

姜油纳米乳液特性与贮藏稳定性研究

陈冬¹ 张晓阳¹ 刘尧政² 于国泳¹ 梁莉¹ 李全宏¹

(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 IL 61801)

摘要: 研究了以辛烯基琥珀酸酯化淀粉为乳化剂、由超声波技术制备的姜油纳米乳液的微观结构、流变性、抑菌特性及贮藏稳定性。透射电子显微镜图像显示, 姜油纳米乳液的制备改善了姜油乳液的微观结构。稳态扫描结果表明, 姜油纳米乳液呈典型的剪切变稀流变行为, 具有牛顿流体特征, 频率扫描结果表明其具有粘弹性。纳米包埋体系对姜油的抗菌能力没有显著影响, PG Purity Gum 2000 (PG) 和 Hi-Cap 100 (HC) 姜油纳米乳液均有较好的抑菌能力。在 4、25、55℃ 贮藏 28 d 后, 姜油纳米乳液物理稳定性良好, 姜辣素的保留率在 80% 以上, 5 种主要挥发性风味物质中的 α -姜黄烯和 α -姜烯变化不显著。PG 姜油纳米乳液贮藏稳定性优于 HC 姜油纳米乳液。

关键词: 姜油纳米乳液; 微观结构; 流变性; 抑菌性; 贮藏稳定性

中图分类号: TS2 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2016)08-0233-08

Property and Storage Stability of Ginger Oil Nano-emulsions

Chen Dong¹ Zhang Xiaoyang¹ Liu Yaozheng² Yu Guoyong¹ Liang Li¹ Li Quanhong¹

(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 IL 61801, USA)

Abstract: Ginger oil nano-emulsions was prepared by using the method of ultrasonic emulsification with OSA starch PG Purity Gum 2000 (PG) and Hi-Cap 100 (HC) as emulsifier. The microstructure, rheological characteristic, antimicrobial ability and storage stability of the ginger oil nano-emulsions were studied. The TEM micrographs of emulsions showed that the microstructure was improved by preparing nanoemulsions with ultrasonic emulsification and PG or HC. Steady-shear scanning results showed that ginger oil nanoemulsions were a kind of typical shear thinned rheological fluid and had Newtonian fluid characteristics. Frequency scanning results showed that ginger oil nanoemulsion had viscoelasticity. Nanoembedding systems had no significant influence on the antibacterial ability. PG ginger oil nanoemulsion and HC ginger oil nanoemulsion both had good antimicrobial ability, but the antimicrobial ability of PG ginger oil nanoemulsion was better than that of HC ginger oil nanoemulsion. During the storage of 28 d at 4℃, 25℃, 55℃, PG and HC ginger oil nanoemulsions both showed good physical stability on average particle size and Zeta potential. Both the PG and HC ginger oil nano-emulsions had over 80% retention of the gingerol, which was the main pungent compound of ginger oil. Among the five main volatile compounds, α -curcumene and α -zingiberene had no significant change ($p > 0.05$) during the storage. β -bisabolene and β -sesquiphellandrene had no significant change during storage at 4℃ ($p > 0.05$). PG ginger oil nano-emulsion had better storage stability than HC ginger oil nano-emulsion. Storage at 4℃ was more suitable for PG and HC ginger oil nano-emulsions than storage at 25℃ and 55℃. This study would provide technical support for the application of ginger oil nano-emulsions in food industry.

Key words: ginger oil nano-emulsion; microstructure; rheological characteristic; antimicrobial ability; storage stability

收稿日期: 2016-03-28 修回日期: 2016-04-21

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

姜油是生姜风味物质和功能性物质的浓缩,与生姜相比有着经济、卫生、使用便捷、便于运输贮存、标准化等优点,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,有着巨大的应用发展空间与潜力^[1-6]。目前姜油已应用于食品、医药、日用品等领域^[7],但由于姜油为油溶性,其在饮料等水相中的应用受到很大的阻碍,提高姜油水溶性的研究水平能够为其应用提供更加广阔的空间。

食品级纳米乳液广泛应用于食品功能成分和营养素的包埋与传递,是一种简单有效的包埋运输体系,可有效提高油性成分的水溶性,抑制了乳液的沉淀和乳析,防止功能营养成分氧化、挥发等不良反应,并提高生物利用率^[8-11]。

目前已有关于桉叶油纳米乳液、百里香精油、柠檬草油海藻酸盐纳米乳液、虾青素纳米乳液、柠檬烯纳米乳液、 β -胡萝卜素纳米乳液、蜂胶纳米乳液、乳铁蛋白纳米乳液等的研究,但是还未有对姜油纳米乳液的研究^[9,12-19]。

本文利用超声波乳化技术和辛烯基琥珀酸酯化淀粉制备得到姜油纳米乳液,研究姜油纳米乳液的微观结构、流变性和抑菌特性,以及贮藏期内物理和化学稳定性,为姜油纳米乳液应用于食品工业提供数据支持和科学依据。

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,辛烯基琥珀酸酯化淀粉 Hi-Cap 100,上海天活贸易有限公司;姜精油,姜树脂油,郑州雪麦龙食品香料有限公司;香草醛,天津西恩思生化科技有限公司;磷酸钨,北京百灵威科技有限公司;无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司;MHB 培养基,北京奥博星生物技术有限责任公司;MHA 培养基,北京奥博星生物技术有限责任公司;BZ1102XX 普通碳支持膜,中镜科仪膜科技有限公司; $C_6 \sim C_{28}$ 正构烷烃混合标品,北京百灵威科技有限公司。

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-III 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);H-7650B 型透射电镜(日本日立公司);超净工作台(北京亚太科隆有限

公司);DHP-9082 型电热恒温培养箱(上海一恒科技有限公司);AR550 型流变仪(美国 TA 公司);Agilent 7890-5795C 型气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司);DB-5 型毛细管色谱柱($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)(美国 Agilent 公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 姜油纳米乳液的制备

分别称取一定量的 Purity Gum 2000(PG)和 Hi-Cap 100(HC)辛烯基琥珀酸酯化淀粉于高型烧杯中,量取一定量去离子水倒入烧杯中,边倒边搅拌,静置 12 h 使其充分溶解形成水相。将姜精油、姜树脂油以 1:1 的质量比混合后缓慢添加到水相中,用高速剪切均质机以 14 000 r/min 均质 2 min,形成粗乳液。

取约 20 mL 粗乳液于烧杯中,置于超声波细胞破碎仪中,粗乳液液面浸没变幅杆末端约 3 cm,设置工作时间和间歇时间均为 5 s。为了防止温度升高对乳液造成的影响,处理过程中烧杯采取冰水浴的方式降温。

通过单因素和响应面优化试验,确定 PG 为乳化剂时的最佳制备条件为超声功率 430 W,姜油质量分数 9%,乳化剂质量浓度 0.1 g/mL,所得乳液的平均粒径为(148 ± 4.23) nm。以 HC 为乳化剂时的最佳制备条件为超声功率 410 W,姜油质量分数 9.2%,乳化剂质量浓度 0.125 g/mL,所得乳液的平均粒径为(162 ± 3.25) nm。

1.3.2 微观结构的观察

将稀释过的乳液滴于 200 目透射电镜(TEM)专用碳支持膜上,干燥后用 2% 的磷酸钨溶液负染色,置于透射电镜下观察并利用软件进行拍照。

1.3.3 流变学特性的测定

采用 AR550 型流变仪测定,夹具选择直径 40 mm 的锥形板,板间距为 150 μm 。取约 1 mL 乳液于平板上,选择测定程序为稳态剪切模式(steady state flow step),试验测定参数设定为:剪切速率 0.01 ~ 100 s^{-1} ,温度 25 $^{\circ}\text{C}$,扫描模式为对数(log)模式。

取约 1 mL 乳液于平板上,选择动态应力扫描模式,确定样品的线性粘弹区。固定振荡剪切压力为 1 Pa,选择动态频率扫描模式,角频率 0.1 ~ 10 rad/s,温度 25 $^{\circ}\text{C}$,扫描模式为对数(log)模式。

1.3.4 抑菌特性的测定

(1)菌悬液的准备

挑取保存在固体培养基上的试验菌到 MHB 肉汤培养基中,37 $^{\circ}\text{C}$ 振荡培养 24 h 活化。将活化的试验菌用无菌生理盐水稀释至与 0.5 麦氏比浊管

相当的浊度,约为 1.5×10^8 cfu/mL,进一步稀释至 $10^6 \sim 10^7$ cfu/mL 即得试验用菌悬液。

(2) MIC 值的测定

采用琼脂稀释法测定 MIC 值(最低抑菌浓度)。将纯姜油、PG、HC 纳米乳液配成系列两倍稀释梯度浓度,与融化并冷却至 50℃ 左右的 MHA 培养基混合后配成体积分数 0.062 5% ~ 1% 的姜油,倾倒入含药平板。移取配置好的菌悬液 5 μL 接种于含药平板表面,使每点的菌体浓度约为 104 cfu/mL。MHA 空白平板和体积分数 1% 的 PG、HC 平板为对照,将试验平板于 37℃ 恒温培养箱中培养 24 h,观察有无细菌生长。

1.3.5 姜油纳米乳液的贮藏稳定性分析

将制备的 PG、HC 两种纳米乳液分别于 4、25、55℃ 放置 28 d,每 7 d 测定一次平均粒径、Zeta 电位、非挥发性风味物质及挥发性风味物质保留率。

(1) 平均粒径的测定

采用 LS230 型激光粒径分析仪进行平均粒径的测定,结果以平均粒径表示。

(2) Zeta 电位的测定

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

(3) 非挥发性物质的测定

姜油中非挥发性的风味成分主要以姜辣素为代表,香草醛与姜辣素结构相似,最大吸收波长一致^[20]。参照张明昶等^[21]的方法,以香草醛作为标准品制作标准曲线,采用分光光度法测定姜辣素的含量。

香草醛标准曲线的测定:称取 0.05 g 香草醛标准品,用无水乙醇溶解并定容至 100 mL,吸取 1 mL 香草醛乙醇溶液于 25 mL 容量瓶中并定容,即可得 20 μg/mL 的香草醛标准溶液。再次稀释可得 2、4、6、8、10、12、14、16 μg/mL 的系列香草醛标准溶液。以无水乙醇为空白,测定系列标准溶液在 280 nm 处的吸光度制图并求回归方程。香草醛回归方程为 $y = 0.0385x + 0.0067$ ($R^2 = 0.999$)。

姜辣素含量的测定:吸取制备的乳液于离心管中,加入等体积的无水乙醇,在振荡分散器上充分振荡,使乳液破乳,姜油溶解于乙醇中。以 4 000 r/min 离心 10 min 后取上清液,再加无水乙醇稀释一定倍数,以无水乙醇为空白,在 280 nm 处测定吸光度。根据得到的回归方程可计算得出某一贮存时期姜辣素的浓度 C_i 。

姜辣素保留率:某一贮存时期姜辣素的浓度 C_i 与新鲜乳液的姜辣素浓度的比值。

(4) 挥发风味成分的测定

姜油乳液中挥发性风味物质的鉴定:利用

Agilent 型 7890-5795C 气相色谱-质谱联用仪对乳液中的挥发性风味成分进行鉴定,在贾恺^[22]的方法基础上略有改动。

气相色谱条件:色谱柱采用 DB-5 型毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),升温程序 50℃,保持 2 min,5℃/min 升至 77℃,保持 2 min,1℃/min 升至 80℃,保持 2 min,0.25℃/min 升至 83℃,保持 2 min,5℃/min 升至 145℃,保持 2 min,0.5℃/min 升至 147℃,保持 2 min,5℃/min 升至 250℃,保持 1 min;进样口温度 250℃;载气采用 He 气;流速 1.2 mL/min,分流比 1:15。

质谱条件:电子轰击(EI)模式,能量 70 eV,离子源温度为 230℃,质量扫描范围为 29 ~ 400 amu/s。

顶空-固相微萃取(HS-SPME):吸取 1 mL 乳液于 50 mL 容量瓶中,用去离子水稀释并定容。准确称取 4.00 g 的乳液稀释液于 15 mL 的样品瓶中,并盖上带有聚四氟乙烯隔垫的盖子。在 50℃ 的水浴中平衡 30 min,将 PDMS/DVB/CAR 萃取头通过瓶盖插入样品瓶中离液面约 2 cm 的高度,萃取 20 min。之后将萃取针插入进样口,旋出萃取头,解析 3 min。

定性分析:通过仪器自带软件对总离子流色谱图进行分析,通过对 $C_6 \sim C_{28}$ 正构烷烃混合标品的分析结果进行保留指数的计算,初步与 NIST 08 标准质谱库进行检索匹配,再结合文献进行比对验证。

定量分析:相对含量按峰面积归一化法计算,求得各个挥发性化学成分的相对含量。

挥发性风味物质的稳定性:乳液挥发性风味物质的稳定性用贮藏过程中峰面积的变化情况来表示^[23],即一定贮藏时间的风味物质峰面积与新鲜乳液风味物质峰面积的比值 $S(t)/S(0)$ 。

1.3.6 数据分析

利用 SPSS 21 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 姜油纳米乳液的微观结构

超声乳化前、后 PG 和 HC 姜油纳米乳液的透射电子显微镜图像如图 1 所示。比较超声波处理前、后的图像可以看出,由于超声波空化作用,乳液的平均粒径在超声处理后明显减小,乳液微粒分布更均匀,表明超声波的确能起到较好的乳化效果。SALVIA-TRUJILLO 等^[14]也研究发现超声处理显著降低柠檬草油海藻酸盐纳米乳液平均粒径。通常认为超声波乳化技术通过 2 种作用机理实现破碎。首先,在强烈的声场作用下,油相界面产生波动,两相

界面不稳定,最终导致油相微粒的破裂,形成更小的微粒。其次,低频超声会引起声空化现象,即声波压力脉动产生微泡,随即微泡又被破裂。微泡的破裂能引起涡流,涡流使最初的微粒破裂并形成纳米级的微粒^[24]。乳液平均粒径的减小,不仅有效提高了乳液的稳定性,有效抑制沉淀和乳析的发生,也显著提高功能成分和营养素,尤其是非水溶的物质的生物利用率^[8-11,17,25-26]。

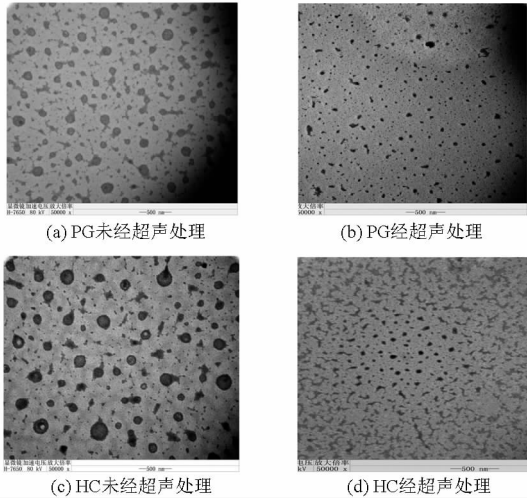


图 1 超声处理前、后姜油乳液的透射电子显微镜图像
Fig.1 TEM micrographs of ginger oil emulsions before and after ultrasound treatment

2.2 姜油纳米乳液的流变学特性

纳米乳液的流变学特性对于其在食品和饮料中的应用有一定的指导意义,因此本研究考察了所制备的姜油纳米乳液的流变学特性。

超声处理制备的 PG、HC 2 种纳米乳液的表观黏度随剪切速率的变化曲线如图 2 所示。由图可知,2 种纳米乳液的表观黏度均随剪切速率的增大而减小。在小于 10 s⁻¹ 的低剪切速率时,表观黏度随剪切速率的增大而急剧下降,表现出剪切变稀流体特征,这是因为在流速场中,乳液液滴形成的絮体变形并瓦解^[27]。在大于 10 s⁻¹ 的剪切速率范围内,表观黏度基本保持稳定,表现为牛顿流体特征,这可能是因为絮体被瓦解成单个液滴,或絮体形成与瓦解速率相等,絮体保持相对的稳定状态^[28]。

利用自带软件对曲线进行方程回归和拟合,可知其符合 Herschel - Bulkley 模型,模型方程为

$$\sigma = \sigma_0 + K\gamma^n$$
 (1)

式中 σ ——剪切应力,Pa
 σ_0 ——屈服应力,Pa
 K ——稠度系数,Pa·s
 γ ——剪切速率,s⁻¹
 n ——流体指数

K 值越大,表明流体的表观黏度越大。 n 表示流体

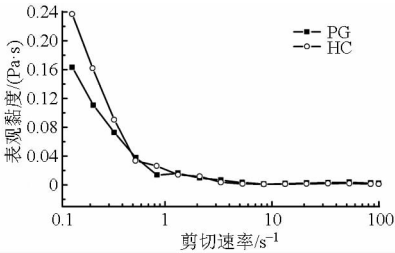


图 2 姜油纳米乳液的流变性
Fig.2 Rheological property of different ginger oil nano-emulsions

的特征,当 $n < 1$ 时,液体剪切变稀,为假塑性流体, $n = 1$ 时表示为牛顿流体, $n > 1$ 时,液体剪切增稠,为胀塑性流体。2 种乳液的回归方程参数如表 1 所示,2 种纳米乳液的 n 均接近于 1,为牛顿流体特征。

表 1 乳液流变学参数

Tab.1 Rheological parameters of ginger oil emulsions			
样品	σ_0/Pa	$K/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	n
PG	1.73×10^{-3}	3.25×10^{-3}	1.056
HC	-5.10×10^{-3}	2.87×10^{-3}	1.018

图 3 中纵坐标为相位角 δ , $\tan\delta = G''/G'$, G' 表示弹性模量, G'' 表示黏性模量。由图可知,乳液的 $\tan\delta$ 均小于 1,黏性模量 G'' 小于弹性模量 G' ,表明乳液弹性更明显,表现出弱凝胶态特征,这一结果与 PARK 等^[29] 的结果一致。TIZZOTTI 等^[30] 认为,在水相中,辛烯基琥珀酸淀粉酯淀粉链上的疏水集团聚集,引起分子间及分子内的疏水相互作用,从而形成物理聚合网络结构,但此结构强度较弱,剪切即变稀。

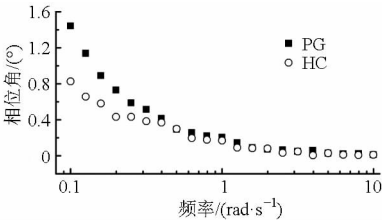


图 3 乳液相位角 δ 随频率的变化
Fig.3 Changes of delta degree δ with frequency for ginger oil emulsions

2.3 姜油纳米乳液的抑菌特性

生姜提取物对大肠杆菌和金红色葡萄球菌有抑制作用^[31-32]。由表 2 可知,纯姜油对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度即 MIC 值均为 0.125%,变性淀粉 PG 和 HC 空白溶液不能抑制微生物。陈燕等^[33] 对超临界制备的姜油树脂的抗菌性进行了定量研究,测定其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 MIC 值分别为 1.563%、6.25%,远大于本试验结果,这可能与本试验所用姜油的分子蒸馏纯化程度高有关。PG 姜油纳米乳液对大肠杆菌和金

黄色葡萄球菌的 MIC 值也均为 0.125% ,其抑菌能力未减弱,而经 HC 纳米乳化包埋后的乳液 MIC 值为 0.25% ,抑菌能力稍微减弱,表明 PG 和 HC 纳米包埋体系不会对姜油的抗菌能力造成显著影响,有效保留了姜油中的抑菌成分,均有较好的抑菌能力。这可能是因为纳米乳液会对活性物质起到保护作用,防止了氧化和挥发等不良反应^[10]。

表 2 纯姜油和姜油纳米乳的抑菌特性结果
Tab.2 Antimicrobial properties of pure ginger oil and ginger oil nano-emulsions

菌株	试验溶液	姜油体积分数/%				
		1	0.5	0.25	0.125	0.062 5
大肠杆菌	纯姜油	-	-	-	-	+
	PG 姜油纳米乳液	-	-	-	-	+
	HC 姜油纳米乳液	-	-	-	+	+
金黄色葡萄球菌	纯姜油	-	-	-	-	+
	PG 姜油纳米乳液	-	-	-	-	+
	HC 姜油纳米乳液	-	-	-	+	+

注：“+”表示有细菌生长,“-”表示无细菌生长。

2.4 姜油纳米乳液的贮藏稳定性

2.4.1 物理稳定性

温度的增大会引起乳液布朗运动加强等变化,从而引起乳液的物理稳定性降低,乳液容易出现乳析等现象。因此在一定的温度内保持较好的贮藏稳定性是纳米乳液应用于食品、药品领域的关键性问题。

在 4、25、55℃ 温度条件下贮藏 28 d,PG、HC 2 种姜油纳米乳液平均粒径和 Zeta 电位的变化情况如图 4 所示。随着温度增大和贮藏时间的增加,PG、HC 2 种姜油纳米乳液的平均粒径和 Zeta 电位均有不同程度的增大,且贮藏温度越高,变化越大。PG 姜油纳米乳液在 4℃ 贮藏 28d 后平均粒径由

(181.2 ± 5.66) nm 增大至 (213.44 ± 3.61) nm,增大了 17.79% ,在 25、55℃ 贮藏 28 d 后平均粒径分别增至 (252.4 ± 2.83) nm、(266.5 ± 2.12) nm,分别增大了 28.21% 和 47.08% ,HC 姜油纳米乳液平均粒径增长幅度类似。这是因为长时间保持高温,布朗运动加剧,碰撞几率增大,从而导致液滴团聚而是粒径变大^[34]。但贮藏 28 d 后 2 种纳米乳液的平均粒径均保持在较小的范围。PG、HC 纳米乳液的 Zeta 电位保持在 -40 ~ -30 mV 的范围内,处于稳定的范围内。平均粒径和 Zeta 电位在贮藏期内的变化,说明 PG 和 HC 姜油纳米乳液在 4、25、55℃ 贮藏 28 d 能保持良好的物理稳定性。

2.4.2 化学稳定性

(1)非挥发风味物质的稳定性

图 5 为乳液中非挥发性风味物质姜辣素在 4、25、55℃ 下的变化情况。由图可以看出,贮藏期内,乳液中的姜辣素含量降低,随着储存时间的延长,降低速率减小。这是因为乳液粒径随贮藏时间增加而增大,粒径增大时,其比表面积减小,从而减小了液滴与促氧化剂或自由基的接触面积,降低了营养物质含量的降低速率^[35]。贮藏 28 d 后,PG 和 HC 姜油纳米乳液中姜辣素的保留率均在 80% 以上,贮存性良好。刘丽萍等^[36]用 β-环糊精对姜油树脂进行包被,在 40℃ 保存 10 d 时,姜辣素的保留率为 88%。如图 5 所示,在 4、25、55℃ 贮藏 28 d 内,PG 姜油纳米乳液的姜辣素含量始终比 HC 姜油纳米乳液的高,说明 PG 姜油纳米乳液对姜辣素保留率高于 HC 姜油纳米乳液,这可能与变性淀粉的界面稳定性、表面吸附量和分子分散密度有关^[37]。

(2)挥发性风味物质的稳定性

姜油挥发性风味物质主要是烯萜类,约占总风

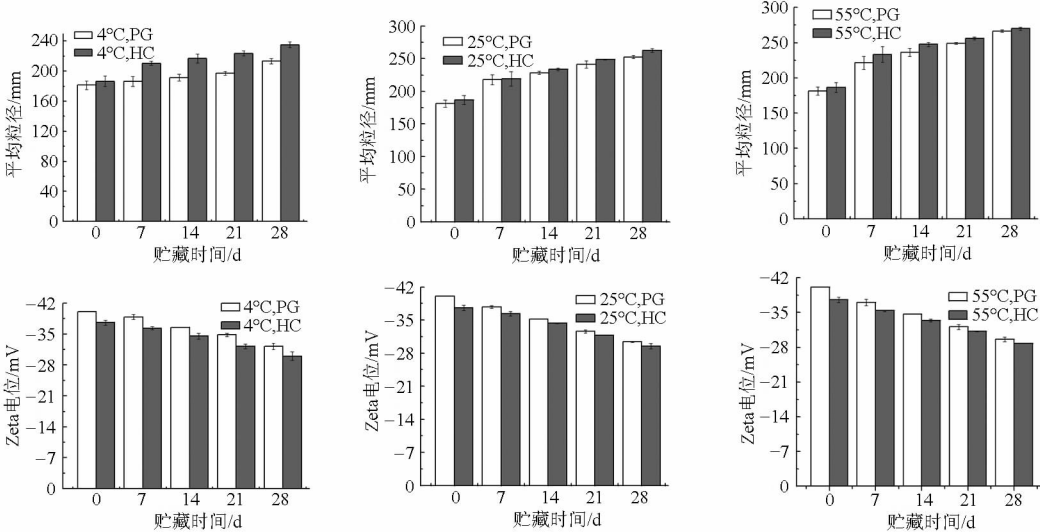


图 4 姜油纳米乳液在贮藏过程中平均粒径和 Zeta 电位的变化
Fig.4 Changes of average size and Zeta potential of ginger oil nano-emulsions during storage

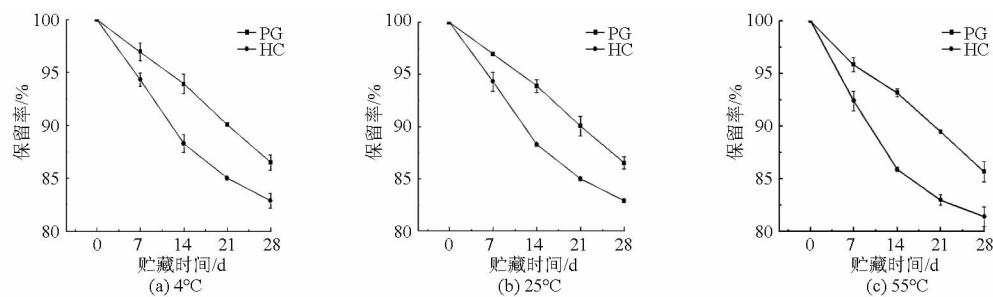


图5 姜油纳米乳液在贮藏过程中姜辣素的变化
Fig.5 Changes of gingerol in ginger oil nano-emulsions during storage

味物质的 90%^[38-39]。乳化包埋前、后姜油的主要挥发性成分变化情况如表 3 所示。姜油经 PG 和 HC 乳化包埋后,α-姜黄烯、α-姜烯和 β-倍半水芹烯的相对含量略有增加。倍半萜含量的增加可能是因为制备过程中三萜类物质的降解引起的,也可能是由相应的醇类物质脱水而得到的,如姜烯含量的升高可能是姜醇脱水而引起的^[40]。由于前三者的相对含量略有增加,β-水芹烯和 β-红没药烯的相对含量略有下降。但这 5 种典型的风味物质总含量变化

不显著,说明 PG 和 HC 姜油纳米乳液能将姜油中的主要挥发性风味物质包埋,这一结果与 LIANG 等^[41]的研究结果相一致。

对 5 种主要挥发性风味物质成分在 4、25、55℃ 时贮藏 28 d 的稳定性进行分析比较,稳定性以一定贮藏时间时的风味物质峰面积值与新鲜乳液风味物质峰面积的比值 $S(t)/S(0)$ 来表示^[23],结果如图 6 所示。β-水芹烯在上述 3 个温度条件下发生了显著变化($p < 0.05$)。β-水芹烯是一种单环单萜类化合物,其中含有的共轭双键使其极易发生氧化、异构、重排、还原等反应^[42]。由试验结果可知,纳米乳液对其保护能力也较差。α-姜黄烯和 α-姜烯在上述 3 个温度条件下的变化均不显著($p > 0.05$),受温度的影响小,贮藏稳定性强。姜烯代表了姜油的典型气味,姜烯含量的高低决定了姜油的品质^[43],因此试验结果说明姜油纳米乳液保持了姜油的品质。β-红没药烯和 β-倍半水芹烯在 4℃ 条件下贮藏 28 d 变化均不显著($p > 0.05$),而在 25、55℃ 贮藏条件下,变化显著($p < 0.05$)。因此为了使 PG、HC 2 种

表 3 纳米乳化包埋前、后姜油主要挥发性物质相对含量

Tab.3 Changes of main volatile component in ginger oil before and after nano-emulsions embedding %

化合物	姜油	PG 纳米乳	HC 纳米乳
β-水芹烯	11.98	4.47	6.03
α-姜黄烯	8.93	10.15	10.13
α-姜烯	31.51	38.25	36.58
β-红没药烯	9.92	5.81	5.57
β-倍半水芹烯	10.05	12.75	11.87
合计	72.39	71.43	70.18

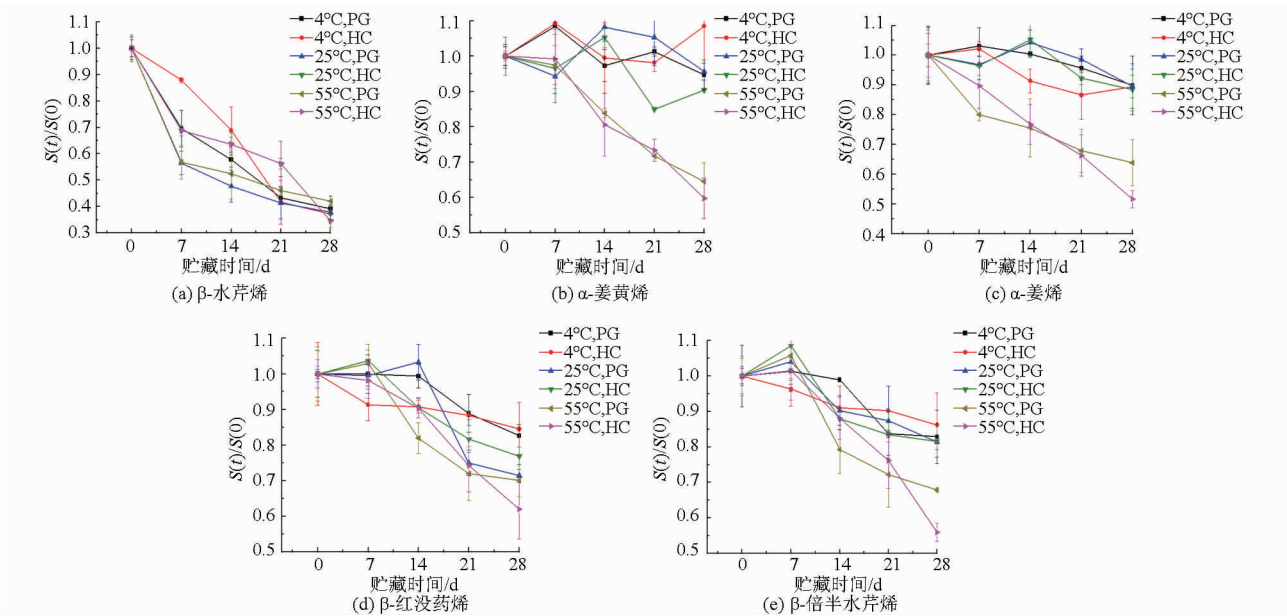


图6 姜油纳米乳液中 β-水芹烯、α-姜黄烯、α-姜烯、β-红没药烯和 β-倍半水芹烯在贮藏过程中相对含量的变化
Fig.6 Changes of β-phellandrene, α-zingiberene, α-curcumen, β-bisabolene and β-sesquiphellandrene in ginger oil nano-emulsions during storage

姜油纳米乳液的风味物质得到较好的保护,建议在 4℃ 下保存。此外,PG 姜油纳米乳液中,β-红没药烯和 β-倍半水芹烯在 7 d 内变化不显著($p > 0.05$),HC 纳米乳液中的 β-红没药烯和 β-倍半水芹,在 14 d 内变化不显著($p > 0.05$)。贮藏过程中挥发性物质的变化可能是因为萜烯类化合物转化成了挥发性小的羧酸或醇类^[40]。

3 结束语

姜油纳米乳液克服了姜油不溶于水的缺点,本文研究了姜油纳米乳液的微观结构、流变性、抑菌性和贮藏稳定性,为其应用于食品工业提供了科学依据。透射电子显微镜图像显示,相比姜油,姜油纳

乳液的平均粒径明显减小,乳液微粒分布更均匀。姜油纳米乳液呈典型的剪切变稀流变行为和牛顿流体特征,具有一定的粘弹性。制备纳米乳液对姜油抑菌能力影响不显著,姜油纳米乳液有较好的抑菌能力。4、25、55℃ 贮藏 28 d,PG 和 HC 姜油纳米乳液具有良好的物理稳定性。贮藏后,姜辣素的保留率在 80% 以上,其中 4℃ 贮藏时,姜辣素的保留率最高。主要挥发性风味物质中,α-姜黄烯和 α-姜烯贮藏期间变化不显著,具有良好稳定性,β-水芹烯发生了显著变化。β-红没药烯和 β-倍半水芹烯,在 4℃ 下贮藏 28 d 变化不显著,在 25℃ 和 55℃ 条件下变化显著。PG 姜油纳米乳液贮藏稳定性优于比 HC 姜油纳米乳液。4℃ 比 25、55℃ 更适合姜油纳米乳液的贮藏。

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.
- LIJU 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)
- 朱凤涛, 马超, 吴茂玉, 等. 生姜功能成分的提取及其应用 [J]. *农产品加工*, 2010(1): 67-69.
- 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.
- 袁媛. 以吐温为乳化剂制备 β-胡萝卜素纳米乳液及其稳定性评价 [D]. 北京: 中国农业大学, 2007.
- SHARMA N, BANSAL M, VISHT S, et al. Nanoemulsion: a new concept of delivery system [J]. *Chronicles of Young Scientists*, 2010, 1(2): 2-6.
- 梁蓉, 麻建国, 钟芳. 纳米乳液包埋技术在功能性食品中的研究进展 [J]. *食品与生物技术学报*, 2013, 32(6): 1673-1689.
- LIANG Rong, MA Jianguo, ZHONG Fang. Research progress of nanoemulsion delivery system in functional food [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2013, 32(6): 1673-1689. (in Chinese)
- SUGUMAR S, GHOSH V, NIRMALA M J, et al. Ultrasonic emulsification of eucalyptus oil nanoemulsion: antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and wound healing activity in Wistar rats [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(3): 1044-1049.
- ZIANI K, CHANG Y, McLandsborough L, et al. Influence of surfactant charge on antimicrobial efficacy of surfactant-stabilized thyme oil nanoemulsions [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(11): 6247-6255.
- SALVIA-TRUJILLO L, ROJAS-GRAU A, SOLIVA-FORTUNY R, et al. Physicochemical characterization of lemongrass essential oil-alginate nanoemulsions: effect of ultrasound processing parameters [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2013, 6(9): 2439-2446.
- 张晓燕. 南极磷虾壳中虾青素提取纯化与纳米包载 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- ZHANG Xiaoyan. Astaxanthin from antarctic krill shell extraction purification and nano encapsulation [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013. (in Chinese)
- DONSI F, ANNUNZIATA M, SESSA M, et al. Nanoencapsulation of essential oils to enhance their antimicrobial activity in foods [J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2011, 44(9): 1908-1914.
- 王盼. β-胡萝卜素微纳米乳液的理化性质及体外消化特性的研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2011.
- WANG Pan. Physicochemical and digestion properties of β-carotene micro and nanodispersion [D]. Beijing: China Agricultural University, 2013. (in Chinese)
- 唐宏刚, 肖朝歌, 陈黎洪, 等. 高压均质法制备 O/W 型蜂胶纳米乳液的研究 [J]. *浙江农业学报*, 2013, 25(3): 619-622.
- TANG Honggang, XIAO Chaogeng, CHEN Lihong, et al. Preparation of propolis oil-in-water nano-emulsion by high-pressure homogenization [J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2013, 25(3): 619-622. (in Chinese)

- 19 康波,齐军茹,杨晓泉. 微射流均质制备乳铁蛋白纳米乳液的研究 [J]. 食品工业科技,2009(8): 182-184.
KANG Bo, QI Junru, YANG Xiaoquan. Study on the preparation of lactoferrin nano-emulsions with microfluidization [J]. Science and Technology of Food Industry, 2009(8): 182-184. (in Chinese)
- 20 黄雪松,王汉忠. 姜辣素的测定方法 [J]. 中国调味品,1996(8): 30-31.
- 21 张明昶,李健,蒙继昭. 紫外分光光度法测定姜中姜辣素类化合物的含量 [J]. 贵州医药,2003,27(3):283-284.
- 22 贾恺. 不同加工方式哈密瓜果汁风味物质变化研究 [D]. 北京:中国农业大学,2010.
JIA Kai. Study on change of flavor in Hami Melon juice during processing and establishment of evaluation methods [D]. Beijing: China Agricultural University, 2010. (in Chinese)
- 23 赵菁菁. 橙油双层乳状液的制备及其理化特性的研究 [D]. 北京:中国农业大学,2014.
ZHAO Jingjing. Study on the preparation and physicochemical properties of orange oil multilayer emulsions [D]. Beijing: China Agricultural University, 2014. (in Chinese)
- 24 LI M K, FOGLER H S. Acoustic emulsification. Part 1. The instability of the oil-water interface to form the initial droplets [J]. Journal of Fluid Mechanics, 1978,88(3):499-511.
- 25 TRONCOSO E, AGUILERA J M, MCCLEMENTS D J. Fabrication, characterization and lipase digestibility of food-grade nanoemulsions [J]. Food Hydrocolloids, 2012, 27(2): 355-363.
- 26 杨鹏飞,陈卫东. 纳米乳提高难溶性药物生物利用度的研究进展 [J]. 中国药学杂志,2013,48(15): 1238-1244.
YANG Pengfei, CHEN Weidong. Research progress of nanoemulsions' application in improving the bioavailability of poor water-soluble drugs [J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2013,48(15): 1238-1244. (in Chinese)
- 27 FLOURY J, DESRUMAUX A, LARDIERES J. Effect of high-pressure homogenization on droplet size distributions and rheological properties of model oil-in-water emulsions [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2000, 1(2): 127-134.
- 28 CAMPANELLA O H, DORWARD N M, Singh H. A study of the rheological properties of concentrated food emulsions [J]. Journal of Food Engineering, 1995, 25(3): 427-440.
- 29 PARK S, CHUNG M G, YOO B. Effect of octenylsuccinylation on rheological properties of corn starch pastes [J]. Starch-Stärke, 2004, 56(9): 399-406.
- 30 TIZZOTTI M, CREUZET C, LABEAU M P, et al. Synthesis of temperature responsive biohybrid guar-based grafted copolymers by click chemistry [J]. Macromolecules, 2010, 43(16): 6843-6852.
- 31 MASCOLO N, JAIN R, JAIN S C, et al. Ethnopharmacologic investigation of ginger (*Zingiber officinale*) [J]. Journal of Ethnopharmacology, 1989,27 (1-2):129-140.
- 32 张鲁明,王龙厚,陈雪香,等. 姜油树脂的超临界 CO₂ 萃取条件及其抑菌活性 [J]. 作物研究,2011, 25(2): 149-154.
ZHANG Luming, WANG Longhou, CHEN Xuexiang, et al. Ginger oleoresins extraction with SFE-CO₂ and its antimicrobial activity [J]. Crop Research, 2011, 25(2): 149-154. (in Chinese)
- 33 陈燕,周希贵. 生姜油树脂的抗菌性研究 [J]. 食品与发酵工业,2001,27(4): 30-34.
CHEN Yan, ZHOU Xigui. Studies on inhibition activity of ginger oleoresins [J]. Food and Fermentation Industries, 2001, 27(4): 30-34. (in Chinese)
- 34 侯占群. β -胡萝卜素双层乳状液的制备及体外释放特性研究 [D]. 北京:中国农业大学, 2011.
HOU Zhanqun. Preparation and in vitro release properties of β -carotene bilayer emulsions [D]. Beijing: China Agricultural University, 2011. (in Chinese)
- 35 YIN L J, CHU B S, Kobayashi I, et al. Performance of selected emulsifiers and their combinations in the preparation of β -carotene manodispersions [J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(6): 1617-1622.
- 36 刘利萍,毛威,王秀珍,等. 姜油树脂/ β -环糊精包合物的稳定性考察 [J]. 华西药学杂志,2007, 22(3): 310-311.
LIU Liping, MAO Wei, WANG Xiuzhen, et al. Stability of ginger oleoresin/ β -cyclodextrin inclusion complex [J]. West China Journal of Pharmaceutical Sciences, 2007, 22(3): 310-311. (In Chinese)
- 37 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, 2013. (in Chinese)
- 38 郭振德,张相年,张镜澄. 超临界 CO₂ 萃取姜油的组成研究 [J]. 色谱,1995,13(3): 156-160.
GUO Zhende, ZHANG Xiangnian, ZHANG Jingcheng. A study of the composition of ginger essential oil prepared by supercritical CO₂ fluid extraction [J]. Chinese Journal of Chromatography, 1995, 13(3): 156-160. (in Chinese)
- 39 MIGAZAWA M, LEE Y B. Volatile flavor components of *Zigiberis rhizome* [J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1988, 52(11): 2961-2963.
- 40 潘少香. 超高压加工技术对姜汁杀菌及品质影响 [D]. 北京:中国农业大学, 2013.
PAN Shaoxiang. Effects of high hydrostatic pressure processing on microorganism and quality of ginger juice [D]. Beijing: China Agricultural University, 2013. (in Chinese)
- 41 LIANG R, SHOEMAKER C F, YANG X, et al. Stability and bioaccessibility of β -carotene in nanoemulsions stabilized by modified starches [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(6): 1249-1257.
- 42 焦燕,朱岳麟,冯利利,等. 水芹烯的来源与精细化学应用 [J]. 生物质化学工程,2008,42(3): 59-63.
JIAO Yan, ZHU Yuelin, FENG Lili, et al. Sources and application in fine chemistry of phellandrene [J]. Biomass Chemical Engineering, 2008,42(3): 59-63. (in Chinese)
- 43 孙亚青. 姜精油的提取分析及纯化研究 [D]. 北京:中国农业大学, 2004.
SUN Yaqing. Study on extraction, analysis and purification of ginger essential oil [D]. Beijing: China Agricultural University, 2004. (in Chinese)