

虫胶原位修饰对玉米醇溶蛋白纳米颗粒乳化性能的影响

蒋秦波, 夏菁, 李阳, 张辉
(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310058)

摘要:为了改善玉米醇溶蛋白(Zein)纳米颗粒的乳化性能,采用pH驱动法将疏水性较强的虫胶对zein纳米颗粒进行原位修饰,以形成的虫胶-zein复合纳米颗粒作为Pickering乳化剂对油-水体系进行乳化。随着虫胶质量分数从0%增至50%,纳米颗粒粒径显著减小、Zeta-电位增强。通过氢键、疏水相互作用和静电相互作用的协同作用,可将纳米颗粒的三相接触角在 56.6° ~ 125.8° 的范围内进行调控。因此,提高虫胶修饰程度能够显著改善纳米颗粒的热稳定性和离子稳定性,从而增强其在高温高盐食品体系中的加工稳定性。在复合纳米颗粒构建的水包油型(O/W)Pickering乳液中,虫胶的原位修饰赋予了zein纳米颗粒更优的乳化活性与乳液储藏稳定性。

关键词:玉米醇溶蛋白;虫胶;Pickering乳液;原位修饰;纳米颗粒

DOI:10.20048/j.cnki.issn.1003-0174.001245

中图分类号:TS221 文献标识码:A 文章编号:1003-0174(2026)01-0062-08

网络首发时间:2025-10-21 20:55:18

网络首发地址:<https://link.cnki.net/urlid/11.2864.TS.20251021.1438.006>

Effects of shellac *in-situ* modification on emulsification of zein nanoparticles

Jiang Qinbo, Xia Jing, Li Yang, Zhang Hui

(College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058)

Abstract:To improve the emulsifying performance of zein nanoparticles, hydrophobic shellac was used for *in-situ* modification of zein nanoparticles via the pH-driven method. The resulting shellac-zein composite nanoparticles were employed as effective Pickering emulsifiers for oil-water systems. Increasing the shellac-to-zein mass ratio from 0% to 50% caused a pronounced reduction in particle size and a marked enhancement in Zeta-potential. Through the synergistic action of hydrogen bonding, hydrophobic interaction, and electrostatic interaction, the three-phase contact angle of the nanoparticles could be regulated with the range of 56.6° to 125.8° . Hence a higher modification degree of shellac significantly improved the thermal and ionic stability of nanoparticles, thereby enhancing their processability under the elevated temperature and high-salt conditions typical in food applications. In the oil-in-water (O/W) Pickering emulsions stabilized by these composite nanoparticles, the *in-situ* shellac modification endowed zein nanoparticles with better emulsifying activity and prolonged storage stability.

Key words:zein; shellac; Pickering emulsion; *in-situ* modification; nanoparticle

玉米醇溶蛋白(zein)是玉米中的主要储藏蛋白质。由于非极性氨基酸如亮氨酸、脯氨酸和谷氨酰胺在zein中的质量分数超过50%,因此zein总体上表现出疏水性大于亲水性^[1]。zein可在高浓度的乙

醇水溶液中溶解但不溶于纯水或纯乙醇,碱性(pH > 11)环境和阴离子表面活性剂都有助于zein的溶解^[2]。基于此,颗粒化的zein作为Pickering乳化剂解决了zein溶解性差的限制^[3]。然而,通过反溶剂

基金项目:国家重点研发计划项目(2024YFF1106000),国家自然科学基金面上项目(32572572)

收稿日期:2025-08-21

第一作者:蒋秦波,男,1996年出生,博士,食品胶体化学,jqb649413424@163.com

通信作者:张辉,男,1981年出生,教授,油脂化学,hubert0513@zju.edu.cn

沉淀法、pH 驱动法等制备的 zein 纳米颗粒由于表面亲疏水性固定,存在颗粒乳化性能较弱的缺陷^[4]。

通过氢键、疏水相互作用或静电相互作用等物理作用引入蛋白质、多糖或小分子物质与 zein 协同构筑复合纳米颗粒能够有效调控颗粒的亲疏水性^[5]。Wei 等^[6]采用 pH 驱动法制备了乳清分离蛋白(WPI) - zein 复合纳米颗粒,亲水 WPI 和疏水 zein 通过疏水效应和静电吸引增强了复合纳米颗粒的水分散性以及高温、极端 pH 及高离子强度条件下的稳定性。Xie 等^[7]利用疏水豌豆分离蛋白(PPI)与 zein 的疏水片段之间的相互作用作为颗粒的形成核心,将剩余的亲水部分暴露在颗粒表面,改善了颗粒的分散性,以及颗粒表面的润湿性和等电点。这些生物大分子间的协同复合作用不仅能够提高纳米颗粒本身的稳定性,还能够增强复合纳米颗粒的乳化性能、包埋特性、理化性能和生物利用度。虫胶(Shellac)是一种源自紫胶虫分泌的天然树脂^[8],其溶解度具有 pH 响应性^[9],因此虫胶有望作为 zein 纳米颗粒的原位修饰材料,调控纳米颗粒表面性质与乳化性能。

为此,以 zein 和虫胶为原料,通过 pH 驱动法制备虫胶原位修饰的虫胶 - zein 复合纳米颗粒并构建 Pickering 乳液,探究虫胶对纳米颗粒的原位修饰机制,基于傅里叶红外光谱等技术探讨纳米颗粒形成的关键分子机制,通过扫描电子显微镜和粒径分析技术系统考察纳米颗粒的微观形态、环境稳定性,以乳化活性、乳化稳定性及乳液表观黏度等为指标,研究纳米颗粒的亲疏水修饰程度对 Pickering 乳液构建的内在影响。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

玉米醇溶蛋白(氮元素质量分数 14.8%)、虫胶(酸值 40 ~ 70 mg KOH/g)、山茶油(食品级);氢氧化钠、盐酸、尼罗红(纯度 > 98%)、异硫氰酸荧光素 FITC(纯度 > 98%)、氯化钠、十二烷基硫酸钠 SDS(纯度 > 98%)、二甲基亚砜(纯度 > 99%)。

1.2 仪器与设备

CTFD - 10S - U 真空冷冻干燥机、HC - 3018R 高速冷冻离心机、BSA224S 电子天平、FE28pH 计、RT10 磁力搅拌器、OCA20 接触角测量仪、Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪、ZEISS GeminiSEM 扫描电子显微镜、Zetasizer Nano 纳米粒度电位仪、INFINITE E PLEX 酶标仪、MP41 偏光显微镜、LeicaSP8 激

光扫描共聚焦显微镜、MCR302 旋转流变仪、T25 高剪切分散器。

1.3 实验方法

1.3.1 复合纳米颗粒的制备

采用 pH 驱动法制备 zein - 虫胶(Z/S)复合纳米颗粒。将 0.5 g 质量比为 10:0、9:1、8:2、7:3、6:4、5:5 的 zein/虫胶混合物分散在 50 mL 氢氧化钠溶液(pH 12.5)中,以 600 r/min 连续搅拌 8 h 以确保完全溶解。用 1.0 mol/L 的盐酸将碱性 zein/虫胶混合物溶液的 pH 调至 7.0 以形成复合纳米颗粒。将含复合纳米颗粒的分散液速冻后在冻干机中持续冻干 48 h,最终得到复合纳米颗粒粉末。将 zein 与虫胶质量比分别为 10:0、9:1、8:2、7:3、6:4、5:5 的 Z/S 复合纳米颗粒分别命名为 Z/S 10:0、Z/S 9:1、Z/S 8:2、Z/S 7:3、Z/S 6:4、Z/S 5:5。

1.3.2 Z/S 复合纳米颗粒构建 Pickering 乳液

Pickering 乳液以不同 Z/S 质量比的复合纳米颗粒为乳化剂、山茶油为油相进行构建。将质量分数 2% 的 Z/S 纳米颗粒加入水/油混合液中,使用高剪切分散器以 11 000 r/min 剪切乳化 3 min 获得 Pickering 乳液。分别制备质量分数 25%、50%、75% 油相的 Pickering 乳液,并将其储存在 4 °C 下以备使用。

1.3.3 纳米颗粒的粒径与 Zeta 电位测试

采用纳米粒度仪测定 Z/S 复合纳米颗粒的粒度分布和电位情况。将纳米颗粒粉末均匀分散在 pH 为 7.0 的分散液中,并将样品溶液的浓度适当稀释后再进行测试。

1.3.4 纳米颗粒的微观结构观察

冻干纳米颗粒被转移至导电双面胶的粘附层上,并镀 1 层金薄膜以增强导电性。随后,在扫描电镜(SEM)中使用 5 kV 的加速电压观察纳米颗粒样品的微观结构。

1.3.5 纳米颗粒的三相接触角测定

使用接触角测量仪在 25 °C 下测定 Z/S 纳米颗粒的三相接触角。将冻干的纳米颗粒粉末在 30 MPa 的压力下压缩成薄片,然后将薄片放入含有山茶油的石英玻璃槽中,随后从自动注射器中挤出 1 滴水(5 μ L)滴在压缩片剂上,通过高速摄像机捕捉液滴的图像,并利用拉普拉斯 - 杨方程计算接触角(θ)。

1.3.6 傅里叶红外光谱(FTIR)测定

将纳米颗粒粉末以 1:80 的质量比与溴化钾混合研磨,并在干燥条件下压缩成薄盘状片剂,将片剂放置在透射附件中,在 400 ~ 4 000 cm^{-1} 范围内记录 FTIR 数据。

1.3.7 复合纳米颗粒的环境稳定性评估

热稳定性评估条件:将质量分数 1.0% 的 Z/S 复合纳米颗粒分散液在沸腾条件(100 °C)下保持不同时间(0、10、30、60、90 min)。

pH 稳定性评估条件:通过加入 HCl 或 NaOH 溶液,将质量分数 1.0% 的 Z/S 复合纳米颗粒分散液调节至不同 pH(3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0)。

离子强度稳定性评估条件:通过添加 4 mol/L 的 NaCl 溶液将质量分数 1.0% 的 Z/S 复合纳米颗粒分散液调节至不同的离子强度(0、20、40、100、200、300 mmol/L)。

1.3.8 Pickering 乳液的微观结构观察

使用光学显微镜和激光扫描共聚焦显微镜(CLSM)对乳液液滴的微观形态进行观察。在光学显微镜的 100~400 放大倍数下观察并记录乳液液滴形态。在 CLSM 观察中,分别用 10 μL 的 FITC 和尼罗红染料对乳液进行染色,对 FITC 和尼罗红的激发波长分别设置为 488 nm 和 520 nm。

1.3.9 乳化活性和乳化稳定性测试

纳米颗粒的乳化活性和乳化稳定性采用比浊法进行测定。将 50 μL 的 Pickering 乳液分散到 5 mL 的 0.1 g/100 mL SDS 中,用酶标仪在 500 nm 波长处测量吸光度。混合 0 min(A_0)和 10 min(A_{10})后的吸光度用于计算乳化活性($Y_1/m^2/g$)和乳化稳定性(Y_2):

$$Y_1 = \frac{2 \times 2.303}{c \times (1 - \varphi) \times 10^4} \times A_0 \times D \quad (1)$$

$$Y_2 = \frac{A_{10}}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: D 为稀释倍数; c 为蛋白质的质量浓度/g/mL; φ 为油相体积分数。

1.3.10 Pickering 乳液的表观黏度测定

测试使用直径为 50 mm、间隙为 1 mm 的平板夹具。在黏度测试中(25 °C),剪切速率从 0.1 s⁻¹增加至 100.0 s⁻¹。

2 结果与分析

2.1 Z/S 纳米颗粒物性分析

如表 1 所示,随着 Z/S 质量比从 9:1 减少到

5:5,复合纳米颗粒的粒径先减小后增大,且在质量比 8:2 时粒径达到最小值 38.85 nm,此外复合纳米颗粒的粒径均小于单一 zein 纳米颗粒(179.57 nm),这表明虫胶的原位修饰能干扰 zein 的自组装过程,从而结合形成更小的二元复合纳米粒子^[10]。所有纳米颗粒的表面均带负电荷,随着虫胶含量的增加,复合纳米颗粒 Zeta - 电位逐渐降低,从 -16.77 mV 降低到 -45.03 mV,说明虫胶的原位修饰会使复合纳米颗粒表面暴露更多带负电的基团。纯 zein 纳米颗粒的 Zeta - 电位为 -16.77 mV,颗粒之间的静电斥力无法克服较强的颗粒聚集作用,因此在 pH 调节至 7 时悬浮液会迅速聚集并变得浑浊。然而,Z/S 纳米颗粒之间存在更强的静电斥力,可以有效减缓颗粒的聚集作用。

由图 1 可见,在 SEM 拍摄的微观形貌中,zein 及 Z/S 复合纳米颗粒的大小和均一性与表 1 中的粒径及 PDI 变化趋势一致,即随着虫胶添加比例的增加,纳米颗粒先减小后增大。通过 pH 驱动法制备的单一 zein 纳米颗粒具有典型的球状形貌^[11],这是因为 zein 中含有大量的非极性氨基酸,导致在颗粒形成的过程中蛋白质倾向于自组装成规则球形以最小化表面能^[12]。这种纳米颗粒的球状形貌在虫胶添加比例较低时不会发生显著改变,然而当虫胶添加质量分数过高时(Z/S 质量比 5:5),复合纳米颗粒则会聚集成无规则的多边体,说明虫胶的原位修饰能够干扰 zein 规则的球形自组装过程,使虫胶和 zein 的自下而上共同自组装过程产生更多的随机结构。

单一 zein 纳米颗粒的接触角为 90.14°(图 1)。随着虫胶的掺入,接触角呈现出先增大后下降的趋势。在 Z/S 质量比从 10:0 到 7:3 的过程中,随着虫胶比例的增加,纳米颗粒的三相接触角从 90.14°增加至 125.77°,这意味着虫胶的疏水基团对 zein 的原位疏水修饰效果显著。然而,继续增加虫胶的比例则会出现接触角从 125.77°骤降至 56.60°(Z/S 质量比 5:5),这可能是因为虫胶中大量的疏水基团与 zein 中富含的非极性氨基酸(如亮氨酸、脯氨酸)产生了较强的疏水相互作用,导致二者的疏水区域内聚,而亲水的极性基团则被暴露在表面^[13]。

表 1 不同复合质量比的 Z/S 纳米颗粒的粒径、PDI 和 Zeta - 电位

复合质量比	Z/S 10:0	Z/S 9:1	Z/S 8:2	Z/S 7:3	Z/S 6:4	Z/S 5:5
粒径/nm	179.57 ± 1.70a	89.93 ± 2.09b	38.85 ± 0.49e	44.43 ± 0.31d	76.15 ± 3.33c	88.79 ± 4.30b
PDI	0.143 ± 0.024e	0.227 ± 0.017d	0.332 ± 0.035c	0.447 ± 0.010a	0.399 ± 0.044b	0.331 ± 0.028c
Zeta - 电位/mV	-16.77 ± 0.76a	-21.67 ± 2.07b	-33.73 ± 2.89c	-38.00 ± 3.37c	-45.03 ± 2.01d	-45.03 ± 2.01e

注:a - e 中不同字母表示组间存在显著差异,余同。

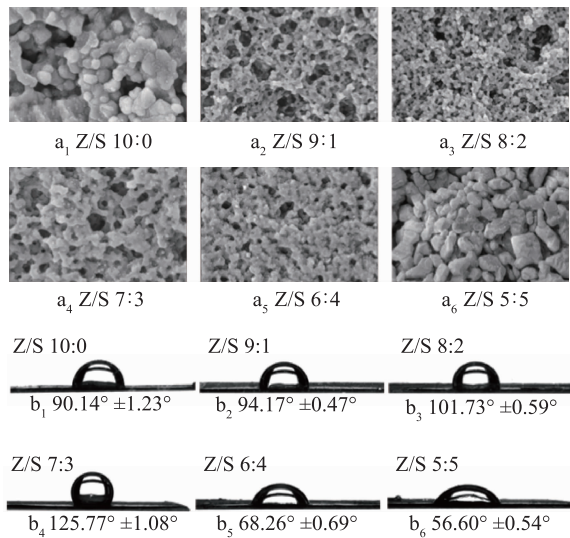


图 1 不同复合质量比的 Z/S 纳米颗粒 SEM 图和三相接触角结果

2.2 复合纳米颗粒的形成机制

FTIR 结果如图 2 所示。Z/S 复合纳米颗粒图谱在 2 935、2 850 cm^{-1} (烃 C—H) 以及 930 cm^{-1} (羟基变形振动) 处新增特征峰, 这些特征峰的强度也随着虫胶比例的增加而增强, 证明复合纳米颗粒中虫胶与 zein 复合时虫胶树脂中的酯键、羟基等官能团未参与化学反应, 仍完整保留于复合纳米颗粒中^[14]。与 zein 纳米颗粒和虫胶的光谱图相比, Z/S 复合纳米颗粒的光谱图中并未出现新的吸收峰, 说明虫胶对纳米颗粒的原位修饰主要依赖于物理作用而非额外的化学键。虫胶与 zein 纳米颗粒出现在 3 377、3 313 cm^{-1} 的峰代表了羟基/羧基和氨基/酰胺基团。然而, 在复合纳米颗粒 FTIR 图谱中, 这个峰的位置显著偏移至 3 330 cm^{-1} , 这通常意味着氢键的形成。因此, 静电相互作用、疏水相互作用以及氢键在复合纳米颗粒构建中的作用不同, 占主导因素的作用力将会对虫胶对 zein 纳米颗粒的原位修饰产生进一步的亲水化或疏水化。

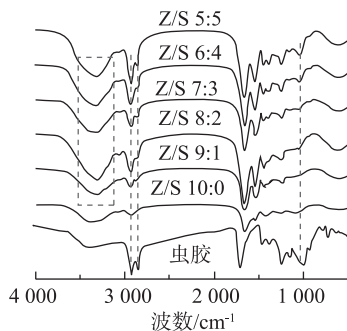


图 2 不同复合质量比的 Z/S 纳米颗粒 FTIR 光谱

2.3 纳米颗粒的稳定性

2.3.1 热稳定性

由图 3 可见, zein 纳米颗粒在沸水条件下加热超过 10 min 后逐渐失稳, 由于聚集体的形成, 静置后颗粒聚集体会缓慢聚集沉淀。从粒径测量结果中可以发现在热处理 10 min 时, zein 纳米颗粒的粒径升高到约 570 nm, 随着加热时间的增加, zein 纳米颗粒粒径逐渐减小。因此, zein 纳米颗粒的热稳定性较差, 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 加热条件下显著聚集并失稳。相比于 zein 纳米颗粒, Z/S 复合纳米颗粒表现出更好的热稳定性。随着加热时间的增加, 复合纳米颗粒未出现显著聚集沉淀的情况, 其分散性较好。当虫胶比例进一步增加时, 热处理后 Z/S 质量比 5:5 复合纳米粒的外观和粒径几乎没有变化。Zeta - 电位随热处理时间的变化无明显规律。总之, 添加虫胶后, 氢键相互作用以及羟基和羧基在高温下可能发生的酯化反应是提高纳米颗粒热稳定性的主要原因。

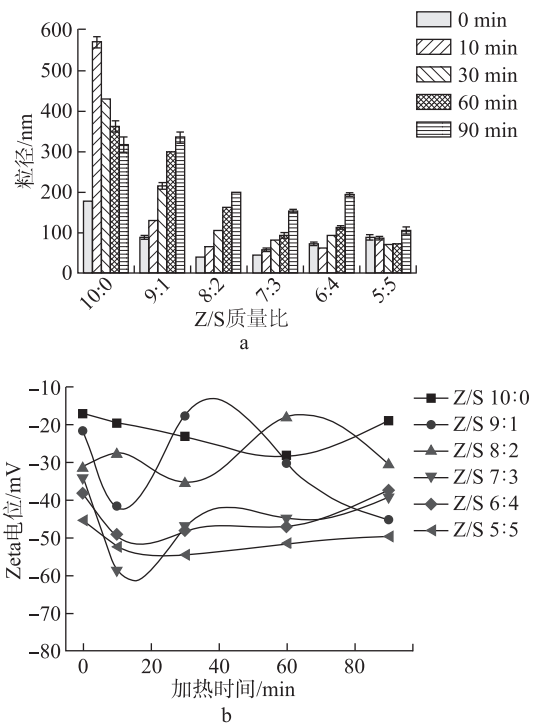


图 3 高温对不同复合质量比的 Z/S 纳米颗粒稳定性影响

2.3.2 pH 稳定性

单 zein 纳米颗粒在 pH 为 8 和 7 时能够形成相对稳定的分散液, 在 24 h 静置后能够抵抗聚沉作用(图 4)。在 pH 为 3~7 的范围内, 单 zein 纳米颗粒的粒径明显增加, 并出现聚沉现象, 这是由于 zein 分子构象具有 pH 依赖性^[15]。随着虫胶比例的增加, 复合纳米颗粒在 pH 7 时的粒径最小, 在任意 pH 范围内纳米颗粒

均出现不同程度的聚集,尤其当 pH 降低至 5 时,纳米颗粒完全聚集且上清液近似澄清。虫胶的原位修饰作用对纳米粒子 Zeta - 电位的影响并不显著,总体上随着 pH 的降低,Zeta - 电位呈上升趋势。虫胶的掺入并没有显著改善复合纳米颗粒的 pH 稳定性^[14]。

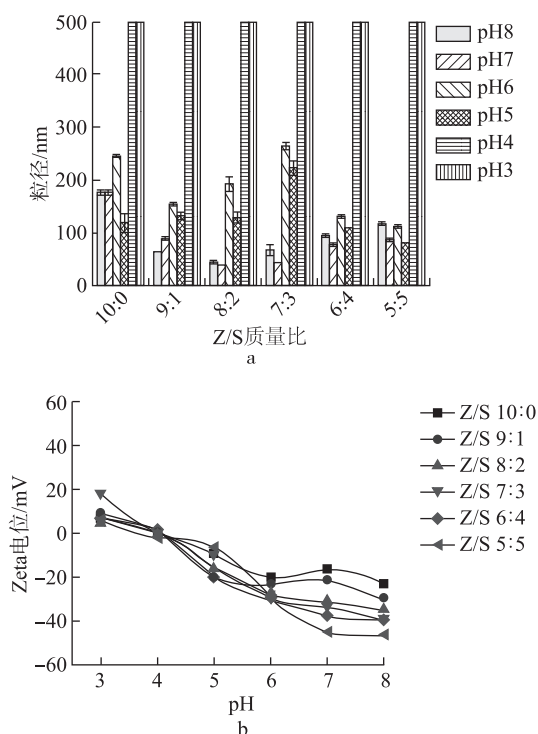


图4 pH 对不同复合质量比的 Z/S 纳米颗粒稳定性影响

2.3.3 离子强度稳定性

图 5 为 pH 7 时离子强度对纳米粒子稳定性的影响。所有纳米颗粒在加入较高浓度 NaCl (≥ 200 mmol/L) 后均出现不同程度失稳,形成了较大的聚集体,因此粒径无法准确测量。从外观可以观察到,虫胶比例更高的复合纳米颗粒能够在更高的离子强度下保持相对稳定,Z/S 质量比 5:5 纳米颗粒在离子强度为 200 mmol/L 时才出现明显的聚集现象,该现象与 pH 驱动法制备麦醇溶蛋白/虫胶复合纳米颗粒的离子强度稳定性结果相似^[16]。当 NaCl 加入后,Z/S 复合纳米颗粒的 Zeta - 电位呈先增加后减小的趋势,在 0 ~ 40 mmol/L 范围内,Z/S 复合纳米颗粒的 Zeta - 电位快速升高,这与阴阳离子间电荷屏蔽作用导致的静电斥力减弱有关^[17,18]。因此,虫胶的原位修饰能够减弱离子强度对纳米颗粒的影响,从而减缓纳米颗粒的聚集。

2.4 Pickering 乳液宏观及微观结构

在 Pickering 乳液静置 0、1、24、72 h 后,Z/S 质量比 10:0 稳定的 Pickering 乳液呈淡黄色状态,而随着

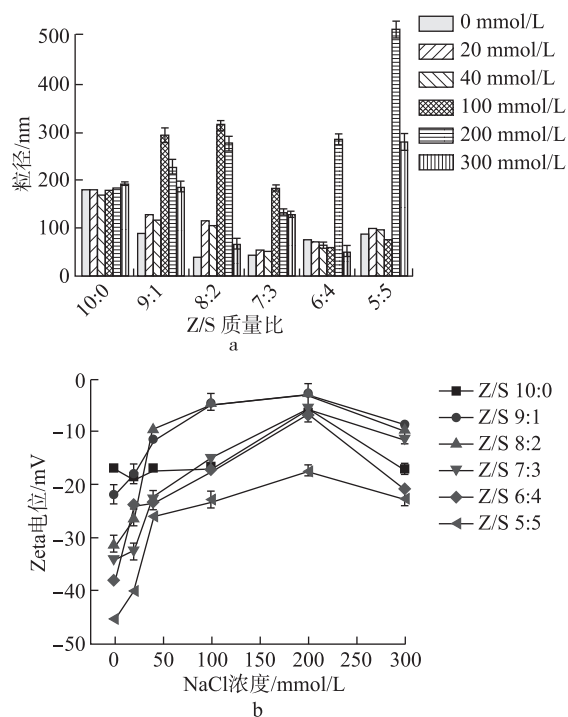


图5 离子强度对不同复合质量比的 Z/S 纳米颗粒稳定性

虫胶比例的增加,乳液颜色逐渐转变为棕黄色。在质量分数 50% 和 75% 油相体系中 zein 纳米颗粒的乳化能力较弱,只能在质量分数 25% 油相时形成稳定性较差的 Pickering 乳液,其静止 1 h 后出现明显分层。当油相质量分数为 25% 时,Z/S 质量比 7:3 和 Z/S 质量比 8:2 Pickering 乳液稳定性较好,在静置 1 h 后未出现明显分层,而其他比例纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液均可见明显分层。

图 6 表明,油相质量分数 25% 时 Z/S 质量比 7:3 稳定的 Pickering 乳液液滴尺寸最小,且最为均匀。因 Z/S 质量比 10:0 和 Z/S 质量比 9:1 稳定的 Pickering 乳液稳定性较差,所以体系内液滴数量较少,呈现低密度分散状态。而在质量分数 50% 和 75% 油相体系中,复合纳米颗粒对乳化性能的改善则更为明显,并且随着虫胶比例的增加,利用 Z/S 复合纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液乳化稳定性更好。从显微图像中可以看到 Z/S 质量比 6:4 和 Z/S 质量比 5:5 的乳液液滴粒径更小,且分布更均匀密集。在油相质量分数为 75% 的乳液中,Z/S 质量比 6:4 和 Z/S 质量比 5:5 稳定的乳液液滴在连续相中紧密排列,形成了稳定的高内相 Pickering 乳液。

由图 7 可见,Z/S 复合纳米颗粒稳定的乳液均为水包油体系。Zein 纳米颗粒的乳化性能较差,在质量分数 25% 和 50% 油相的乳液体系中,油滴粒径远大于其他复合纳米颗粒稳定的乳液,而在质量分数

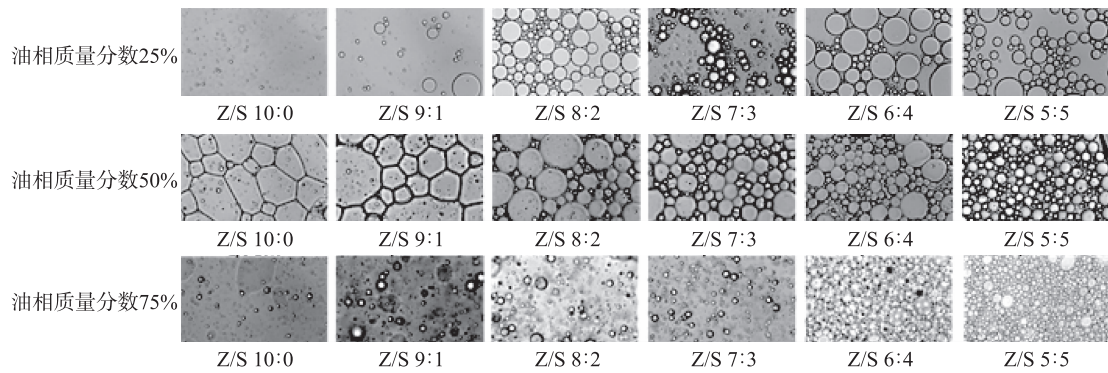


图6 不同复合质量比的 Z/S 纳米颗粒乳化的 Pickering 乳液光学显微镜图像

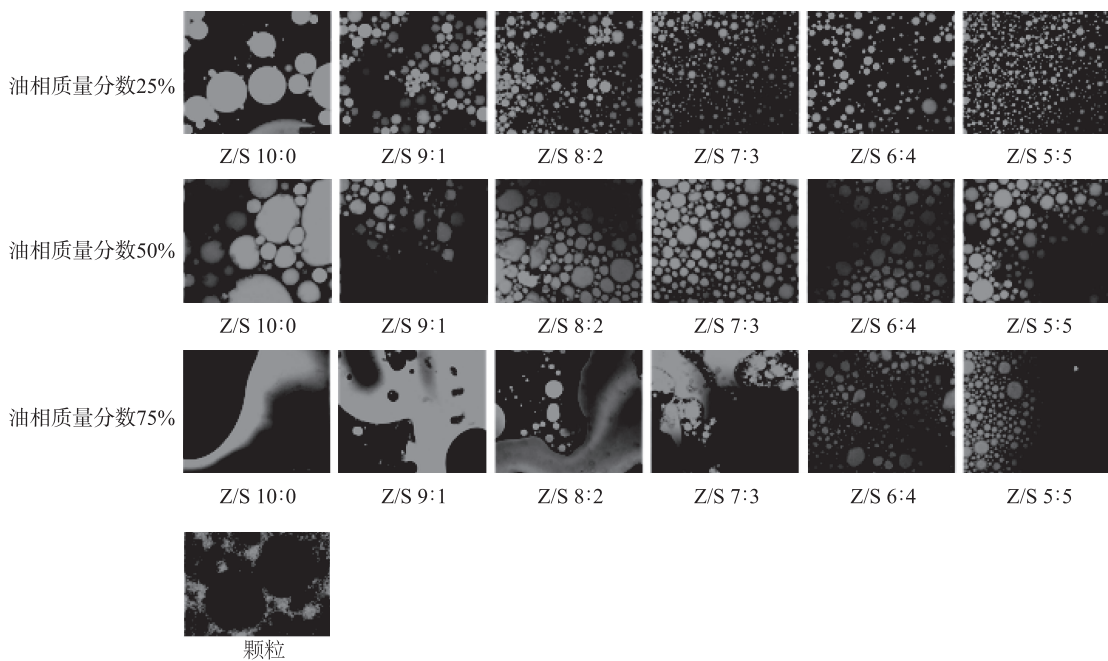


图7 不同复合质量比的 Z/S 纳米颗粒乳化的 Pickering 乳液 CLSM 显微图

75%油相的乳液体系中单位视野内未见乳液液滴,这是因为其较弱乳化性能无法有效地阻止油滴的聚集。乳液滴的界面呈现环状图形,这是由 Z/S 纳米颗粒在 Pickering 乳液滴界面的吸附造成的^[19]。在高内相下仅 Z/S 质量比 6:4 和 Z/S 质量比 5:5 能够有效乳化,高程度虫胶原位修饰引起的三相接触角下降使纳米颗粒的表面亲水性增强,从而使复合纳米颗粒稳定的高内相乳液的乳化性能提升。

2.5 乳化活性和乳化稳定性

由图8可见,随着虫胶的掺入,在低油相下 Z/S 复合纳米颗粒的 EAI 和 ESI 均有所增加。单一 zein 纳米颗粒在油相质量分数为 50% 和 75% 制备的乳液以及 Z/S 质量比 9:1 在油相质量分数为 75% 所制备的乳液出现 ESI 高但 EAI 低的情况,这可能是由于纳米颗粒并不能很好地稳定油水界面,使得乳化效

果较差,导致在测定时 A_0 吸光度过低,但 A_{10} 数值变化不大。总体而言,Z/S 纳米颗粒相比单一 zein 纳米颗粒具有更好的乳化表现,EAI 和 ESI 都更高,说明虫胶对纳米颗粒的原位修饰作用能显著提高纳米颗粒的乳化性能,这与研究报道虫胶可加强麦醇溶蛋白纳米颗粒乳化性能的结果一致^[16]。

2.6 Pickering 乳液的表观黏度

图9为不同水油比下 Pickering 乳液的表观黏度。所有乳液的表观黏度均随着剪切速率的增大而降低,总体表现出剪切变稀行为。油相越高则体系的初始黏度越高,这与乳液滴间的空间位阻相关,即乳液滴占体系分数越高,乳液滴间的相对运动则越难。在低油相时,所有 Pickering 乳液都表现出非常低的表观黏度,当内相质量分数升高到 50% 后逐渐改变,即随着虫胶原位修饰程度的增加,乳液的黏度逐

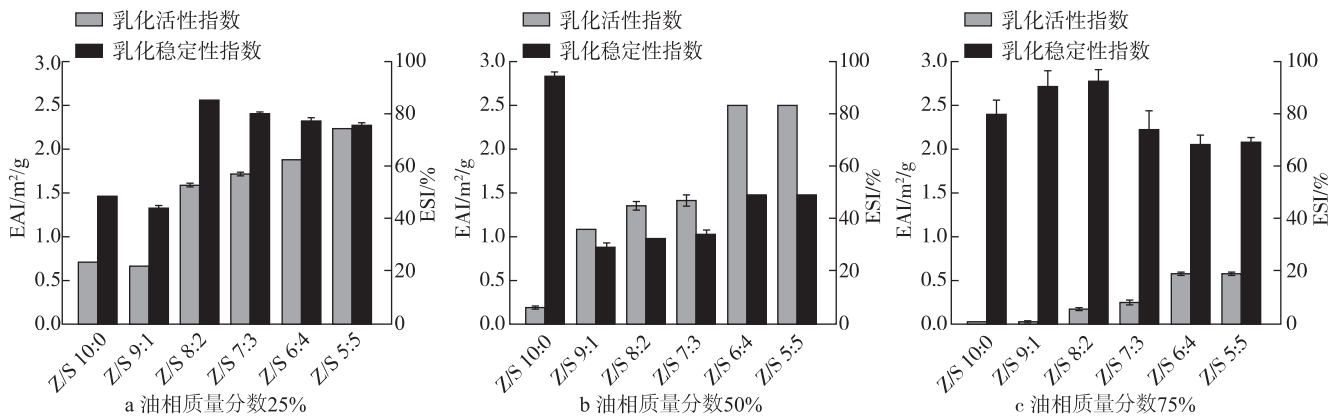


图 8 不同复合质量比的 Z/S 纳米颗粒对具有不同油水相比例体系的乳化活性指数 (EAI) 和乳化稳定性指数 (ESI) 的影响

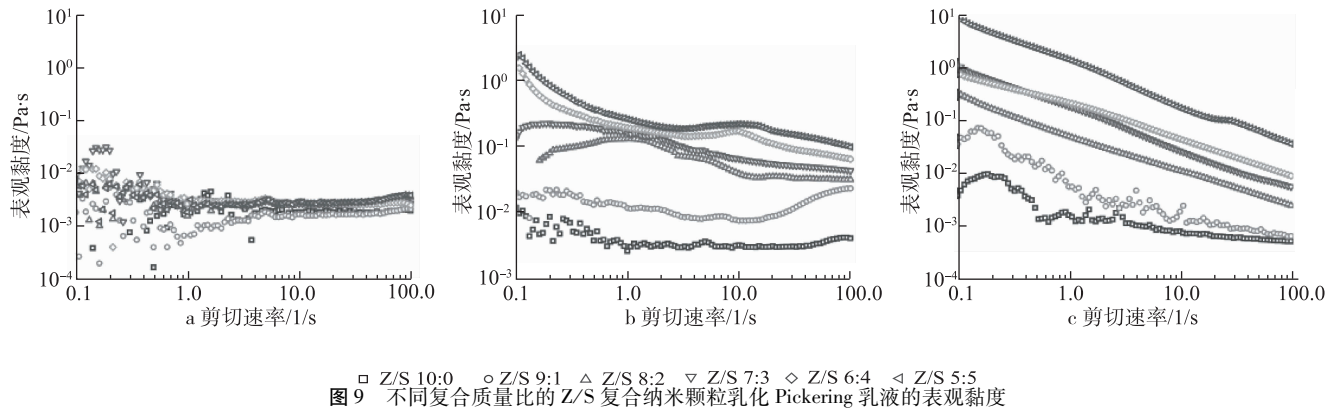


图 9 不同复合质量比的 Z/S 复合纳米颗粒乳化 Pickering 乳液的表观黏度

渐升高。当油相质量分数为 75% 时, Z/S 质量比 5:5 乳化的 Pickering 乳液呈显著的黏度上升, 这是因为高内相乳液往往呈现出凝胶状的宏观状态^[20]。

3 结论

本研究通过 pH 驱动法制备了虫胶原位修饰的玉米醇溶蛋白复合纳米颗粒, 并将复合纳米颗粒作为 Pickering 颗粒乳化剂构建了乳液系统。虫胶的原位修饰能够显著降低颗粒粒径以及增强颗粒表面 Zeta - 电位。随着虫胶掺入比例的增加, 氢键、疏水相互作用、静电相互作用分别对纳米结构的形成发挥了不同的作用, 使复合纳米颗粒呈现先疏水后亲水的变化趋势。虫胶显著提高了纳米颗粒的热稳定性 (100 °C) 及离子稳定性 (> 100 mmol/L), 但对 pH 稳定性的改善有限。虫胶的原位修饰显著提高了玉米醇溶蛋白纳米颗粒的乳化活性和乳液稳定性, 尤其在高比例虫胶导致纳米颗粒进一步亲水时, Z/S 质量比 5:5 纳米颗粒能够稳定质量分数 75% 高内相的水包油型 Pickering 乳液。纳米颗粒中虫胶比例的增加可提升乳液的表观黏度, 尤其在质量分数 75% 高内相体系中, 可使乳液表现出不流动的凝胶状。同

时虫胶的原位修饰有利于 Pickering 乳液在 80 °C 下保持结构的相对完整性, 可扩展其在热加工食品中的应用潜力。因此, 本研究用疏水性虫胶原位修饰玉米醇溶蛋白纳米颗粒, 可实现由“低乳化 - 弱稳定”向“高乳化 - 强稳定”的改变, 为相关颗粒/乳液基功能因子的口服递送及热加工食品的品质保持提供了食品/医药双领域兼容的解决方案。

参考文献

- [1] Liu G, An D, Li J, et al. Zein - based nanoparticles: preparation, characterization, and pharmaceutical application [J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2023(14):1120251
- [2] Li M, He S. Utilization of zein - based particles in Pickering emulsions: a review [J]. *Food Reviews International*, 2023, 39(7):4040 - 4060
- [3] Yang T, Qiao G, Chen X. Fabrication of complex interface and pH - switchable Pickering emulsions prepared by electrostatic associative of zein nanoparticles with QS - coated nanodroplets [J]. *Food Hydrocolloids*, 2026, 170:111737
- [4] Tan N, Devnani B, Sanders J, et al. Hydrophobic plant protein - polysaccharide composite enables high moisture extrusion of anisotropic textures at low temperature [J]. *Food*

- Hydrocolloids, 2026, 170:111711
- [5] Habibi N, Mauser A, Ko Y, et al. Protein nanoparticles: uniting the power of proteins with engineering design approaches[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(8):2104012
- [6] Wei Y, Zhan X, Dai L, et al. Formation mechanism and environmental stability of whey protein isolate – zein core – shell complex nanoparticles using the pH – shifting method[J]. *LWT – Food Science and Technology*, 2021, 139:110605
- [7] Xie Y P, Wang Y, Sun Y, et al. Pea protein isolate – zein complex particles prepared by hydrophobic interactions and their application in stable Pickering emulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 686:133384
- [8] Wang J, Wang X, Liu B, et al. Shellac – based films/coatings: progress, applications and future trends in the field of food packaging[J]. *Food Chemistry*, 2025, 467:142326
- [9] Mao X, Liang Y, Li Y, et al. A review on *in situ* gels as polymer drug carriers in the treatment of periodontitis[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2025, 34(7):1085 – 1121
- [10] Zhou Y, Song Y, Zhu L, et al. Curcumin in pectin – caseinate enhances resveratrol bioavailability[J]. *Journal of Food Engineering*, 2026, 404:112724
- [11] Joolaei Ahranjani P, Polo A, Di Cagno R, et al. Comparative evaluation of stability and interfacial characteristics of Pickering emulsions co – stabilized by zein and hydrocolloids: role of charge profile, emulsifying ability, and rheological properties[J]. *Food Research International*, 2025, 218:116948
- [12] Khaled Hassan N, Haider M, Jagal J, et al. Beta – cyclodextrin – capped self – assembled zein nanoparticles for stable quercetin delivery[J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2025, 111:107174
- [13] Chen X, Nie K, Ma L, et al. Epicatechin gallate – mediated modulation of zein self – assembly and air – water interfacial properties of zein nanoparticles [J]. *Food Hydrocolloids*, 2025, 168:111519
- [14] Liu Z, Shi A, Wu C, et al. Natural amphiphilic shellac nanoparticle – stabilized novel Pickering emulsions with droplets and bi – continuous structures [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(51):57350 – 57361
- [15] Dai L, Sun C, Wang D, et al. The interaction between zein and lecithin in ethanol – water solution and characterization of zein – lecithin composite colloidal nanoparticles[J]. *PLoS One*, 2016, 11(11): e0167172
- [16] Chen Y, Chen X, Luo S, et al. Complex bio – nanoparticles assembled by a pH – driven method: environmental stress stability and oil – water interfacial behavior[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2024, 104(4): 1971 – 1983
- [17] Chen S, Sun C, Wang Y, et al. Quercetagenin – loaded composite nanoparticles based on zein and hyaluronic acid: formation, characterization, and physicochemical stability [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(28):7441 – 7450
- [18] Wang L, Wei Z, Xue C, et al. Fucoxanthin – loaded nanoparticles composed of gliadin and chondroitin sulfate: synthesis, characterization and stability [J]. *Food Chemistry*, 2022, 379:132163
- [19] French D J, Brown A T, Schofield A B, et al. The secret life of Pickering emulsions: particle exchange revealed using two colours of particle[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 31401
- [20] Niazi A, Fathi M, Goli S. Production of high internal phase emulsions using sesame protein isolate nanoparticles as natural Pickering stabilizers [J]. *LWT – Food Science and Technology*, 2025, 230: 118285.