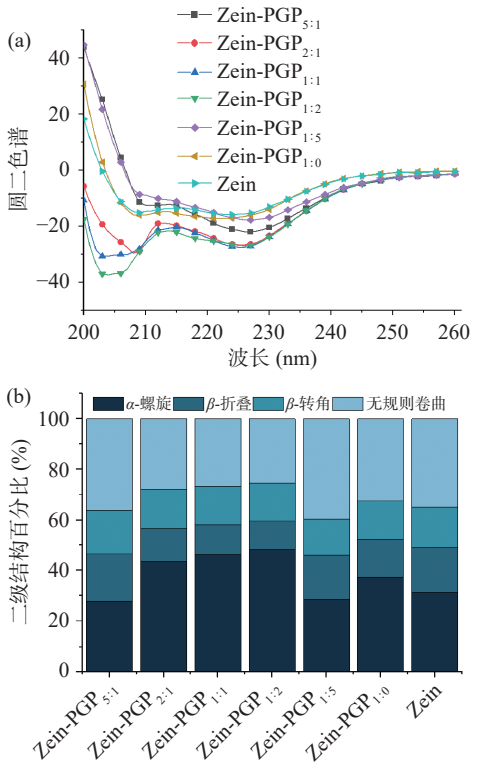


图 3　Zein 和不同质量比 Zein-PGP 复合物的圆二色光谱图(a)和二级结构占比(b)

Fig.3　Circular dichroism spectra (a) and secondary structure proportion (b) of Zein and different Zein-PGP complexes

Zein 蛋白约含 32% α-螺旋、18% β-折叠、17% β-转角和 36% 无规则卷曲，这与陈改亭等[38] 的研究结果相似。当 Zein-PGP 的质量比为 5:1 时，Zein 的 α-螺旋相对含量下降至 28%，β-折叠相对含量增加至 19%，无规则卷曲增加至 37%，β-转角变化较小，这与 Zein-PGP 的质量比为 1:5 时的结果相似。当 Zein-PGP 的质量比为 2:1、1:1 和 1:2 时，Zein 的 α-螺旋结构相对含量分别上升至 43%、45% 和 48%，而无规则卷曲相对含量逐渐减少，表明其二级结构变得更加有序[39]。圆二色光谱的结果进一步证明了 Zein 与 PGP 之间的相互作用。

2.1.4　荧光光谱分析　蛋白质的荧光基团对微环境的变化较敏感，因此荧光光谱成为研究分子间相互作用的重要工具。蛋白质内部的酪氨酸(Trp)、色氨酸(Tyr)和苯丙氨酸(Phe)均具有天然荧光，这些残基在特定波长的激发下会发出荧光。其中，Trp 的最大发射峰位于 348 nm，Phe 在 282 nm，Tyr 在 303 nm，且荧光强度为 Trp>Tyr>Phe[40]。由于 Zein 中 Trp 含量较低且 Phe 的量子产率低，因此直接检测这两种氨基酸的荧光较为困难，然而 Zein 含有高水平 Tyr 残基，且该残基在 280 nm 波长的激发下能够产生荧光。因此，本实验选择 280 nm 作为激发波长，以测定 Zein 的内源性荧光，并分析 PGP 的加入对蛋白内源性荧光强度的影响，进而探究两者的结合方式。

图 4 为不同质量比 Zein-PGP 复合物的内源性荧光光谱结果。结果显示，Zein 的最大吸收峰位于 304 nm 处，且蛋白的荧光强度较强，这一结果符合玉米醇溶蛋白的基本性质[41]。随着 PGP 含量的增加，Zein 的荧光强度先上升随后逐渐下降。研究表明，芳香族氨基酸通常位于蛋白质的疏水核心中，当蛋白质结构发生伸展时，位于疏水核心的 Tyr 残基可能会被暴露出来[40]。当 Zein-PGP 质量比为 5:1 时，复合物的荧光强度略高于单一 Zein，这可能是由于 PGP 的加入使得蛋白结构发生部分展开，更多 Tyr 残基暴露在溶液中，但此时 PGP 与蛋白质的结合并不多，从而导致荧光强度反而增加，类似的现象也出现在 Rasheed 等[42] 的研究中。同时，刘雪琼[43] 的研究也发现，玉米醇溶蛋白与壳聚糖复合物在超声处理后荧光强度增加，表明超声处理改变了复合物中

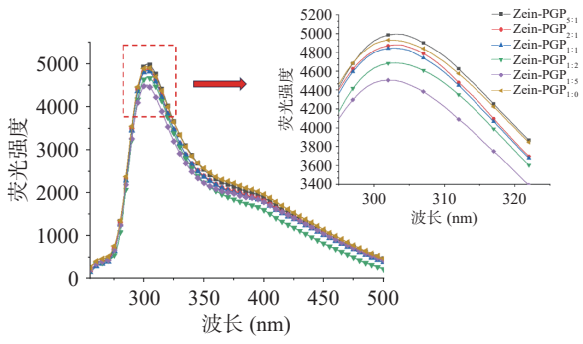


图 4　不同质量比 Zein-PGP 复合物的荧光光谱图

Fig.4　Fluorescence spectra of different Zein-PGP complexes

Zein 的空间构象，使得更多的疏水和极性基团暴露在空间中。随着 PGP 含量的继续增加，复合物的荧光强度逐渐减弱，这可能是由于高浓度的 PGP 分子间发生交联作用，导致蛋白质与多糖形成的复合物聚集更为明显。结果表明，PGP 与 Zein 的相互作用改变了蛋白质中 Tyr 残基所处的微环境，并能猝灭其内源荧光[44]。

2.1.5 微观结构分析 扫描电镜结果如图 5 所示，该结果直观反映了样品的表面形貌和微观结构。研究发现，Zein 颗粒和 Zein-PGP 纳米颗粒均呈现典型的球状结构，该结果与之前的研究相一致，例如 Zein 与果胶[45]、表没食子儿茶素没食子酸酯[46]、没食子酸[47] 等物质复合时也形成了球形的纳米颗粒。单一 Zein 颗粒的分布相对均匀，但由于颗粒间相互连接，导致颗粒表面有一定程度的粘连现象，这是因为单一 Zein 颗粒具有高疏水性，疏水相互作用促使微粒之间发生聚集。

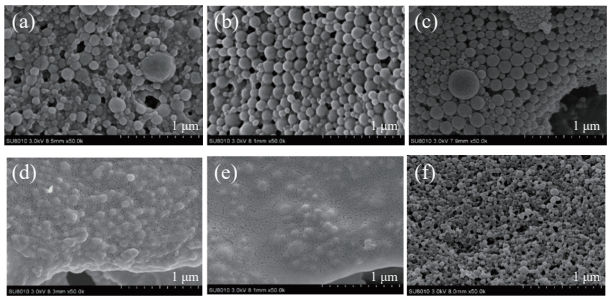


图 5 不同质量比 Zein-PGP 复合物的扫描电镜结果图(50000×)

Fig.5 SEM images of different Zein-PGP complexes (50000×)

注：(a)Zein-PGP$_{5:1}$；(b)Zein-PGP$_{2:1}$；(c)Zein-PGP$_{1:1}$；(d)Zein-PGP$_{1:2}$；(e)Zein-PGP$_{1:5}$；(f)Zein-PGP$_{1:0}$。

从扫描电镜的图像中可以清晰地观察到，Zein-PGP 纳米颗粒形成了比 Zein 颗粒更大的聚集体。当 Zein-PGP 质量比为 5∶1 或 2∶1 时，纳米颗粒呈现不规则聚集体并形成了网络状结构，这可能是由于 Zein 与 PGP 之间的相互作用减弱了 Zein 颗粒的表面疏水性，且静电斥力的增强使得复合物的结构更为紧凑，颗粒大小更均一，表面也更加光滑。当 Zein-PGP 质量比为 1∶1 时，纳米颗粒彼此独立，网络结构紧密，这是由于静电斥力和空间位阻效应的增强而导致颗粒的聚集减少。当 PGP 的添加量较高时(如 Zein-PGP 质量比为 1∶2 和 1∶5)，纳米颗粒被紧紧包裹，这可能是由于过量的多糖分子包裹在 Zein 颗粒表面，并且多糖分子间的相互作用力使得颗粒相互黏附。相似的结果也在 Chen 等[48] 的研究中得到证实，过量的透明质酸(Hyaluronic acid, HA)分子引起的分子间交联作用使得 Zein-HA 纳米颗粒被包裹在网状结构中。

2.1.6 粒径、PDI 和 Zeta-电位分析 本研究通过分析粒径、PDI 和 Zeta-电位参数，探讨了单一 Zein 和 Zein-PGP 复合物的粒径分布和稳定性。由图 6 可

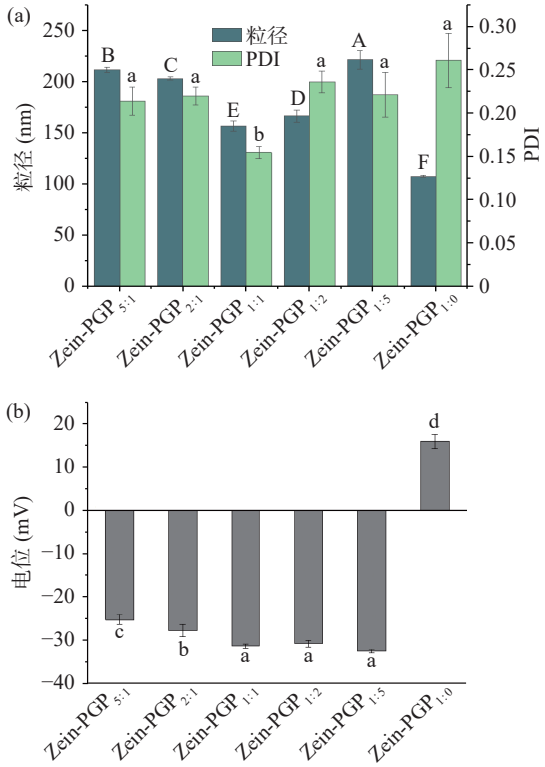


图 6 不同质量比 Zein-PGP 复合物的粒径、PDI(a)及 Zeta 电位(b)

Fig.6 Particle size, PDI (a) and Zeta potential (b) of different Zein-PGP complexes

注：图中不同字母表示差异显著，P<0.05，图 7~图 11 同。

知，Zein 颗粒的平均粒径约为 100 nm，加入 PGP 后，Zein-PGP 复合物的粒径介于 150~230 nm 之间，且其大小与 Zein 和 PGP 的质量比密切相关。当 Zein-PGP 质量比为 5∶1 时，复合物的平均粒径较大(211.74±2.72 nm)且 PDI 值较高，表明体系分散性较差，这可能是由于 PGP 含量较少不能完全覆盖 Zein 颗粒进而导致蛋白间出现桥连絮凝现象，使得颗粒间发生聚集[49]。该现象与梁晓等[50] 在玉米醇溶蛋白-多糖的纳米颗粒研究中的结果一致，Li 等[51] 在玉米蛋白-大豆多糖的相关研究中也发现了蛋白絮凝聚沉现象。随着 PGP 含量增加，复合物的平均粒径逐渐减小，当 Zein-PGP 质量比为 2∶1 和 1∶1 时，粒径分别为 203.07±1.51 nm 和 156.73±5.17 nm，PDI 值也相应降低，表明此时复合物溶液的均一性和稳定性得到了改善。Zeta-电位表征物质表面的电荷特性，一般用电位的绝对值大小判断微粒间离子作用的强弱，绝对值越大，溶液稳定性越好[52]。Zeta-电位结果显示，Zein 颗粒带正电荷，加入 PGP 后，复合物带负电荷，表明 Zein 与 PGP 之间通过静电和非静电相互作用形成了稳定的复合物。随着 PGP 含量的增加，样品的表面电荷逐渐增加，静电斥力增强，使得纳米颗粒更紧密。当 Zein-PGP 质量比为 1∶1 时，纳米颗粒的平均粒径达到最小值，PDI 值也最小(0.15±0.01)，此时 Zeta-电位绝对值为−31.43±0.44 mV，表明 Zein-PGP$_{1:1}$ 纳米颗粒的分散性和稳定性最佳，这可能是

由于复合物形成了包裹充分的壳-核结构，从而使得体系更加稳定[53]。当 PGP 含量继续增加时（如 Zein-PGP$_{1:2}$ 和 Zein-PGP$_{1:5}$），复合物的平均粒径反而增大至 166.47±5.66 nm 和 221.57±9.05 nm，这可能是因为过量的 PGP 分子相互交联，导致颗粒间发生聚集，从而增加复合物的粒径。刘钱媛[44] 在探究玉米醇溶蛋白-褐藻胶负载紫檀芪的研究中也报道了相似的变化趋势。综上所述，通过粒径、PDI 和电位的综合分析，当 Zein-PGP 的质量比为 1∶1 时，所制备的复合物粒径最小且溶液最均一稳定，适用于后续 Zein-PGP 纳米颗粒稳定性的研究。

2.1.7　抗氧化活性分析　本研究采用 DPPH 和 ABTS$^+$自由基清除法测定单一 Zein 与 Zein-PGP 复合物的抗氧化活性。图 7 结果显示，单一 Zein 的 DPPH 自由基清除活性为 40.98%±1.21%，当 Zein-PGP 质量比为 5∶1、2∶1、1∶1、1∶2 和 1∶5 时，DPPH 清除率分别增加至 50.82%±0.65%、52.65%±0.54%、61.03%±0.96%、62.78%±0.51% 和 50.53%±0.72%；对于 ABTS$^+$自由基，单一 Zein 的清除率为 30.21%±0.98%，当 Zein-PGP 质量比为 5∶1、2∶1、1∶1、1∶2 和 1∶5 时，ABTS$^+$自由基清除率分别提升至 44.41%±0.83%、44.82%±0.95%、45.17%±0.73%、45.59%±1.31% 和 40.21%±0.60%。由此可见，PGP 的加入显著提高了复合物的抗氧化活性（P<0.05）。然而，当 PGP 含量过高时（如 Zein-PGP$_{1:5}$），抗氧化活性出现了下降，这可能是由于过高的多糖含量使得玉米醇溶蛋白与多糖分子之间产生拮抗作用并降低复合物的自由基清除能力。单一 Zein 颗粒虽然具有一定的抗氧化性，但其活性相对较弱，PGP 的加入能显著提高复合物的抗氧化效果，且当 Zein-PGP 质量比为 1∶1 和 1∶2 时，纳米颗粒的抗氧化性最好。

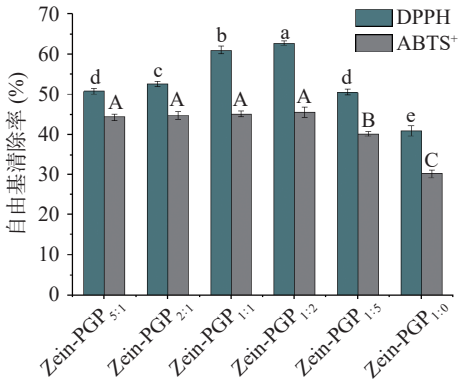


图 7　不同质量比 Zein-PGP 复合物的 DPPH 和 ABTS$^+$自由基清除能力

Fig.7　Free radical scavenging ability of different Zein-PGP complexes for DPPH and ABTS$^+$

2.2　Zein-PGP 纳米颗粒的稳定性分析

2.2.1　贮藏稳定性　本研究将 Zein-PGP$_{1:1}$ 复合物在 4 ℃ 条件下进行为期 28 d 的贮藏实验，以评价纳米颗粒的贮藏稳定性。如图 8 所示，随着贮藏时间

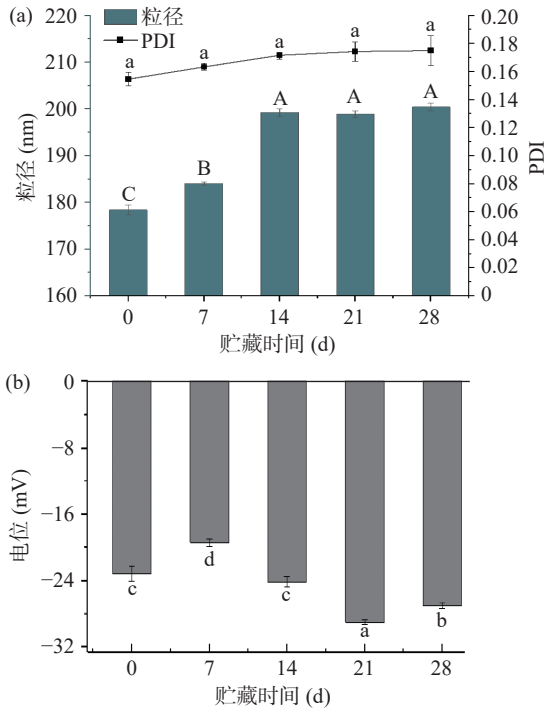


图 8　Zein-PGP$_{1:1}$ 复合物在不同贮藏时间下的粒径、PDI(a)及 Zeta 电位(b)变化

Fig.8　Changes in particle size, PDI (a), and Zeta potential (b) of Zein-PGP$_{1:1}$ complex stored at different storage times

的增加，复合物的粒径和 PDI 均呈现增大的趋势。在贮藏的前 14 d 内，Zein-PGP$_{1:1}$ 纳米颗粒的粒径由 178.37±1.54 nm 增大至 199.23±2.85 nm，PDI 值也从 0.15±0.01 增加至 0.17±0.01，这可能是由于颗粒间的布朗运动引发相互碰撞，进而导致的轻微聚集现象[54]。在贮藏后期（14~28 d），粒径和 PDI 的变化趋于稳定且无显著性差异（P>0.05），说明聚集现象在此阶段基本停止。电位绝对值在贮藏过程中变化较大，在第 28 d 时，其数值仍高于初始值（第 0 d），表明复合物之间的静电排斥依然有效，阻止了进一步的聚集。因此，Zein-PGP$_{1:1}$ 纳米颗粒在 4 ℃ 条件下具有良好的贮藏稳定性，其粒径、PDI 和电位值在贮藏后期趋于稳定，表明在此条件下该复合物体系能够保持较为稳定的物理形态。

2.2.2　热稳定性　Zein-PGP$_{1:1}$ 纳米颗粒的热稳定性研究结果如图 9 所示，在 30 ℃ 条件下，Zein-PGP$_{1:1}$ 复合物的粒径最大，为 199.23±2.85 nm，当温度升高至 40 ℃ 时，粒径显著减小至 181.87±1.69 nm（P<0.05），Zein 和 PGP 结合更为紧密。在 40~60 ℃ 之间，复合物的粒径变化不大，说明在此温度范围内复合物结构较为稳定。然而，当加热温度升高至 70 ℃ 时，复合物的粒径增大至 185.80±1.10 nm，这可能是由于高温下蛋白质结构发生一定程度的松弛或聚集，导致颗粒尺寸有所增加。电位绝对值的变化与粒径的变化呈相反趋势，随着温度的升高，电位绝对值先增大后平稳，复合物在中低温（40 ℃）条件下的表面电荷分布更均匀从而形成了较稳定的结构；当温度继

续升高电位绝对值变化不显著，这是因为表面电荷可能已经达到饱和[55]。因此，Zein-PGP$_{1:1}$ 复合物在 40 ℃ 条件下表现出较小的粒径和较好的热稳定性，说明适度的加热能够促进 Zein 和 PGP 之间的结合，使得复合物结构更为紧凑，而在高温条件下（如 70 ℃），复合物粒径有所增加，显示出一定的热敏感性。该结果表明 Zein-PGP$_{1:1}$ 复合物在 30~70 ℃ 温度范围内具有良好的热稳定性，在 40 ℃ 温度附近表现最佳。

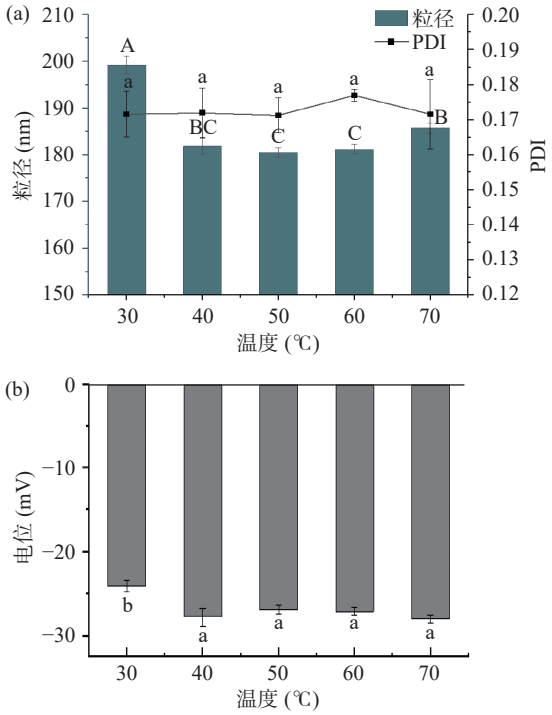


图 9 Zein-PGP$_{1:1}$ 复合物在不同温度下的粒径、PDI(a)及 Zeta 电位(b)变化

Fig.9 Changes in particle size, PDI (a), and Zeta potential (b) of Zein- PGP$_{1:1}$ complex at different temperatures

2.2.3 离子强度稳定性 NaCl 通过静电屏蔽作用可以改变 Zein-PGP$_{1:1}$ 纳米颗粒之间的静电斥力，进而影响其粒径大小和稳定性。如图 10 所示，在 0~50 mmol/L 浓度范围内，随着 NaCl 浓度的增加，复合物的粒径由 184.10±1.34 nm 增加至 286.67±1.05 nm，电位绝对值由 19.40±0.43 mV 减小至 15.17±1.16 mV，这是由于 NaCl 的 Na^+和 Cl^-离子中和了复合物表面的电荷，导致颗粒之间的静电斥力减弱，因此粒径增大且电位绝对值减小。当 NaCl 浓度在 100~150 mmol/L 范围内，复合物的粒径逐渐减小至 108.93±0.05 nm，这表明随着 NaCl 浓度的进一步增加，盐析作用逐渐占据主导地位，此时 NaCl 引发了纳米颗粒表面的水分子脱水，导致颗粒间的结合更紧密，进而使粒径减小[56]。当 NaCl 浓度继续增大至 200 mmol/L 时，复合物粒径增大至 155.27±0.84 nm，这可能是由于在高浓度盐环境下，过多的 Na^+和 Cl^-离子引发了较强的电中和作用，使得颗粒表面电荷变化显著，此时复合物电位绝对值由 18.23±1.20 mV 减小至 11.07±0.71 mV，颗粒间的聚集现象再次增强，进而导致粒径增大。因此，NaCl 浓度的变化对 Zein-PGP$_{1:1}$ 复合物的稳定性产生了两种主要作用机制，在低离子浓度下，静电屏蔽作用使颗粒间的斥力减弱，导致粒径增大；而在较高的离子浓度下，盐析作用使颗粒间结合紧密，稳定性增强，最终表现为粒径减小；在更高的离子浓度下，颗粒表面可能发生电荷过度屏蔽使粒径增大，同时电位绝对值减小[57]。这一现象和壳聚糖-玉米醇溶蛋白纳米颗粒的研究结果相一致，说明不同离子浓度对纳米颗粒的稳定性有显著影响[58]。

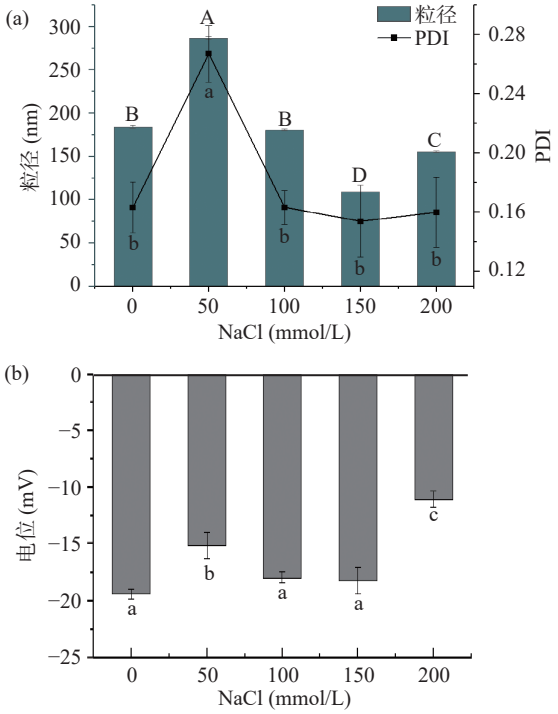


图 10 Zein-PGP$_{1:1}$ 复合物在不同离子浓度条件下的粒径、PDI(a)及 Zeta 电位(b)变化

Fig.10 Changes in particle size, PDI (a), and Zeta potential (b) of Zein-PGP$_{1:1}$ complex under different ionic concentration conditions

2.2.4 酸碱稳定性 Zein-PGP$_{1:1}$ 纳米颗粒的酸碱稳定性研究结果表明，图 11 所示，随着 pH 的增加，复合物的粒径呈现先减小后增大的趋势。在中性条件（pH7）下，Zein-PGP$_{1:1}$ 复合物的粒径最小，约为 189.27±1.07 nm，这是因为在中性条件下，Zein 带负电，导致其与 PGP 间的静电吸引力减小，部分多糖分子从蛋白质表面脱落，使得复合物的粒径减小[59]。在酸性环境下（如 pH4 或 5），粒径分别增大至 266.43±2.29 nm 和 240.43±6.75 nm，这是因为此时的 pH 接近 Zein 和 PGP 的等电点，导致颗粒稳定性下降，聚集现象增强，从而使粒径增大。在 pH7 时，Zein-PGP$_{1:1}$ 复合物的 PDI 值较小（0.15±0.01），说明此时颗粒的分布较为均匀；在 pH6 时，PDI 达到最大值为 0.17±0.01，但仍小于 0.3，表明粒度分布仍然较为均匀。因此，Zein-PGP$_{1:1}$ 复合物在 pH6~8 范围内具有

较好的分散性和均匀性。研究结果还发现，在 pH6 时，复合物电位绝对值达到 24.10±0.65 mV，表明该条件下复合物的表面电荷增多，颗粒间的静电斥力增强，从而提高了体系的稳定性。因此，Zein-PGP$_{1:1}$ 复合物在中性及微酸碱性条件下（pH6~8）的稳定性最佳，表现为较小的粒径、PDI 和较大的电位绝对值，而在接近等电点的酸性环境下，复合物的粒径增大，稳定性较差。

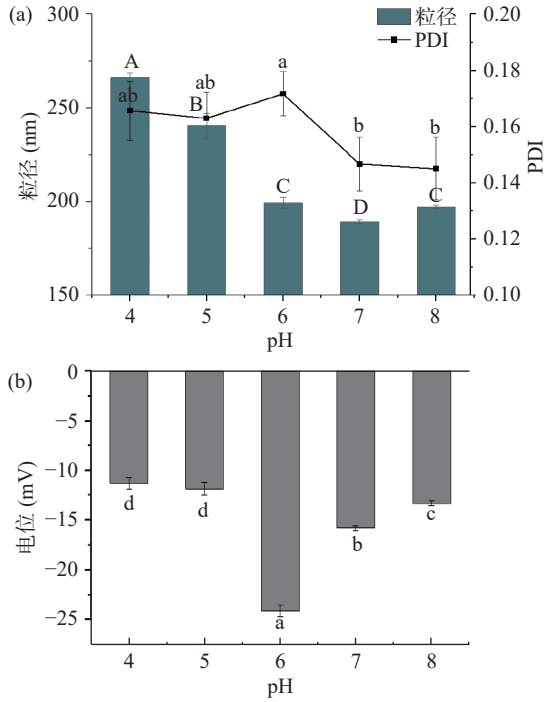


图 11　Zein-PGP$_{1:1}$ 复合物在不同 pH 条件下的粒径、PDI(a)及 Zeta 电位(b)变化

Fig.11　Changes in particle size, PDI (a), and Zeta potential (b) of Zein-PGP$_{1:1}$ at different pH conditions

3　结论

本文采用反溶剂沉淀法制备 Zein-PGP 纳米颗粒，并通过多种分析手段探究了 PGP 的添加量对纳米颗粒的粒径、电位、蛋白结构、微观形貌、抗氧化性以及稳定性等性质的影响。研究表明，当 Zein-PGP 质量比为 1∶1 时，所制备的纳米颗粒的稳定性最佳，颗粒的聚集程度和网络结构更高、更紧密。通过蛋白结构分析，Zein-PGP$_{1:1}$ 纳米颗粒的 α-螺旋结构相对含量上升至 45%，且 PGP 对 Zein 的内源性荧光产生明显的猝灭效应。当 Zein-PGP 质量比为 1∶1 和 1∶2 时，纳米颗粒表现出优异的抗氧化活性，这可能与其紧密的结构和良好的分散性相关，能够更有效地清除自由基，从而增强了其抗氧化能力。综上所述，PGP 的加入不仅改善了 Zein 的物理稳定性，还通过静电相互作用和疏水作用等方式，改变了 Zein 的结构和功能，显著提高了纳米颗粒的抗氧化性和稳定性。该结果为 Zein-PGP 复合物在食品、药物或其他领域的应用奠定了理论基础。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] WANG Nan, FAN Hongxiu, WANG Jiaxun, et al. Fabrication and characterization of curcumin-loaded composite nanoparticles based on high-hydrostatic-pressure-treated zein and pectin: Interaction mechanism, stability, and bioaccessibility[J]. Food Chemistry, 2024, 446: 138286.

[2] PATEL A R, VELIKOV K P. Zein as a source of functional colloidal nano- and microstructures[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2014, 19(5): 450−458.

[3] SHUKLA R, CHERYAN M. Zein: The industrial protein from corn[J]. Industrial Crops and Products, 2001, 13(3): 171−192.

[4] ERICKSON D P, OZTURK O K, SELLING G, et al. Corn zein undergoes conformational changes to higher β-sheet content during its self-assembly in an increasingly hydrophilic solvent[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 157: 232−239.

[5] YU X, AFREEN S, KONG Q S, et al. Study on self-assembled morphology and structure regulation of α-zein in ethanol-water mixtures[J]. Langmuir, 2020, 36(40): 11975−11984.

[6] 段纯明, 董海洲. 玉米醇溶蛋白的特性及应用研究[J]. 粮食与食品工业, 2007, 14(1): 27−31. [DUAN Chunming, DONG Haizhou. Characteristic and application of zein[J]. Cereal & Food Industry, 2007, 14(1): 27−31.]

[7] ZHONG Qixin, JIN Minfeng. Zein nanoparticles produced by liquid-liquid dispersion[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(8): 2380−2387.

[8] CHANG Chao, WANG Taoran, HU Qiaobin, et al. Zein/caseinate/pectin complex nanoparticles: Formation and characterization[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 104: 117−124.

[9] IRACHE J M, GONZÁLEZ-NAVARRO C J. Zein nanoparticles as vehicles for oral delivery purposes[J]. Nanomedicine, 2017, 12(11): 1209−1211.

[10] JIANG Yang, ZHU Yuzhu, LI Feng, et al. Antioxidative pectin from hawthorn wine pomace stabilizes and protects Pickering emulsions via forming zein-pectin gel-like shell structure[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 151: 193−203.

[11] 崔承珺. 可降解玉米醇溶蛋白/明胶抑菌膜的制备及其在猪肉保鲜的应用[D]. 太原: 中北大学, 2024. [CUI Chengjun. Preparation of biodegradable zein/gelatin antibacterial film and its application in pork preservation[D]. Taiyuan: North University of China, 2024.]

[12] MA Mengjie, YUAN Yongkai, YANG Shuang, et al. Fabrication and characterization of zein/tea saponin composite nanoparticles as delivery vehicles of lutein[J]. LWT, 2020, 125: 109270.

[13] 黄雪松. 桃胶的性质、加工及其开发利用[J]. 特产研究, 2004, 26(1): 47−51. [HUANG Xuesong. The properties, processing, development and utilization of peach gum[J]. Special Wild Economic Animal and Plant Research, 2004, 26(1): 47−51.]

[14] BOUAZIZ F, KOUBAA M, ELLOUZ GHORBEL R, et al. Recent advances in Rosaceae gum exudates: From synthesis to food and non-food applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 86: 535−545.

[15] WEI Chaoyang, YAO Li, ZHANG Yu, et al. Structural char-

acterization of peach gum polysaccharide and its effects on the regulation of DSS-induced acute colitis[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 225: 1224−1234.
[16] SIMAS-TOSIN F F, BARRAZA R R, PETKOWICZ C L O, et al. Rheological and structural characteristics of peach tree gum exudate[J]. Food Hydrocolloids, 2010, 24(5): 486−493.
[17] 林慧, 代金霞, 薛瑾, 等. 桃胶的理化性质、功效成分及其安全性研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(21): 219−226. [LIN Hui, DAI Jinxia, XUE Jin, et al. Research progress on the physical and chemical properties, efficacy composition and safety of peach gum[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(21): 219−226.]
[18] YAO Haodong, LIU Bu, HE Li, et al. The incorporation of peach gum polysaccharide into soy protein based microparticles improves probiotic bacterial survival during simulated gastrointestinal digestion and storage[J]. Food Chemistry, 2023, 413: 135596.
[19] WEI Chaoyang, ZHANG Yu, ZHANG Hua, et al. Physicochemical properties and conformations of water-soluble peach gums via different preparation methods[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 95: 571−579.
[20] YAO Xingcun, CAO Yan, WU Shengjun. Antioxidant activity and antibacterial activity of peach gum derived oligosaccharides [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 62: 1−3.
[21] 翁玲, 张彦慧, 张若宁, 等. 玉米醇溶蛋白-海藻酸钠纳米颗粒的制备及其负载姜黄素的研究[J]. 中国食品添加剂, 2024, 35(3): 25−34. [WENG Ling, ZHANG Yanhui, ZHANG Ruoning, et al. Preparation of zein sodium alginate nanoparticles and their loading with curcumin[J]. China Food Additives, 2024, 35(3): 25−34.]
[22] WANG Xinya, LI Xiang, XUE Jin, et al. Mechanistic understanding of the effect of zein-chlorogenic acid interaction on the properties of electrospun nanofiber films[J]. Food Chemistry: X, 2022, 16: 100454.
[23] 赖婵娟, 吴磊燕, 胡林芳, 等. 不同溶剂中玉米醇溶蛋白的聚集状态和结构性质[J]. 现代食品科技, 2021, 37(6): 115−123. [LAI Chanjuan, WU Leiyan, HU Linfang, et al. Aggregation state and structural properties of zein in different solvents[J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(6): 115−123.]
[24] 方一荷, 李洁, 周玥全, 等. 光谱分析结合分子对接研究原花青素与玉米醇溶蛋白的相互作用[J]. 食品科技, 2022, 47(9): 197−203. [FANG Yihe, LI Jie, ZHOU Yuequan, et al. Interaction between procyanidins and zein using spectrum method and molecular docking[J]. Food Science and Technology, 2022, 47(9): 197−203.]
[25] ZHENG Dan, ZHANG Qingfeng. Bioavailability enhancement of astilbin in rats through zein-caseinate nanoparticles[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(20): 5746−5753.
[26] 徐燕, 朱科学, 钱海峰, 等. 桃胶多糖的提取分离及组成性质研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29(1): 66−68,71. [XU Yan, ZHU Kexue, QIAN Haifeng, et al. Study on the extraction, separation and composition of peach gum polysaccharide[J]. Science and Technology of Food Industry, 2008, 29(1): 66−68,71.]
[27] 刘夫国. 蛋白质—多酚—碳水化合物共价复合物制备及其对功能因子稳态作用[D]. 北京: 中国农业大学, 2017. [LIU Fuguo. Fabrication of protein-polyphenol-carbohydrate conjugates and their stabilization effect on functional components[D]. Beijing: China Agricultural University, 2017.]
[28] RAFE A, RAZAVI S M A. Effect of thermal treatment on chemical structure of B-lactoglobulin and basil seed gum mixture at different states by ATR-FTIR spectroscopy[J]. International Journal of Food Properties, 2015, 18(12): 2652−2664.
[29] 郑华明, 王江丽, 田宇航, 等. 玉米醇溶蛋白–香芹酚纳米颗粒的制备及其性能研究[J]. 包装工程, 2022, 43(13): 53−60. [ZHENG Huaming, WANG Jiangli, TIAN Yuhang, et al. Preparation and properties of zein-carvacrol nanoparticles[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(13): 53−60.]
[30] WEI Yang, YU Zhongping, LIN Kangsen, et al. Fabrication and characterization of resveratrol loaded zein-propylene glycol alginate-rhamnolipid composite nanoparticles: Physicochemical stability, formation mechanism and *in vitro* digestion[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 95: 336−348.
[31] CHEN Jiaxin, ZHOU Mo, LIU Meng, et al. Physicochemical, rheological properties and *in vitro* hypoglycemic activities of polysaccharide fractions from peach gum[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 296: 119954.
[32] KULIG K, DENISIUK Z, KŁÓSEK M, et al. Circular dichroism as a rapid method for analyzing the binding of a targeting ligand to the surface of albumin nanoparticles[J]. Pharmaceuticals, 2023, 16(10): 1423.
[33] 皮静雯. 负载黄芩素的玉米醇溶蛋白-香菇菌丝体多糖复合纳米颗粒的构建、稳定性及抗肿瘤活性研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2022. [PI Jingwen. Construction, stability and antitumor activity of zein-*Lentinus* mycelia polysaccharide composite nanoparticles loaded with baicalen[D]. Shenyang: Liaoning University, 2022.]
[34] RANJBAR B, GILL P. Circular dichroism techniques: Biomolecular and nanostructural analyses-a review[J]. Chemical Biology & Drug Design, 2009, 74(2): 101−120.
[35] 郭浩, 张慧君, 陈又铭, 等. 超声辅助糖基化改性玉米醇溶蛋白结构和机械性能的影响[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(4): 7−12,44. [GUO Hao, ZHANG Huijun, CHEN Youming, et al. Effects of ultrasound treatment on the mechanical properties and chemical structure of zein by glycosylation modification[J]. Food Research and Development, 2020, 41(4): 7−12,44.]
[36] 宋吉英, 于春娣, 曹淑霞, 等. 薄荷醇对牛血清蛋白光谱性质的影响研究[J]. 化学试剂, 2023, 45(11): 39−44. [SONG Jiying, YU Chundi, CAO Shuxia, et al. Effect of menthol on spectral properties of bovine serum albumin[J]. Chemical Reagents, 2023, 45(11): 39−44.]
[37] 杨莹, 胡吉祥, 沈毅, 等. 光谱法分析苔红素与牛血清白蛋白的相互作用[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2023, 46(5): 145−152. [YANG Ying, HU Jixiang, SHEN Yi, et al. Spectral analysis of the interaction between orcein and bovine serum albumin[J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2023, 46(5): 145−152.]
[38] 陈改亭, 杜徐楠, 胡猛, 等. 玉米醇溶蛋白组分的分级及表征[J]. 食品科技, 2020, 45(2): 296−302. [CHEN Gaiting, DU Xunan, HU Meng, et al. Grading and characterization of zein components[J]. Food Science and Technology, 2020, 45(2): 296−302.]
[39] 李玺, 张文, 尚秋, 等. 冷等离子体处理玉米醇溶蛋白-原花青素复合纳米颗粒的制备、表征与性能研究[J]. 化学与生物工程, 2024, 41(10): 50−57. [LI Xi, ZHANG Wen, SHANG Qiu, et al. Preparation, characterization, and performance of cold plasma-treated zein-proanthocyanidin composite nanoparticles[J]. Chemistry & Bioengineering, 2024, 41(10): 50−57.]
[40] 任晓锋. 扫频超声预处理对玉米醇溶蛋白特性及其酶法制备 ACE 抑制肽的影响[D]. 镇江: 江苏大学, 2014. [REN Xiao-

feng. Effects of sweeping frequency ultrasound on properties of zein and preparation of ACE-inhibitory peptides on enzymatic from zein［D］. Zhenjiang: Jiangsu University, 2014.］

［41］ BAO Xiaoying, RONG Shuang, FU Qi, et al. Zein-yeast carboxymethyl glucan particles formed by anti-solvent precipitation for encapsulating resveratrol［J］. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253: 127557.

［42］ RASHEED H A, REHMAN A, LI C Z, et al. Fabrication of *Citrus bergamia* essential oil-loaded sodium caseinate/peach gum nano complexes: Physicochemical, spectral, and structural characterization［J］. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 260: 129475.

［43］ 刘雪琼. 玉米醇溶蛋白—多糖纳米复合物的超声波制备技术及功能特性研究［D］. 镇江：江苏大学, 2021.［LIU Xueqiong. Study on ultrasonic preparation technology and functional properties of zein-polysaccharide nano complexes［D］. Zhenjiang: Jiangsu University, 2021.］

［44］ 刘钱媛. 负载紫檀芪的玉米醇溶蛋白-褐藻糖胶纳米颗粒制备及生物活性研究［D］. 无锡：江南大学, 2022.［LIU Qianyuan. Study on the fabrication and biological activity of pterostilbene-loaded zein-fucoidan nanoparticles［D］. Wuxi: Jiangnan University, 2022.］

［45］ ELMIZADEH A, GOLI S A H, MOHAMMADIFAR M A, et al. Fabrication and characterization of pectin-zein nanoparticles containing tanshinone using anti-solvent precipitation method［J］. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 260: 129463.

［46］ 高瑾, 梁宏闪, 赵靖昀, 等. 玉米醇溶蛋白-多酚相互作用及复合物制备与表征［J］. 食品科学, 2022, 43(2): 8−17.［GAO Jin, LIANG Hongshan, ZHAO Jingyun, et al. Interactions between zein and polyphenols and characterization of their complexes［J］. Food Science, 2022, 43(2): 8−17.］

［47］ WANG Ce, CUI Baihui, SUN Yonghai, et al. Preparation, stability, antioxidative property and *in vitro* release of cannabidiol (CBD) in zein-whey protein composite nanoparticles［J］. LWT, 2022, 162: 113466.

［48］ CHEN Shuai, HAN Yahong, WANG Yingqi, et al. Zein-hyaluronic acid binary complex as a delivery vehicle of quercetagetin: Fabrication, structural characterization, physicochemical stability and *in vitro* release property［J］. Food Chemistry, 2019, 276: 322−332.

［49］ HU K, MCCLEMENTS D J. Fabrication of biopolymer nanoparticles by antisolvent precipitation and electrostatic deposition: Zein-alginate core/shell nanoparticles［J］. Food Hydrocolloids, 2015, 44: 101−108.

［50］ 梁晓, 胡勇, 徐金瑞, 等. 不同电荷阴离子多糖对负载单宁酸的玉米醇溶蛋白纳米颗粒的稳定作用［J］. 现代食品科技, 2022, 38(5): 174−182.［LIANG Xiao, HU Yong, XU Jinrui, et al. Stabilization of tannic acid-loaded zein nanoparticles by anionic polysaccharides with different charges［J］. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(5): 174−182.］

［51］ LI Hao, YUAN Yongkai, ZHU Junxiang, et al. Zein/soluble soybean polysaccharide composite nanoparticles for encapsulation and oral delivery of lutein［J］. Food Hydrocolloids, 2020, 103: 105715.

［52］ 徐冰, 徐少青, 刘锐, 等. 百里香精油纳米乳液的制备及添加植物油对其理化性质及抑菌效果的影响［J］. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(18): 5861−5869.［XU Bing, XU Shaoqing, LIU Rui, et al. Preparation of Thymus vulgaris essential oil nanoemulsions and the effects of adding vegetable oils on its physicochemical and antibacterial properties［J］. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(18): 5861−5869.］

［53］ 孙翠霞, 宋镜如, 方亚鹏. 玉米醇溶蛋白-多糖纳米复合物的制备方法、结构表征及其功能特性研究进展［J］. 食品科学, 2020, 41(9): 323−331.［SUN Cuixia, SONG Jingru, FANG Yapeng. Progress in preparation methods, structural characterization and functional properties of zein-polysaccharide nanocomposites［J］. Food Science, 2020, 41(9): 323−331.］

［54］ 刘婷婷, 赵文婷, 刘鸿铖, 等. 奇亚籽皮多糖对乳状液聚集稳定性的影响［J］. 食品科学, 2020, 41(10): 29−37.［LIU Tingting, ZHAO Wenting, LIU Hongcheng, et al. Effect of chia seed peel polysaccharide on aggregate stability of emulsions［J］. Food Science, 2020, 41(10): 29−37.］

［55］ 张园园, 黄欣, 赵祎瑾, 等. 燕麦 β-葡聚糖—酪蛋白—玉米醇溶蛋白纳米粒子的制备及其负载 α-硫辛酸［J］. 精细化工, 2023, 40(4): 878−886,901.［ZHANG Yuanyuan, HUANG Xin, ZHAO Yijin, et al. Preparation of oat β-glucan-casein-zein nanoparticles and their encapsulation performance for α-lipoic acid［J］. Fine Chemicals, 2023, 40(4): 878−886,901.］

［56］ HU K%, McCLEMENTS D J. Fabrication of surfactant-stabilized zein nanoparticles: A pH modulated antisolvent precipitation method［J］. Food Research International, 2014, 64: 329−335.

［57］ MELANDER W, HORVÁTH C. Salt effects on hydrophobic interactions in precipitation and chromatography of proteins: An interpretation of the lyotropic series［J］. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1977, 183(1): 200−215.

［58］ 尹琬婷, 李开鑫, 马玲君, 等. 负载辣椒素的巯基改性壳聚糖-玉米醇溶蛋白纳米颗粒制备与稳定性分析［J］. 食品科学, 2023, 44(10): 8−14.［YIN Wanting, LI Kaixin, MA Lingjun, et al. Preparation and stability analysis of capsaicin-loaded thiolated chitosan-zein nanoparticles［J］. Food Science, 2023, 44(10): 8−14.］

［59］ 黄佳婷, 余美珍, 陈虹, 等. 枇杷花黄酮纳米颗粒的制备工艺优化及其稳定性研究［J］. 食品工业科技, 2024, 45(15): 223−232.［HUANG Jiating, YU Meizhen, CHEN Hong, et al. Preparation process optimization and stability study of loquat flower flavonoid nanoparticles［J］. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(15): 223−232.］