

# 分子动力学模拟研究不同乳化剂稳定的纳米乳液油/水界面行为

杨怡霜, 熊厚盛, 解新安, 黎攀, 杜冰, 李璐\*  
(华南农业大学食品学院, 广东 广州 510642)

**摘要:** 为揭示辛烯基琥珀酸酯化(octenyl succinic anhydride, OSA)改性淀粉、吐温80/司盘80(Tween-80/Span-80, T/S80)和卵磷脂3种乳化剂构建的纳米乳液在油/水界面行为上的差异, 采用流变仪和接触角测量仪分析三者构建的乳液体系的剪切流变特性和界面吸附动力学, 并运用分子动力学模拟对其微观油/水界面行为机制进行深入研究。结果发现: OSA分子在油/水处界面张力最低, 而T/S80在油/水界面层的扩散速率最大, 这与以碳链为骨架的T/S80易分散在水中有关。OSA乳液与水产生的氢键数最多, 达到1 300左右, 展现出更强的疏水作用, 同时也解释了其液滴形态为何最接近球形。以碳链为基本骨架的OSA改性淀粉分子和T/S80分子倾向于与水分子形成范德华力; 而以甘油为骨架的卵磷脂的两条碳链有一定的相互排斥作用, 表现出更为多样的弱相互作用。

**关键词:** 分子动力学模拟; 辛烯基琥珀酸酯化改性淀粉; 吐温80/司盘80; 卵磷脂; 界面行为; 纳米乳液

## Molecular Dynamics Simulation to Study the Oil/Water Interfacial Behavior of Nanoemulsions Stabilized by Different Emulsifiers

YANG Yishuang, XIONG Housheng, XIE Xin'an, LI Pan, DU Bing, LI Lu\*  
(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** To reveal the difference in the oil/water interfacial behavior of nanoemulsions prepared separately with three emulsifiers, octenyl succinic anhydride (OSA)-modified starch, Tween-80/Span-80 (T/S80), and lecithin, this study employed a rheometer and a contact angle meter to analyze the shear rheological properties and interfacial adsorption dynamics of the emulsion systems. Furthermore, molecular dynamics simulation was utilized to delve into the underlying mechanisms of their microscopic oil/water interfacial behavior. The findings revealed that OSA exhibited the lowest interfacial tension at the oil/water interface, while T/S80 demonstrated the highest diffusion rate within the oil/water interfacial layer. This was primarily attributed to the carbon chain-based structure of T/S80, which facilitated its dispersion in water. The number of hydrogen bonds formed between the OSA-modified starch-stabilized emulsion and water molecules was the largest, approximately 1 300, indicating stronger hydrophobic effect and explaining why the emulsion droplets were the closest to a sphere in shape. OSA-modified starch and T/S80 molecules tended to form van der Waals force with water molecules. In contrast, the two carbon chains of lecithin, with glycerol as its backbone, showed a more diverse range of weak interactions because of their mutual repulsion.

**Keywords:** molecular dynamics simulation; octenyl succinic anhydride-modified starch; Tween-80/Span-80; lecithin; interfacial behavior; nanoemulsion

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240410-087

中图分类号: TS201.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2024)23-0035-11

引文格式:

杨怡霜, 熊厚盛, 解新安, 等. 分子动力学模拟研究不同乳化剂稳定的纳米乳液油/水界面行为[J]. 食品科学, 2024, 45(23): 35-45. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240410-087. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2024-04-10

基金项目: 广东省自然科学基金面上项目(2023A1515011359)

第一作者简介: 杨怡霜(1999—)(ORCID: 0009-0002-8217-3599), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品加工与安全。

E-mail: fwailan@163.com

\*通信作者简介: 李璐(1978—)(ORCID: 0000-0003-1669-3094), 女, 副教授, 博士, 研究方向为功能载体体系构建及性能。

E-mail: lulu\_lee@scau.edu.cn

YANG Yishuang, XIONG Housheng, XIE Xin'an, et al. Molecular dynamics simulation to study the oil/water interfacial behavior of nanoemulsions stabilized by different emulsifiers[J]. Food Science, 2024, 45(23): 35-45. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240410-087. <http://www.spkx.net.cn>

纳米乳液通常由油相、水相、乳化剂制备而成,是一种热力学不稳定体系<sup>[1]</sup>。在外力或扰动的作用产生絮凝、沉淀、乳析等分离现象。乳化剂在油/水界面上形成的界面层对乳液的稳定性起关键作用<sup>[2]</sup>,也一直被认为是改善乳液稳定性的切入点。不同乳化剂的乳化活性主要由其油/水界面处的扩散和吸附特性等决定<sup>[3]</sup>。非离子型乳化剂可以在乳化过程中快速有效地吸附在油/水界面,从而降低界面张力(interfacial tension, IFT),促进乳液稳定,但其吸附层更松散,允许分子间有更大的相对移动<sup>[4]</sup>。而生物来源的磷脂、蛋白质和多糖的结构比较复杂,可形成界面结构比较多样,吸附在液滴表面,形成的黏弹性界面层可以通过静电排斥和空间位阻效应抵抗小油滴重新聚集成较大的油滴,从而提高乳液的长期稳定性<sup>[5]</sup>。诸多研究表明,界面层的稳定行为很大程度上依赖于乳化剂的分子特性(分子质量、组成、结构等),因此乳化剂的选择对高稳定乳液基产品的形成至关重要。

先进的实验技术提供了深入的分子层面信息,但面临捕捉界面分子间相互作用、溶剂效应等挑战。Llamas等<sup>[6]</sup>通过IFT仪测量十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfonate, SDS)在水-正十二烷界面的动态IFT,研究SDS的吸附动力学和吸附等温线等界面性质,利用振荡滴法测定界面的黏弹性模量,揭示SDS浓度对界面动态行为的影响。Raver等<sup>[7]</sup>通过使用悬滴法测定纳米颗粒分散体与己烷之间的IFT,分析其界面上的吸附和扩散行为,并采用毛细管压力计测量动态IFT和界面的黏弹性随频率的变化,并计算出松弛过程的速率常数。这些研究都主要通过测定动态IFT和黏弹性等参数,然后由状态方程或数学模型得到乳化剂的膨胀吸附动力学和吸附等温线,进而分析乳化剂的界面行为。这些技术能提供关于乳化剂所形成界面层的物理特性和动力学的直接信息,但无法提供足够的空间识别来解析复杂的乳化剂分子的结构在界面间的相互作用<sup>[4]</sup>。

分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟是一种使用经典力学和牛顿运动定律来解决复杂系统的计算机模拟方法<sup>[8]</sup>。Feng Tao等<sup>[9]</sup>利用MD模拟研究了脱颗粒淀粉与姜黄素之间的包囊过程和相互作用,研究结果对于利用改性淀粉开发新型乳液型生物活性亲脂化合物递送系统具有重要价值。Luz等<sup>[10]</sup>通过MD模拟研究聚氧乙烯烷基醚乳化剂在水/油界面中的行为,捕捉到IFT会随着温度降低和环氧乙烷单元数量的减少而降低。Jiao Bo等<sup>[11]</sup>运用MD模拟研究了阴离子型、非离子型、两亲型和双子型4种乳化剂分子在油/水界面吸附的微观聚集状态,并分

析了这4种乳化剂分子的界面活性,模拟发现这4种乳化剂分子在界面处均能形成稳定的吸附膜,其中双子型乳化剂分子形成的单分子膜更稳定且降低IFT的能力也更好,非离子型乳化剂分子的抗乳化能力强于其他三者。综上可见,利用MD模拟的方法研究纳米乳液中乳化剂分子的微观行为从而探究乳化剂分子的性能,模拟纳米乳液中的乳化剂分子在界面处的分子运动及聚集状态可以分析界面处乳化剂分子对界面体系的影响。然而,现阶段鲜少有通过模拟手段研究不同乳化剂在纳米乳液中油/水界面行为对乳液稳定性的影响。

为揭示大分子乳化剂(辛烯基琥珀酸酯化(octenyl succinic anhydride, OSA)改性淀粉)、天然乳化剂(卵磷脂)和小分子乳化剂(吐温80/司盘80(Tween-80/Span-80, T/S80))在油/水界面行为上的差异,结合实验和计算机模拟手段探究乳化剂更为深入的界面行为,比较不同乳化剂分子的氢键数、表面势能及弱相互作用等对纳米乳液油/水界面的影响。研究结果可为后续选择合适的乳化剂稳定纳米乳液提供参考,也为了解乳化剂在微观分子层面的相互作用奠定理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

OSA改性淀粉(取代度0.023 6) 广东佛山德峰淀粉糖业有限公司;司盘80、吐温80 广州市齐湘生物技术有限公司;中链甘油三酯(medium chain triglycerides, MCT)、卵磷脂、姜黄素(纯度90%) 上海源叶生物科技有限责任公司。本实验所用水均为去离子水。

### 1.2 仪器与设备

AH-BASIC ATS高压均质机 江苏ATS工业系统有限公司;FJ200高速分散均质搅拌机 上海弗鲁克流体机械制造有限公司;Zetasizer Nano ZS90纳米粒度及Zeta电位分析仪 英国Malvern公司;OCA 25光学视频接触角测量仪 广东北斗精密仪器有限公司;MCR502模块化智能型高级流变仪 奥地利安东帕有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 姜黄素纳米乳液的制备

不同纳米乳液制备方法<sup>[12]</sup>:配制30%(质量分数,下同)的OSA改性淀粉水溶液,并在70℃搅拌过夜以水合淀粉;配制4%的卵磷脂水溶液,在室温下搅拌过夜;将吐温80和司盘80以1:4(质量比,下同)的比例混合,



配制为10%的复合乳化剂水溶液。将姜黄素与MCT混合制备姜黄素质量分数为0.6%的油相,之后将混合姜黄素的油相与上述3种乳化剂的水相分别以1:9混合,再用高速分散机以10 000 r/min分散5 min制得粗乳液,经高压均质机110 MPa循环均质3次,得到纳米乳液。

### 1.3.2 乳液粒径和Zeta电位的测定

利用纳米粒度及Zeta电位分析仪测定纳米乳液的粒径和Zeta电位<sup>[13]</sup>。所有样品测试前先使用磷酸盐缓冲溶液(0.01 mol/L、pH 7.0)对原乳液稀释100倍,润洗石英比色皿后加入约1/3的样液,25℃平衡3 min后测定样品乳液的粒径,平行测定3次后取平均值。重复上述操作,将粒径比色皿改成电位测试专用比色皿,放入电位槽,测试样品乳液的Zeta电位,每个样品平行测定3次,取平均值。测试参数:水的折射率为1.33,测试温度为25℃。

### 1.3.3 光学显微镜表征纳米乳液的稳定性

将制备的3种不同乳化剂稳定的新鲜乳液分别在37℃条件下储存30 d、70℃水浴中加热60 min、-20℃的冰箱中静置24 h,然后转移到30℃的水浴中放置2 h解冻;并用光学显微镜(40倍)观察乳液液滴分布和微观结构<sup>[5]</sup>,分析乳液的储存稳定性、热稳定性和冻融稳定性。

### 1.3.4 流变学特性的测定

利用流变仪进行测定<sup>[14]</sup>,取1 mL乳液于样品台上,25℃条件下使用型号为CP-25的不锈钢平板探头进行测定,分别进行剪切模式扫描和频率扫描。其中,平板与探头平衡间隙为1 mm,剪切模式扫描的参数设置为0.01~100 s<sup>-1</sup>,频率扫描的参数设置为应变0.1%,频率扫描范围为1~100 Hz。利用Ostwald/de Waele模型对数据进行拟合,公式如下:

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

式中: $\eta$ 为表观黏度/(Pa·s); $K$ 为黏度系数/(Pa·s <sup>$n$</sup> ); $\dot{\gamma}$ 为剪切速率/s<sup>-1</sup>;  $n$ 为幂律指数。

### 1.3.5 界面吸附动力学的测定

界面压力和吸附动力学的测定:使用光学接触角仪在室温下观察30%的OSA、10%的T/S80和4%的卵磷脂溶液在油/水界面处的界面压力( $\pi$ )随时间( $t$ )的变化和吸附动力学。将这3种溶液分别吸入注射器中,并浸入油中。连续监测IFT 10 000 s。油/水界面压力可以通过下式计算:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (2)$$

式中: $\gamma_0$ 和 $\gamma$ 分别是蒸馏水或乳化剂溶液与油之间的IFT/(mN/m)<sup>[15]</sup>。

乳化剂扩散控制吸附过程中, $\pi$ 与时间的平方根 $t^{1/2}$ 的曲线是线性的,曲线斜率即为扩散速率 $K_{diff}$ /(m<sup>2</sup>/s)<sup>[16]</sup>。

下式可用于分析吸附在界面上的乳化剂的渗透和重排<sup>[17]</sup>:

$$\ln \left( \frac{\pi_{10\,000} - \pi_t}{\pi_{10\,000} - \pi_0} \right) = -K_t t \quad (3)$$

式中: $\pi_0$ 、 $\pi_{10\,000}$ 和 $\pi_t$ 为所测量的初始时间、最终吸附时间以及吸附过程中任何时间的界面压力/(mN/m); $K_t$ 是一阶渗透/重排速率常数/s<sup>-1</sup>。

### 1.3.6 MD模拟

模拟的研究对象为4种乳化剂分子,模型使用Materials Studio 6.0构建并优化,采用COMPASS力场。每种乳液体系都使用Packmol软件<sup>[13]</sup>进行建模,输入文件为乳化剂分子(OSA、吐温80、司盘80、卵磷脂)、MCT油分子、姜黄素分子和水分子。上述分子均在Automated Topology Builder(ATB)网站中生成模拟所需的.pdb、.itp、.gro、.top文件,力场使用的是网站提供的基于ATB开发者自行修改的GROMOS96 G54A7力场(扩充了原子类型)。

水分子采用SPC/E模型。GROMOS96 G54A7力场将2个水分子的作用分为范德华作用和库伦作用,氧-氧原子之间是范德华作用,水分子中的每个原子均带有电荷,水分子间的原子对有静电作用。构建的模型为乳化剂膜包裹油相,油相组成为MCT和姜黄素,乳化剂和油相组成的液滴位于体系的中央,水分子填充在体系其他空间。构建盒子为15 nm×15 nm×15 nm( $x$ 、 $y$ 、 $z$ 3个方向),盒子采用周期性边界条件。

使用Gromacs 2020版本<sup>[18]</sup>进行模拟,长程静电相互作用采用PME方法处理,非键截断半径1.2 nm,温度设定为298 K。能量最小化过程采用最陡下降法,设置能量小于1 000 kJ/(mol·nm)达到收敛标准,再使用NVT系综进行2 ns的动力学模拟,温度设置为321 K,使用V-rescale温度耦合方法得到平衡系统。然后进行5 ns的NPT系综模拟,压力为1 bar,控压采用Parrinello Rahman压浴,时间步长为2 fs,使用LINCS算法约束键长长度。

在计算表面势能及弱相互作用时,使用Guassian 09<sup>[19]</sup>自带的分子绘制软件GaussView绘制4种乳化剂分子(OSA、吐温80、司盘80和卵磷脂)结构,基于密度泛函理论,采用Guassian 09程序在#p b31yp/6-31g\* opt freq em=gd3bj基组水平下对4种分子进行优化,其中所有结构均无虚频,验证了计算结果的合理性,并在更高精度#p m062x/def2svp em=gd3bj下进行单点能的计算,得到每种分子包含波函数的.wfn文件。通过Guassian 09将每种乳化剂分子的.wfn文件转化成.fch文件,然后使用Multiwfn<sup>[20]</sup>和VMD<sup>[21]</sup>绘制范德华势和静电势(electrostatic potential, ESP)。之后,利用约化密度梯度(reduced density gradient, RDG)函数在Multiwfn波函数分析程序上对纳米乳液中的乳化剂的相互作用进行研究,结合VMD可视化软件对结果进行可视化。RDG函数定义为:

RDG=1/(2(3π<sup>1/3</sup>ρ<sup>4/3</sup>(r)|∇ρ(r)|)) (4)

式中：∇是梯度算符；|∇ρ(r)|是电子密度梯度的模；ρ(r)是RDG函数，描述电子密度的局部变化程度。

1.4 数据处理与分析

本实验涉及到的实验和模拟部分均为3组平行实验或3次模拟，数据表示为x±s，使用SPSS 27软件对数据进行Duncan差异显著性分析，使用Origin 2022软件制图。

2 结果与分析

2.1 粒径和电位

乳化剂在乳液中稳定液滴的能力，通常与液滴大小和液滴的分散程度有关。多分散指数（poly-dispersity index, PDI）用于表示液滴的均匀性，PDI越低则液滴分散性越好<sup>[12]</sup>。由表1可以看出，OSA纳米乳液的粒径为153.7 nm，但PDI最低（0.123），且Zeta电位达到-42.6 mV，说明其液滴的均匀性和长期稳定性较好。T/S80纳米乳液粒径为140.3 nm，但PDI高达0.268，Zeta电位也较低（-30.6 mV），说明分散性比另外2种稍差。

表1 不同乳化剂对纳米乳液的电位、粒度和PDI的影响

Table 1 Effects of different emulsifiers on the potential, particle size and polydispersion index of nanoemulsion

纳米乳液	粒径/nm	Zeta电位/mV	PDI
OSA	153.7±3.9 <sup>a</sup>	-42.6±0.4 <sup>c</sup>	0.123±0.016 <sup>b</sup>
T/S80	140.3±2.0 <sup>b</sup>	-30.6±0.9 <sup>a</sup>	0.268±0.012 <sup>a</sup>
卵磷脂	142.7±1.4 <sup>b</sup>	-34.5±0.5 <sup>b</sup>	0.142±0.028 <sup>b</sup>

注：同列不同字母表示显著差异，P<0.05。表2同。

2.2 稳定性

乳液在生产加工，储存和使用过程中会受到各种热处理或冷冻处理。这些环境下可能会对作为载运体系的乳液性能造成不利影响。因此，对新鲜乳液、37℃储存30 d、70℃热处理和-20℃冻融处理的4种乳液进行光学显微镜观察。如图1所示，3种乳化剂稳定的新鲜纳米乳液液滴在光学显微镜下粒径均较小且均匀。在室温下储存30 d后，乳液液滴颗粒因重力作用和布朗运动加快了颗粒间的碰撞频率，导致液滴粒径增大，但仍分散均匀且颗粒分明。不同的纳米乳液70℃热处理60 min并冷却至室温后观察到乳液体相，发现OSA纳米乳液出现分层和析油现象，说明OSA改性淀粉在高温条件下比较不稳定，容易导致乳液发生奥氏熟化引起液滴破碎聚集成大液滴从而失稳<sup>[14]</sup>，T/S80和卵磷脂稳定的纳米乳液粒径也

明显增大。经过冻融处理后的卵磷脂稳定的纳米乳液出现相分离现象，说明卵磷脂在相同条件下比OSA改性淀粉和T/S80更不耐受剧烈的温度变化。

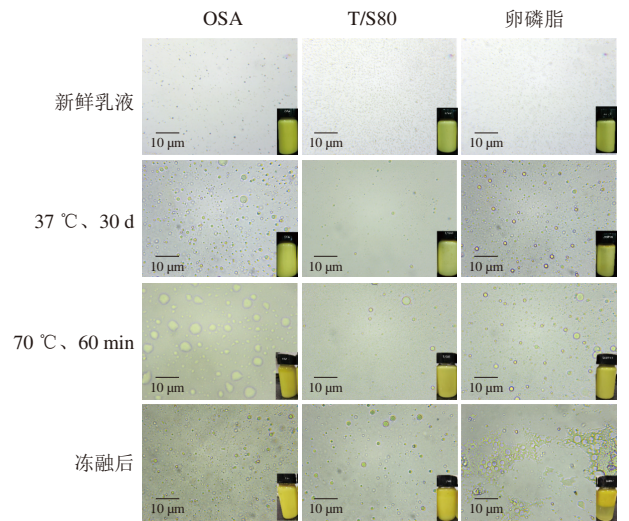
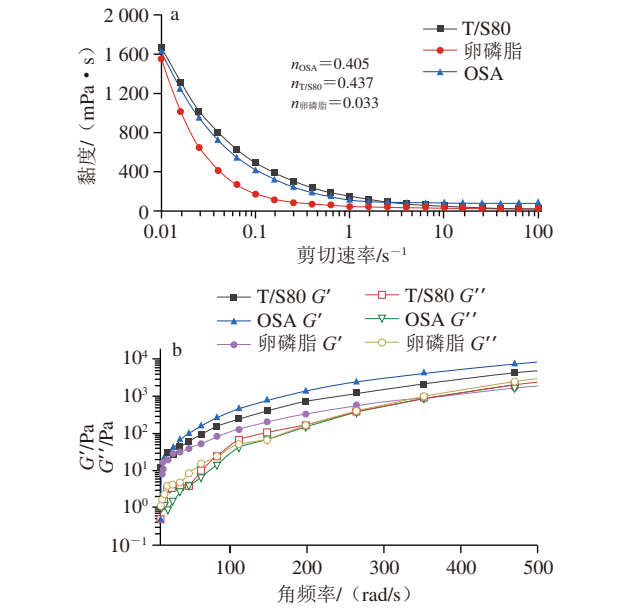


图1 不同条件下3种乳化剂稳定的姜黄素纳米乳液的光学显微镜微视图（×40）

Fig. 1 Optical micrographs of curcumin nanoemulsions stabilized by three emulsifiers under different conditions (×40)

2.3 剪切流变学特性分析



a.黏度与剪切速率的函数关系；b.不同乳液界面层的损耗模量（G''）和储能模量（G'）与角频率的函数关系。

图2 3种乳化剂稳定的姜黄素纳米乳液的剪切流变分析

Fig. 2 Viscosity vs shear rate curves of curcumin nanoemulsions stabilized by three emulsifiers

乳液的表观黏度是评价乳液最重要的物理和化学指标之一。根据斯托克斯定律，乳液的黏度越大，液滴的

沉降和漂浮速率越小,乳液的稳定性也越高<sup>[22]</sup>。3种不同的乳化剂构建的姜黄素纳米乳液的表现黏度与剪切速率函数关系如图2a所示,剪切速率从 $0.01\text{ s}^{-1}$ 增加到 $1\text{ s}^{-1}$ 时,卵磷脂稳定的乳液表现黏度从 $1\,581\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 快速下降到 $45\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,呈现出最快的下降趋势。OSA纳米乳液表现黏度从 $1\,666\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 下降到 $144\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,与T/S80乳液的下降速率相近。当剪切速率在 $1\text{ s}^{-1}$ 后进一步增加时,T/S80、OSA和卵磷脂稳定的乳液表现黏度基本不变。三者均呈现出假塑性流体特征。T/S80稳定的纳米乳液表现黏度最大,有研究表明,乳化剂分子间相互作用的增加导致流体流动阻力增加,从而增强乳液的表现黏度<sup>[22]</sup>。

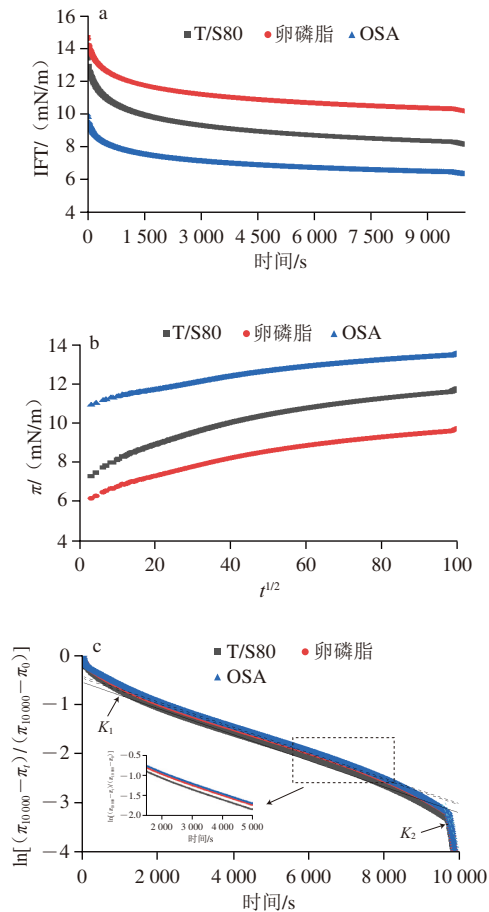
通过频率扫描测定乳液的 $G'$ 、 $G''$ ,可以在保持应变力不变,改变振荡频率使乳液发生形变时,评价其界面黏弹性特征<sup>[23]</sup>。如图2b所示, $G'$ 和 $G''$ 均随角频率的增加而增大。3种乳液都具有良好的剪切稀化特性;明显的频率依赖性表明乳液网络结构黏弹性得到增强,OSA改性淀粉稳定的纳米乳液体现尤为明显,这可能是由于OSA的疏水基团更多,从而降低油/水IFT并强化界面网络结构<sup>[24]</sup>,从而黏弹性得到增强。另外,在这3种乳液系统中,OSA和T/S80稳定的乳液 $G'>G''$ 且近平行趋势,表明这两种乳液系统为弱凝胶分散系统,提高了乳液的黏度,使其具备更好的稳定性,且OSA稳定的乳液网络结构弹性较强。而卵磷脂稳定的乳液 $G'$ 和 $G''$ 曲线在该频率范围内相交,表明其网络结构较为松散<sup>[25]</sup>。

## 2.4 膨胀流变学特性分析

表面活性剂的界面性质是评估其稳定乳液能力的重要指标,表面张力的降低将减少吉布斯表面自由能,即可以增强界面层的稳定性<sup>[26]</sup>,从图3a可看出,3种乳化剂的IFT均随时间的延长降低,卵磷脂、T/S80和OSA的IFT分别从 $14.7$ 、 $13.5$ 、 $9.9\text{ mN/m}$ 下降到 $10.1$ 、 $8.15$ 、 $6.3\text{ mN/m}$ ,表明这3种乳化剂均可有效吸附到油/水界面<sup>[27]</sup>。OSA改性淀粉呈现出最低的IFT,可能是由于其没有受到其他支链的干扰,后续MD模拟也发现OSA乳化剂氢键数目较多,在界面处可形成较厚且致密的乳化层,有利于其吸附到油/水界面上。卵磷脂虽然疏水基更多,但由于支链的存在使油相界面不稳定,支链较多的T/S80虽然疏水链更长但仍为直链,在油相上依然可以保持一个平整的界面,因此卵磷脂溶液的IFT明显高于另外两种乳化剂。

图3b反映了3种不同乳化剂在油/水界面的 $\pi$ 随 $t^{1/2}$ 变化的关系图。3种乳化剂的 $\pi$ 值均随着吸附时间延长而逐渐上升,且上升速度趋于平缓,这表明乳化剂不断在界面上完成吸附过程。若 $\pi$ 和 $t^{1/2}$ 呈线性关系,则乳化剂在界面吸附层上以扩散为主,曲线的斜率即为 $K_{\text{diff}}$ <sup>[28]</sup>。 $K_{\text{diff}}$ 越大,表明乳化剂的扩散速度越快,如表2所示,T/S80的扩散速率为 $0.040\,68\text{ m}^2/\text{s}$ ,比另外两种乳化剂明

显扩散更快,这与吐温80和司盘80复配后的亲水亲油平衡(hydrophilic and lipophilic balance, HLB)值有关,T/S80的HLB值为 $6.44$ ,既亲水也亲油的性质使其在油/水界面更稳定。另外,这可能也与以碳链为骨架的T/S80易分散在水中有关<sup>[29]</sup>。



a.乳化剂在油/水界面上的IFT与时间的函数关系; b.  $\pi$ 与吸附时间变化的关系; c.乳化剂在油/水界面上的分子渗透和构象重排动力学。 $K_1$ 和 $K_2$ 分别代表渗透和重排的一阶速率常数。

图3 3种乳化剂的膨胀流变学分析

Fig. 3 Swelling rheological analysis of three emulsifiers

表2 不同乳化剂在油/水界面吸附层上的吸附动力学参数

Table 2 Adsorption kinetic parameters of different emulsifiers in the adsorbed layer at the oil/water interface

样品	$K_{\text{diff}}/(\text{m}^2/\text{s})$	$K_1/(10^3\text{ s}^{-1})$	$K_2/(10^3\text{ s}^{-1})$	$\pi_{10000}/(\text{mN/m})$
OSA	$0.033\,52\pm0.004^b$	$-25.949\,5\pm0.000\,2^a$	$-35.80\pm0.002^a$	$13.539\,37\pm0.03^a$
T/S80	$0.040\,68\pm0.003^a$	$-26.627\,5\pm0.000\,1^b$	$-59.00\pm0.001^c$	$11.744\,89\pm0.09^b$
卵磷脂	$0.034\,77\pm0.006^b$	$-25.796\,3\pm0.000\,2^a$	$-40.5\pm0.002^b$	$9.738\,25\pm0.05^c$

乳化剂在界面处的吸附分为3个步骤:乳化剂向油/水界面处扩散、渗透和重排。3种乳化剂溶液在油/水界面层的吸附动力学如图3c所示,有两个线性区域,曲线的第一斜率为一阶渗透常数( $K_1$ );曲线的第二斜率为分子重排速率( $K_2$ )<sup>[30]</sup>。从表2可以看出, $K_1$ 的绝对值显

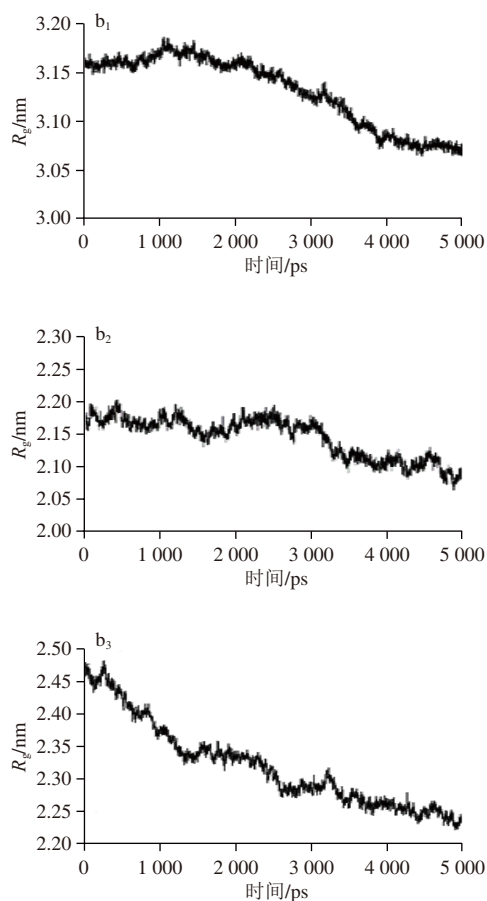
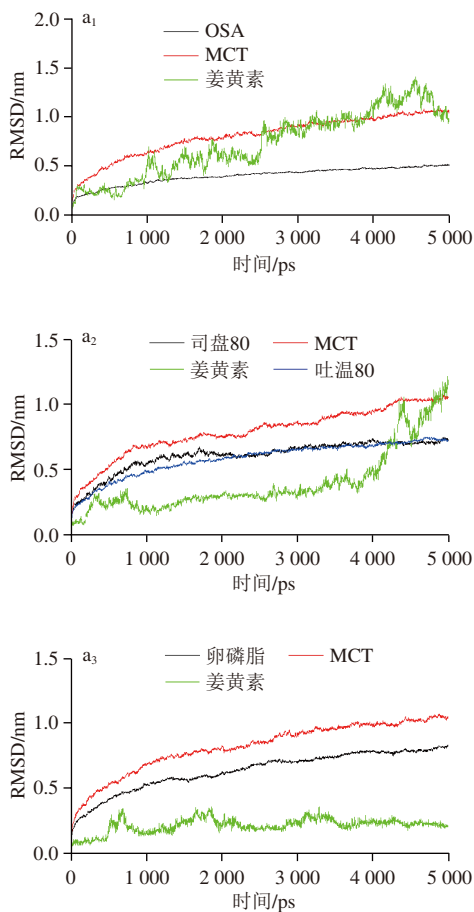


著小于 $K_2$ , 说明3种乳化剂分子在油/水界面处的渗透阶段的吸附时间远大于分子重排阶段, 原因可能是3种乳液界面层中的乳化剂分子一旦被吸附到界面上, 其发生重排的几率小于水溶液中乳化剂分子。

## 2.5 MD模拟研究不同乳化剂在纳米乳液油/水界面行为

### 2.5.1 不同乳化剂对乳液稳定差异的影响

均方根偏差 (root mean square deviation, RMSD) 可描述在模拟过程中每个时刻的分子结构和初始结构之间的差异<sup>[31]</sup>, 可以通过RMSD随时间的变化来检测乳液系统的稳定性。OSA、吐温80、司盘80和卵磷脂稳定乳液的RMSD变化如图4所示, 各乳化剂的RMSD值在4 000 ps后趋于稳定, RMSD值的微小变化表明系统达到了平衡<sup>[32]</sup>。由于卵磷脂乳化剂分子具有支链结构, 而T/S80为复合乳化剂, 在乳液中成分较为复杂, 导致二者的RMSD的振荡比OSA乳化剂更为明显。如图4a<sub>2</sub>所示, 吐温80和司盘80的蓝线在2 000 ps之后几乎重合在一起, 这表明吐温80和司盘80在2 000 ps后结构变化一致。而在图4a<sub>3</sub>中卵磷脂乳液体系中姜黄素的RMSD的振荡相较其他乳液体系更小, 且一直维持在一个相对稳定的幅度上, 这意味卵磷脂乳液体系能更稳定地包埋姜黄素<sup>[9]</sup>。



a. 乳化剂体系的RMSD演变曲线; b. 回转半径 (radius of gyration,  $R_g$ ) 随模拟时间的变化。下标1~3. 分别代表OSA、T/S80和卵磷脂。

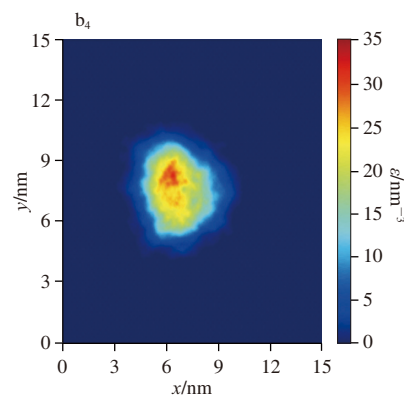
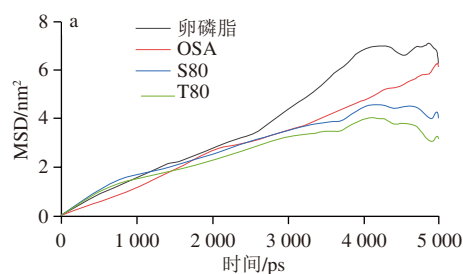
图4 3种乳化剂体系的RMSD的演变曲线和 $R_g$ 随模拟时间的变化情况

Fig. 4 Evolution curves of RMSD and radius of gyration as a function of simulation time for three emulsifier molecules

$R_g$ 被用于监测分子拉伸的程度<sup>[33]</sup>, 它提供了粒子大小的信息<sup>[34]</sup>。 $R_g$ 随模拟时间的关系曲线如图4b所示, 在0~5 000 ps期间, 3种乳化剂的 $R_g$ 值呈下降趋势。其中, 卵磷脂的 $R_g$ 变化幅度最大, 接近0.3 nm; OSA和T/S80的 $R_g$ 值变化幅度较小, 约为0.1 nm, 这可能是因为卵磷脂分子具有更长的链长。

### 2.5.2 乳化剂的分子流动性与界面行为的关系

均方位移 (mean square displacement, MSD) 是分子流动性的一个有用的定量反映。图5a显示了4种乳化剂分子的MSD变化, 其中, 吐温80与司盘80的轨迹在2 000 ps之后几乎一致, 说明二者在界面中的迁移一致, 几乎是作为一个整体在活动, 客观反映了T/S80作为复合乳化剂使用的合理性。另外, 从MSD的变化趋势来看, 模拟时间在4 000 ps后OSA乳液体系仍直线上升, 波动不大; 而T/S80和卵磷脂乳液体系的MSD波动幅度较大, 这可能是因为OSA乳液形成了厚且致密的乳化剂层, 使其在界面处较为稳定<sup>[29]</sup>。



a. 乳化剂分子的MSD图；b. 二维密度图。下标1~4. 分别代表OSA、吐温80、司盘80、卵磷脂。

图5 乳化剂分子的MSD随时间变化图和二维密度图

Fig. 5 MSD vs time plot and 2D density plots of emulsifiers

从图5b可以直观看到各乳化剂在乳液中的密度分布，红色区域越大代表密度越高，蓝色区域越大则密度越低。OSA淀粉乳液的密度图最红且最为完整，说明OSA乳化剂在乳液表面形成了密度较高的界面膜，这与MSD得到的结果一致；T/S80和卵磷脂乳化剂也能均匀分布在乳液表面形成界面膜<sup>[35]</sup>。

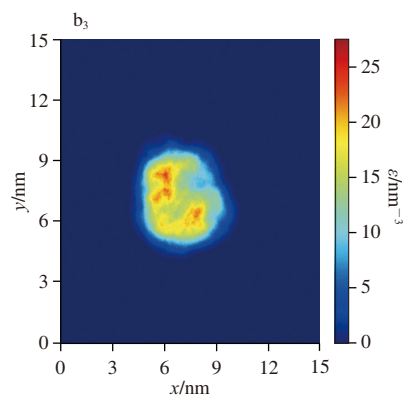
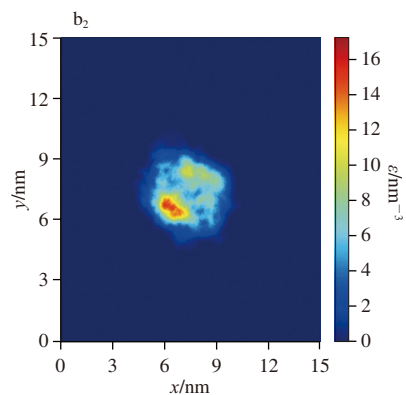
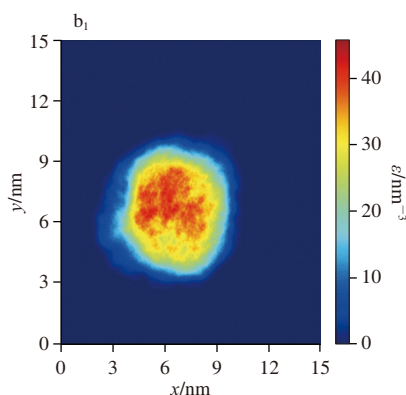
### 2.5.3 不同乳化剂分子的界面行为分析

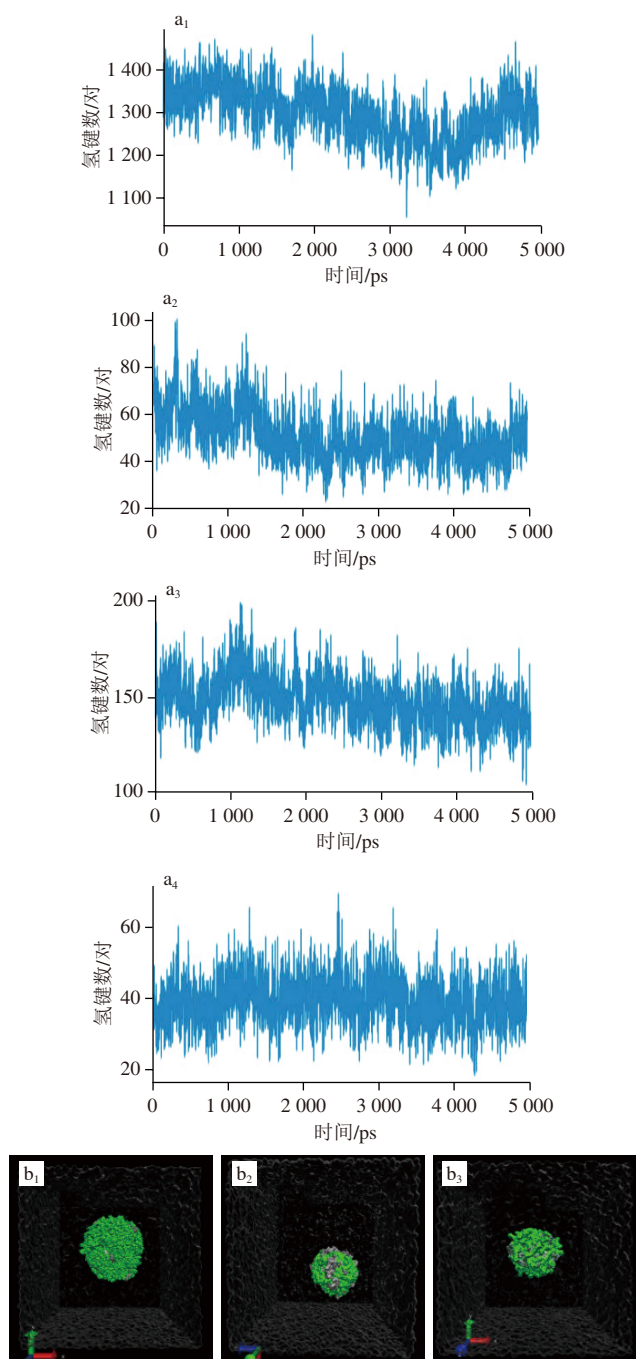
#### 2.5.3.1 氢键分析

氢键是一种电负性较高的原子与其相连的氢原子之间的相互作用，它可以是分子间的也可以是分子内的。作为一种特定的相互作用，氢键比范德华力相互作用强，但比共价键弱<sup>[36]</sup>。识别氢键的标准是基于供体原子和受体原子之间的距离，以及O-H...O键的角度。水分子之间的氢键的特点是供体和受体氧原子之间的距离小于3.5 Å，O-H...O键的角度小于30°<sup>[21]</sup>。图6a显示了4种乳化剂分子与水分子的氢键数量变化，且均为距离小于3.5 Å的氢键。其中OSA分子与水产生的氢键最多，为1300对左右，反映了OSA的疏水作用最大，而吐温80、司盘80和卵磷脂的疏水作用相差不大。

另外，OSA分子和卵磷脂分子与水分子的氢键数量随时间波动后一定时间后，终点的数目低于起点，这是因为模拟过程中乳化剂发生了亲油反应，油相对乳化剂的吸引使得氢键断裂导致氢键数目减少<sup>[37]</sup>；而T/S80含有许多环氧乙烷基团，可能与羟基离子产生氢键，因此其氢键数变化不大。

从3种乳化剂构建乳液的液滴形态图（图6b）可明显看出，OSA淀粉乳液的液滴形态最接近球形，这是由于羟基数量较多的OSA乳化剂对界面的影响更大，所以弯曲度越大<sup>[38]</sup>。乳液界面的曲率也反映了乳化剂的不同表面活性。而卵磷脂分子很长，ESP分布区域相对集中，很难形成稳定的氢键，因此羟基与水分子之间的氢键减少，其乳液形态也差于T/S80乳液。





a. 乳化剂与水的氢键数随时间的分布图；下标1~4. 分别代表OSA、吐温80、卵磷脂、司盘80。b. 乳液体系的最终形态图；下标1~3. 分别代表OSA、T80/S80、卵磷脂。

图6 乳化剂与水的氢键数随时间的分布图及其乳液体系的最终形态图（以surf形态展示）

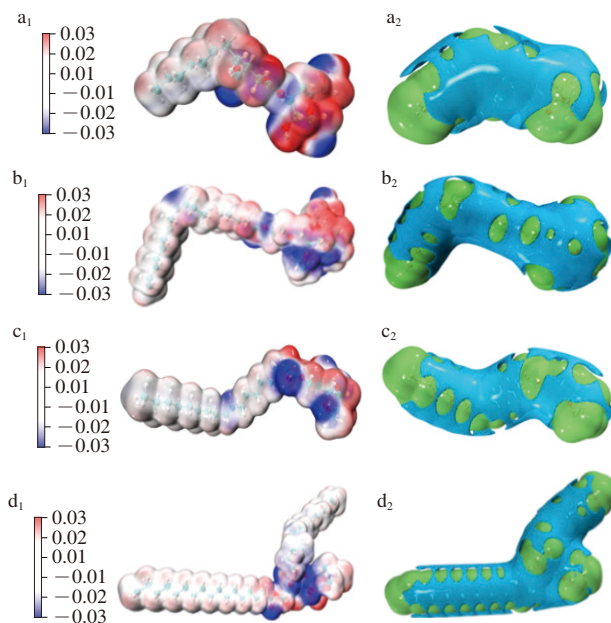
Fig. 6 Distribution plots of the number of hydrogen bonds between three different emulsifiers and water as a function of time and final morphology of their stabilized emulsions (shown in surf form)

### 2.5.3.2 3种乳化剂的表面势能分析

对乳化剂分子表面的ESP和范德华势的分析有助于了解并预测乳化剂与其他分子的相互作用特性<sup>[39]</sup>。图7为3种乳化剂分子表面的ESP图和范德华势图。在范德华势

图中绿色的正区域表示存在交换互斥，而蓝色的负区域表示分散吸引作用。分子的分散吸引力代表了分子吸附周围分子的能力<sup>[40]</sup>。

从图7a<sub>1</sub>可以看到，OSA中的含孤立O原子的区域呈负ESP特征，并且碳链段ESP特征一般。图7a<sub>2</sub>中OSA的范德华势电位特性非常显著，在与氢原子的区域表现出交换排斥，而碳原子周围的位置呈现分散吸引力，不同类型的范德华势分布决定了范德华力的强度和范围。在一定程度上削弱了这种不稳定的弱相互作用，表明O原子与水分子之间存在强烈的相互作用，有利于形成氢键，从而增强其在油/水界面的吸附能力<sup>[41]</sup>。从图7b<sub>1</sub>、c<sub>1</sub>可知，T/S80中具有孤对电子的O原子的区域表现出明显的负ESP特征，而H原子与O原子相连的位置则表现出显著的正ESP特征。更多的碳原子聚集在长链的弯曲处，其中 $\pi$ 电子对ESP有负贡献，因此ESP是负值。因此，可以推测T/S80的左端是亲油基团，而右端是亲水基团；T80的蓝色区域较多，具有较强的分散吸引作用，这与它的长链结构和更多的碳原子有关，有利于形成稳定的乳液<sup>[42]</sup>。T80比S80的碳原子更多，蓝色的负等值面区域分布在碳原子周围，在长链的弯曲处分散效果最明显。而在图7d<sub>1</sub>中可以看到，含孤立O原子的区域呈负ESP特征，并且碳链段ESP特征最弱，近乎白色；图7d<sub>2</sub>中卵磷脂的范德华力电位特性非常显著，在与氢原子的区域表现出交换排斥。卵磷脂含有两个碳链，而碳原子周围的位置呈现分散吸引力，导致两条碳链有一定的相互排斥作用。这可能影响其在油/水界面的排列方式，但其负ESP特征和范德华势分布表明它仍然能够有效地吸附并稳定乳液<sup>[41]</sup>。



a. OSA; b. T80; c. S80; d. 卵磷脂。下标1和2. 分别代表单分子表面ESP图和单分子表面范德华势图。

图7 3种乳化剂的表面势能分析

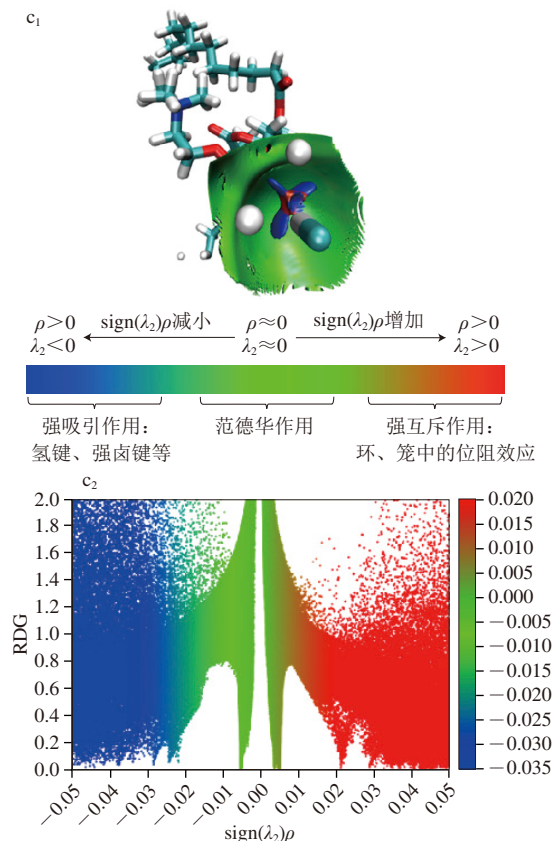
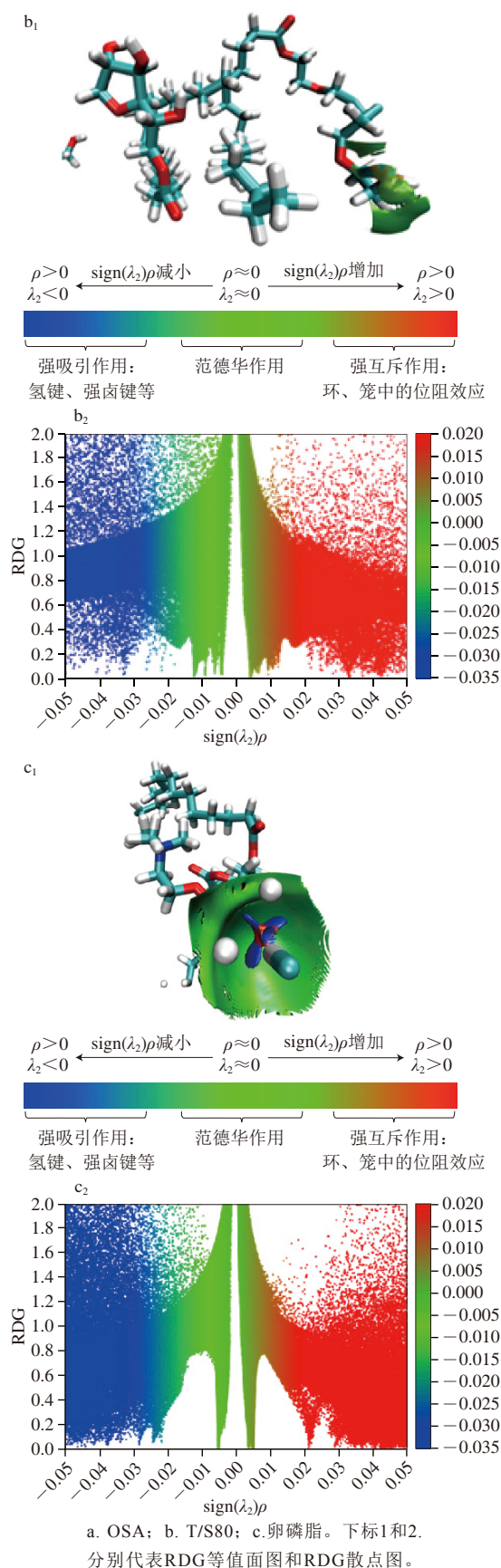
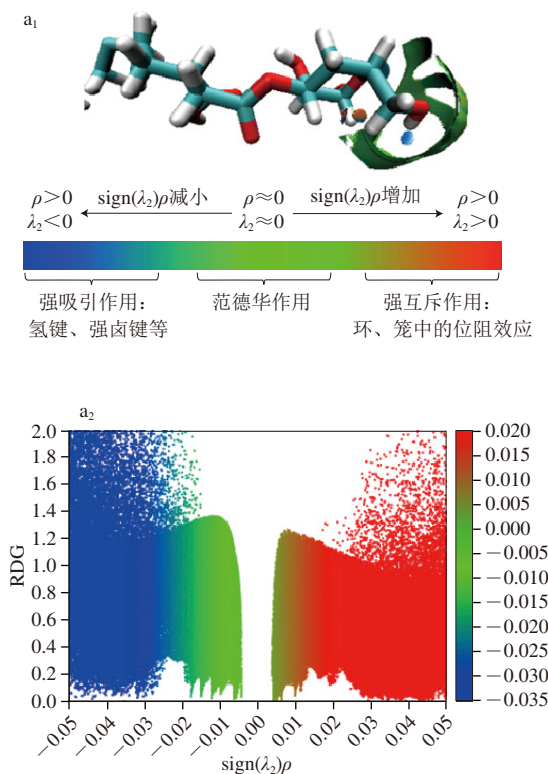
Fig. 7 Surface potential energy analysis of three emulsifiers



## 2.5.3.3 弱相互作用分析

采用平均非共价相互作用分析方法能更好地了解乳化剂分子的迁移和变形过程。 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 将函数映射到不同颜色的平均降低密度梯度等值面上,显示弱相互作用的类型,并对分子之间的相互作用可视化。

从图8a<sub>1</sub>中可以看出OSA的碳基与水分子形成了氢键和范德华力,这是因为水中H原子的ESP是正的<sup>[43]</sup>,而孤立O原子则与水分子有强作用力。图8b<sub>1</sub>显示,在T/S80和水之间形成了范德华力<sup>[44]</sup>,而乳化剂中的O原子是高度负电的,因此两者之间容易形成强烈的相互作用。图8c<sub>1</sub>中卵磷脂的亲水性头部通常由磷脂酰胆碱构成,其中磷酸基团与水分子可以形成氢键,而氮原子(在胆碱或乙醇胺部分中)通过范德华力与周围的原子相互作用,共同维持卵磷脂头部的亲水特性。由于水分子已经和O形成氢键,所以含正电荷的氮原子与水分子排斥导致强排斥作用。因此推测磷脂作为乳化剂的界面吸附特性在很大程度上取决于甘油骨架的头部的亲水基团和尾部疏水基团的性质。RDG散点图(图8a<sub>2</sub>~c<sub>2</sub>)显示,OSA和T/S80左边的峰的 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 在0.00~−0.02间,而卵磷脂左边的峰的 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 在0.00~−0.01之间的负值更大,范德华作用强度更大;RDG散点图右侧的峰的 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 为较小正值,3种乳化剂皆体现了微弱的位阻效应。油相与乳化剂结合过程中的疏水强度和氢键数量随着二者之间的交联而增加,进一步稳定了分子之间的相互作用,促进了聚集体的形成。



a. OSA; b. T/S80; c. 卵磷脂。下标1和2.

分别代表RDG等值面图和RDG散点图。

图8 3种乳化剂的RDG等值面图和RDG散点图

Fig. 8 RDG isosurface and RDG scatter plots of three emulsifiers

### 3 结 论

本实验综合采用实验和MD模拟手段对3种乳化剂构建纳米乳液的稳定性及其在油/水界面的行为差异进行研究,发现OSA淀粉表现出最低的IFT和最佳的稳定性,这主要归因于其氢键数最多,能与水分子形成稳定的相互作用,增强了其在油/水界面的吸附能力,从而形成了较致密的界面层。T/S80乳化剂作为小分子乳化剂,其碳链结构使其易于在水中分散,从而在界面的吸附和扩散过程比较快速,形成较薄但稳定的界面层。而卵磷脂分子具有较长的碳链和复杂的支链结构,这会导致其在油/水界面上的排列不平整,增加了界面的不稳定性。此外,乳化剂的表面势能和弱相互作用分析表明,OSA与水分子的相互作用最强,而T/S80和卵磷脂的相互作用较弱,这与它们在乳液中的稳定性和界面行为相吻合。研究结果为理解乳化剂在纳米乳液中的作用机制提供了重要信息,也为选择、设计合适的高稳定乳液递送体系提供理论依据。

### 参考文献:

- [1] 季桂梅,周勇志,曹杰,等.中国肉桂油纳米乳液的制备及其对鲫的驱避效果[J/OL].中国动物传染病学报,2024:1-9. DOI:10.19958/j.cnki.cn31-2031/s.20230908.002.
- [2] NEUMANN S M, WITTSTOCK N, VAN DER SCHAAF U S, et al. Interactions in water in oil in water double emulsions: systematical investigations on the interfacial properties and emulsion structure of the outer oil in water emulsion[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 537: 524-531. DOI:10.1016/j.colsurfa.2017.10.070.
- [3] ACOSTA E. Bioavailability of nanoparticles in nutrient and nutraceutical delivery[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2009, 14(1): 3-15. DOI:10.1016/j.cocis.2008.01.002.
- [4] KANDUČ M, REED J, SCHLAICH A, et al. Molecular dynamics simulations as support for experimental studies on surfactant interfacial layers[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2024, 72: 101816. DOI:10.1016/j.cocis.2024.101816.
- [5] DE S, MALIK S, GHOSH A, et al. A review on natural surfactants[J]. RSC Advances, 2015, 5(81): 65757-65767. DOI:10.1039/C5RA11101C.
- [6] LLAMAS S, SANTINI E, LIGGIERI L, et al. Adsorption of sodium dodecyl sulfate at water-dodecane interface in relation to the oil in water emulsion properties[J]. Langmuir, 2018, 34(21): 5978-5989. DOI:10.1021/acs.langmuir.8b00358.
- [7] RAVERA F, FERRARI M, LIGGIERI L, et al. Liquid-liquid interfacial properties of mixed nanoparticle-surfactant systems[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 323(1/2/3): 99-108. DOI:10.1016/j.colsurfa.2007.10.017.
- [8] 许艳芝,许益东.冷再生用新型沥青乳化剂的制备及分子动力学模拟[J].公路交通科技,2023,40(6):25-32;112. DOI:10.3969/j.issn.1002-0268.2023.06.004.
- [9] FENG T, HU Z S, WANG K, et al. Emulsion-based delivery systems for curcumin: encapsulation and interaction mechanism between debranched starch and curcumin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 161: 746-754. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.06.088.
- [10] LUZ A M, DOS SANTOS T J P, BARBOSA G D, et al. A molecular study on the behavior of polyethoxylated alkyl ethers surfactants in a water/*n*-alkane interface[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 651: 129627. DOI:10.1016/j.colsurfa.2022.129627.
- [11] JIAO B, SHI A M, LIU H Z, et al. Effect of electrostatically charged and neutral polysaccharides on the rheological characteristics of peanut protein isolate after high-pressure homogenization[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 329-335. DOI:10.1016/j.foodhyd.2017.10.009.
- [12] XIONG H S, XIE X N, LI Y, et al. Stabilization mechanism of different emulsifiers using dissipative particle dynamic simulation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 673: 131797. DOI:10.1016/j.colsurfa.2023.131797.
- [13] VASILE F E, MARTINEZ M J, PIZONES RUIZ-HENESTROSA V M, et al. Physicochemical, interfacial and emulsifying properties of a non-conventional exudate gum (*Prosopis alba*) in comparison with gum Arabic[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 56: 245-253. DOI:10.1016/j.foodhyd.2015.12.016.
- [14] ZHAO Q L, HONG X, FAN L P, et al. Freeze-thaw stability and rheological properties of high internal phase emulsions stabilized by phosphorylated *Perilla* protein isolate: effect of tea saponin concentration[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 134: 108001. DOI:10.1016/j.foodhyd.2022.108001.
- [15] WANG S N, YANG J J, SHAO G Q, et al. Soy protein isolated-soy hull polysaccharides stabilized O/W emulsion: effect of polysaccharides concentration on the storage stability and interfacial rheological properties[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 101: 105490. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105490.
- [16] WANG S N, YANG J J, SHAO G Q, et al. Dilatational rheological and nuclear magnetic resonance characterization of oil-water interface: impact of pH on interaction of soy protein isolated and soy hull polysaccharides[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 99: 105366. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105366.
- [17] XIONG W F, REN C, LI J, et al. Characterization and interfacial rheological properties of nanoparticles prepared by heat treatment of ovalbumin-carboxymethylcellulose complexes[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82: 355-362. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.03.048.
- [18] PÁLL S, ZHMUROV A, BAUER P, et al. Heterogeneous parallelization and acceleration of molecular dynamics simulations in GROMACS[J]. Journal of Chemical Physics, 2020, 153(13): 134110. DOI:10.1063/5.0018516.
- [19] ARUNAGIRI C, ANITHA A G, SUBASHINI A, et al. Synthesis, X-ray crystal structure, vibrational spectroscopy, DFT calculations, electronic properties and Hirshfeld analysis of (*E*)-4-Bromo-*N'*-(2,4-dihydroxybenzylidene) benzohydrazide[J]. Journal of Molecular Structure, 2018, 1163: 368-378. DOI:10.1016/j.molstruc.2018.03.023.
- [20] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592. DOI:10.1002/jcc.22885.
- [21] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: visual molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14(1): 33-38. DOI:10.1016/0263-7855(96)00018-5.
- [22] PAL R. Rheology of simple and multiple emulsions[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2011, 16(1): 41-60. DOI:10.1016/j.cocis.2010.10.001.

- [23] ZHOU B B, TOBIN J T, DRUSCH S, et al. Interfacial properties of milk proteins: a review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 295: 102347. DOI:10.1016/j.cis.2020.102347.
- [24] CHEN N N, ZHAO M M, SUN W Z, et al. Effect of oxidation on the emulsifying properties of soy protein isolate[J]. *Food Research International*, 2013, 52(1): 26-32. DOI:10.1016/j.foodres.2013.02.028.
- [25] ZHAO X, WU T, XING T, et al. Rheological and physical properties of O/W protein emulsions stabilized by isoelectric solubilization/precipitation isolated protein: the underlying effects of varying protein concentrations[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 95: 580-589. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.03.040.
- [26] YE J F, HUA X, ZHAO Q Y, et al. Chain conformation and rheological properties of an acid-extracted polysaccharide from peanut sediment of aqueous extraction process[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 228: 115410. DOI:10.1016/j.carbpol.2019.115410.
- [27] HAN Y, CHENG Z, ZHANG Y T, et al. Effect of metal ions and pH on the emulsifying properties of polysaccharide conjugates prepared from low-grade green tea[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 102: 105624. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105624.
- [28] WANG Y, ZHANG P, LIN H W, et al. Pickering emulsions stabilized by  $\beta$ -lactoglobulin-rosmarinic acid-pectin nanoparticles: influence of interfacial behavior and rheology performance[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 154: 110084. DOI:10.1016/j.foodhyd.2024.110084.
- [29] LUZ A M, BARBOSA G, MANSKE C, et al. Tween-80 on water/oil interface: structure and interfacial tension by molecular dynamics simulations[J]. *Langmuir*, 2023, 39(9): 3255-3265. DOI:10.1021/acs.langmuir.2c03001.
- [30] PEREZ A A, CARRARA C R, SÁNCHEZ C C, et al. Interfacial dynamic properties of whey protein concentrate/polysaccharide mixtures at neutral pH[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(5): 1253-1262. DOI:10.1016/j.foodhyd.2008.08.013.
- [31] KHEZRI A, KARIMI A, YAZDIAN F, et al. Molecular dynamic of curcumin/chitosan interaction using a computational molecular approach: emphasis on biofilm reduction[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 114: 972-978. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2018.03.100.
- [32] COUTSIAS E A, WESTER M J. RMSD and symmetry[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2019, 40(15): 1496-1508. DOI:10.1002/jcc.25802.
- [33] SONG X Y, BAO B, TAO J B, et al. Deswelling dynamics of thermoresponsive microgel capsules and their ultrasensitive sensing applications: a mesoscopic simulation study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(3): 1828-1838. DOI:10.1021/acs.jpcc.8b09998.
- [34] GOODARZI F, KONDORI J, REZAEI N, et al. Meso- and molecular-scale modeling to provide new insights into interfacial and structural properties of hydrocarbon/water/surfactant systems[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 295: 111357. DOI:10.1016/j.molliq.2019.111357.
- [35] OKURO P K, GOMES A, COSTA A L R, et al. Formation and stability of W/O-high internal phase emulsions (HIPEs) and derived O/W emulsions stabilized by PGPR and lecithin[J]. *Food Research International*, 2019, 122: 252-262. DOI:10.1016/j.foodres.2019.04.028.
- [36] DENG C Y, CAO C, ZHANG Y Y, et al. Formation and stabilization mechanism of  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex with C<sub>10</sub> aroma molecules[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 123: 107013. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.107013.
- [37] XIA X, MA J, LIU F, et al. A novel demulsifier with strong hydrogen bonding for effective breaking of water-in-heavy oil emulsions[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(19): 14805. DOI:10.3390/ijms241914805.
- [38] LI G T, ZHU F. Physicochemical, rheological, and emulsification properties of nonenyl succinic anhydride (NSA) modified quinoa starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 193: 1371-1378. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2021.10.199.
- [39] LU T, MANZETTI S. Wavefunction and reactivity study of benzo[a]pyrene diol epoxide and its enantiomeric forms[J]. *Structural Chemistry*, 2014, 25(5): 1521-1533. DOI:10.1007/s11224-014-0430-6.
- [40] LU T, CHEN Q X. Van der Waals potential: an important complement to molecular electrostatic potential in studying intermolecular interactions[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, 26(11): 315. DOI:10.1007/s00894-020-04577-0.
- [41] KAJIMOTO S, YOSHII N, HOBLEY J, et al. Electrostatic potential gap at the interface between triethylamine and water phases studied by molecular dynamics simulation[J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 448(1/2/3): 70-74. DOI:10.1016/j.cplett.2007.09.077.
- [42] 李侠清, 张星, 王增敏, 等. 不同类型表面活性剂在石英表面和油/水界面吸附行为的分子动力学模拟[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(2): 44-51. DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.02.007.
- [43] LI N, SUN Z Q, SUN J H, et al. Deformation and breakup mechanism of water droplet in acidic crude oil emulsion under uniform electric field: a molecular dynamics study[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 632: 127746. DOI:10.1016/j.colsurfa.2021.127746.
- [44] ABE H, YOSHIICHI Y, HIRANO T, et al. Hydrogen bonding of nanoconfined water in ionic liquids[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 367: 120383. DOI:10.1016/j.molliq.2022.120383.