

# 姜油纳米乳液超声波乳化制备工艺及其稳定性研究

陈冬<sup>1</sup> 张晓阳<sup>1</sup> 刘尧政<sup>2</sup> 梁莉<sup>1</sup> 于国泳<sup>1</sup> 李全宏<sup>1</sup>

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083;

2. 伊利诺伊大学香槟校区食品科学与人类营养系, 厄巴纳 61801)

**摘要:**以辛烯基琥珀酸淀粉酯为乳化剂,采用超声波乳化的方法制备了姜油纳米乳液,并探讨了环境因素对其稳定性的影响。通过单因素试验和响应面优化试验,确定以乳化性能良好的 Purity Gum 2000 (PG) 和 Hi Cap 100 (HC) 2种辛烯基琥珀酸淀粉酯进行纳米乳液制备。以 PG 为乳化剂时,最佳工艺参数为超声功率 430 W,姜油质量分数 9%,乳化剂质量浓度 0.1 g/mL,所得纳米乳液的平均粒径为  $(148 \pm 4.23)$  nm。以 HC 为乳化剂时,最佳工艺参数为超声功率 410 W,姜油质量分数 9.2%,乳化剂质量浓度 0.125 g/mL,所得纳米乳液平均粒径为  $(162 \pm 3.25)$  nm。PG 和 HC 姜油纳米乳液均具有良好的 pH 值、离子强度抵抗性。酸性环境有利于姜油纳米乳液的稳定性保持。Ca 离子浓度变化对姜油纳米乳液稳定性的影响大于 Na 离子,PG 姜油纳米乳液对离子强度的抵抗能力大于 HC 姜油纳米乳液。在姜油纳米乳液中添加适量的麦芽糊精可以起到抗冻的作用,PG 姜油纳米乳液的抗冻性能优于 HC 姜油纳米乳液。

**关键词:**姜油; 纳米乳液; 超声波; 制备; 稳定性

**中图分类号:** TS201.1      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-1298(2016)06-0250-09

## Study on Preparation and Stability of Ginger Oil Nano-emulsions

Chen Dong<sup>1</sup> Zhang Xiaoyang<sup>1</sup> Liu Yaozheng<sup>2</sup> Liang Li<sup>1</sup> Yu Guoyong<sup>1</sup> Li Quanhong<sup>1</sup>

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Department of Food Science and Human Nutrition, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana 61801, USA)

**Abstract:** The method for the preparation of ginger oil nano-emulsions using ultrasonic emulsification with OSA starch Purity Gum 2000 (PG), Hi Cap 100 (HC) and C001 (F) as emulsifier was studied. Then the stability of ginger oil nano-emulsions was also studied. Through single factor and response surface optimization experiment, OSA starch PG and HC were chosen as emulsifiers. The optimum parameters to prepare ginger oil nano-emulsion with PG as emulsifier were ultrasonic power 430 W, ginger oil concentration 9% and PG concentration 0.1 g/mL. The average particle size of PG ginger oil nano-emulsion was  $(148 \pm 4.23)$  nm. The optimum parameters to prepare ginger oil nano-emulsion with HC as emulsifier were ultrasonic power 410 W, ginger oil concentration 9.2% and HC concentration 0.125 g/mL. The average particle size of HC ginger oil nano-emulsion was  $(162 \pm 3.25)$  nm. The PG and HC ginger oil nano-emulsions both have good pH resistance ability. Acidic solution are better for ginger oil nano-emulsions to keep stable. Both of PG and HC ginger oil nano-emulsions also have good ionic resistance ability and the ability of PG ginger oil nano-emulsion is stronger than HC. The influence of Ca ion on stability of ginger oil nano-emulsions is greater than Na ion. The addition of malt dextrin can improve the freeze-thaw stability of PG and HC ginger oil nano-emulsions. PG ginger oil nano-emulsion shows better freeze-thaw stability than HC ginger oil nano-emulsion. This study contributes to the further application of ginger oil nano-emulsions in food industry.

**Key words:** ginger oil; nano-emulsion; ultrasonic; preparation; stability

收稿日期: 2016-02-20 修回日期: 2016-04-13

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2011BAD23B01)

作者简介: 陈冬(1987—),女,博士生,主要从事天然产物化学和食品风味化学研究,E-mail: xnyk26b@126.com

通信作者: 李全宏(1966—),男,教授,博士生导师,主要从事天然产物化学和食品风味化学研究,E-mail: liquanhong66@163.com

引言

姜油(Ginger oil)是一类姜提取物的总称,由挥发性的姜精油和非挥发性的树脂油组成。因姜油具有抗氧化、抑菌、抗炎、镇痛、抗癌、抗运动病、保护肠胃和改善心血管系统等功能<sup>[1-6]</sup>,在食品生产中被广泛应用于肉制品、油炸食品、功能保健品等加工中,但是由于姜油为油溶性,其在水相中的应用受到很大的阻碍。

近年来,食品级纳米乳液针对食品功能成分而构建的营养素包埋与传递,是一种简单有效的包埋运输体系<sup>[7]</sup>,很好解决了油溶性功能成分水溶性差、易氧化、易挥发、难吸收等问题。超声波乳化技术是目前在食品领域中制备纳米乳液的新兴技术。与传统的乳化技术相比,超声波乳化技术具有乳液粒径小、分布窄、乳液稳定、表面活性剂的需量小、生产成本低,易操作、污染小、高效节能等优势<sup>[8]</sup>。辛烯基琥珀酸淀粉酯,俗称纯胶,是一种新兴食品乳化剂,与常用的精油类油脂乳化剂相比具有价格低廉、粘度适中、乳化性能更强等优点。

本文以辛烯基琥珀酸淀粉酯为乳化剂,通过超声波乳化制备姜油纳米乳液,使姜油能够稀释并溶解于水相中,以提高其吸收利用率及稳定性。并对制备的姜油纳米乳液稳定特性进行分析,以满足食品加工或食品保藏的需求,为食品工业应用提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

辛烯基琥珀酸酯化淀粉 Purity Gum 2000 (PG) (上海天活贸易有限公司)、Hi-Cap 100 (HC) (上海天活贸易有限公司)、CO01 (F) (法国罗盖特淀粉公司);姜精油、姜树脂,郑州雪麦龙食品香料有限公司;氢氧化钠、无水氯化钙、氯化钠,北京化学试剂有限公司;盐酸,国药集团化学试剂有限公司;麦芽糊精,北京索莱宝科技有限公司。

1.2 仪器及设备

BP221S 型电子天平(德国 Sartorius 公司);D-500 Wiggins 型高速剪切均质机(德国 Wiggins 公司);Scientz-IID 型超声波细胞破碎仪(宁波新芝生物科技股份有限公司);LS230 型激光粒径分析仪(美国贝克曼库特公司);电子温度仪(郑州博洋仪器仪表有限公司);T-6 型紫外分光光度计(北京普析通用仪器责任有限公司);Zetasizer Nano ZSP 型纳米粒度电位仪(英国马尔文仪器有限公司);Model868 型精密 pH 计(美国 Thermo Orion 公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 粗乳液的制备

分别称取辛烯基琥珀酸酯化淀粉 PG、HC、F 于高型烧杯中,量取去离子水倒入烧杯,并搅拌,静置 12 h 使其充分溶解形成水相。将姜油(姜精油与姜油树脂质量比为 1)缓慢加入水相,用高速剪切均质机以 14 000 r/min 均质 2 min,形成粗乳液。

1.3.2 姜油纳米乳液的制备

取 20 mL 粗乳液于烧杯中,置于超声波细胞破碎仪中,液面浸没变幅杆 3 cm,工作时间和间歇时间均为 5 s,采取冰水浴降温。

1.3.3 单因素试验

以超声功率、超声时间、姜油浓度、乳化剂浓度为考察因素进行单因素试验,测定制备的姜油纳米乳液平均粒径。

(1) 超声功率

配制 0.1 g/mL 的 3 种乳化剂水溶液,缓慢加入质量分数 10.0% 的姜油,制备粗乳液。设置超声功率分别为 100、200、300、400、500、600 W,超声处理粗乳液 4 min(工作时间),测定制备的姜油纳米乳液平均粒径。

(2) 超声时间

配制 0.1 g/mL 的 3 种乳化剂水溶液,缓慢加入质量分数 10.0% 的姜油,制备粗乳液。设置超声功率为 400 W,分别超声处理粗乳液 1、2、3、4、5、6 min,测定制备的姜油纳米乳液平均粒径。

(3) 乳化剂浓度

分别配制质量浓度为 0.050、0.075、0.100、0.125、0.150 g/mL 的 3 种乳化剂水溶液,缓慢加入质量分数 10.0% 的姜油,制备粗乳液。设置超声功率为 400 W,超声处理粗乳液 4 min,测定制备的姜油纳米乳液平均粒径。

(4) 姜油浓度

配制 0.1 g/mL 的 3 种乳化剂水溶液,分别缓慢加入质量分数 5.0%、7.5%、10.0%、12.5%、15.0% 的姜油,制备粗乳液。设置超声功率为 400 W,超声处理粗乳液 4 min,测定制备的姜油纳米乳液平均粒径。

1.3.4 响应面优化试验

根据单因素试验结果,利用 Design Expert 8.0 软件进行响应面试验的设计与分析。以纳米乳液平均粒径为响应值,采用中心组合试验 Box-Behnken Design,选定三因素三水平进行试验设计。

1.3.5 姜油纳米乳液稳定性试验

(1) pH 值

用 0.1 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 NaOH 调

节姜油纳米乳液 pH 值为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0,静置 2 h 后,测定乳液的平均粒径、Zeta 电位和浊度。

(2) 离子强度

配置 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mol/L 的 NaCl 溶液和 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mol/L 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液。将姜油纳米乳液用不同浓度的 NaCl 溶液和 CaCl<sub>2</sub> 溶液稀释一倍,静置 2 h 后,测定乳液平均粒径、Zeta 电位和浊度。

(3) 冷冻-融化

将姜油纳米乳液在 -18℃ 冷冻 24 h,于室温 (20℃) 解冻,测定乳液平均粒径、多分散系数 (PDI) 和 Zeta 电位。

1.3.6 测定方法

(1) 平均粒径

采用 LS230 型激光粒径分析仪进行平均粒径的测定。

(2) 粒径分布宽度  $S_{\text{pan}}$

粒径分布宽度的计算方法为

$$S_{\text{pan}} = \frac{d(v,90) - d(v,10)}{d(v,50)}$$

式中  $d(v,90) - d(v,10)$ ——粒径分布的范围  
 $d(v,50)$ ——中值粒径  
 $d(v,10)$ 、 $d(v,50)$ 、 $d(v,90)$  为分布曲线中累计分布达到 10%、50%、90% 时最大微粒的等效直径,均由 LS230 型激光粒径分析仪测得。

(3) Zeta 电位

由 Zetasizer Nano ZSP 型纳米粒度电位仪测定 Zeta 电位。

(4) 乳液浊度  $T$

将乳液用 0.001 g/mL 的十二烷基磺酸钠 (SDS) 溶液进行稀释,以 SDS 溶液为空白对照,用紫外分光光度计测定 500 nm 处的吸光度,浊度计算公式为

$$T = \frac{2.302AV}{I}$$

式中  $A$ ——稀释乳液在 500 nm 处的吸光度  
 $V$ ——稀释倍数  $I$ ——光程差,0.01 m

1.3.7 数据分析

利用 SPSS1 7.0 统计分析软件进行数据的方差分析。

2 结果分析与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 超声功率

图 1a 为超声功率对乳液平均粒径的影响。超

声功率为 100 W 时,F 乳液的平均粒径为 380 nm,PG 和 HC 乳液平均粒径为 301 nm 和 287 nm。超声功率由 100 W 增加到 300 W,平均粒径显著降低 ( $p \leq 0.05$ ),超声功率由 300 W 增加到 600 W 后,乳液的平均粒径变化不显著 ( $p > 0.05$ )。相同超声功率下,PG 和 HC 乳液的平均粒径均显著小于 F 乳液 ( $p < 0.05$ ),表现出更好的乳化特性。

F 和 PG 乳液在 500 W 的处理条件下,粒径略微增加,这与 DESRUMAUX 等<sup>[9]</sup>的研究结果一致,这种现象称为过处理效应,是由高强度的超声效应引起的乳液微粒的聚合。

表 1 为超声功率对乳液粒径分布宽度的影响。随着超声功率的增加,粒径分布宽度减小,在 400 W 超声处理条件下有最小值。超声功率增加至 500 W 和 600 W 时,粒径分布宽度增加。这表明高功率的处理使乳液微粒发生聚合,从而造成粒径的分布宽度变大,从另一个角度印证了过处理效应的存在。

综合上述分析,并考虑生产成本,超声功率可选择 300 ~ 500 W。

2.1.2 超声时间

由图 1b 可知,随着超声时间的增加,乳液的平均粒径减小,与文献[10]所述一致。3 种乳液经 1、2、3 min 处理后,平均粒径显著减小 ( $p < 0.05$ ),表明在 3 min 内超声处理能显著降低乳液的粒径。当超声处理时间大于 3 min 时,平均粒径缓慢减小 ( $p > 0.05$ )。TORNERG<sup>[11]</sup>用超声波乳化制备大豆油水包油乳液时也发现了类似的变化趋势。

由表 1 可知,乳液的粒径分布宽度在 1 ~ 5 min 超声时间内逐渐减小,当超声时间为 5 min 时,粒径分布宽度具有最小值。

综合超声时间对平均粒径和粒径分布宽度的影响,选择超声处理时间为 5 min。

2.1.3 乳化剂浓度

不同乳化剂质量浓度对平均粒径的影响如图 1c 所示。乳化剂质量浓度在 0.050 ~ 0.125 g/mL 时,乳液的平均粒径呈下降的趋势。当乳化剂 PG 的质量浓度由 0.050 g/mL 增加至 0.075 g/mL 时,乳液的平均粒径减小幅度最大。当乳化剂质量浓度为 0.125 g/mL 时,3 种乳液的平均粒径均最小。这是因为乳化剂质量浓度在 0.050 ~ 0.125 g/mL 范围内,随着乳化剂增加,乳化效率增大,粒径减小<sup>[12]</sup>。而当乳化剂的浓度大于 0.125 g/mL 时,平均粒径随着乳化剂浓度的增加而增大。这是因为乳化剂浓度过大,多余的乳化剂相互作用,造成乳液微粒的聚合<sup>[13]</sup>。这一现象也可用排斥絮凝理论解释,即当高分子乳化剂的浓度超过临界值时,连续相中没有吸

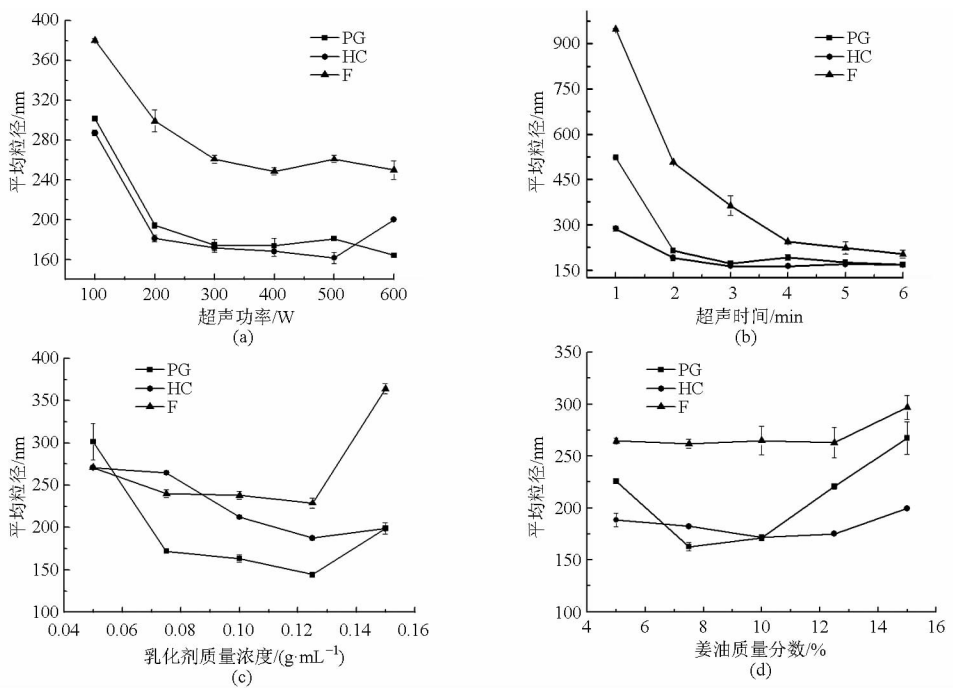


图 1 超声功率、超声时间、乳化剂质量浓度、姜油质量分数对姜油纳米乳液平均粒径的影响  
Fig. 1 Effects of ultrasound powers, ultrasound process time, emulsifier content and ginger oil content on the average size of ginger oil nano-emulsions

表 1 不同超声功率、超声时间、乳化剂质量浓度、姜油质量分数条件下的乳液粒径分布宽度

| 乳化剂 | 超声功率/W |      |      |      |      |      |      | 超声时间/min |      |      |      |      |      |      | 乳化剂质量浓度/(g·mL <sup>-1</sup> ) |       |      |       |      | 姜油质量分数/% |      |      |      |      |
|-----|--------|------|------|------|------|------|------|----------|------|------|------|------|------|------|-------------------------------|-------|------|-------|------|----------|------|------|------|------|
|     | 0      | 100  | 200  | 300  | 400  | 500  | 600  | 0        | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 0.05                          | 0.075 | 0.10 | 0.125 | 0.15 | 5.0      | 7.5  | 10.0 | 12.5 | 15.0 |
| PG  | 3.38   | 1.05 | 1.36 | 0.99 | 0.88 | 0.94 | 1.04 | 3.38     | 3.27 | 1.57 | 0.93 | 1.20 | 0.87 | 0.85 | 1.42                          | 2.52  | 2.27 | 2.75  | 2.84 | 3.52     | 1.08 | 1.41 | 1.19 | 1.27 |
| HC  | 7.21   | 6.97 | 1.95 | 1.52 | 1.45 | 1.60 | 1.89 | 7.21     | 1.16 | 1.10 | 0.98 | 1.00 | 0.93 | 1.19 | 1.00                          | 1.11  | 1.15 | 1.18  | 1.43 | 1.51     | 1.60 | 0.81 | 0.95 | 1.25 |
| F   | 6.96   | 6.84 | 1.44 | 1.14 | 1.10 | 1.56 | 1.75 | 6.96     | 3.95 | 3.45 | 2.35 | 1.40 | 1.26 | 1.35 | 1.06                          | 1.76  | 1.17 | 1.33  | 1.31 | 1.30     | 1.86 | 1.82 | 1.88 | 1.38 |

附的变性淀粉会因为渗透作用引起液滴絮凝,从而引起变性淀粉分子链从两液滴表面排斥而出<sup>[14]</sup>。

不同乳化剂浓度下,粒径分布宽度如表 1 所示。3 种乳化剂在 0.050 g/mL 的浓度时都有最小的粒径分布宽度,此时乳液主要以 300 nm 左右的乳液微粒存在。0.075 ~ 0.100 g/mL 质量浓度范围内,粒径分布宽度变小,这说明在乳化剂质量浓度在 0.075 ~ 0.100 g/mL 范围内,乳液越来越均一。当乳化剂质量浓度大于 0.100 g/mL 时,粒径分布宽度又略有增大。这样的趋势与 MAHDI 等<sup>[15]</sup>的结果相同,说明过量的乳化剂会影响乳液的均一性,进而影响乳液的稳定性。

综合考虑乳化剂浓度对平均粒径和粒径分布宽度的影响,0.100 ~ 0.125 g/mL 的乳化剂质量浓度最适合姜油纳米乳液的制备。

2.1.4 姜油质量分数

由图 1d 可知,PG 和 HC 乳液的平均粒径随姜油质量分数的增加先降低后增大。当姜油质量分数大于 7.5% 时,PG 乳液粒径增大。当姜油质量分数大于 10.0% 时,HC 乳液粒径增大。F 乳液的平均

粒径,在姜油质量分数在 5% ~ 12.5% 时,变化不显著,大于 12.5% 时,显著增大( $p < 0.05$ )。

由表 1 可知,当姜油质量分数在 7.5% 时,PG 乳液具有最小粒径分布宽度。姜油质量分数在 10.0% 时,HC 乳液具有最小粒径分布宽度。姜油质量分数在 5.0% 时,F 乳液具有最小粒径分布宽度。

因此,PG、HC 和 F 作为乳化剂时,最适宜姜油的质量分数分别为 7.5%、10.0% 和 5.0%。这一结果也说明 PG 和 HC 乳化剂乳化性能优于 F 乳化剂,能乳化更多的姜油。

2.2 响应面优化试验

根据上述单因素试验结果,选定 PG 和 HC 为乳化剂,超声时间为 5 min,以超声功率、乳化剂浓度、姜油浓度为考察对象,乳液平均粒径为考察指标,进行三因素三水平的响应面优化试验。PG 和 HC 因素水平试验设计编码如表 2 所示。

2.2.1 以 PG 为乳化剂的响应面优化试验

试验设计与结果如表 3 所示,利用 Design Expert 8.0 软件对结果进行分析,得到回归模型方

表 2 因素水平试验设计编码

| Tab.2 Factors and levels in the response surface methodology |    |            |              |                                   |
|--------------------------------------------------------------|----|------------|--------------|-----------------------------------|
| 乳化剂                                                          | 编码 | 因素         |              |                                   |
|                                                              |    | 超声功率/<br>W | 姜油质量<br>分数/% | 乳化剂质量浓度/<br>(g·mL <sup>-1</sup> ) |
| PG                                                           | -1 | 300        | 5.0          | 0.100                             |
|                                                              | 0  | 400        | 7.5          | 0.125                             |
|                                                              | 1  | 500        | 10.0         | 0.150                             |
| HC                                                           | -1 | 300        | 7.5          | 0.100                             |
|                                                              | 0  | 400        | 10.0         | 0.125                             |
|                                                              | 1  | 500        | 12.5         | 0.150                             |

程( $X_1 \sim X_3$ 表示超声功率、姜油质量分数、乳化剂质量浓度的编码值,系数方差分析如表 4 所示)

$$Y = 168.40 - 5.37X_1 - 41.88X_2 + 20.50X_3 - 20.50X_1X_2 - 0.25X_1X_3 - 2.25X_2X_3 + 28.80X_1^2 + 39.30X_2^2 + 6.55X_3^2$$

该回归模型  $p < 0.0001$ ,说明模型显著,能够由试验因素预测响应值的变化情况。模型一次项  $X_2$ 、 $X_3$ ,二次项  $X_1X_2$ 、 $X_1^2$ 、 $X_2^2$  差异极显著,其他项差异不显著。3 个因素对乳液平均粒径的影响从大到小依次为:姜油质量分数、乳化剂质量浓度、超声功率。

在上述模型的基础上,以其中一个因素为零水平,考察另外 2 个因素对乳液平均粒径的影响,得到图 2a 3 个三维响应面图。

为了制备较小粒径的纳米乳液,利用 Design Expert 8.0 软件进行条件优化,优化结果为:超声功率 430 W,姜油质量分数 9%,乳化剂质量浓度 0.10 g/mL,预测在此条件下制备的纳米乳液的平均粒径为 142 nm。按此条件进行验证试验,乳液的平均粒径为  $(148 \pm 4.23)$  nm,接近预测值,证明此模型合理。

2.2.2 以 HC 为乳化剂的响应面优化试验

试验设计与结果如表 3 所示,利用 Design Expert 8.0 软件对结果进行分析,得到回归模型方程(系数方差分析如表 4 所示)

$$Y = 158.00 - 2.99X_1 + 6.30X_2 - 0.031X_3 - 3.35X_1X_2 + 7.8X_1X_3 + 3.28X_2X_3 + 8.79X_1^2 + 9.36X_2^2 + 13.53X_3^2$$

该回归模型的  $p < 0.05$ ,说明模型在 0.05 水平显著,能够利用此模型分析预测响应值的变化情况。模型一次项  $X_2$ ,二次项  $X_1^2$ 、 $X_2^2$  差异显著,二次项  $X_3^2$  差异极显著,其他项差异不显著。3 个因素对乳液平均粒径的影响从大到小依次为:姜油浓度、超声功率、乳化剂浓度。

在上述模型的基础上,以其中一个因素为零水平,考察另外 2 个因素对乳液平均粒径的影响,得到 3 个三维响应面图(图 2b)。

为了制备较小粒径的纳米乳液,利用 Design

Expert 8.0 软件进行条件优化,优化结果为:超声功率 410 W,姜油质量分数 9.2%,乳化剂质量浓度 0.125 g/mL,预测在此条件下制备的纳米乳液的平均粒径为 157 nm。按此条件进行验证试验,乳液的平均粒径为  $(162 \pm 3.25)$  nm,接近预测值,证明此模型合理。

表 3 响应面优化试验设计与结果

| Tab.3 Response surface design and results |       |       |       |             |       |       |       |             |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------------|
| 试验<br>序号                                  | PG    |       |       |             | HC    |       |       |             |
|                                           | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | 平均粒<br>径/nm | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | 平均粒<br>径/nm |
| 1                                         | 0     | 0     | 0     | 172         | 0     | 0     | 0     | 160         |
| 2                                         | 1     | -1    | 0     | 299         | 0     | 0     | 0     | 153         |
| 3                                         | 0     | -1    | -1    | 231         | 1     | 1     | 0     | 185         |
| 4                                         | 0     | 0     | 0     | 167         | 0     | 1     | 1     | 185         |
| 5                                         | -1    | 1     | 0     | 215         | 0     | 0     | 0     | 159         |
| 6                                         | 0     | 0     | 0     | 160         | -1    | 1     | 0     | 192         |
| 7                                         | -1    | -1    | 0     | 259         | 1     | 0     | 1     | 182         |
| 8                                         | 1     | 0     | 1     | 212         | -1    | -1    | 0     | 161         |
| 9                                         | -1    | 0     | -1    | 195         | 0     | 0     | 0     | 157         |
| 10                                        | -1    | 0     | 1     | 233         | 0     | -1    | -1    | 184         |
| 11                                        | 0     | 0     | 0     | 180         | 0     | 0     | 0     | 161         |
| 12                                        | 0     | 1     | 1     | 193         | 1     | 0     | -1    | 167         |
| 13                                        | 1     | 0     | -1    | 175         | 0     | -1    | 1     | 178         |
| 14                                        | 0     | -1    | 1     | 280         | 1     | -1    | 0     | 167         |
| 15                                        | 0     | 1     | -1    | 153         | -1    | 0     | 1     | 178         |
| 16                                        | 1     | 1     | 0     | 173         | 0     | 1     | -1    | 178         |
| 17                                        | 0     | 0     | 0     | 163         | -1    | 0     | -1    | 194         |

2.3 姜油纳米乳液的稳定性

作为食品添加剂,纳米乳液在应用过程中,pH 值、离子强度、冷冻融化、麦芽糊精的添加、稀释等因素都会影响纳米乳液的稳定性。

2.3.1 pH 值

pH 值会影响改性淀粉的电离程度和乳化性,从而影响纳米乳液的稳定性,因此考察 pH 值对姜油纳米乳液稳定性的影响具有现实意义<sup>[16]</sup>。

pH 值对乳液平均粒径的影响如图 3a 所示。PG、HC 乳液在 pH 值 7~10 的环境中平均粒径保持稳定。当 pH 值由 7 降至 6 时,PG、HC 乳液平均粒径显著增大( $p < 0.05$ ),这是由于 PG、HC 均为阴离子改性淀粉,因此在 pH 值由 7 降至 6 时,改性淀粉会因为羧基质子化而使暴露的羧基减少,乳化能力降低,平均粒径增大。当 pH 值为 3~6 时,PG 乳液的平均粒径随 pH 值的增大而显著增大( $p < 0.05$ ),HC 乳液的平均粒径也随 pH 值的增大而增大,但差异不显著( $p > 0.05$ )。PG 乳液平均粒径在 pH 值 3~6 时均大于 HC 乳液,说明 PG 和 HC 乳化能力和乳化稳定性存在一定的差异。这一差异主要源于淀

表 4 回归模型系数方差分析

Tab. 4 Results of ANOVA of regression model coefficient

| 系数项      | PG       |                        |               | HC       |                        |              |
|----------|----------|------------------------|---------------|----------|------------------------|--------------|
|          | 系数估计     | F                      | p             | 系数估计     | F                      | p            |
| 常数项      | 168. 40  |                        |               | 158. 00  |                        |              |
| $X_1$    | - 5. 37  | 3. 46                  | 0. 105 0      | - 2. 99  | 1. 26                  | 0. 298 9     |
| $X_2$    | - 41. 88 | 210. 29                | <0. 000 1 * * | 6. 30    | 5. 60                  | 0. 049 9 *   |
| $X_3$    | 20. 50   | 50. 4                  | 0. 000 2 * *  | - 0. 031 | $1. 33 \times 10^{-4}$ | 0. 991 1     |
| $X_1X_2$ | - 20. 50 | 25. 2                  | 0. 001 5 * *  | - 3. 35  | 0. 79                  | 0. 403 6     |
| $X_1X_3$ | - 0. 25  | $3. 75 \times 10^{-3}$ | 0. 952 9      | 7. 83    | $4. 32 \times 10^0$    | 0. 076 4     |
| $X_2X_3$ | - 2. 25  | 0. 3                   | 0. 598 8      | 3. 28    | 0. 76                  | 0. 412 8     |
| $X_1^2$  | 28. 80   | 52. 35                 | 0. 000 2 * *  | 8. 79    | 5. 73                  | 0. 047 8 *   |
| $X_2^2$  | 39. 30   | 97. 49                 | <0. 000 1 * * | 9. 36    | 6. 49                  | 0. 038 2 *   |
| $X_3^2$  | 6. 55    | 2. 71                  | 0. 143 8      | 13. 53   | 13. 58                 | 0. 007 8 * * |

注：\* 表示差异影响显著( $p \leq 0.05$ )，\* \* 表示差异影响极显著( $p \leq 0.01$ )。

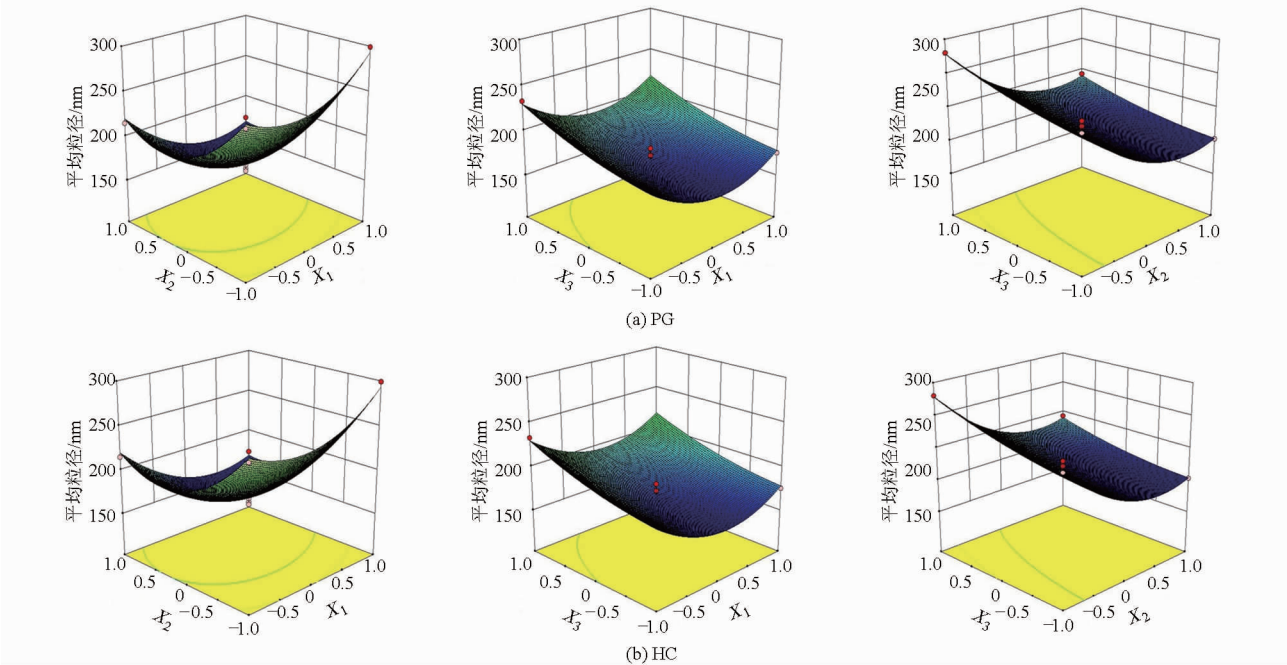


图 2 超声功率与姜油质量分数,超声功率与乳化剂质量浓度,姜油质量分数与乳化剂质量浓度对 PG 和 HC 姜油纳米乳液平均粒径的影响

Fig. 2 Effects of ultrasonic power and ginger oil content, ultrasonic power and emulsifier content, ginger oil content and emulsifier content on the average size in PG and HC ginger oil nano-emulsions

粉改性过程中辛烯基琥珀酸取代程度的不同和分子结构的不同。梁蓉<sup>[17]</sup>测定了这 2 种乳化剂的重均分子量、旋转半径和取代度,PG、HC 重均分子量分别为  $3.29 \times 10^6$  g/mol、 $9.42 \times 10^5$  g/mol,旋转半径分别为  $(34.0 \pm 0.009)$  nm、 $(32.3 \pm 0.01)$  nm,取代度分别为  $3.108 \pm 0.02$ 、 $3.708 \pm 0.11$ 。

PG、HC 两种乳液受不同 pH 值的粒径分布变化如图 4 所示。当 pH 值为 7~10 时,PG 乳液粒径分布出现 2 个峰值,第 1 个峰值较 pH 值小于 6 时的峰值小,第 2 个峰值高度随 pH 值增大而增大。当 pH 值为 7 时,PG 乳液粒径分布的峰值略有增大。当 pH 值为 3~6 时,PG 乳液粒径分布图形相似,这一

观测结果与吕程<sup>[18]</sup>发现甜菜果胶乳液在 pH 值为 3~6 时其粒径分布图形基本相似。说明 PG 乳液对 pH 值为 3~6 的环境有抵抗性。袁芳<sup>[19]</sup>也发现低 pH 值的加工环境下,乳状液的稳定性提高。HC 乳液在 pH 值 3~10 时,粒径分布图形相似,均为单峰分布,说明 HC 乳液对 pH 值 3~10 的环境有抵抗性。

pH 值对乳液 Zeta 电位的影响如图 3b 所示,pH 值降低的过程中,PG 和 HC 乳液的 Zeta 电位绝对值随之降低,这是因为改性淀粉羧基质子化效应会引起 Zeta 电位绝对值的降低。

乳液的浊度也可以表征乳液的稳定性。由图 3c 可知 PG 乳液随 pH 值的增大呈现先缓慢增大

后减小的趋势,HC 乳液呈现随 pH 值的增大一直缓慢减小的趋势。PG、HC 乳液在酸性环境下的浊度变化小于碱性环境。

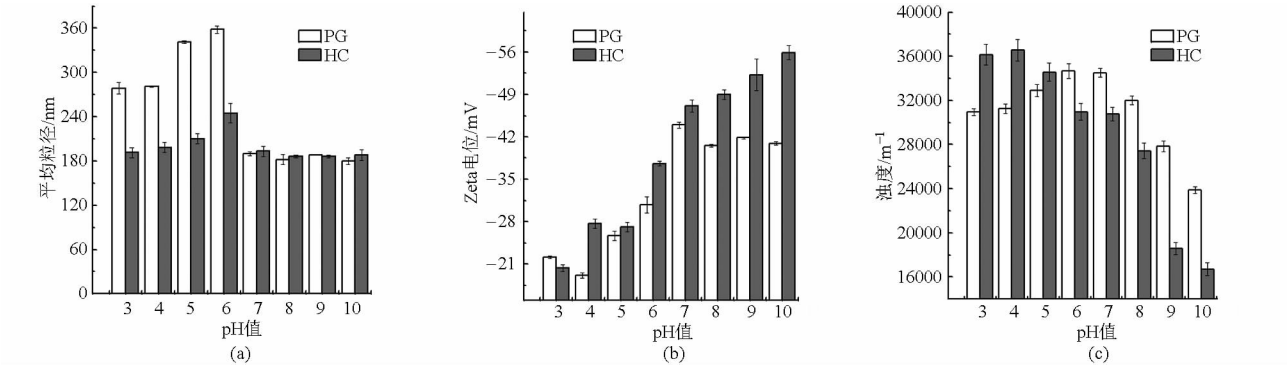


图3 pH 值对 PG 和 HC 姜油纳米乳液平均粒径、Zeta 电位、乳液浊度的影响

Fig.3 Effect of pH value on the size, the Zeta potential and the turbidity of PG and HC ginger oil nano-emulsions

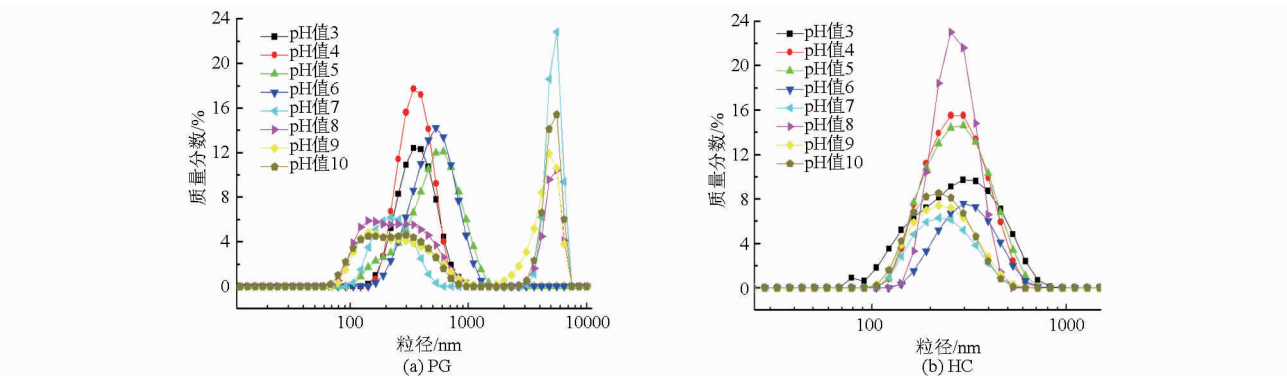


图4 pH 值对 PG 和 HC 姜油纳米乳液粒径分布的影响

Fig.4 Effect of pH value on the size distribution of PG and HC ginger oil nano-emulsions

2.3.2 离子强度

离子的存在也会影响乳化剂的电离程度,从而影响乳液的稳定性,因此离子强度对乳液稳定性影响的观测也十分重要。

Na、Ca 离子浓度对乳液平均粒径的影响如图 5 所示。随着离子强度的增大,PG、HC 姜油乳液的平均粒径均没有显著变化( $p>0.05$ )。

Na、Ca 离子浓度对乳液 Zeta 电位的影响如图 5 所示,随着离子浓度的增大,PG、HC 乳液的 Zeta 电位绝对值均显著减小( $p<0.05$ )。这可能是因为当水溶液中离子强度增加时,粒子表面上相反电荷的积累导致静电屏蔽<sup>[20]</sup>。此外,钠离子、钙离子的存在都会使得乳化剂的带电量减小,乳液微粒间的引力减小,可能会引起一定程度的絮凝现象<sup>[21]</sup>。Ca 离子浓度变化对 PG、HC 乳液 Zeta 电位的影响大于 Na 离子浓度变化,Ca 离子作用下,乳液 Zeta 电位差值为 12.7 mV,Na 离子作用下,乳液的 Zeta 电位的差值为 6.6 mV。这是因为多化合价的离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ )比单化合价离子( $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Cl}^{-}$ 、 $\text{K}^{+}$ )产生的静电屏蔽更强,在低浓度时可屏蔽的电荷数比单化合价离子多<sup>[22]</sup>。李冉<sup>[16]</sup>也发现乳

上述试验结果表明 PG、HC 两种阴离子乳化剂制备的姜油纳米乳液均具有较强的 pH 抵抗性,在酸性条件下稳定性良好,适用于酸性饮料的开发利用。

液对 Na 离子的承受浓度要远高于 Ca 离子的添加浓度,二价阳离子对乳液稳定性的影响要显著高于一价阳离子。HC 乳液的 Zeta 电位受离子浓度的影响大于 PG 乳液,HC 乳液 Zeta 电位差值为 10.6 mV,PG 乳液 Zeta 电位差值为 8.7 mV。但 2 种乳液在最大离子浓度条件下 Zeta 电位绝对值稳定,仍大于 30 mV,表明 PG、HC 两种纳米乳液对试验浓度的离子强度均有较强的抵抗能力。

Na、Ca 离子浓度对乳液浊度的影响如图 5 所示,随着离子强度的增大,乳液浊度减小。Ca 离子浓度增大对 PG、HC 乳液浊度的影响大于 Na 离子浓度增大对其的影响。PG 乳液浊度的降低幅度小于 HC 乳液浊度的降低幅度。

因此,PG、HC 两种乳液均可抵抗一定浓度的离子强度的影响而稳定存在,Ca 离子浓度变化对 PG、HC 乳液稳定性的影响较大,PG 姜油纳米乳液对离子强度的抵抗能力大于 HC 姜油纳米乳液。

2.3.3 冷冻-融化

食品级乳液在储运过程中会面临冷冻-融化(冻融)引起乳液破乳问题。麦芽糊精可作为抗冻剂添加到乳液中,降低水相冰点,抑制大冰晶形成,

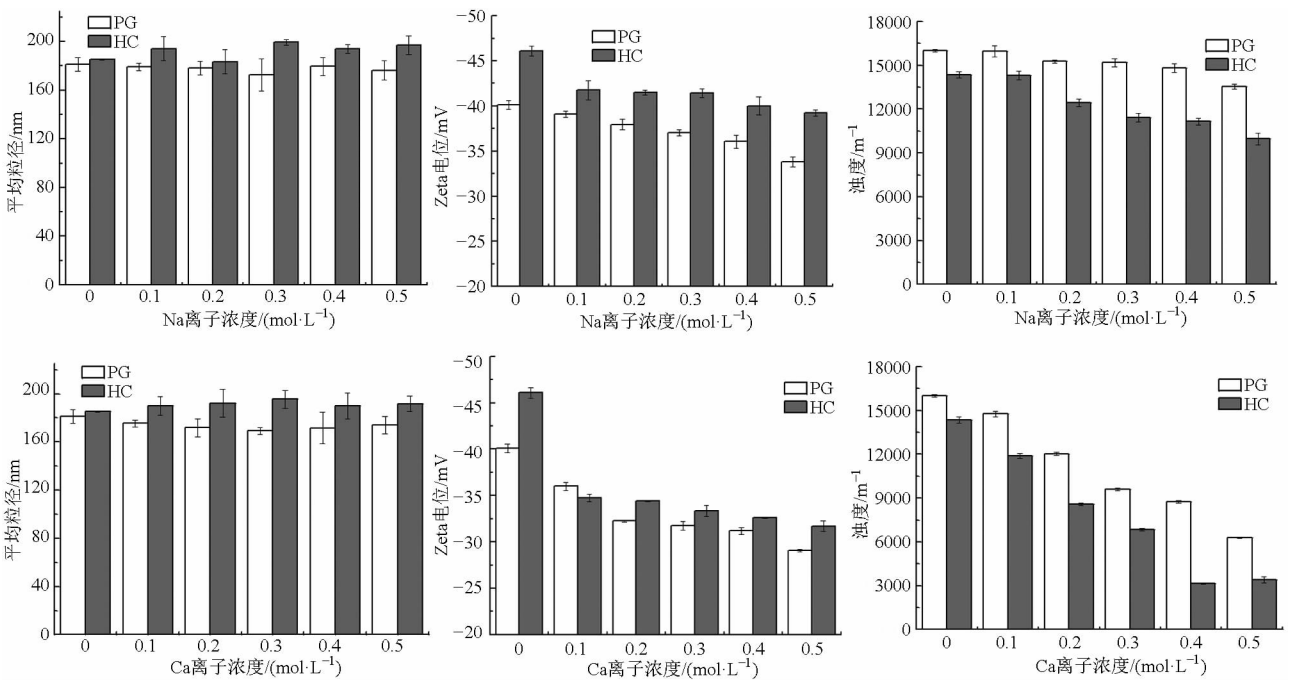


图 5 Na 离子浓度和 Ca 离子浓度对 PG 和 HC 姜油纳米乳液平均粒径、Zeta 电位、乳液浊度的影响

Fig. 5 Effect of Na<sup>+</sup> concentration and Ca<sup>2+</sup> concentration on the size, the Zeta potential, the turbidity of PG and HC ginger oil nano-emulsions

降低低温对乳状液的影响。因此考察添加麦芽糊精对乳液冻融稳定性的影响意义重大。

冻融后姜油纳米乳液平均粒径的影响如图 6a 所示,PG 和 HC 姜油纳米乳液在冷冻-融化后平均粒径均增加,添加麦芽糊精后 PG、HC 乳液平均粒径也有所增加,但平均粒径小于未添加麦芽糊精时的平均粒径,表明麦芽糊精的添加能抑制冻融后平均粒径的增大。冻融后姜油纳米乳液分散性指数如

图 6b 所示,添加不同浓度麦芽糊精后,PG 和 HC 姜油纳米乳液的 PDI 值均随添加量的增大而减小,说明乳液粒径分布更窄,更加稳定。冻融后姜油纳米乳液 Zeta 电位如图 6c 所示,PG 和 HC 姜油纳米乳液的 Zeta 电位绝对值均随麦芽糊精的添加量的增大而增大,表明乳液更加稳定。综上所述,冻融会影响姜油纳米乳液的稳定性,添加适量的麦芽糊精可以提高姜油纳米乳液的冻融稳定性。

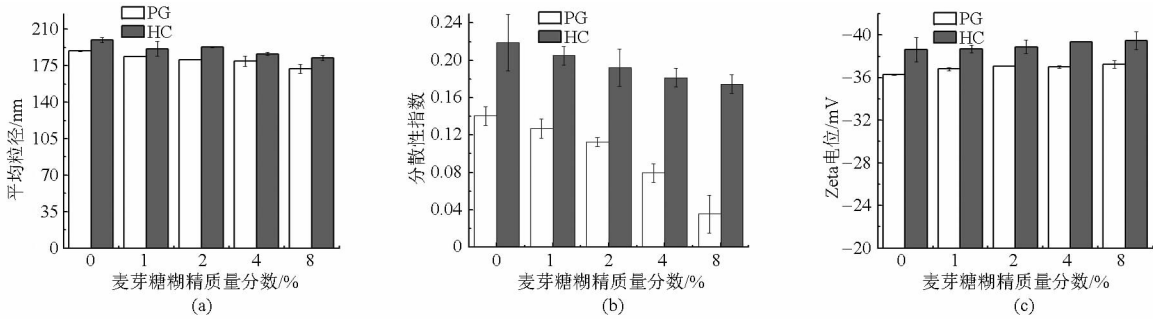


图 6 麦芽糊精添加量对 PG 和 HC 姜油纳米乳液冷冻-融化后粒径、分散性指数 PDI、Zeta 电位的影响

Fig. 6 Effect of maltodextrin content on the size, the PDI and the Zeta potential of PG and HC ginger oil nano-emulsions after frozen-thaw

3 结束语

为了克服姜油易挥发、不溶于水等缺点,采用超声波乳化方法制备了姜油纳米乳液,并研究其在食品生产应用中的稳定性。单因素试验结果证明超声波乳化法可应用于姜油纳米乳液的制备,变性淀粉 PG、HC 两种乳化剂对姜油的乳化效果优于变性淀粉 F。以 PG 为乳化剂,响应面优化试验确定其最佳

工艺参数为,超声功率 430 W,姜油质量分数 9%,乳化剂质量浓度 0.1 g/mL。以 HC 为乳化剂,响应面优化试验确定其最佳工艺参数为,超声功率 410 W,姜油质量分数 9.2%,乳化剂质量浓度 0.125 g/mL。PG、HC 两种乳化剂均具有较强的 pH 值、离子强度抵抗性,能够作为乳化香精应用于食品领域,适用于酸性饮料的开发利用。PG 姜油纳米乳液抗冻性能优于 HC 姜油纳米乳液,在乳化液中添加适量的麦

芽糊精可以起到抗冻的作用,在生产中有重要意义。

### 参 考 文 献

- MASUDA Y, KIKUZAKI H, HISAMOTO M, et al. Antioxidant properties of gingerol related compounds from ginger [J]. *Biofactors*, 2004, 21(1-4): 293-296.
- SIMANDI B, HAJDU V, PEREDI K, et al. Antioxidant activity of pilot-plant alcoholic and supercritical carbon dioxide extracts of thyme [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2001, 103(6): 355-358.
- GUPTHA S, RACISHANKAR S. A comparison of the antimicrobial activity of garlic, ginger, carrot and turmeric pastes against *Escherichia coli* O157; H7 in laboratory buffer and ground beef [J]. *Foodborne Pathogens and Disease*, 2005, 2(4): 330-340.
- JEENA K, LIJU V B, KUTTAN R. Antioxidant, anti-inflammatory and antinociceptive activities of essential oil from ginger [J]. *Indian Journal of Physiology and Pharmacology*, 2013, 57(1): 51-62.
- LIJUI V B, JEENA K, KUTTAN R. Gastroprotective activity of essential oils from turmeric and ginger [J]. *Journal of Basic and Clinical Physiology and Pharmacology*, 2015, 26(1): 95-103.
- 蒋苏贞, 宓穗卿, 王宁生. 姜酚心血管药理作用研究进展 [J]. *时珍国医国药*, 2007, 18(1): 219-221.  
JIANG Suzhen, MI Suiqing, WANG Ningsheng. A review on cardiovascular pharmacological actions of gingerol [J]. *Lishizhen Medicine and Materia Medica Research*, 2007, 18(1): 219-221. (in Chinese)
- SHAH P, BHALODIA D, SHELAT P. Nanoemulsion: a pharmaceutical review [J]. *Systematic Reviews in Pharmacy*, 2010, 1(1): 24-32.
- ABBAS S, HAYAT K, KARANGWA E, et al. An overview of ultrasound-assisted food-grade nanoemulsions [J]. *Food Engineering Reviews*, 2013, 5(3): 139-157.
- DESRUMAUX A, MARCAND J. Formation of sunflower oil emulsions stabilized by whey proteins with high-pressure homogenization (up to 350 MPa): effect of pressure on emulsion characteristics [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2002, 37(3): 263-269.
- GHOSH V, SARANYA S, MUKHERJEE A, et al. Cinnamon oil nanoemulsion formulation by ultrasonic emulsification: investigation of its bactericidal activity [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 13(1): 114-122.
- TORNBERG E. Functional characteristics of protein stabilized emulsions: emulsifying behavior of proteins in a sonifier [J]. *Journal of Food Science*, 1980, 45(6): 1662-1668.
- GARCIA L C, TONN R V, HUBIGER M D. Effect of homogenization pressure and oil load on the emulsion properties and the oil retention of microencapsulated basil essential oil (*Ocimum basilicum* L.) [J]. *Drying Technology*, 2012, 30(13): 1413-1421.
- 袁媛, 毛立科, 高彦祥. Tween 系列乳化剂对  $\beta$ -胡萝卜素纳米乳液粒径及稳定性的影响 [J]. *食品科学*, 2008, 29(5): 181-186.  
YUAN Yuan, MAO Like, GAO Yanxiang. Effects of Tween series emulsifiers size and stability of  $\beta$ -catotene nanoemulsions [J]. *Food Science*, 2008, 29(5): 181-186. (in Chinese)
- BOUYER E, MEKHLLOUFI G, ROSILIO V, et al. Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2012, 436(1): 359-378.
- MAHDI J S, HE Y, BHANDARI B. Nano-emulsion production by sonication and microfluidization—a comparison [J]. *International Journal of Food Properties*, 2006, 9(3): 475-485.
- 李冉. O/W 型花生油乳化体系的稳定性研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2009.  
LI Ran. Studies on the stability of oil-in-water emulsions prepared with peanut oil [D]. Beijing: China Agricultural University, 2009. (in Chinese)
- 梁蓉. 以 OSA 变性淀粉为乳化剂的纳米乳液的制备及特性研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2013.  
LIANG Rong. Research on the preparation and characteristics of nanoemulsions using OSA modified starch as emulsifier [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2007. (in Chinese)
- 吕程. 甜菜果胶的提取优化及乳化、流变特性研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2013.  
LÜ Cheng. Extraction, emulsifying and rheological properties of sugar beet pulp pectin [D]. Beijing: China Agricultural University, 2013. (in Chinese)
- 袁芳. 超高压条件下乳清分离蛋白-壳聚糖共价复合反应及其机理研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2012.  
YUAN Fang. Study on the conjugation and mechanism of whey protein isolate-chitosan by ultra high pressure [D]. Beijing: China Agricultural University, 2012. (in Chinese)
- MCCLEMENTS D J. Food emulsions: principles, practice, and techniques [M]. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- AOKI T, DECKER E A, MCCLEMENTS D J. Influence of environmental stresses on stability of O/W emulsions containing droplets stabilized by multilayered membranes produced by a layer-by-layer electrostatic deposition technique [J]. *Food Hydrocolloids*, 2005, 19(2): 209-220.
- 崔健. 基于多层静电自组装技术构建乳化界面及乳液特性研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2010.  
CUI Jian. Production and characterization of multilayer emulsions by layer-by-layer (LBL) self-assembly technique [D]. Beijing: China Agricultural University, 2010. (in Chinese)