玉米醇溶蛋白-香芹酚纳米颗粒的制备及其性能研究

郑华明¹,王江丽¹,田宇航¹,陈龙¹,李富明¹,刘礼全²

(1.武汉工程大学 等离子体化学与新材料湖北省重点实验室, 武汉 430205;

2.麻城市人民医院, 湖北 麻城 438300)

摘要:目的 利用天然抗菌剂来保护食品品质和延长食品的货架期。方法 研究利用玉米醇溶蛋白自组装的特性包覆香芹酚植物精油,然后用酪蛋白酸钠作为稳定剂来制备载香芹酚复合纳米粒子。结果 玉米醇溶蛋白纳米颗粒对香芹酚具有良好的包封率(71.52%~80.09%)。扫描电子显微镜(SEM)显示香芹酚复合纳米粒子分布均匀,呈球形,粒径为 80~220 nm。同时,包覆香芹酚的纳米粒子具有良好的复溶性、储存稳定性和抗氧化性能,并且对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌表现出良好的抗菌性能。结论 将该复合纳米颗粒应用于食品包装中,可有效地提高食品的抗氧化特性和抗菌性,抑制食品腐败变质、延长食品货架期,在食品工业中具有潜在的应用前景。

关键词: 玉米醇溶蛋白; 香芹酚; 纳米颗粒; 酪蛋白酸钠 中图分类号: TS210.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2022)13-0000-08 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.13.007

Preparation and Properties of Zein-Carvacrol Nanoparticles

ZHENG Hua-ming¹, WANG Jiang-li¹, TIAN Yu-hang¹, CHEN Long¹, LI Fu-ming¹, LIU Li-quan²

 Hubei Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 2. People's Hospital of Macheng City, Hubei Macheng 438300, China)

ABSTRACT: The work aims to protect the food quality and extend the shelf life of the food with natural antibacterial agent. The carvacrol essential oil was coated through the self-assembly properties of zein and then carvacrol composite nanoparticles were prepared with sodium caseinate as the stabilizer. The zein nanoparticles had a high encapsulation efficiency (71.52% ~ 80.09%) on carvacrol and the carvacrol composite nanoparticles were uniformly distributed and spherical, with a particle size range of 80 ~ 220 nm. Meanwhile, the nanoparticles coated on carvacrol had good resolubility, storage stability and antioxidant properties, and showed good antibacterial properties against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. These composite nanoparticles can effectively improve the antioxidant and antibacterial properties of food, inhibit food spoilage and prolong the shelf life, which has potential application prospects in the food industry. **KEY WORDS:** zein; carvacrol; nanoparticles; sodium caseinate

香芹酚(Carvacrol, Car),又名 2-甲基-5-异丙 基苯酚,是一种微黄色至黄色的油状有香味化合物^[1], 广泛存在于天然植物精油中。由于香芹酚具有优异 的抗菌性、抗氧化活性、安全性和抗衰老等药理作 用^[2-3],已受到越来越多研究者的关注。香芹酚不溶 于水、易挥发和独特的气味等性能限制了它在食品保 鲜工业中的应用^[4]。研究者们通过制备脂质体^[5]、微 胶囊、乳剂^[6]等负载体系或将香芹酚精油添加到薄膜

收稿日期: 2021-12-01

基金项目:武汉工程大学第十三届研究生教育创新基金(CX2021181);武汉工程大学教学研究项目(X2018027)

作者简介:郑华明(1980—),男,博士,武汉工程大学副教授,主要研究方向为全生物降解材料、智能包装材料。 通信作者:刘礼全(1979—),男,本科,中级工程师,主要研究方向为设备维护与管理。

中^[7]的方法来提高香芹酚的稳定性和缓释性能。通过 对不同类型负载体系的比较研究发现将富含活性成 分的粒子减小到纳米尺寸后可以有效提高其疗效、溶 解性和生物利用度^[8]。玉米醇溶蛋白(Zein)资源丰 富、价格低廉、已被美国食品和药物管理局定为公认 安全(GRAS)食品^[9]。玉米醇溶蛋白结构中含有大量 的非极性氨基酸^[10],具有亲水的顶部和疏水的外表面, 表现出独特的溶解性能。它不溶于水,但可溶于体积分 数为 60%~90%的乙醇水溶液中^[11]。玉米醇溶蛋白具有 自组装特性和生物相容性^[12],通过反溶剂沉淀法^[13], 高极性的水环境会诱导不同的玉米蛋白椭球通过其侧 面的疏水基团彼此聚集,从而生成玉米蛋白纳米颗粒, 因此,它可以作为生物活性成分的传递系统。

在实际应用中玉米醇溶蛋白存在部分缺点。首先, 玉米醇溶蛋白的等电点接近中性,由于等电点附近的疏 水引力大,静电斥力弱,导致形成的纳米粒子 (Nanoparticles, NPs)容易发生团聚^[14];其次,疏水的 外表面使形成的纳米粒子干燥后在水中的分散性极差。

为了解决香芹酚纳米粒子在水中的复溶性,文中 采用简单的反溶剂沉淀法,利用玉米醇溶蛋白的自组 装特性和酪蛋白酸钠(Sodium Caseinate, SC)的乳 化特性,制备了一种包封率高、复溶性强的香芹酚纳 米颗粒,将它应用于食品包装中,可有效地提高食品 的抗氧化特性和抗菌性,抑制食品腐败变质、延长食 品货架期。

1 实验

1.1 材料与试剂

主要材料与试剂: Car,纯度>99.9%,上海麦克林生化科技有限公司; Zein,食品级,北京索莱宝科技有限公司; SC,纯度为 99%,上海梯希爱化成工业发展有限公司;大肠杆菌 ATCC25922 菌株、金黄色葡萄球菌 ATCC25923 菌株,江西省人民医院;其他试剂,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 设备与仪器

主要设备与仪器:Nicolet 6700 傅里叶红外光谱 仪,Thermo Fisher;Lambda35 紫外分光光度计,Perkin Elmer;Zetasizer Nano-ZS90 激光粒度仪,Malvern; SIGMA 300 场发射电子显微镜,Zeiss;DSC-60 差示 扫描热量仪,岛津;ZWY-2102C 恒温培养振荡器, 上海智城分析仪器制造有限公司。

1.3 方法

1.3.1 香芹酚纳米颗粒的制备

香芹酚纳米颗粒的制备参照 Littoz 等^[15]的实验 方法,并进行了修改。取 0.2g玉米醇溶蛋白和 0.1g 香芹酚溶于 10 mL 的体积分数为 80%的乙醇溶液中, 在 45 ℃下搅拌 2 h,待其完全溶解。然后取 2 mL 制 得的溶液滴加到 8 mL 去离子水中,在 400 r/min 条件 下搅拌 5 min。在 40 ℃下旋蒸去除样品中残余的乙 醇,并补充去离子水到原体积,即得玉米醇溶蛋白– 香芹酚分散液。

首先称取一定量的酪蛋白酸钠溶于 10 mL 去离 子水中,然后将 10 mL 上述分散液滴加到酪蛋白酸钠 溶液中,调节 pH 至 6.6,最终形成玉米醇溶蛋白/酪 蛋白酸钠负载香芹酚的纳米颗粒分散体。实验中设定 zein 与 SC 的质量比分别为 4:1、2:1、1:1、1:2, 所有样品经冷冻干燥后研磨成粉末,备用。

1.3.2 纳米粒子的傅里叶变换红外光谱检测

采用溴化钾压片法测定样品的红外光谱 (FT-IR)。将风干的复合粒子与溴化钾以质量比1: 100进行混合,然后用玛瑙研钵研成均匀粉末。扫描 条件设置:光谱范围为500~4000 cm⁻¹,扫描次数为 64次,分辨率为4 cm⁻¹。用溴化钾压片作为空白对照, 每个样品的光谱采集在相同条件下重复3次。

1.3.3 纳米粒子的包封率的测定

纳米粒子的包封率(Encapsulation Efficiency)的 测定参照 Wang 等^[12]的测定方法,并进行了修改。香 芹酚-乙醇溶液标准曲线的建立: 配制一定质量浓度 (10~50 μg/mL)的香芹酚-乙醇标准溶液,以香芹 酚的浓度为横坐标,吸光度值为纵坐标,经拟合后标 准曲线的函数方程为 y=0.0143 9x+0.0061 (*R*²=0.999)。

将 4 mL 新制备的分散液与 16 mL 石油醚混合, 充分搅拌 10 min 后,取 0.5 mL 的上层有机溶剂相转 移到 25 mL 的试剂瓶中,并在通风柜中静置 30 min, 使石油醚完全挥发。然后加入 4 mL 无水乙醇以溶解 试剂瓶中的香芹酚。利用紫外分光光度计在 276 nm 处测定吸光度值,以式(1)计算包封效率 *E*。

$$E = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\%$$
 (1)

式中: W₀为总含油量; W₁为游离含油量。

1.3.4 纳米粒子的粒径和 Zeta 电位

采用激光粒度仪(Zetasizer Nano-ZS90)测定了 香芹酚纳米颗粒的粒径、平均电位和 PDI 值。所有样 品均用去离子水稀释至适当浓度,调节 pH 值为 6.6, 在 25 ℃条件下测量 3 次,取平均值。

1.3.5 纳米粒子的复溶性研究

取 20 mg 冻干后的纳米粒子溶于 10 mL 去离子水 中,将溶液静置一段时间后,观察其分散情况及分散 液的稳定性。

1.3.6 纳米粒子的表观形貌分析(FE-SEM)

将冻干后的粉末均匀的撒在导电胶上,并进行喷金。采用德国 Zeiss SIGMA 300 场发射电子显微镜观 察香芹酚纳米颗粒的微结构及形貌。

1.3.7 纳米粒子的热稳定性分析(DSC)

采用差式扫描量热仪(DSC-60,日本岛津)分 析香芹酚纳米粒子的热稳定性。称取大约5 mg的样 品,将其放入一个铝制样品盒中,密封,在铝盒中心 打孔。在温度为 30~270 ℃、氮气流速为 20 mL/min 下,先将样品加热到 100 ℃,平衡 10 min 后冷却至 30 ℃,然后加热到 270 ℃,样品的加热与冷却速率 均为 10 ℃/min。

1.3.8 纳米粒子的抗氧化性能研究

采用 DPPH 法^[16]测定香芹酚纳米粒子[m(zein): m(SC)=1:2]的抗氧化活性。向 10 mL 试剂瓶中依次 添加 3 mL 的 DPPH–乙醇溶液(质量浓度为 40 mg/L) 和 3 mL 不同质量浓度的纳米粒子分散液(0,60,80,100,120,140 µg/mL),混匀后,在室温避光条件下, 振荡孵育 1 h。吸取上清液,于 $\lambda=525$ nm 处观察吸光 度值的变化。以 DPPH–乙醇溶液加去离子水作为空 白对照。抗氧化活性以 DPPH 清除率为指标,计算见 式(2)。

DPPH清除率 =
$$\frac{\lambda_0 - \lambda_1}{\lambda_0} \times 100\%$$
 (2)

式中: λ₀为空白对照的吸光度值; λ₁为不同质量 浓度香芹酚纳米粒子溶液的吸光度值。

1.3.9 纳米粒子的抗菌性能研究

用平板计数法检测香芹酚纳米粒子〔m(zein): m(SC)=1:2〕对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效 果。将香芹酚纳米粒子溶于生理盐水中,配制成不同 质量浓度(分别为0、2、6、10 mg/mL)的溶液,在 紫外灯照射下灭菌完全,备用。

将大肠杆菌及金黄色葡萄球菌分别接种于固体 培养基中,在恒温(37 ℃)恒湿箱中培养 24 h。取 大肠杆菌和金黄色葡萄球菌单菌落在不同液体培养 基中活化培养 24 h。用生理盐水使菌液浓度大约为 10⁸ CFU/mL,然后在 8.9 mL 的液体培养基中加 0.1 mL 稀释好的菌液和 1 mL 不同质量浓度的粒子溶液。采 用振荡法,振荡培养 24 h 后,稀释至合适的浓度后 进行涂平板,利用菌落数计算抑菌率,见式(3)。

$$I = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$
(3)

式中: *I* 为抑菌率; *A*₀ 为空白对照组的菌落数; *A*₁ 为不同质量浓度样品的菌落数。

2 结果与分析

2.1 纳米粒子的 FT-IR 分析

共混体系的红外光谱分析可以鉴别物质间的氢 键相互作用。红外吸收峰的频率(波数)变化越大, 氢键相互作用越强。各组分和复合纳米颗粒的 FT-IR 光谱见图 1。玉米醇溶蛋白和酪蛋白酸钠在 3 440.66 cm⁻¹

和 3 448.51 cm⁻¹ 处分别出现了特征峰,这是由于羟基的 伸缩振动; 2 种蛋白质的红外光谱在 1 600~1 400 cm⁻¹ 区域的酰胺基的红外特征峰分布相似^[17], 1 630 cm⁻¹ 左右为酰胺I带, 1 540 cm⁻¹左右为酰胺II带。香芹酚 在1650~1400 cm⁻¹由于苯环的骨架振动有4个吸收 峰,在3021.56 cm⁻¹处的吸收峰是芳环不饱和碳氢伸 缩振动产生的,当有烷基存在时,表现为烷基 C-H 峰的一个肩峰, 2960~2869 cm⁻¹ 处吸收峰为烷基 C-H 峰。当玉米醇溶蛋白与酪蛋白酸钠反应时,其 -OH 特征峰值移动到 3 438.29 cm⁻¹, 包覆香芹酚后, 峰值进一步移动到 3 402.24 cm⁻¹。该峰值变化表明, 由于玉米醇溶蛋白结构中的酰胺键与 SC、Car 中的羟 基相互作用, 使三者物质间形成了强烈的氢键^[18]。 Zein/SC/Car 中, 在1 450.80 cm⁻¹ 处观察到一个振动 峰,这是由于香芹酚结构中的苯环振动引起的,进一步 证实了香芹酚被成功包埋在纳米粒子中。2 920 cm⁻¹处 的峰对应玉米醇溶蛋白结构中的-CH,振动。包覆 香芹酚的复合纳米颗粒中,一CH3的振动峰蓝移到 2960.43 cm⁻¹处,这是由于玉米醇溶蛋白具有很强的 疏水性^[19]。上述结果表明, zein、SC 和 Car 三者主 要通过静电作用和疏水驱动作用使它形成稳定的复 合物纳米颗粒。



2.2 纳米粒子包封率分析

包封率是脂质体的关键质量属性,它指的是包封 在脂质双分子层中的药物含量占总投药量的百分比, 能反映出脂质体中药物包封程度的高低。在固定玉米 醇溶蛋白和香芹酚的质量条件下,纳米粒子的包封率 受 zein/SC 比值的影响见图 2。从图 2 中可以发现, *m*(zein):*m*(SC)=1:2 时,纳米粒子的包封率最高达 到 80.09%,并且随着酪蛋白酸钠质量的增加,纳米 粒子的包封率也逐渐增加。Wang 等^[20]也发现了同样 的变化趋势。虽然 m(zein):m(SC)=4:1 式样的包封 率也较高,但其稳定性和复溶性都较差。适量的酪蛋 白酸钠可作为玉米醇溶蛋白/香芹酚纳米粒子表面的 静电稳定剂,能防止纳米粒子自发聚集形成大颗粒。





2.3 粒径分布及其电位

通过表 1 可以看出,在 pH 为 6.6 时,随着 SC 含量的增加纳米粒子的粒径逐渐减少,PDI 值也在减小。通常采用 PDI 值来检测悬浮液的粒径分布均匀性,较低的 PDI 值表明更均匀的粒径分布。实验中所制备的样品的 PDI 值为 0.112~0.126,表明粒子分布均匀,单分散且稳定。当 m(zein):m(SC)=1:2 时,形成的纳米粒子的粒径大约为 130 nm,分布集中。由于 zein、SC 分子间容易形成氢键^[21],随着 SC 含量的增加,两者结构中形成的氢键越致密,导致生成的纳米粒子的粒径减少且分散性提高。从图 3 可以发现,不同 zein/SC 质量比对纳米粒子电位的影响与对粒径的影响有些许差别,随着 SC 含量的增加,纳米粒子的电位先增大后减小,在 m(zein):m(SC)=1:1 时电位最大为-40 mV, m(zein):m(SC)=1:2 时电位约为-38 mV。

表 1 不同 zein/SC 质量比的包覆香芹酚纳米粒子的粒径 和 PDI 值

Tab.1 Size and PDI value of coated carvaterol nanoparticles with different mass ratios of zein/SC

Zein/SC 质量比	粒径/nm	PDI 值
4:1	235.6±5	$0.17{\pm}0.005$
2:1	150.6 ± 0.5	$0.112{\pm}0.01$
1:1	$148.8 {\pm} 2.5$	$0.126{\pm}0.02$
1:2	139.6±2.3	$0.117{\pm}0.004$

注:数值表示为平均值±标准差(n=3)。



图 3 不同 zein/SC 质量比对粒子粒径和电位的影响 Fig.3 Effect of different zein/SC mass ratios on size and potential of nanoparticles

2.4 复溶性

试剂做成冻干粉后不仅可以简化输运方式,同时还 可以提高试剂的稳定性。复溶性是衡量冻干粉性能好坏 的一项重要指标。zein/SC/Car NPs、zein/SC NPs、 zein/Car NPs 和不同 zein/SC 质量比的 zein/SC/Car NPs 纳米粒子在相同浓度下去离子水中的溶解状态见图 4。 从图 4 可以发现, 未添加 SC 的 zein/Car NPs 的复溶性 较差,瓶底部存在大量沉淀且有明显的分层现象;而添 加 SC 的 NPs 的复溶性都较好,形成澄清、均一的溶液, 这与 Patel 等^[22]报道相一致。不同 zein/SC 质量比的包 覆香芹酚纳米粒子都溶于水中,但稳定性不同; m(zein):m(SC)=4:1的复合纳米粒子在静止1h后出 现沉淀,其他样品的稳定性较好;静置30d后,m(zein): m(SC)=4:1的复合纳米粒子完全沉淀,m(zein):*m*(SC)=2:1 和 *m*(zein): *m*(SC)=1:1 的复合纳米粒子 也出现了不同程度的沉淀,只有 m(zein):m(SC)=1:2 的复合纳米粒子未出现沉淀,溶液依旧澄清透明。

2.5 纳米粒子的表观形貌 FE-SEM

通过 FE-SEM 观察复合纳米粒子的形貌,见图

5。包覆香芹酚的复合纳米颗粒具有完美的球形结构,部分颗粒表面出现了塌陷,这主要是因为当溶液在低温下干燥时,水的扩散速度较慢,导致纳米粒子的结构容易出现收缩和倒塌^[23]。从图 5 可以发现, *m*(zein):*m*(SC)=1:2 的复合纳米粒子粒径为80~120 nm,其纳米粒子分布均匀。这是因为适量的酪蛋白酸钠可以与蛋白质相互作用,粒子表面形成负电荷的 COO⁻,促使粒子互相排斥,不容易团聚。而 *m*(zein):*m*(SC)=4:1 的复合纳米粒子粒径分布

不均,在220 nm~2 μm内,这是由于缺乏 SC,导 致形成的复合纳米粒子不稳定,容易发生团聚从而 形成大颗粒。

2.6 纳米粒子的 DSC

玻璃化转变温度 (t_g) 可以用来研究高分子聚合物的热稳定性能^[24]。玉米醇溶蛋白、酪蛋白酸钠、包覆香芹酚纳米颗粒的 DSC 见图 6, zein 和 SC 的 t_g 分别约为 160 ℃和 202 ℃,这与 Pereira 等^[25]的报道一



图 4 不同 zein/SC 质量比包覆香芹酚纳米粒子的复溶性及其分散稳定性 Fig.4 Resolubility and dispersion stability of coated carvaterol nanoparticles with different mass ratios of zein/SC



图 5 载香芹酚纳米粒子的 FE-SEM 图 Fig.5 FE-SEM image of carvacrol-loaded nanoparticles 注: a-c 为 m(zein): m(SC)=1:2, d-f 为 m(zein): m(SC)=4:1。

致。SC 在 120 ℃左右观察到的宽阔吸热峰,这主要 是因为样品中水分蒸发引起的。包覆香芹酚纳米颗粒 在 158 ℃和 197 ℃时出现了 2 个不同的 t_g ,与纯的 zein 和 SC 的 t_g 温度一致。表明 2 种生物聚合物之间没有相 互作用,主要是通过非共价键相互作用结合在一起的。



2.7 抗氧化性能

以空白组为对照, DPPH 自由基清除率为指标, 考察包覆香芹酚纳米粒子的抗氧化活性。由图 7 可 知,随着包覆香芹酚纳米粒子质量浓度从 60 μg/mL 增加到 140 μg/mL,抗氧化能力也随之提高,最高为 54%左右,并且 DPPH 清除率的变化率也越来越大。 当质量浓度达到 80 μg/mL 时,纳米粒子的 DPPH 清 除率为 25%左右,与关桦楠等^[26]的研究相似。结果表 明,制备的包覆香芹酚纳米粒子在适宜质量浓度下具 有良好的抗氧化活性,香芹酚含量越高,形成的纳米 粒子的抗氧化活性越好。



2.8 抗菌性能

包覆香芹酚纳米粒子对大肠杆菌和金黄色葡萄球 菌的抗菌效果见图 8。随着质量浓度的增加,平板上 存活的菌落数逐渐减小,表明包覆香芹酚纳米粒子对 大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌效果,对 金黄色葡萄球菌的抗菌结果:当纳米粒子的质量浓度 为2、6、10 mg/mL 时,抑菌率分别为40%、66%和80%; 对大肠杆菌的抗菌结果:当纳米粒子的质量浓度为2、 6、10 mg/mL 时,抑菌率分别为33%、40%和66.7%。 包覆香芹酚纳米粒子对2种菌的抑菌效果不同,从抑菌 结果可以发现它对金黄色葡萄球菌更敏感。



b 大肠杆菌 图 8 不同质量浓度的 zein/SC/Car 纳米粒子的抗菌效果 Fig.8 Antibacterial effect of zein/SC/Car nanoparticles with different mass concentrations

3 结语

研究采用反溶剂沉淀法制备了包覆香芹酚的复 合纳米粒子,通过在纳米粒子表面添加酪蛋白酸钠来 提高纳米粒子的储存稳定性和复溶性,使香芹酚的抗 菌和抗氧化性能更好地得到应用。通过红外光谱和 DSC 分析证实香芹酚被成功包埋在复合纳米颗粒中, 复合纳米粒子的形成主要是由于 3 种物质间形成了 氢键。Zein/SC 质量比为1:2时的复合纳米粒子粒径 小、包封率高且具有更好的复溶性和储存稳定性,表 现出较好的抗氧化性能和抗菌性能。Zein/SC/Car 纳 米粒子在食品保鲜和延长食品货架寿命方面中具有 广阔的应用前景。

参考文献:

- LIU Fang, JIN Pan-pan, SUN Zhi-lan, et al. Carvacrol Oil Inhibits Biofilm Formation and Exopolysaccharide Production of Enterobacter Cloacae[J]. Food Control, 2021, 119: 107473.
- [2] DONSÌ F, FERRARI G. Essential Oil Nanoemulsions as Antimicrobial Agents in Food[J]. Journal of Biotechnology, 2016, 233: 106-120.
- [3] FIGUEROA-LOPEZ K J, TORRES-GINER S, ENESCU D, et al. Electrospun Active Biopapers of Food Waste Derived Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3- Hydroxyvalerate) with Short-Term and Long-Term Antimicrobial Performance[J]. Nanomaterials (Basel, Switzerland), 2020, 10(3): 506.
- [4] SILVA F T D, CUNHA K F D, FONSECA L M, et al. Action of Ginger Essential Oil (Zingiber Officinale) Encapsulated in Proteins Ultrafine Fibers on the Antimicrobial Control in Situ[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 118: 107-115.
- [5] DE CARVALHO S, NORONHA C, FLORIANI C. Optimization of A-Tocopherol Loaded Solid Lipid Nanoparticles by Central Composite Design[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 49: 278-285.
- [6] FELÍCIO I M, SOUZA R L, OLIVEIRA M C, et al. Development and Characterization of a Carvacrol Nanoemulsion and Evaluation of Its Antimicrobial Activity Against Selected Food-Related Pathogens[J]. Letters in Applied Microbiology, 2020, 72: 299-306.
- [7] XU Tian, GAO Cheng-cheng, YANG Yu-ling, et al. Retention and Release Properties of Cinnamon Essential Oil in Antimicrobial Films Based on Chitosan and Gum Arabic[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 84: 84-92.
- [8] YEN F L, WU T H, TZENG C W, et al. Curcumin Nanoparticles Improve the Physicochemical Properties of

Curcumin and Effectively Enhance Its Antioxidant and Antihepatoma Activities[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(12): 7376-7382.

- [9] WEISSMUELLER N T, LU H D, HURLEY A, et al. Nanocarriers from GRAS Zein Proteins to Encapsulate Hydrophobic Actives[J]. Biomacromolecules, 2016, 17(11): 3828-3837.
- [10] FENG S, SUN Y, WANG D, et al. Effect of Adjusting pH and Chondroitin Sulfate on the Formation of Curcumin-Zein Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Morphology[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 250: 116970.
- [11] DAI Lei, WEI Yang, SUN Cui-xia, et al. Development of Protein-Polysaccharide-Surfactant Ternary Complex Particles as Delivery Vehicles for Curcumin[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 85: 75-85.
- [12] WANG Lei, ZHANG Yue. Eugenol Nanoemulsion Stabilized with Zein and Sodium Caseinate by Self-Assembly[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(14): 2990-2998.
- [13] KRINGEL D, DA SILVA W, BIDUSKI B. Free and Encapsulated Orange Essential Oil into a B-Cyclodextrin Inclusion Complex and Zein to Delay Fungal Spoilage in Cakes[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2020, 44(5): 14411.
- [14] HU K, MCCLEMENTS D J. Fabrication of Surfactant-Stabilized Zein Nanoparticles: A pH Modulated Antisolvent Precipitation Method[J]. Food Res Int, 2014, 64: 329-335.
- [15] LITTOZ F, MCCLEMENTS D J. Bio-Mimetic Approach to Improving Emulsion Stability: Cross-Linking Adsorbed Beet Pectin Layers Using Laccase[J]. Food Hydrocolloids, 2007, 22(7): 1203-1211.
- [16] HAMELIAN M, VARMIRA K, VEISI H. Green Synthesis and Characterizations of Gold Nanoparticles Using Thyme and Survey Cytotoxic Effect, Antibacterial and Antioxidant Potential[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology, 2018, 184: 71-79.
- [17] CHANG C, WANG T, HU Q, et al. Caseinate-Zein-Polysaccharide Complex Nanoparticles as Potential Oral Delivery Vehicles for Curcumin: Effect of Polysaccharide Type and Chemical Cross-Linking[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 72: 254-262.
- [18] MARCELLO S. Formation and Characterization of Zein-Caseinate-Pectin Complex Nanoparticles for Encapsulation of Eugenol[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 89: 596-603.
- [19] ZHANG H, FU Y, XU Y, et al. One-Step Assembly of Zein/Caseinate/Alginate Nanoparticles for Encapsulation and Improved Bioaccessibility of Propolis[J]. Food

& Function, 2019, 10(2): 635-645.

- [20] WANG Lei, XUE Jia, ZHANG Yue. Preparation and Characterization of Curcumin Loaded Caseinate/Zein Nanocomposite Film Using PH-Driven Method[J]. Industrial Crops & Products, 2019, 130: 71-80.
- [21] LUIS A I S, CAMPOS E V R, DE OLIVEIRA J L, et al. Zein Nanoparticles Impregnated with Eugenol and Garlic Essential Oils for Treating Fish Pathogens[J]. ACS Omega, 2020, 5(25): 15557-15566.
- [22] PATEL A R, BOUWENS E C M, VELIKOV K P. Sodium Caseinate Stabilized Zein Colloidal Particles[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(23): 12497-12503.
- [23] BEIRÃO-DA-COSTA S, DUARTE C, BOURBON A I, et al. Inulin Potential for Encapsulation and Controlled Delivery of Oregano Essential Oil[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 33(2): 199-206.

- [24] TORRES-GINER S, LAGARON J M. Zein-Based Ultrathin Fibers Containing Ceramic Nanofillers Obtained by Electrospinning I Morphology and Thermal Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(2): 778-789.
- [25] PEREIRA R N, SOUZA B W S, CERQUEIRA M A, et al. Effects of Electric Fields on Protein Unfolding and Aggregation: Influence on Edible Films Formation[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(11): 2912-2918.
- [26] 关桦楠, 宋岩, 龚德状, 等. 废弃黑葵花籽壳绿色制 备金纳米粒子及其抗氧化和催化性能[J]. 食品科学, 2020, 41(8): 14-20.
 GUAN Hua-nan, SONG Yan, GONG De-zhuang, et al.
 Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Waste Black Sunflower Seed Shell Extract and Evaluation of Antioxidant and Catalytic Activities[J]. Food Science, 2020, 41(8): 14-20.

责任编辑:曾钰婵