

高负载姜黄素果胶-大豆肽基纳米复合体系的构建及稳定性

王璧莹, 王金萍, 陈佳博, 杨扬, 邱沁, 杜冰*

(华南农业大学食品学院, 广东广州 510642)

摘要: 为了改善姜黄素水溶性和化学稳定性差的特性, 该研究利用大豆疏水肽基聚集体和果胶的协同作用, 通过 pH 值响应自组装技术构建了姜黄素纳米递送系统。采用单因素实验优化姜黄素的负载浓度, 并系统表征了纳米复合物的物化特性及环境耐受性。实验结果显示, 在大豆疏水肽基聚集体 ($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 10 mL) 与果胶 ($5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 6 mL) 体系中, 姜黄素质量浓度为 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 所构建的纳米复合物实现了 91.11% 的高包封率和 17.52% 的负载率, 其平均粒径为 108.9 nm , Zeta 电位为 -29.8 mV 。稳定性评估表明, 该递送系统在接近中性的环境 pH 值 ($6.0 \sim 7.0$) 和低离子强度 ($1\% \sim 3\%$ NaCl) 条件下表现出良好稳定性, 且具备高温耐受性 ($70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 min) 和长期储藏的特性 ($4 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 28 d)。因此, 该纳米递送系统有效改善了姜黄素的水溶性和稳定性, 为其在功能食品和医药领域的应用提供了新思路。

关键词: 姜黄素; 大豆蛋白肽聚集体; 果胶; 纳米复合材料

文章编号: 1673-9078(2026)7-212-220

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.7.0457

Construction and Stability of A High-loading Curcumin Pectin-soybean Peptide-based Nanocomposite System

WANG Biying, WANG Jinping, CHEN Jiabo, YANG Yang, QIU Zhi, DU Bing*

(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Poor water solubility and chemical instability limit the application of curcumin in food and pharmaceutical systems. A self-assembling, pH-responsive curcumin nanodelivery system was constructed by utilizing the synergistic effect of soybean peptide aggregates (SPAs) and pectin. Optimal curcumin loading concentration was determined using single-factor experiments; physicochemical properties and environmental tolerance of the resulting nanocomposites were systematically characterized. At a curcumin concentration of $1.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ in a system containing SPAs ($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 10 mL) and pectin ($5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 6 mL), the nanocomposites achieved an encapsulation efficiency of 91.11% and a loading capacity of 17.52%. The average particle size was 108.9 nm ; zeta potential was -29.8 mV . Stability assessments revealed excellent stability of the delivery system under near-neutral pH conditions ($6.0 \sim 7.0$) and low ionic strength ($1\% \sim 3\%$ NaCl), with high-temperature tolerance ($70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 60 min) and long-term storage stability ($4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 28 d). In conclusion, this nanodelivery system effectively improved curcumin water solubility and stability, providing new possibilities for its application in functional foods and pharmaceuticals.

Key words: curcumin; soybean peptide aggregates; pectin; nanocomposite materials

引文格式:

王璧莹,王金萍,陈佳博,等.高负载姜黄素果胶-大豆肽基纳米复合体系的构建及稳定性[J].现代食品科技,2026,42(7):212-220.

WANG Biying, WANG Jinping, CHEN Jiabo, et al. Construction and stability of a high-loading curcumin pectin-soybean peptide-based nanocomposite system [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(7): 212-220.

收稿日期: 2025-03-31; 修回日期: 2025-07-25; 接受日期: 2025-07-28

基金项目: 广东省大学生创新训练计划项目 (S202310564100)

作者简介: 王璧莹 (2003-), 女, 本科生, 研究方向: 生物技术, E-mail: 1239579270@qq.com

通讯作者: 杜冰 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 新资源食品开发和应用研究, E-mail: dubing@scau.edu.cn

姜黄素 (Curcumin, Cur) 作为姜属植物姜黄 (*Curcuma longa*) 根茎中提取的典型疏水性多酚化合物^[1], 化学名称为二铁酰基甲烷。其分子结构中含有的 β -二酮基团赋予了独特的 pH 值响应特性。在酸性环境 (pH 值 < 7) 中以稳定的酮式结构存在, 碱性条件下 (pH 值 > 7) 则转化为烯醇形式^[2]。这种结构性质使其成为天然色素的重要来源。近年来研究发现, 姜黄素具有抗氧化、抗炎、抗菌、抗病毒和抗肿瘤等多重生物学活性^[3-5], 在食品和药品领域展现了广泛的应用前景, 引起了众多研究学者的关注。然而, 姜黄素存在低水溶性和化学不稳定性的缺陷, 成为制约其产业化的核心瓶颈^[6-8]。药代动力学研究显示, 口服姜黄素在胃肠道中迅速代谢成还原产物, 通过粪便和尿液排出体外^[8]。如何提高这些疏水性多酚的水相溶解性和稳定性, 成为食品和制药领域的研究热点。当前提升姜黄素递送效率的策略主要集中于纳米载体构建, 其中蛋白质-多糖复合体系因其生物相容性、可降解性及环境响应性备受关注^[9]。

大豆蛋白作为全球第二大植物蛋白资源, 通过生物酶解技术可制备的一系列的具有特定生理功能的多肽产物。但在大豆蛋白酶解过程中, 其酶解产物中约 40% 会形成疏水聚集体 (Soybean Peptide Aggregates, SPAs)^[10], 这部分多肽疏水聚集体通常作为副产物被废弃或者低值化利用, 这不仅造成大豆蛋白的资源浪费, 还可能引发环境污染^[11]。研究表明, 大豆蛋白和多糖共存可以自组装形成核壳纳米结构, 具备作为生物活性保护纳米载体的潜力^[12]。果胶 (Pectin, PET) 是来源于植物细胞壁的阴离子多糖, 具有安全性高、成本低及生物活性等特点, 常被用作包封活性物质的递送载体。果胶的添加不仅能增强蛋白的稳定性, 且果胶不容易在胃肠道中被酶水解, 因此在递送活性分子时, 还可因其抗酶解特性, 在递送过程中提高活性分子的胃肠道稳定性并实现可控释放^[13]。

因此, 选取姜黄素作为被递送对象, 大豆蛋白肽基聚集体、果胶作为载体, 采用 pH 值诱导法构建大豆蛋白肽基聚集体-果胶复合纳米递送体系, 并研究包封复合纳米乳液的粒子表征和稳定性。研究结果将为大豆蛋白资源的高值化利用提供新思路, 更构建了一种 pH 值响应型疏水性多酚类递送体系, 在功能性食品及医药载药领域具有双重应用价值。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

工业大豆多肽疏水聚集体 (SPA), 广州合诚实

业有限公司; 姜黄素 (Curcumin) (纯度 > 98%), 上海源叶生物科技有限公司; 果胶 (Pectin) (半乳糖醛酸 > 74%), 上海麦克林生化公司; 氢氧化钠、氯化钠、无水乙醇、盐酸等均为分析纯。

1.2 仪器与设备

FE20pH 值计, 梅特勒托利多仪器有限公司; H1750R 高速台式冷冻离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; RCT basic IKAMAG® 加热磁力搅拌器, 德国 IKA; N-1300D-W 真空旋转蒸发器, 东京理化器械株式会社; Zetasizer Nano ZS 纳米粒度分析仪, 英国 Malvern 公司; IRAffinity-1S 傅里叶红外光谱仪, 岛津 (上海) 实验器材有限公司; Rigaku SmartLab 9kW X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司。

1.3 方法

1.3.1 姜黄素-大豆疏水肽基-果胶纳米复合物的制备

准确称取 0.1 g 大豆多肽疏水聚集体 (SPA), 加入 10 mL 超纯水, 室温下以 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅磁力搅拌 5 min, 获得质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ SPA 分散液;

用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节 SPA 分散液 pH 值至 12.0, 静置平衡 1 h; 依次向分散液中缓慢加入 5、10、15、20 mg 的姜黄素标准品粉末, 得到质量浓度为 0.9、1.2、1.5、1.8 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的姜黄素-大豆多肽疏水聚集体混合溶液。然后混合溶液在 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下室温磁力搅拌 30 min, 再用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 将混合液中和到 pH 值 7.0, 中和液于 8 000 g 离心 20 °C 下离心 15 min, 收集上清液即得姜黄素-SPA 纳米复合物溶液。按体积比 5:3 将 $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 果胶溶液加入上述纳米复合物溶液, 磁力搅拌 5 min 后, 然后在 8 000 g 离心 15 min, 去除沉淀物, 上清液即为三元复合纳米复合液 (SPA-Cur-PET), 将该复合液冷冻干燥处理, 冻干粉用于后续 X 射线衍射和 FT-IR 分析。

1.3.2 包封率和荷载量的测定

精密移取 1 mL 1.3.1 中制备的三元复合纳米复合液, 加到含有 9 mL 无水乙醇离心管中, 采用功率 200 W 的超声波处理器进行分散处理 10 min, 然后以 8 000 g 离心 15 min。上层清液用无水乙醇稀释后于分光光度计上测定其 426 nm 处的吸光值。复合物中姜黄素的浓度可以通过不同浓度的姜黄素在无水乙醇中的吸光值读数做标准曲线进行线性回归分析 ($R^2=0.9989$) 求出。并根据下列公式计算姜黄素包封率 (Encapsulation Efficiency, EE) 和有效荷载量 (Loading Capacity, LC)。

$$B_1 = \frac{w_1}{w_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$B_2 = \frac{w_1}{w_2 + w_3} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

B_1 ——姜黄素包封率 (EE), %;

B_2 ——有效荷载量 (LC), %;

w_0 ——姜黄素总添加量, mg;

w_1 ——上清液中姜黄素质量, mg;

w_2 ——大豆多肽疏水聚集体总添加量, mg;

w_3 ——果胶总添加量, mg。

1.3.3 复合物的粒径、PDI和Zeta电位的测定

将样品用超纯水稀释稀释 10 倍后, 粒径及其分布、多分散系数 (PDI)、Zeta-电势采用 Zeta 电位及粒度分析仪在 25 °C 进行测定。

1.3.4 傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)

将冻干粉末样品和溴化钾粉末 (1:100, m/m) 置于玛瑙研钵中, 充分研磨使其混合均匀, 采用压片机将混合粉末压制成透明薄片, 然后将其放入红外光谱仪样品室。在 4 000~500 cm^{-1} 波数范围内进行 64 次扫描, 分辨率设置为 4 cm^{-1} , 空白背景采用溴化钾粉末。

1.3.5 X射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD)

将冻干粉末样品置于玛瑙研钵中研磨成粉末, 取适量粉末装入样品槽, 用载玻片压平表面后, 放入衍射仪进行测定。测试参数设置如下: 用铜靶作辐射源, 入射波长为 0.154 18 nm, 工作电压与电流设定为 40 kV 和 40 mA, 扫描步长设置为 0.013°, 扫描速率为 12 °/min, 扫描范围覆盖 $2\theta=3\sim60^\circ$ 。

1.3.6 pH值稳定性

使用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 或 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 将新鲜制备的纳米复合物的 pH 值调至 2.0~7.0。处理好的溶液在 4 °C 下保持 12 h 后, 测量样品的平均粒径和 Zeta 电位。

1.3.7 离子稳定性

向复合物溶液中加入不同质量的氯化钠 (15、30、60、75 mg), 使 NaCl 终质量分数分别为 1%、2%、4%、5%。未作任何处理的复合物溶液作对照组, 处理好的溶液在 4 °C 下静置 12 h 后, 测量样品的平均粒径和 Zeta 电位。

1.3.8 热稳定性

将荷载姜黄素的纳米颗粒分散液置于透明玻璃瓶中, 在 50、70 和 90 °C 的水浴中加热 60 min。加热后的样品立即用冰水冷却到 25 °C。姜黄素的保留量按上述方法测定。记录姜黄素的保留率来表征其热稳定性。

1.3.9 储藏稳定性

向复合物中加入叠氮化钠 (0.02%, m/V), 以抑制细菌生长, 再将复合物溶液密封后分别在 4、25 °C 条件下进行 28 d 储藏试验, 在 0、3、5、7、14、28 d 时测定复合物的粒径和 Zeta 电位。

1.3.10 数据分析处理

每个试验均重复三次。数据采用平均值 $\pm$ 标准偏差 ($\bar{X} \pm SD$) 表示。应用 SPSS 22.0 软件进行单因素方差和皮尔森相关性分析, 采用 Origin 2021 软件作图。 $P < 0.05$ 表示显著, $P < 0.01$ 表示极显著。

2 结果与分析

2.1 不同姜黄素浓度的纳米复合物EE和LC

作为一种低成本、操作方便、未使用有机溶剂的纳米封装技术, pH 值位移法被广泛应用于纳米载体的制备^[14,15]。姜黄素在水溶液中的溶解度与 pH 值有关, 在 pH 值低于 8 时, 姜黄素分子是非极性和不带电的, 因此它具有极低的水溶性^[16]。相反, 在 pH 值高于 8 时, pH 值超过了姜黄素分子上氢氧根基团的 pKa 值, 导致它们失去一个质子 (H^+)。结果, 随着溶液 pH 值的增加, 姜黄素分子上的负电荷逐渐增加, 从而导致其水溶性增加。pH 值位移法利用姜黄素在水中溶解度和 pH 值有关的特征, 使姜黄素可以通过 pH 值位移过程加载到具有疏水内部 (如微乳液、纳米乳液、乳液、纳米晶体或蛋白质纳米颗粒) 的食品级输送系统中^[17]。该研究通过 pH 值驱动法制备了大豆蛋白肽聚集体-姜黄素-果胶纳米复合体系。该体系实现了姜黄素的荷载与递送性能。

如图 1 显示, 荷载不同姜黄素的纳米复合物的颜色随着姜黄素添加量的增加而不断加深, 但当姜黄素添加量为 1.8 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时溶液仍然澄清。从图 1 数据中可以看出, 当姜黄素质量浓度 0.9~1.5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, EE 值未表现显著变化 ($P < 0.05$), 但当质量浓度 1.5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 阈值后, EE 值显著下降 ($P < 0.05$), 由 91.11% 下降至 82.19%, 下降了 9.79%。对于 LC 值, 在姜黄素质量浓度 0.9~1.8 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 区间, LC 值由 11.52% 增加至 18.97%, 增幅达 64.67%。这一现象可能源于姜黄素添加量超过蛋白的荷载能力, 无法有效与疏水位点结合并被包裹在重组颗粒内部。需要注意的是, 虽然姜黄素-大豆疏水肽基-果胶纳米复合物的荷载量逐渐上升, 但当质量浓度达到 1.5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 后, 继续增加姜黄素用量至 1.8 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, LC 荷载量无显著差异 ($P > 0.05$), 综合考虑, 采用 1.5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的样品进行后续指标分析和测定。与其他荷载体系相比,

该研究制备的复合物具有较高的 EE、LC 以及安全性。Li 等^[18]通过 pH 值驱动法成功制备了大豆分离蛋白-姜黄素纳米复合物,其中姜黄素的最高 EE 和 LC 分别为 80.84% 和 3.23%,显著低于本试验中姜黄素的最高 EE 及 LC。Wang 等^[19]采用喷雾干燥法制备姜黄素微胶囊,虽其 EE 可达 90%,但 LC 较低。Liu 等^[20]利用环糊精构建姜黄素复合物,其制备过程中使用了有机溶剂四氢呋喃。该研究中所制备的复合物有高荷载效果,避免了有毒试剂的引入,在安全性方面具有优越性。

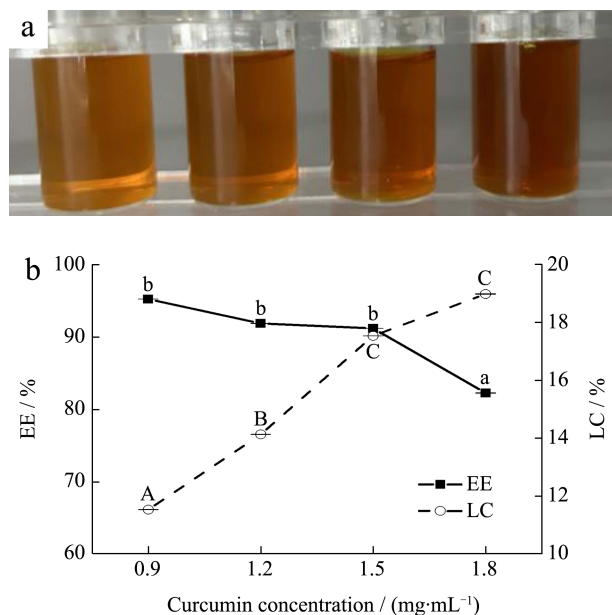


图 1 不同姜黄素浓度的纳米复合物的 EE 和 LC

Fig.1 The EE and LC of the nanocomplexes with different curcumin concentration

注: 上图中小写字母表示不同样品间的显著性差异 ($P < 0.05$), 下图同。

2.2 复合物的粒径 (D_z)、多分散系数 (PDI) 和 Zeta 电位

图 2 数据显示。随着姜黄素质量浓度的增加 ($0.9 \sim 1.8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), 复合物的 PDI 无显著差异 ($P > 0.05$)。PDI 值反映了纳米粒子分布均匀性, PDI 越小表明体系分散性越好。姜黄素的加入对纳米复合物的分散性未产生显著影响, 表明此姜黄素-大豆疏水肽基-果胶纳米复合物的分子量分布均匀。Zeta 电位作为表征胶体分散系稳定性的重要指标, Zeta 电位的绝对值 (正或负) 越高, 颗粒间的电荷排斥力越大而呈现更高的物理稳定性^[21]。未添加姜黄素的对照组电位为 -22.25 mV , 随着姜黄素的加入, 复合物的 Zeta 电位绝对值显著提升至 $-30 \sim -28.5 \text{ mV}$ 区间。由于负载了姜黄素的大豆疏水肽基-果胶纳米复合物电荷排斥力增强, 电荷排斥效应的增强使体系稳定性加

大。当姜黄素质量浓度从 $0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 增加至 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 体系粒径递减, 这可能是由于姜黄素分子的引入增强了大豆蛋白分子间的相互作用从而形成更紧密的核心结构。值得注意的是, 当质量浓度处于 $1.2 \sim 1.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围, 粒径差异不显著 ($P < 0.05$), 而当质量浓度进一步提升至 $1.8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 粒径激增至 118.15 nm , 推测这种现象是由于过量的姜黄素分子引发的聚集所致。粒度分布曲线分析表明, 姜黄素质量浓度为 $0.9 \sim 1.8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 即所有实验组均呈现单峰分布特征, 与空白组相比, 复合物粒度曲线左移, 进一步印证了姜黄素的添加对复合物的粒径影响。Fan 等^[22]在采用大豆分离蛋白-岩藻聚糖二元体系荷载姜黄素的研究中发现, 体系静电相互作用的减少导致了颗粒尺寸的增加。

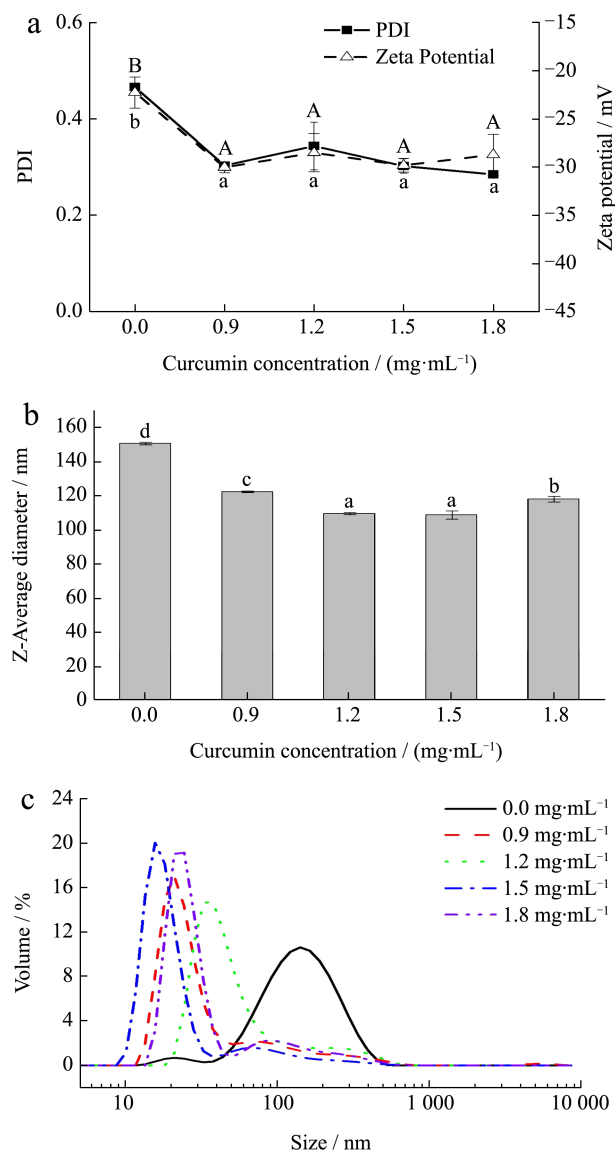


图 2 纳米复合物的特性表征

Fig.2 The characterization of the nanocomplexes

注: (a) Zeta 电位和 PDI; (b) 平均粒径 (D_z); (c) 粒径分布。

2.3 复合物的红外光谱分析

通过 FT-IR 技术研究了复合物官能团变化, 分析姜黄素与果胶之间可能存在的相互作用。图 3 显示了荷载姜黄素和未荷载姜黄素相关载体的 FT-IR 光谱。如图显示所有样品的光谱中 $3\ 200\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 处都出现宽吸收峰, 这个区间的吸收峰一般是由于羟基和氨基伸缩振动的重叠造成的^[23]。从光谱中可以看出, 大豆肽聚合体和果胶复合物 (SPA-PET) 光谱的特征峰比单峰的震动都缩小, 这种现象说明蛋白质与果胶之间发生静电相互作用。游离姜黄素当荷载到大豆肽聚合体上时, 姜黄素的这些特征峰均未被检测到, 其红外光谱与大豆疏水聚集体的光谱相似, 与大豆肽聚合体-果胶 (SPA-PET) 光谱几乎重叠, 这一现象表明, 姜黄素被成功包埋到肽基纳米颗粒中, 姜黄素的荷载对大豆肽聚合体-果胶复合物的结构影响不显著。在 $1\ 340\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰属于姜黄素苯环的 C=O 伸缩振动, SPA-Cur 复合物特征峰变弱, 这可能是由于官能团通过分子疏水键和氢键相互作用的结构变化而引起的^[23]。Chen 等^[24]认为在 $3\ 100\sim 3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处是典型的氢键特征峰, 姜黄素与蛋白肽结合后, 在 $1\ 614\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 512\text{ cm}^{-1}$ 的吸收强度出现大大的增强, 这主要归因于蛋白质分子上有羰基和肽键基团, 荷载姜黄素分子后, 分子之间相互作用的结果^[25]。Luo 等^[26]观察到与玉米醇溶蛋白相比, 酰胺 I 和酰胺 II 基团在玉米醇溶蛋白和壳聚糖复合物中的位移归因于玉米醇溶蛋白和壳聚糖之间的静电相互作用。

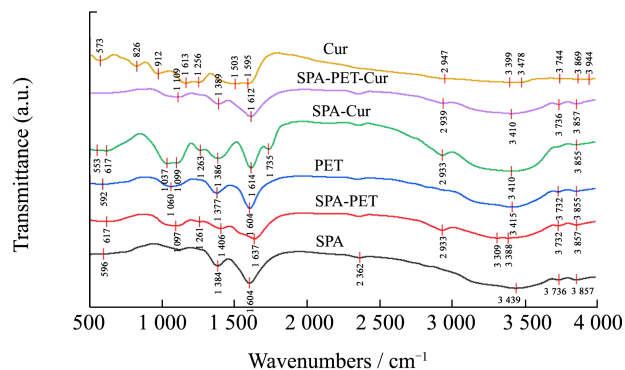


图 3 红外光谱分析

Fig.3 FT-IR spectra

2.4 X-射线衍射 (XRD) 分析

X-射线衍射作为物质结构解析的重要手段, 能够有效揭示物质的晶型结构、分子构型及构象特征, 尤其在晶体材料的形态结构研究中具有不可替代的作用。在衍射仪样品的 XRD 图谱上, 晶态物质的特征图谱是一系列独立且尖锐的衍射峰 (半峰宽 $<0.5^\circ$)。该研

究通过对比分析姜黄素、大豆肽聚合体、果胶及 SPA-Cur-PET 纳米复合物的衍射图谱 (图 4), 观察到姜黄素粉末的 XRD 呈现典型的晶体特征, 包含多个高强度衍射尖峰, 说明其为晶体物质; 而大豆肽聚集体未检测到明显的晶体峰, 说明其存在状态是无定形态。荷载姜黄素的复合物颗粒的 X-衍射图中, 原姜黄素的特征衍射峰完全消失, 仅保留基底材料的微弱信号, 说明姜黄素在荷载姜黄素复合物颗粒中的存在形式发生改变, 这可能是蛋白肽与姜黄素分子之间相互作用抑制了晶体结构的形成。Liu 等^[27]在乳清蛋白-姜黄素复合物颗粒中观察到姜黄素也以无定形态存在。Liu 等^[28]在其制备的米糠白蛋白-姜黄素纳米粒子研究中发现姜黄素同样以无定形态存在。这些研究结果共同表明, 生物大分子与姜黄素的相互作用能够显著改变其存在状态, 为新型药物递送系统的设计提供了重要理论依据。

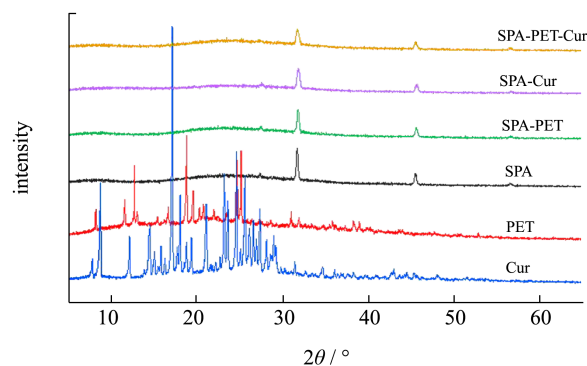


图 4 X-射线衍射图谱

Fig.4 X-ray diffraction pattern

2.5 稳定性

2.5.1 pH值稳定性

纳米复合体系应用于食品或医药领域时, 在加工和运输等过程中可能会经历不同的 pH 值条件, 因此十分有必要对纳米复合物在不同 pH 值条件稳定性进行探究。如图 5、6 所示, 在 pH 值 2.0 至 3.0 时, 复合物的粒度分布右移, 平均粒径明显增加, 这些变化可能是由于果胶的羧基在不同 pH 值值下发生电离或质子化^[29]。在 pH 值 4.0 至 5.0 时, 靠近蛋白的等电点, 使复合物的表面电荷减少, 从而降低了纳米复合物之间的静电斥力, 导致平均粒径显著增加, Jin 等^[30]的研究中表明胰蛋白酶处理后蛋白质的等电点会发生前移, 同时其通过核桃蛋白水解物制备的乳液在 pH 值 3.0~4.0 之间平均粒径显著增加。相比之下, 复合物在 pH 值 6.0~7.0 范围内具有较好的稳定性, 平均粒径均小于 200 nm。随着 pH 值的升高, 复合物的表面电荷逐渐增加, 导致其静电斥力增加, 有助于维持纳米复合物间的稳定性, 因此, 复合物的平均粒径减小。

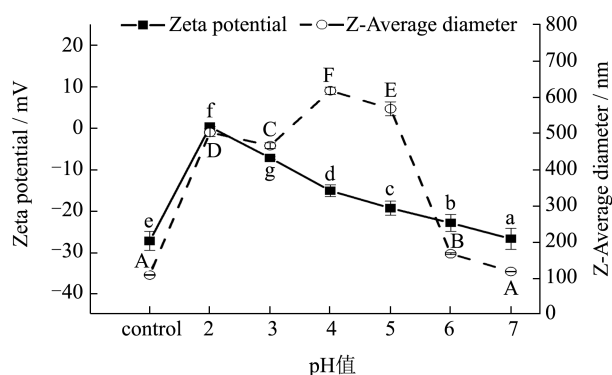


图5 不同 pH 值条件下纳米复合物平均粒径和 Zeta 电位

Fig.5 The Z-Average diameter and Zeta-potential of nanocomplexes under different pH condition

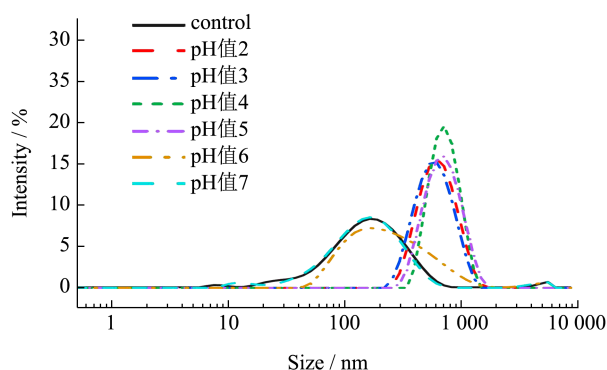


图6 不同 pH 值条件下纳米复合物的粒径分布

Fig.6 The particle size distribution of nanocomplexes under different pH condition

2.5.2 盐离子强度的影响

Zeta 电位绝对值 (图 7) 随氯化钠质量分数增加逐渐减小, 不同氯化钠质量分数的复合物 Zeta 电位绝对值与对照组相比均存在显著差异 ($P < 0.05$), 1%~4% 氯化钠质量分数之间差异不显著; 随着氯化钠质量分数增加, 粒径分析结果 (图 7) 显示, 复合物粒径均比未处理组大且存在显著差异 ($P < 0.05$), 这可能因为添加盐溶液时, Na^+ 可以中和蛋白表面的负电荷, 从而通过静电屏蔽现象削弱复合物的静电斥力, 导致 Zeta 电位的绝对值降低及平均粒径增大^[31]。研究表明, 随着 NaCl 质量分数的增加, 米糠蛋白水解物和米谷蛋白水解物形成的乳液的 Zeta 电位绝对值降低^[32,33]。

2.5.3 热稳定性

在不同温度热处理过程中复合物的 PDI 及 Zeta 电位的变化如图 8 所示, 复合物中姜黄素的保留率和平均粒径变化如图 9 所示。如图 8 所示, 经 50~90 °C 温度处理后, 复合物体系的 Zeta 电位绝对值较未处理组略有升高, 但无显著变化 ($P > 0.05$), 这表明热处理未破坏体系的电荷分布稳定性。如图 9 所示, 与未处

理对照组 (108.45 nm) 相比, 各温度处理组复合物粒径均下降, 这一现象归因于适度的加热有利于形成更紧密的核心结构, 从而减小了复合物粒径, 进而提升体系稳定性。不同温度处理组间的粒径差异未达到统计学显著性。从分散性能分析, 各温度处理后的纳米复合物的 PDI 值均小于 0.38, 表明高温处理对体系的分散性能具有积极影响。复合物在 50 °C 下具有较好的稳定性, 随着温度增加到 70 °C, 复合物中姜黄素的保留率逐渐降低, 但仍高于 80%, 当温度从 50 °C 上升到 90 °C 时, 复合物中残留的姜黄素从 92.7% 下降至 77.89%。如图 10 粒度分布曲线看, 三种温度下复合物的粒径分布均未出现明显的双峰或多峰分布, 进一步说明该复合物具备良好的耐热性。在 Chen 等^[34]的研究中, 姜黄素和胡椒碱通过包封于 CPZCCa²⁺ 纳米颗粒中, 其抗光解与热降解能力显著提升。另外学者指出, 载体和包埋物质的包封结构可通过增强体系内的空间位阻效应及表面电荷斥力, 可有助于抑制热处理过程中颗粒的聚集现象, 从而增强了营养品热稳定性^[35]。封装姜黄素的玉米醇溶蛋白-酪蛋白纳米颗粒也观察到类似的姜黄素热保护作用^[36]。

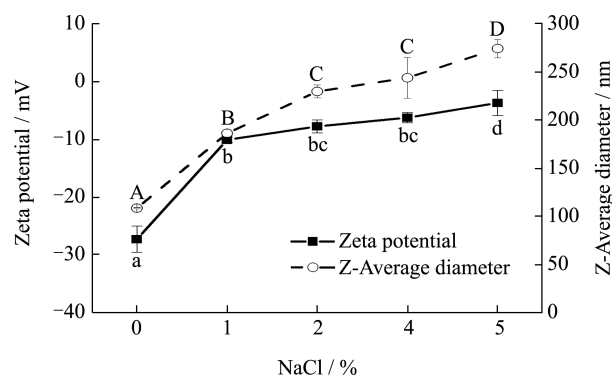


图7 不同 NaCl 质量分数下纳米复合物平均粒径和 Zeta 电位

Fig.7 The Z-Average diameter and Zeta potential of nanocomplexes under different NaCl condition

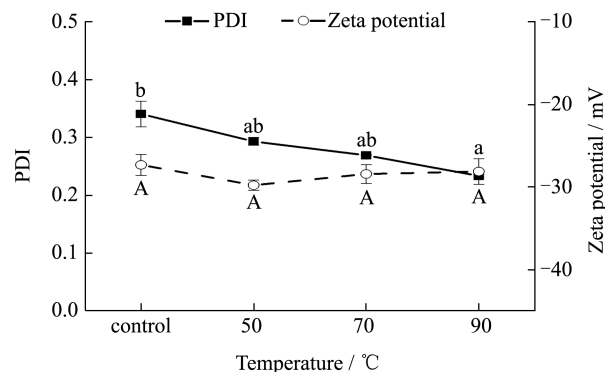


图8 温度对纳米复合物的 PDI 和 Zeta 电位值的影响

Fig.8 Effects of temperature on the PDI and Zeta potential of the nanocomplexes

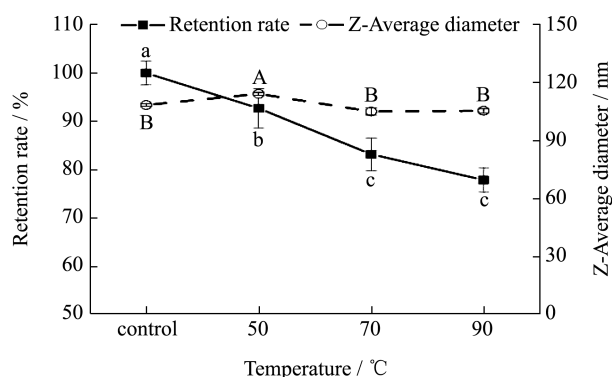


图9 温度对纳米复合物的粒径和保留率的影响

Fig.9 Effects of temperature on the particle size and retention rate of the nanocomplexes

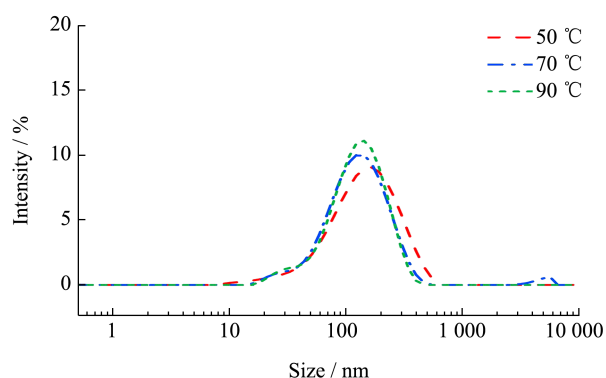


图10 温度对纳米复合物的粒径分布影响

Fig.10 Effects of temperature on the particle size distribution of the nanocomplexes

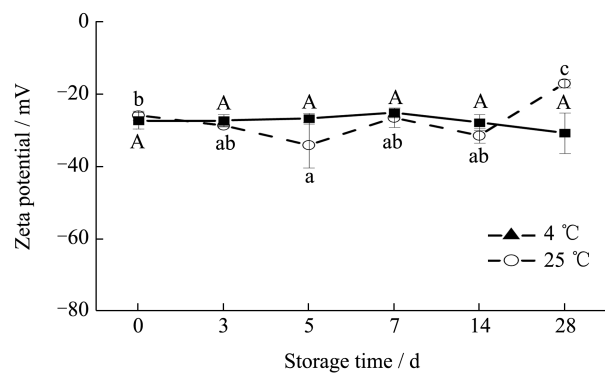


图11 储存时间对纳米复合物的 Zeta 电位值的影响

Fig.11 Effect of storage time on the Zeta potential of the nanocomplexes

2.6 复合物贮藏稳定性

将复合物置于不同温度 (4 °C 和 25 °C) 下, 在不同时间节点 (0、3、5、7、14 和 28 d), 研究其贮藏稳定性。复合物 Zeta 电位绝对值的变化如图 11, 随着时间的增加, 在 4 °C 条件下复合物的 Zeta 电位绝对值保持相对恒定, 在 25 °C 条件下复合物的电位值波动较大, 在 28 d 时达到最小电位 -22.1 mV。由图 12、13a

可知, 在 4 °C 条件下复合物的粒径分布稍右移, 波动幅度 (132.40~108.45 nm) 相较于 25 °C 复合物的粒径波动幅度 (187.05~89.42 nm) 更小。图 13b 显示 25 °C 复合物的粒径分布强度增加, 进一步说明在 4 °C 下储藏能提高复合物的储藏稳定性。姜黄素在储存过程中的保留率 4 °C 储存 14 d 后保留率高达 90%, 25 °C 时高达 80%, 这表明荷载后姜黄素的储存稳定性显著提高。研究表明, 采用酪蛋白酸钠 / 海藻酸钠包封姜黄素所制备的纳米颗粒具有优异的储存稳定性^[37], 表明纳米复合物可以有效提高生物活性化合物的稳定性。

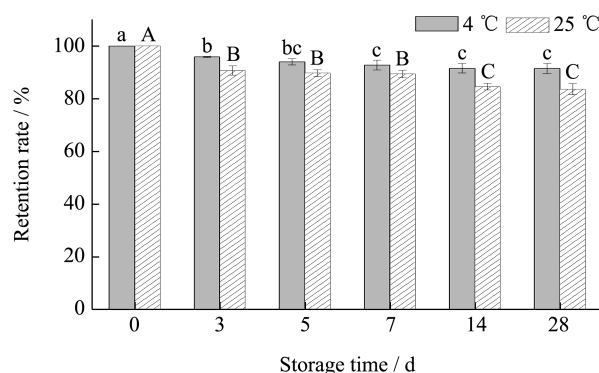


图12 储存时间对纳米复合物中姜黄素保留率影响

Fig.12 Effect of storage time on curcumin retention rate in the nanocomplexes

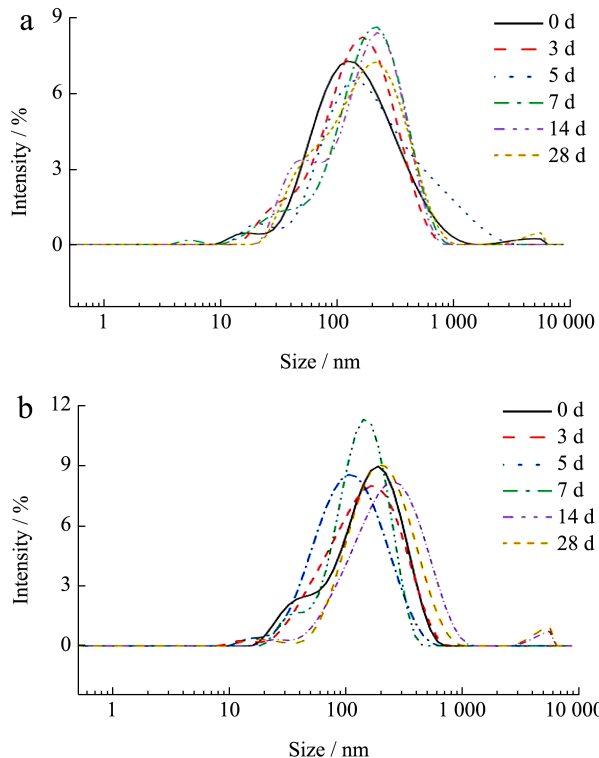


图13 不同储藏时间的纳米复合物的粒径分布

Fig.13 The particle size distribution of the nanocomplexes at different storage times

注: (a) 25 °C ; (b) 25 °C。

3 结论

该研究通过 pH 值驱动自组装技术,成功制备了以大豆疏水肽基聚集体为内核、果胶为外壳的荷载姜黄素纳米复合物。结果表明,当大豆肽基聚集体溶液($10\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)与果胶溶液($5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)以 5:3 体积比混合时,可形成最优核壳结构,此时姜黄素负载质量浓度为 $1.5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。该纳米复合物包封率高达 91.11%,载药量为 17.52%,平均粒径 108 nm 且分布均匀。热稳定性测试显示,经 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温处理 60 分钟后,体系粒径分布仍维持单分散峰型,未观察到显著的团聚现象。姜黄素的保留率维持接近 80%,在储藏稳定性方面, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏 28 d 条件下复合物粒径变化率仅为 2.3%,而 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 储存组的粒径增幅达 8.7%,表明低温环境能有效抑制纳米颗粒的聚集。该复合物通过生物大分子间的静电相互作用和疏水作用协同增效,显著提升了姜黄素的水溶性和环境耐受性。本研究未深入解析活性物在消化吸收过程中的行为,后续需结合体外胃肠消化模型及活性检测技术进一步探究。

参考文献

- [1] LUO W, BAI L, ZHANG J, et al. Polysaccharides-based nanocarriers enhance the anti-inflammatory effect of curcumin [J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 311: 120718.
- [2] DEI M, CAS R J GHIDONI N. Dietary curcumin: correlation between bioavailability and health potential [J]. Nutrients, 2019, 11.9: 2147.
- [3] WANG Y, YING T, LI J, et al. Hierarchical micro/nanofibrous scaffolds incorporated with curcumin and zinc ion eutectic metal organic frameworks for enhanced diabetic wound healing via antioxidant and anti-inflammatory activities [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 126273.
- [4] HUANG G, YAN Y, XU D, et al. Curcumin-loaded nanoMOFs@CMFP: A biological preserving paste with antibacterial properties and long-acting, controllable release [J]. Food Chemistry, 2021, 337: 127987.
- [5] HIRATA Y, ITO Y, TAKASHIMA M, et al. Novel oxindole-curcumin hybrid compound for antioxidative stress and neuroprotection [J]. ACS Chemical Neuroscience, 2019, 11.1: 76-85.
- [6] MA Z, WANG N, HE H, et al. Pharmaceutical strategies of improving oral systemic bioavailability of curcumin for clinical application [J]. Journal of Controlled Release, 2019, 316: 359-380.
- [7] SABET S, RASHIDINEJAD A, MELTON L D, et al. Recent advances to improve curcumin oral bioavailability [J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 110: 253-266.
- [8] SANIDAD K.Z, SUKAMTOH E, XIAO H, et al. Curcumin: recent advances in the development of strategies to improve oral bioavailability [J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2019, 10: 597-617.
- [9] CABALLERO S, LI Y O, MCCLEMENTS D J, et al. Encapsulation and delivery of bioactive citrus pomace polyphenols: A review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2022, 62(29): 8028-8044.
- [10] DONG Y, LAN T, HUANG G, et al. Development and characterization of nanoparticles formed by soy peptide aggregate and epigallocatechin-3-gallate as an emulsion stabilizer [J]. LWT, 2021, 152: 112385.
- [11] ZHANG Y, YUAN D, SHEN P, et al. pH-Driven formation of soy peptide nanoparticles from insoluble peptide aggregates and their application for hydrophobic active cargo delivery [J]. Food Chemistry, 2021, 355: 129509.
- [12] TANG C H. Nano-architectural assembly of soy proteins: A promising strategy to fabricate nutraceutical nanovehicles [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2021, 291: 102402.
- [13] SHISHIR M, XIE L, SUN C, et al. Technology, Advances in micro and nano-encapsulation of bioactive compounds using biopolymer and lipid-based transporters [J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 78: 34-60.
- [14] LUO Y, PAN K, ZHONG Q. Casein/pectin nanocomplexes as potential oral delivery vehicles [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2015, 486(1-2): 59-68.
- [15] WANG Y, ZHANG L, WANG P, et al. pH-shifting encapsulation of curcumin in egg white protein isolate for improved dispersity, antioxidant capacity and thermal stability [J]. Food Research International, 2020, 137: 109366.
- [16] PENG S, ZOU L, ZHOU W, et al. Encapsulation of lipophilic polyphenols into nanoliposomes using pH-driven method: Advantages and disadvantages [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(26): 7506-7511.
- [17] PENG S, ZHOU L, CAI Q, et al. Utilization of biopolymers to stabilize curcumin nanoparticles prepared by the pH-shift method: Caseinate, whey protein, soy protein and gum Arabic [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 107: 105963.
- [18] LI H, ZHANG X, ZHAO C, et al. Entrapment of curcumin in soy protein isolate using the pH-driven method: Nanoencapsulation and formation mechanism [J]. LWT-Food Sci Technol, 2022, 153: 112480.
- [19] WANG Y, LU Z, LV F, et al. Technology, Study on microencapsulation of curcumin pigments by spray drying [J]. European Food Research and Technology, 2009, 229: 391-396.
- [20] LIU Y, HU K, LIAN G, et al. Bioactivity and cell imaging of antitumor fluorescent agents (Curcumin derivatives) coated by two-way embedded cyclodextrin strategy [J]. Chemistry & Biodiversity, 2022, 19(12): e202200644.
- [21] WU L, TIAN J, YE X, et al. Encapsulation and release of curcumin with the mixture of porous rice starch and xanthan gum [J]. Starch-Stärke, 2021, 73(1-2): 2000042.
- [22] FAN L, LU Y, OUYANG X K, et al. Development and characterization of soybean protein isolate and fucoidan nanoparticles

- for curcumin encapsulation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 169: 194-205.
- [23] LIU Y, YING D, CAI Y, et al. Improved antioxidant activity and physicochemical properties of curcumin by adding ovalbumin and its structural characterization [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 72: 304-311.
- [24] CHEN H, ZHONG Q. Processes improving the dispersibility of spray-dried zeinnanoparticles using sodium caseinate [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 35(1): 358-366.
- [25] GOVINDARAI P, KANDASUBRAMANIAN B, KODAM KM. Molecular interactions and antimicrobial activity of curcumin (*Curcuma longa*) loaded polyacrylonitrile films [J]. Materials Chemistry & physics, 2014, 147(3): 934-941.
- [26] LUO Y, ZHANG B, WHENT M, et al. Preparation and characterization of zein/chitosan complex for encapsulation of α -tocopherol, and its *in vitro* controlled release study [J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces, 2011, 85(2): 145-152.
- [27] LIU W, CHEN X D, CHENG Z, et al. On enhancing the solubility of curcumin by microencapsulation in whey protein isolate via spray drying [J]. Journal of Food Engineering, 2016, 169: 189-195.
- [28] LIU C, YANG X, WU W, et al. Elaboration of curcumin-loaded rice bran albumin nanoparticles formulation with increased *in vitro* bioactivity and *in vivo* bioavailability [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 834-842.
- [29] ISHWARYA SP, R S, NISHA P. Advances and prospects in the food applications of pectin hydrogels [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2021, 62: 4393-4417.
- [30] JIN F, WANG Y, TANG H, et al. Limited hydrolysis of dehulled walnut (*Juglans regia* L.) proteins using trypsin: Functional properties and structural characteristics [J]. LWT-Food Sci Technol, 2020, 133: 110035.
- [31] 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.
- [32] XU X, LIU W, LIU C, et al. Effect of limited enzymatic hydrolysis on structure and emulsifying properties of rice glutelin [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 61: 251-260.
- [33] ZANG X, YUE C, WANG Y, et al. Effect of limited enzymatic hydrolysis on the structure and emulsifying properties of rice bran protein [J]. J Cereal Sci, 2019, 85: 168-174.
- [34] 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.
- [35] GUO Q, SHU X, HU Y, et al. Formulated protein-polysaccharide-surfactant ternary complexes for co-encapsulation of curcumin and resveratrol: Characterization, stability and *in vitro* digestibility [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 111: 106265.
- [36] XUE J, ZHANG Y, HUANG G, et al. Zein-caseinate composite nanoparticles for bioactive delivery using curcumin as a probe compound [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 83: 25-35.
- [37] LIU Q, HAN C, TIAN Y, et al. Fabrication of curcumin-loaded zein nanoparticles stabilized by sodium caseinate/sodium alginate: Curcumin solubility, thermal properties, rheology, and stability [J]. Process Biochemistry, 2020, 94: 30-38.