

用于肉类腐败监测的纳米银混合凝胶的简便制备

胡安,夏碧华*,蒋杰,李婷,陈明清,东为富*

(江南大学 化学与材料工程学院 教育部合成与生物胶体重点实验室,江苏 无锡 214122)

摘要:为检测肉类腐败产生的 H_2S , 制备银纳米颗粒混合双醛淀粉-壳聚糖-聚乙烯醇甘油凝胶。以木薯淀粉为原料,通过氧化反应,得到具有强还原基团的双醛淀粉。以壳聚糖和聚乙烯醇为交联剂,以甘油为溶剂,通过交联反应和原位还原反应,得到银纳米颗粒混合双醛淀粉-壳聚糖-聚乙烯醇甘油凝胶。所得银纳米颗粒混合凝胶具有较高的机械强度和形状稳定性,且对于硫化氢有快速高效的响应而出现明显的颜色变化,可用于智能包装材料监测鸡胸肉和猪里脊肉的品质。

关键词: 双醛淀粉;交联;银纳米颗粒;甘油;硫化氢传感器

Facile Preparation of Silver Nanoparticle-loaded Hybrid Gels for Meat Spoilage Monitoring

HU An, XIA Bi-hua*, JIANG Jie, LI Ting, CHEN Ming-qing, DONG Wei-fu*

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: To detect the hydrogen sulfide (H_2S) produced from meat spoilage, the Ag nanoparticle-loaded hybrid glycerogel composed of dialdehyde starch, chitosan, and polyvinyl alcohol was prepared. The dialdehyde starch with strong reducing groups was obtained by oxidization reaction of cassava starch. Chitosan and polyvinyl alcohol were used as the cross-linking agents, and glycerin as the solvent. Through cross-linking reaction and in-situ reduction reaction, the Ag nanoparticle-loaded hybrid gels were obtained. The resulting material had high mechanical strength and shape stability, as well as a fast and efficient response to H_2S , resulting in a distinct color change that can be used as the intelligent packaging material for monitoring the quality of chicken breast and pork tenderloin.

Key words: dialdehyde starch; cross-linking; Ag nanoparticles; glycerin; hydrogen sulfide sensor

引文格式:

胡安,夏碧华,蒋杰,等. 用于肉类腐败监测的纳米银混合凝胶的简便制备[J].食品研究与开发,2023,44(5):106-112,140.

HU An, XIA Bihua, JIANG Jie, et al. Facile Preparation of Silver Nanoparticle-loaded Hybrid Gels for Meat Spoilage Monitoring[J]. Food Research and Development, 2023, 44(5): 106-112, 140.

食品安全和质量是影响人们健康的重要因素。鲜肉是人体主要营养来源之一。然而,肉类在运输过程易变质。因此,确定肉品质量和安全性对降低食品安全风险^[1]具有重要意义。传统化学方法测定挥发性盐基氮(total volatile base nitrogen, TVBN)的结果虽然相对

准确^[2],但 TVBN 需要在专门的实验室进行测定,过程费时费力。由于肉类变质具有很强的时效性,因此能实时测定肉类新鲜度的方法是近年来的热门研究对象。

近年来,智能食品包装受到越来越多的关注,因为它具有随包装实时监控食品质量的潜力^[3]。智能食品

基金项目:国家自然科学基金(No.21975108);中央大学基础研究发展基金(JUSKP121033)

作者简介:胡安(1997—),男(汉),硕士研究生,研究方向:智能响应性材料设计与研究。

*通信作者:夏碧华(1985—),女(汉),高级工程师,博士,研究方向:发泡材料、纳米复合材料;东为富(1976—),男(汉),教授,研究方向:生物降解高分子材料、包装高分子材料、功能纳米粒子制备与研究。

包装系统一般可通过传感器、指示剂、数据载体3种主要技术来实现^[4]。其中,颜色指示剂(如新鲜度指示剂、时间温度指示剂、气体指示剂等)便于肉眼识别,可以通过颜色的变化提供定性或半定量的信息,因此得到了广泛的研究。近年来,人们研发出了很多比色指示剂,如pH敏感指示剂^[5-7]、生物胺指示剂^[8-9]、二氧化碳指示剂等^[10-11],用于评价肉类的新鲜度。这些指示剂会随着肉类在贮藏过程中新鲜度变化而发生特定的颜色变化。但是仍需探索更有特色和有效的指示剂。

硫化氢(H_2S)是肉类腐败过程中产生的一种挥发性气体,主要产生于含硫氨基酸的降解过程中^[12]。因此, H_2S 被认为是评价肉类腐败的特征化合物^[13-15]。然而,在智能包装系统中开发比色 H_2S 传感器来判断肉类新鲜度的研究较少^[16]。因此,用于智能包装的比色 H_2S 传感器是非常可取的。

Ag纳米颗粒(Ag nanoparticles, Ag NPs)与 H_2S 反应生成 Ag_2S ^[17-18],由于其颜色变化明显,被广泛用于开发比色传感器^[19]。然而,Ag纳米颗粒需要与生物材料协同作用来固定和感知 H_2S 。双醛淀粉(dialdehyde starch, DAS)、壳聚糖、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)都是具有良好生物相容性的材料,它们之间可以交联,形成三维网络结构,用于固定Ag NPs^[20-22]。因此,基于Ag NPs混合DAS-壳聚糖-PVA甘油凝胶的比色 H_2S 传感器可以用作智能包装肉类变质指示剂。这种新型的Ag NPs混合甘油凝胶具有较高的机械强度、形状稳定性和 H_2S 敏感性,适合在智能食品包装中应用。本研究可为高蛋白肉类的新鲜度检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜鸡胸肉、猪里脊肉:市售。聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)、高碘酸钠、硝酸银、氢氧化铵、硫化钠、冰醋酸、盐酸、乙醇、丙酮(均为分析纯):国药集团化学试剂有限公司;木薯淀粉、壳聚糖:西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

1.2 仪器与设备

电热恒温油浴锅(HHW-21CU-600):上海福玛实验设备有限公司;冷冻干燥机(FD-A10N-50):冠森生物科技(上海)有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9023A):上海廷翌仪器设备厂;电子分析天平(AR-1140):上海奥豪斯国际贸易有限公司;双光束紫外可见分光光度计(TU-1950):北京普济通用仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱(Nicolet 6700):美国赛默飞世尔科技有限公司;万能试验机(双立柱台式试验系统)(5967X):美国ITW公司;高分辨率透射电子显微镜(JEM-2100):日本电子株式会社广州代表处;热重

分析仪(1100SF):梅特勒-托利多国际贸易有限公司。

1.3 方法

1.3.1 高碘酸钠氧化木薯淀粉制备DAS

将100 g木薯淀粉溶解于600 mL去离子水中,然后加入2.5 g高碘酸钠,室温25℃下反应24 h。由于高碘酸盐的特异性,高碘酸钠可以选择性氧化相邻两个羟基,并破坏葡萄糖环的C2-C3键形成双醛结构。用去离子水清洗氧化淀粉3次,残渣溶解后再用无水乙醇过滤。这样可以防止淀粉团聚,并有助于淀粉干燥。滤渣干燥后,最终得到DAS。

1.3.2 DAS-壳聚糖-PVA水凝胶及甘油凝胶的制备

将壳聚糖溶解在稀冰醋酸溶液中,得到壳聚糖溶液。在17 mL去离子水中加入0.2 g壳聚糖,搅拌后加入几滴冰醋酸,得到具有黏性的壳聚糖溶液。将10 g PVA溶于90 g去离子水中,90℃持续搅拌,得到10%的PVA溶液。

以DAS为基料,PVA和壳聚糖为交联剂,设置DAS、PVA和壳聚糖的质量比为60:1:5,得到水凝胶。在10 mL PVA和壳聚糖的混合溶液中加入12 g DAS,搅拌1 h,然后将混合溶液倒入培养皿中,在电热恒温鼓风干燥箱中80℃加热1.5 h,最终得到水凝胶。DAS的醛基与PVA的羟基和壳聚糖的氨基分别发生醛醇缩合反应和席夫碱反应。

甘油凝胶的制备过程与水凝胶基本相同,唯一不同的是用甘油代替水制备壳聚糖溶液,0.2 g壳聚糖溶于7 mL稀释冰醋酸(1 mol/L)再与10 mL甘油共混。首先设置DAS、PVA和壳聚糖的质量比为60:1:5,然后在PVA和壳聚糖甘油的混合溶液中加入12 g DAS,搅拌1 h。将得到的混合液倒入培养皿中,80℃加热1.5 h,得到甘油凝胶。

1.3.3 Ag NPs混合凝胶的制备

醛基具有还原能力, Ag^+ 被DAS的醛基还原成为Ag NPs。制备Ag NPs混合凝胶的方法为先将5 mL的0.01 mol/L硝酸银与45 mL去离子水混合,再加入10滴25%氨,在室温25℃下分别浸泡水凝胶和甘油凝胶1.5 h。从混合溶液中取出凝胶,用滤纸擦干。

Ag NPs溶液的制备方法:将1 g DAS加入100 mL去离子水中搅拌,80℃油浴加热2 h。然后在室温25℃下将银氨溶液加入DAS溶液中,避光反应6 h,得到Ag NPs溶液。

1.3.4 Ag NPs溶液的紫外表征

使用双束紫外可见分光光度计在300 nm~800 nm记录溶液的紫外光谱。

1.3.5 红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)曲线来表征淀粉的化学变

化,样品在 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内获得。

1.3.6 Ag NPs 的形态观察

Ag NPs 的形态观察采用高分辨率透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)进行,样品通过将 Ag NPs 溶液滴在碳涂层铜网格上制备,并在室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥。

1.3.7 凝胶的热重分析

水凝胶、甘油凝胶、Ag NPs 混合水凝胶和 Ag NPs 混合甘油凝胶的热稳定性利用热重分析仪测定。将约 10 mg 的干燥样品放入坩埚中,以 $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热至 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。氮气吹扫气体的速度设置为 $25\text{ mL}/\text{min}$ 。

1.3.8 Ag NPs 混合凝胶对 H_2S 的敏感性测定

硫化钠与稀盐酸反应生成 H_2S ,用 Na_2S 溶液浓度测定 H_2S 浓度。 $7.8\text{ g Na}_2\text{S}$ 溶于 $1\,000\text{ mL}$ 去离子水,制备 0.1 mol/L 硫化钠溶液。控制 Na_2S 和 HCl 的摩尔比为 $3:1$,将 Na_2S 溶液和 HCl 溶液加入到培养皿中,用聚乙烯薄膜密封培养皿,薄膜上有 1 个戳孔。然后将 Ag NPs 混合水凝胶或 Ag NPs 混合甘油凝胶盖在孔上,再次用聚乙烯薄膜密封。

1.3.9 Ag NPs 混合凝胶颜色变化

以白色标准作为背景,采用 RGB 色值模型,使用色度仪来测定 Ag NPs 混合凝胶的色值。

1.3.10 肉类腐败测定

新鲜鸡胸肉和猪里脊肉在从市场到实验室的运输过程中冷冻($-15\text{ }^{\circ}\text{C}$)保存。将 100 g 切成大块的新鲜鸡胸肉和猪里脊肉放入一次性塑料盒中。Ag NPs 混合凝胶放在箱子的另一边,不与肉样品发生物理接触,用聚乙烯薄膜覆盖整个一次性塑料盒,并在室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下贮存。

1.4 凝胶特性

称取若干同等质量的干凝胶,置于 40 mL 去离子水中,每隔一段时间取出凝胶,用滤纸擦去表层水,称其质量,根据溶胀比(swelling ratio, SR)式(1)计算凝胶质量。

$$\text{SR}/\% = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

式中: W_d 为完全干燥凝胶的质量, g ; W_s 为凝胶在平衡膨胀状态下的质量, g 。

取 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$ 大小的凝胶,用电热恒温鼓风干燥箱 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 24 h 制备干凝胶。将干凝胶浸泡于去离子水中,在不同温度下浸泡 24 h ,得到平衡溶胀凝胶。

将试样制成高 15 mm 、直径 20 mm 的圆柱体,用万能试验机测量,并将压缩速率固定为 $5\text{ mm}/\text{min}$,读取最大抗压强度。凝胶强度可以由最大压缩应力 τ 来表示,计算公式(2)如下。

$$\tau = F/A = G(\sigma - \sigma^{-2}) \quad (2)$$

式中: τ 为压缩应力, g/cm^2 ; F 为载荷质量, g ; A 为压缩面面积, cm^2 ; G 为剪切模量, g/cm^2 ; σ 为压缩应变, $\%$; σ^{-2} 为压缩厚度与非压缩厚度之比。

凝胶有效交联点密度可由式(3)计算。

$$\rho = G \times \text{SR}^{1/3} / RT \quad (3)$$

式中: ρ 为有效交联点密度, mol/cm^3 ; G 为凝胶剪切模量, g/cm^2 ; SR 为凝胶溶胀比, $\%$; R 为气体常数, $8.48 \times 10^4 (\text{g} \cdot \text{cm})/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度, 298 K 。

1.5 数据分析

所有试验均重复 5 次,试验数据以平均值 $\pm$ 标准差表示,图像采用 Origin 8.0 软件绘制,试验数据与图表采用 Excel 2018 处理。

2 结果与分析

2.1 DAS 和 Ag NPs 的制备

本试验采用高碘酸钠氧化木薯淀粉制备 DAS。为研究木薯淀粉结构的变化,采用傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)测定木薯淀粉和 DAS 的特征基团。木薯淀粉和 DAS 的 FTIR 光谱见图 1。

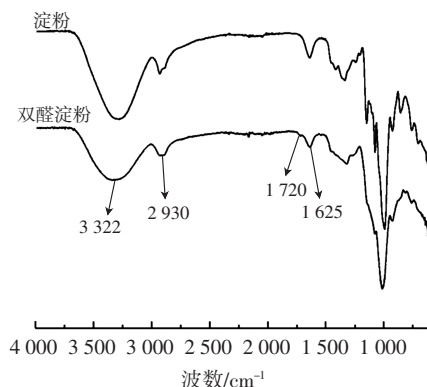


图1 木薯淀粉与 DAS 的傅里叶红外光谱

Fig.1 Fourier infrared spectra of cassava starch and dialdehyde starch

由图 1 可以看出,氧化反应后出现了一些新的特征峰。 $3\,322\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应氢键 O-H 的伸缩和振动, $2\,930\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应 C-H 的不对称伸缩和振动, $1\,625\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应水和淀粉的紧密结合, $1\,200\text{ cm}^{-1}\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应 C-O 的伸缩和振动;在 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于羰基和醛基上的 C=O 键的伸缩振动^[23]。这些特征峰表明高碘酸钠成功将淀粉中的羟基氧化为醛基,而在 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 处的醛基特征峰高度不明显,主要原因是醛基不稳定,容易成为半缩醛^[24]。

由于 DAS 具有醛基的还原能力,因此采用 DAS 作为 Ag^+ 的还原剂制备 Ag NPs。DAS 还原 Ag NPs 的透射电子显微镜图像见图 2。

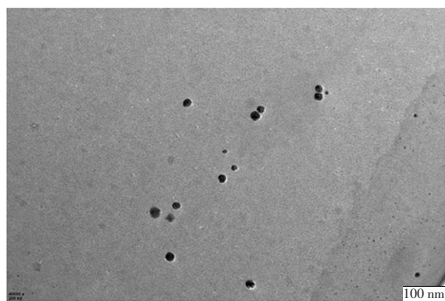


图2 Ag纳米粒子TEM图像

Fig.2 TEM image of Ag nanoparticles

由图2可知,Ag NPs为直径10 nm~20 nm的球形。DAS溶液和Ag NPs-DAS溶液的紫外光谱见图3。

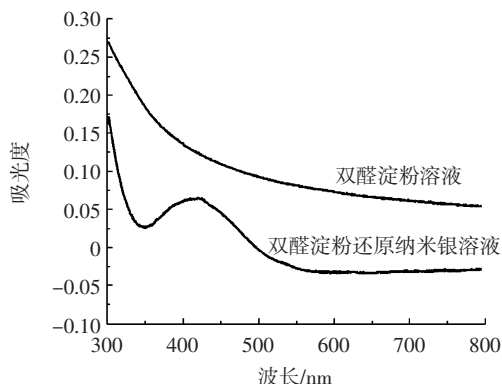


图3 DAS和Ag NPs溶液的紫外光谱

Fig.3 UV spectra of the solutions of DAS and Ag nanoparticles

由图3可知,Ag NPs在420 nm处有明显的吸收峰,以DAS溶液为参比溶液,300 nm~800 nm处无吸收。

2.2 Ag NPs混合水凝胶和Ag NPs混合甘油凝胶的性质

将DAS-壳聚糖-聚乙烯醇交联凝胶浸泡于银氨溶液中,制备Ag NPs混合凝胶。应用于肉类变质监测领域,Ag NPs混合凝胶需要具有优良的力学性能,保持形状和结构的稳定,不易被外力破坏,例如低溶胀比(SR)、高压缩强度和高交联密度。溶胀比(SR)是凝胶的重要性质,它代表了凝胶的结构保留性能^[25]。SR试验结果见表1和表2。

表1 Ag NPs混合水凝胶的SR

Table 1 Swelling ratio of Ag nanoparticle-loaded hybrid hydrogel

温度/℃	W_d/g	W_s/g	SR/%
25	0.16 ± 0.02^b	0.45 ± 0.08^c	181.25 ± 23.12^d
30	0.16 ± 0.03^b	0.50 ± 0.12^b	212.50 ± 33.68^c
40	0.17 ± 0.01^a	0.60 ± 0.11^a	252.94 ± 38.29^b
50	0.16 ± 0.02^b	0.61 ± 0.09^a	281.25 ± 40.01^a

注:同列不同小写字母表示差异显著($p < 0.05$)。

由表1可知,当温度分别为25、30、40、50℃时,SR分别为181.25%、212.50%、252.94%、281.25%,Ag NPs

表2 Ag NPs混合甘油凝胶的SR

Table 2 Swelling ratio of Ag nanoparticle-loaded hybrid glycerol

温度/℃	W_d/g	W_s/g	SR/%
25	0.39 ± 0.02^a	0.73 ± 0.11^a	87.18 ± 12.01^c
30	0.40 ± 0.03^a	0.75 ± 0.09^a	87.50 ± 9.53^c
40	0.39 ± 0.05^a	0.75 ± 0.15^a	92.31 ± 15.14^b
50	0.35 ± 0.02^b	0.70 ± 0.10^b	100.00 ± 11.12^a

注:同列不同小写字母表示差异显著($p < 0.05$)。

混合水凝胶的SR随温度的升高而增加。由表2可知,Ag NPs混合甘油凝胶与Ag NPs混合水凝胶的SR具有相同变化趋势,但SR随着温度升高而升高的趋势明显小于Ag NPs混合水凝胶,这一现象表明Ag NPs混合水凝胶SR受环境温度的影响较大。

凝胶压缩强度 τ 和有效交联点密度 ρ 是凝胶的重要性能,结果见表3。

表3 凝胶的强度和交联密度

Table 3 Strength and cross-linking density of gels

样品	$G/(g/cm^2)$	$\tau/(g/cm^2)$	ρ 值/ (mol/cm ³)
Ag NPs混合水凝胶	27.23 ± 5.82^b	137.85 ± 21.31^b	1.32 ± 0.04^b
Ag NPs混合甘油凝胶	44.72 ± 8.79^a	303.10 ± 54.28^a	1.71 ± 0.08^a

注:同列不同小写字母表示差异显著($p < 0.05$)。

由表3可知,Ag NPs混合水凝胶 τ 为137.85 g/cm²,Ag NPs混合甘油凝胶 τ 为303.10 g/cm²。Ag NPs混合水凝胶的 ρ 值为1.32 mol/cm³,Ag NPs混合甘油凝胶的 ρ 值为1.71 mol/cm³。结果表明甘油凝胶具有较高的压缩强度和交联密度,产生这些现象的主要原因是甘油具有更多的羟基和更高的分子间作用力,这些特性可以提高凝胶强度和交联密度^[26]。

除溶胀比、凝胶强度和交联密度外,凝胶的形状稳定性是另一个重要的性能。图4为室温25℃不同放置时间下凝胶的表观形貌。

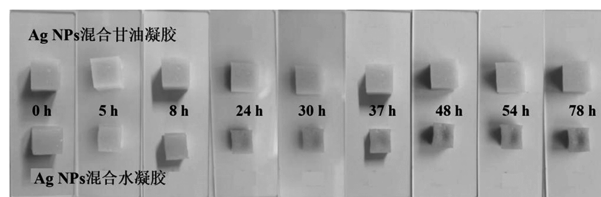


图4 凝胶在不同放置时间下的表观形貌

Fig.4 Appearance of gels stored for different time periods

由图4可知,随着放置时间的延长,Ag NPs混合水凝胶的形状发生了明显的坍塌,而Ag NPs混合甘油凝胶的形状变化不明显。Ag NPs混合水凝胶和Ag NPs混合甘油凝胶在不同时间的质量变化如表4所示。

由表4可知,Ag NPs混合水凝胶78 h后的失重率

表4 Ag NPs 混合甘油凝胶和 Ag NPs 混合水凝胶在不同时间的质量

Table 4 Weights of Ag nanoparticle-loaded hybrid glycerogel and hydrogel stored for different time periods

时间/h	Ag NPs 混合甘油凝胶		Ag NPs 混合水凝胶	
	质量/g	失重百分比/%	质量/g	失重百分比/%
0	1.06	0	0.87	0
5	0.94	11.32	0.63	27.59
8	0.91	14.15	0.56	35.63
24	0.87	17.92	0.43	50.57
30	0.82	22.64	0.40	54.02
37	0.81	23.58	0.39	55.17
48	0.85	19.81	0.38	56.32
54	0.84	20.75	0.38	56.32
78	0.91	14.15	0.39	55.17

为55%左右,而Ag NPs混合甘油凝胶相应的失重率仅为14%左右。Ag NPs混合水凝胶中的水分容易挥发,从而使凝胶结构发生较大的改变。而Ag NPs混合甘油凝胶相对稳定,因此,甘油可以改善形状稳定性。

2.3 Ag NPs混合水凝胶与Ag NPs混合甘油凝胶中纳米银的含量

H₂S的敏感程度与Ag NPs的含量密切相关。采用热重分析(thermogravimetric analysis,TGA)测定混合凝胶中Ag NPs含量。表5为凝胶、Ag NPs混合凝胶的失重率和相应的Ag NPs含量。

表5 凝胶和Ag NPs混合凝胶的失重率

Table 5 Weight loss ratios of gels and Ag nanoparticle-loaded hybrid gels

项目	凝胶的热失重率/%	Ag NPs混合凝胶的热失重率/%	纳米银含量/%
水凝胶	79.22±0.58 ^a	77.16±0.49 ^a	2.06±0.07 ^a
甘油凝胶	79.59±0.39 ^a	77.66±0.41 ^a	1.93±0.05 ^b

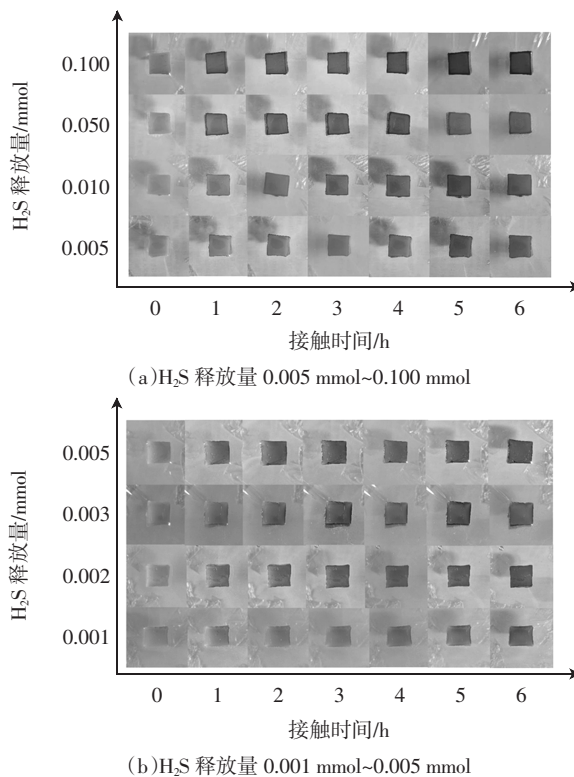
注:同列不同小写字母表示差异显著($p<0.05$)。

由表5可知,水凝胶和Ag NPs混合水凝胶的失重率分别为79.22%和77.16%,差值为2.06%。甘油凝胶和Ag NPs混合甘油凝胶的失重率分别为79.59%和77.66%,二者差值为1.93%,与水凝胶和Ag NPs混合水凝胶体系一致。结果表明,Ag NPs占混合凝胶质量的2%。

2.4 Ag NPs混合水凝胶与Ag NPs混合甘油凝胶对H₂S敏感性表征

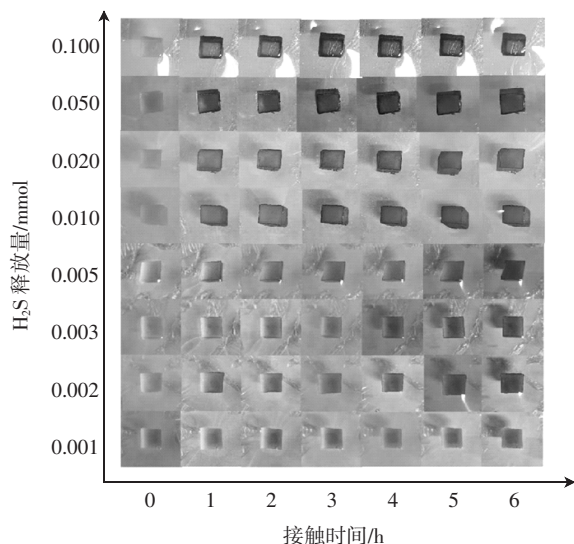
对于H₂S传感器,将Ag NPs混合水凝胶切成1.0 cm×1.0 cm×0.8 cm大小,在封闭的培养皿中形成H₂S气氛环境,H₂S可以渗透到Ag NPs混合水凝胶中,Ag NPs混合水凝胶的颜色随时间和浓度的变化如图5所示。

由图5可知,随着接触时间的延长,颜色有加深的趋势,在低释放量H₂S(0.005 mmol~0.100 mmol)的条件下,感官水凝胶的颜色变化需要5 h才能达到稳定。

图5 Ag NPs混合水凝胶暴露于H₂S中的变色情况Fig.5 Color changes of Ag nanoparticle-loaded hybrid hydrogel exposed to H₂S

随着H₂S释放量的升高,Ag NPs混合水凝胶的颜色也呈现出加深趋势。产生这种现象的主要原因是Ag NPs被H₂S氧化,形成Ag₂S,使水凝胶颜色变深^[27]。Ag NPs混合水凝胶对H₂S优异的亲和性为其在肉类变质监测中的应用提供了有力的支持。

利用Ag NPs混合甘油凝胶对H₂S进行检测,测试结果如图6所示。

图6 Ag NPs混合甘油凝胶暴露于H₂S中的变色情况Fig.6 Color changes of Ag nanoparticle-loaded hybrid glycerogel exposed to H₂S

由图6可知,Ag NPs混合甘油凝胶与H₂S接触后,随着Ag NPs混合甘油凝胶与H₂S接触时间的延长,颜色有加深趋势,但甘油凝胶仅需4 h即可达到颜色稳定。与Ag NPs混合水凝胶相比,Ag NPs混合甘油凝胶反应速度更快。Ag NPs混合甘油凝胶对应的颜色变化更明显,对H₂S的敏感性较高。

2.5 Ag NPs混合甘油凝胶颜色随H₂S浓度的变化

采用RGB色值模型对Ag NPs混合甘油凝胶颜色变化进行量化,用色度仪测定不同H₂S浓度下Ag NPs混合甘油凝胶颜色的绿值(G)。根据不同H₂S浓度下的G值作图,结果如图7所示。

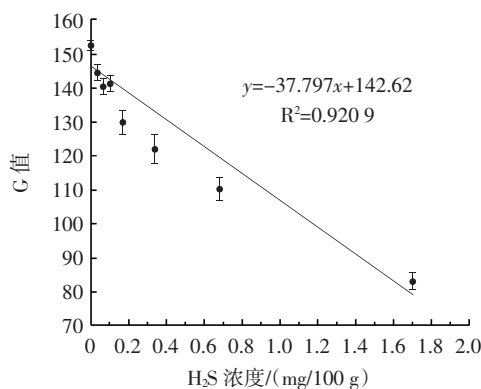


图7 Ag NPs混合甘油凝胶颜色G值随H₂S浓度的变化

Fig.7 The variations in the color G value of Ag nanoparticle-loaded hybrid glycerol with H₂S concentration

由图7可知,G值和H₂S浓度在0~2.0 mg/100 g呈线性关系。校正曲线为 $y = -37.797x + 142.62$,相关系数 $R^2 = 0.9209$ 。

2.6 Ag NPs混合甘油凝胶在肉类变质监测中的应用

由于Ag NPs混合甘油凝胶具有更高的传感灵敏度,将其与新鲜的鸡胸肉和猪里脊肉进行有氧包装,用于肉品腐败监测。鸡胸肉与猪里脊肉切成大块,与Ag NPs混合甘油凝胶放置在同一个密封袋中,保持不接触,结果如图8所示。

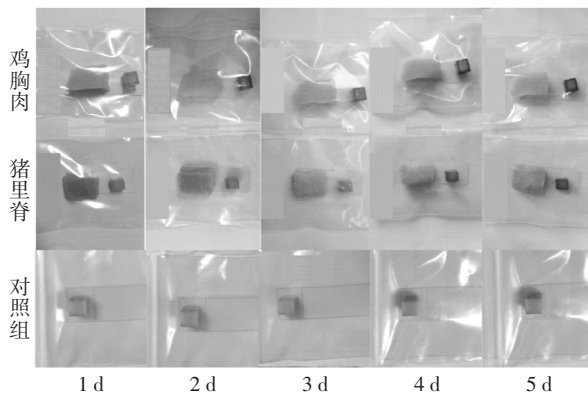


图8 Ag NPs混合甘油凝胶用于监测新鲜鸡胸肉和猪里脊肉在室温25 °C下的变质情况

Fig.8 Monitoring offresh chicken breast and pork tenderloin stored at 25 °C with the Ag nanoparticle-loaded hybrid glycerol

由图8可知,贮存1 d后,Ag NPs混合甘油凝胶无明显颜色变化,随着贮存时间的延长,颜色逐渐加深。放置5 d后,Ag NPs混合甘油凝胶完全变黑,且与鸡胸肉同包装凝胶的变色较与猪里脊肉同包装凝胶的变色更为明显。另外,将Ag NPs混合甘油凝胶放置在不含鸡胸肉和猪里脊肉的室温25 °C下作为对照试验,试验结果表明,Ag NPs混合甘油凝胶放置5 d后无颜色变化。上述结果表明,Ag NPs混合甘油凝胶能够利用其对挥发性H₂S的选择性感知能力,通过肉眼可见的颜色变化监测鸡胸肉和猪里脊肉的腐败情况。

Ag NPs混合凝胶的颜色变化并不能明确指示新鲜等级,采用RGB色值模型对这些颜色变化进行量化,其中选取绿值(G)的变化来代表Ag NPs混合甘油凝胶对H₂S的比色响应,能更清楚地指示新鲜等级^[28]。通常,G值越低,新鲜度越低。采用比色计测定Ag NPs混合甘油凝胶的G值,并记录测试结果,如图9所示。

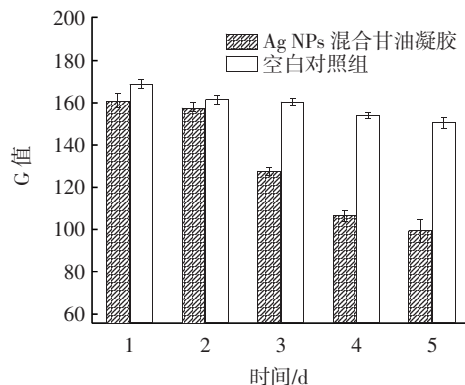


图9 Ag NPs混合甘油凝胶对猪里脊肉和对照组的G值随时间的变化

Fig.9 Variations in the color G value of Ag nanoparticle-loaded hybrid glycerol for monitoring pork tenderloin and control group over time

由图9可知,Ag NPs混合甘油凝胶与猪里脊肉放置数天后,G值有明显下降趋势,空白样品G值无明显下降趋势,这些现象表明Ag NPs混合甘油凝胶能够监测猪里脊肉的腐败情况。第3天时Ag NPs混合甘油凝胶颜色发生明显变化,此时凝胶颜色G值为130。有研究表明,猪肉达到国家标准一级鲜度时H₂S含量 $\leq 145 \mu\text{g}/100 \text{ g}$,二级鲜度猪肉H₂S含量 $\leq 296 \mu\text{g}/100 \text{ g}$,当H₂S含量 $> 296 \mu\text{g}/100 \text{ g}$ 时此猪肉不能食用^[29]。将H₂S浓度 $296 \mu\text{g}/100 \text{ g}$,代入校正曲线: $y = -37.797x + 142.62$ 中,可得此时理论G值约为131,与实际测得的G值一致,表明Ag NPs混合甘油凝胶的颜色变化与猪里脊肉腐败情况相一致,能及时有效地反映猪里脊的新鲜度。

Ag NPs混合甘油凝胶中的PVA和甘油绿色无毒,在各种食品和个人护理产品中均有应用^[30-32]。淀粉

和壳聚糖是天然可食用的生物相容性多糖。此外,Ag NPs 具有低细胞毒性,广泛用于生物和生物医学应用^[27]。因此,Ag NPs 混合甘油凝胶是一种安全的肉类变质指示剂,有利于其在智能食品包装中的实际应用。

3 结论

本试验以木薯淀粉为原料,通过氧化反应制备 DAS。选用聚乙烯醇和壳聚糖作为交联剂,通过希夫碱反应和醛醇缩合反应与 DAS 形成三维网络结构的水凝胶。DAS 原位还原生成 Ag NPs,并与 DAS-壳聚糖-聚乙烯醇水凝胶形成 Ag NPs 混合水凝胶。由于 Ag NPs 对 H₂S 的高敏感性,Ag NPs 混合水凝胶与 H₂S 接触后会发生颜色变化,但这种 Ag NPs 杂化水凝胶也存在机械性能低、形状稳定性差等缺陷,无法应用于食品智能包装材料。为了提高力学性能和形状稳定性,将甘油代替水作为溶剂制备 Ag NPs 混合甘油凝胶。添加甘油后, τ 从 137.85 g/cm² 提高到 303.10 g/cm², 78 h 后形状保持不变。此外,Ag NPs 混合甘油凝胶在监测新鲜鸡胸肉和猪里脊肉变质时具有较高的灵敏度。

参考文献:

- [1] ALAMRI M S, QASEM A A A, MOHAMED A A, et al. Food packaging's materials: A food safety perspective[J]. Saudi Journal of Biological Sciences, 2021, 28(8): 4490-4499.
- [2] HUANG L, ZHAO J W, CHEN Q S, et al. Nondestructive measurement of total volatile basic nitrogen (TVB-N) in pork meat by integrating near infrared spectroscopy, computer vision and electronic nose techniques[J]. Food Chemistry, 2014, 145: 228-236.
- [3] SALGADO P R, DI GIORGIO L, MUSSO Y S, et al. Recent developments in smart food packaging focused on biobased and biodegradable polymers[J]. Frontiers in Sustainable Food Systems, 2021, 5: 630393.
- [4] GHAANI M, COZZOLINO C A, CASTELLI G, et al. An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector[J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 51: 1-11.
- [5] SILVA-PEREIRA M C, TEIXEIRA J A, PEREIRA-JÚNIOR VA, et al. Chitosan/corn starch blend films with extract from *Brassica oleracea* (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 61(1): 258-262.
- [6] ZHAI X D, SHI J Y, ZOU X B, et al. Novel colorimetric films based on starch/polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fish freshness monitoring[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 308-317.
- [7] ZHANG J J, ZOU X B, ZHAI X D, et al. Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness[J]. Food Chemistry, 2019, 272: 306-312.
- [8] HUANG X W, ZOU X B, SHI J Y, et al. Determination of pork spoilage by colorimetric gas sensor array based on natural pigments[J]. Food Chemistry, 2014, 145: 549-554.
- [9] LIN T R, WU Y R, LI Z H, et al. Visual monitoring of food spoilage based on hydrolysis-induced silver metallization of Au nanorods[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(22): 11022-11027.
- [10] RUKCHON C, NOPWINYUWONG A, TREVANICH S, et al. Development of a food spoilage indicator for monitoring freshness of skinless chicken breast[J]. Talanta, 2014, 130: 547-554.
- [11] SALIU F, DELLA PERGOLA R. Carbon dioxide colorimetric indicators for food packaging application: Applicability of anthocyanin and poly-L-lysine mixtures[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 258: 1117-1124.
- [12] VARLET V, FERNANDEZ X. Review. Sulfur-containing volatile compounds in seafood: Occurrence, odorant properties and mechanisms of formation[J]. Food Science and Technology International, 2010, 16(6): 463-503.
- [13] CHOW C F, HO P Y, SUN D, et al. Development of sensitive and selective food sensors using new Re(I)-Pt(II) bimetallic complexes to detect volatile biogenic sulfides formed by meat spoilage[J]. Food Chemistry, 2017, 216: 382-389.
- [14] KOSKELA J, SARFRAZ J, IHALAINEN P, et al. Monitoring the quality of raw poultry by detecting hydrogen sulfide with printed sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 218: 89-96.
- [15] MOHAMED W Z. Hydrogen sulfide and related freshness parameters indexes for quality of frozen stored meat, fish and poultry[J]. Annals of Agricultural Science Moshtohor, 1996, 32: 1587-1599.
- [16] SMOLANDER M, HURME E, LATVA-KALA K, et al. Myoglobin-based indicators for the evaluation of freshness of unmarinated broiler cuts[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2002, 3(3): 279-288.
- [17] SHANMUGARAJ K, ILANCHELIAN M. Colorimetric determination of sulfide using chitosan-capped silver nanoparticles[J]. Microchimica Acta, 2016, 183(5): 1721-1728.
- [18] YANG X J, REN Y Q, GAO Z Q. Silver/gold core-shell nanoprisms-based plasmonic nanoprobe for highly sensitive and selective detection of hydrogen sulfide[J]. Chemistry, 2015, 21(3): 988-992.
- [19] TANG L H, LI J H. Plasmon-based colorimetric nanosensors for ultrasensitive molecular diagnostics[J]. ACS Sensors, 2017, 2(7): 857-875.
- [20] DE SOUZA SOARES L, TEIXEIRA GOMES B, LEITE MILIÃO G, et al. Mixed starch/chitosan hydrogels: Elastic properties as modelled through simulated annealing algorithm and their ability to strongly reduce yellow sunset (INS 110) release[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 255: 117526.
- [21] ABDEL-MOHSEN A M, ALY A S, HRDINA R, et al. Eco-synthesis of PVA/chitosan hydrogels for biomedical application[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19(4): 1005-1012.
- [22] PURCAR V, DONESCU D, PETCU C, et al. Efficient preparation of silver nanoparticles supported on hybrid films and their activity in the oxidation of styrene under microwave irradiation[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 363(1/2): 122-128.
- [23] XIA B H, CUI Q L, HE F, et al. Preparation of hybrid hydrogel containing Ag nanoparticles by a green in situ reduction method[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2012, 28(30): 11188-11194.
- [24] DIFLAVIO J L, PELTON R, LEDUC M, et al. The role of mild TEMPO-NaBr-NaClO oxidation on the wet adhesion of regenerated cellulose membranes with polyvinylamine[J]. Cellulose, 2007, 14(3): 257-268.
- [25] LI C C, WANG G J, GAO H Y, et al. Temperature-, pH-, and ion-

- China Food Safety Magazine, 2017(18): 154–156.
- [13] 于雷, 越皓, 刘洋, 等. 红参多糖对面包品质的影响[J]. 食品工业科技, 2012, 33(24): 332–333, 338.
- YU Lei, YUE Hao, LIU Yang, et al. Effect of red ginseng polysaccharide on bread quality[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(24): 332–333, 338.
- [14] 彭毅秦, 肖猛, 何江红, 等. 板栗粉面皮工艺及品质研究[J]. 食品与发酵科技, 2019, 55(1): 53–58.
- PENG Yiqin, XIAO Meng, HE Jianghong, et al. Investigation on that process and quality of chestnut flour[J]. Food and Fermentation Sciences & Technology, 2019, 55(1): 53–58.
- [15] 陈佩, 赵冰, 庞雨辰, 等. 直链低聚糖对蛋糕品质的影响[J]. 食品科技, 2015, 40(3): 178–181.
- CHEN Pei, ZHAO Bing, PANG Yuchen, et al. Effect of maltooligosaccharide on cake quality[J]. Food Science and Technology, 2015, 40(3): 178–181.
- [16] 李相敏, 何新益, 甄润英. 杂粮粉对混粉特性及蛋糕品质的影响[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(18): 110–114.
- LI Xiangmin, HE Xinyi, ZHEN Runying. Effect of miscellaneous grains on the characteristics of mixed powder and the quality of cake[J]. Food Research and Development, 2019, 40(18): 110–114.
- [17] 李高平. 热加工对板栗淀粉胶体特性及功能性质的影响[D]. 北京: 北京林业大学, 2018.
- LI Gaoping. Effect of thermal processing on the colloidal and functional properties of chestnut starch[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2018.
- [18] 王轶, 王晨, 郭鹏. 甘薯渣膳食纤维饼干制作工艺及优化[J]. 湖北农业科学, 2015, 54(22): 5698–5701, 5706.
- WANG Yi, WANG Chen, GUO Peng. Exploitation and optimization of making dietary fiber biscuit by sweet potato residue[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2015, 54(22): 5698–5701, 5706.
- [19] 林军, 张华. 蛋清粉的物理特性和蛋黄粉中提取卵磷脂的研究[J]. 延边大学农学报, 2018, 40(1): 78–82.
- LIN Jun, ZHANG Hua. Study of physical characteristics of egg white powder and the extraction of lecithin from egg yolk powder[J]. Agricultural Science Journal of Yanbian University, 2018, 40(1): 78–82.
- [20] 余蕾. 新型复合膨松剂[J]. 中国食品添加剂, 2006(3): 128–129.
- YU Lei. New complex leavening agent[J]. China Food Additives, 2006(3): 128–129.
- [21] 胡欣宇, 明建, 王姝, 等. 超微板栗粉对海绵蛋糕品质的影响[J]. 食品与机械, 2022, 38(7): 220–226.
- HU Xinyu, MING Jian, WANG Shu, et al. Effects of superfine chestnut powder on sponge cake quality[J]. Food & Machinery, 2022, 38(7): 220–226.
- [22] 宋臻善, 李嘉瑜, 周雪松. 亲水胶体对海绵蛋糕品质的影响[J]. 现代食品科技, 2013, 29(9): 2206–2210.
- SONG Zhenshan, LI Jiayu, ZHOU Xuesong. Effect of hydrophilic colloid on the quality of sponge cake[J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(9): 2206–2210.

加工编辑:冯娜

收稿日期:2022-01-01

(上接第 112 页)

- stimulus-responsive swelling behaviors of poly(dimethylaminoethyl methacrylate) gel containing cholic acid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(6): 596–602.
- [26] KAFORIS D, KOSSIVAS F, CONSTANTINIDES C, et al. Biosourced amphiphilic degradable elastomers of poly(glycerol sebacate): Synthesis and network and oligomer characterization[J]. Macromolecules, 2013, 46(3): 622–630.
- [27] ZHAI X D, LI Z H, SHI J Y, et al. A colorimetric hydrogen sulfide sensor based on gellan gum-silver nanoparticles bionanocomposite for monitoring of meat spoilage in intelligent packaging[J]. Food Chemistry, 2019, 290: 135–143.
- [28] LI H H, GENG W H, SUN X, et al. Fabricating a nano-bionic sensor for rapid detection of H₂S during pork spoilage using Ru NPs modulated catalytic hydrogenation conversion[J]. Meat Science, 2021, 177: 108507.
- [29] 齐亮, 赵婕, 赵茂程. 冷鲜猪肉的新鲜度无损检测技术现状及 THz 检测技术展望[J]. 食品与机械, 2016, 32(9): 219–224.
- QI Liang, ZHAO Jie, ZHAO Maocheng. Current status of nondestructive testing technology and prospect of THz detection technology[J]. Food and Machinery, 2016, 32(9): 219–224.
- [30] YU D, FENG Y Y, XU J X, et al. Fabrication, characterization, and antibacterial properties of citric acid crosslinked PVA electrospun microfibre mats for active food packaging[J]. Packaging Technology and Science, 2021, 34(6): 361–370.
- [31] SHARMA B, SANDILYA A, SHARMA S, et al. Thermo-mechanical investigation of PEG-PVA biohybrid active film grafted with copper nanoparticles for packaging applications[J]. Bulletin of Materials Science, 2021, 44(2): 1–11.
- [32] TRINETTA V, CUTTER C N, FLOROS J D. Effects of ingredient composition on optical and mechanical properties of pullulan film for food-packaging applications[J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(10): 2296–2301.

加工编辑:刘艳美

收稿日期:2022-08-05