

金磁微粒的制备及其催化性能

韩博林¹, 关桦楠^{1,2,*}

(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江哈尔滨 150076;

2. 东北林业大学盐碱地生物资源环境研究中心, 黑龙江哈尔滨 150040)

摘要:采用水热法快速制备 Fe_3O_4 纳米粒子, 并通过表面氨基化与金纳米粒子自组装方法构建金磁微粒 ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$), 优化金磁微粒的制备工艺, 并表征其性能。结果表明, 1% 浓度的葡萄皮浸泡液制备金纳米粒子, 其粒子平均粒径为 7 nm, 氨基化的 Fe_3O_4 纳米粒子可以有效固载金纳米粒子, 最优制备工艺为: Fe_3O_4 混悬液添加量 2 mL, 温度 60 $^{\circ}\text{C}$, 时间 60 min。金磁微粒饱和磁化强度为 61 emu/g, 且具有良好的催化性能。

关键词:食品催化剂; 磁性材料; 金磁微粒; 氨基化

Preparation and catalytic performance of gold magnetic particles

HAN Bo-lin¹, GUAN Hua-nan^{1,2,*}

(1. College of Food Engineering of Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China;

2. Alkali Soil Natural Environmental Science Center of Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: In this experiment, the Fe_3O_4 nanoparticles were prepared using hydrothermal method. The gold magnetic particles ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$) were formed by the Fe_3O_4 nanoparticles combined with gold nanoparticles using self-assembly method based on the surface amino groups. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$ was characterized based on the optimization of process. The results showed that gold nanoparticles prepared by grape skin extract with 1% concentration and the average particle size were 7 nm. The Fe_3O_4 functionalized with amino groups could be loaded with gold nanoparticles, the optimum process combination was as follows: the addition of Fe_3O_4 suspension was 2 mL, the temperature was 60 $^{\circ}\text{C}$, and the time was 60 min. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$, whose saturation magnetization was 61 emu/g, showed strong catalytic properties.

Key words: food catalyst; magnetic materials; gold magnetic particles; amination

中图分类号: TS201.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2017)20-0001-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2017.20.001

金磁微粒是指表面包覆层包含金纳米粒子、内核为磁性材料的复合纳米微粒^[1-3]。金磁微粒在快速富集分离的基础上, 还具有良好的单分散性、稳定性、生物适应性和光学性能^[4-8], 可以键合生物分子, 如细胞、蛋白质、酶、抗体和核酸的活性基团, 因此被广泛应用于生物催化、生物医学、食品安全检验等诸多领域^[9-12], 成为近年来的研究热点之一。

根据金纳米粒子在磁性核心(多为 Fe_3O_4 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子)表面存在形式的不同, 金磁微粒的结构可以分为自组装、核壳和多层复合等类型^[13-15]。其中, 以利用金纳米粒子与修饰后磁核的自组装来制备金磁微粒的方法较为多见。自组装型金磁微粒由于磁核表面被金纳米粒子镶嵌未完全覆盖, 其空隙部分可连接其他官能团, 从而实现“再修饰”目的。与此同时, 表面的金纳米粒子可以增加金磁微粒的表面积, 使其具备良好的催化能力^[16-18]。本

研究采用水热法和葡萄皮浸泡液还原法制备 Fe_3O_4 纳米粒子和金纳米粒子, 基于氨基化法制备金磁微粒, 优化其制备体系, 评价所制备金磁微粒的催化性能。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

六水氯化铁、三水乙酸钠、PEG-4000、对硝基苯酚、硼氢化钠 (NaBH_4) 天津市科密欧化学试剂有限公司; 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 和氯金酸 国药集团化学试剂有限公司; 新鲜巨丰葡萄 哈尔滨市家乐福超市; 本实验所用试剂 均为分析纯。

水热反应釜 上海耀冠仪器有限公司; 恒温振荡摇床 上海智城分析仪器制造有限公司; BT-9300H型激光粒度分析仪 美国麦克仪器公司; H-7500 型透射电子显微镜 日本电子株式会社;

收稿日期: 2017-02-07

作者简介: 韩博林(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 农产品加工与贮藏工程, E-mail: hanbolin23@163.com。

* 通讯作者: 关桦楠(1983-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品环境有害物质检测分析, E-mail: guanhuanan3@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31201376); 黑龙江省自然科学基金项目(C2016034); 中国博士后基金资助项目(2014T70304、2013M531009)。

MAGNA-IR560E.S.P 型傅立叶变换红外光谱仪 美国 Nicolet 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 德国 BRUKER 公司; UV2250 型紫外-可见光分光光度计 北京桑翌科技发展有限公司; LDJ 9600 型振动磁强计 美国 LDJ Electronics 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 Fe_3O_4 纳米粒子的制备 将 1.35 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40 mL 乙二醇中,依次加入 3.6 g 的 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 1.0 g 的 PEG-4000,形成均匀溶液后再搅拌 30 min。然后将溶液倒入 50 mL 水热反应釜中,200 °C 保持 8 h,反应结束后冷却至室温。所得黑色产物用乙醇和蒸馏水各洗涤 3 次^[11]。

1.2.2 金纳米粒子的制备 将 100 g 葡萄皮浸泡于 200 mL、80 °C 的去离子水中,自然冷却至室温。将浸泡液于 4000 r/min 条件下,离心 3 min,取上清液作为母液。使用去离子水将母液稀释分别获得浓度为母液 50%、20%、10%、1% 的葡萄皮工作液 200 mL,于冰箱 4 °C 条件下保存(不超过 2 d)。室温条件下,将提前 4 °C 预冷的 20 mL 氯金酸溶液(1%, w/v)置于反应皿中,伴随磁力搅拌器温和搅动,2 min 后,迅速加入 20% 的葡萄皮工作液 5 mL,随即观察颜色的变化,即由黄色变为紫色再变为酒红色,当体系颜色出现酒红色时,搅拌速度提升,20 min 后结束反应,将反应液置于 4 °C 条件下保存^[7,12]。

1.2.3 氨基化 Fe_3O_4 的制备 取 10 g 合成的 Fe_3O_4 纳米粒子超声分散在 50 mL 的 20% 乙醇水溶液中,边搅拌边逐滴加入 5 mL 的 APTES 原液,再在室温下搅拌 10 h(摇床中),反应结束后得到浅棕色带细微颗粒的悬浊液,将此反应物在 20% 乙醇水溶液中磁分离清洗 3 次,在鼓风干燥箱中 70 °C 干燥 4 h 后得到氨基化 Fe_3O_4 粉末^[13-15]。将此粉末用双蒸水配制成浓度为 100 mg/mL 氨基化纳米 Fe_3O_4 悬浊液。

1.2.4 单因素实验

1.2.4.1 氨基化 Fe_3O_4 混悬液添加量选择 在反应温度 40 °C、水浴时间 60 min 条件下将一定量的混悬液(0.1、0.25、0.5、1、2 mL)加入到 2 mL 金纳米粒子溶液中,用双蒸水补充体系,保证总体系为 4 mL。水浴过程中,每分钟温和倒转一次。取出静置 2 min,采用磁铁将 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$ 固定在离心管底部,吸取上清液 3 mL,以双蒸水为空白对照,测定 540 nm 处吸光度,重复实验 3 次。以吸光度值作为衡量标准,越小越好,选择三个水平参与正交实验优化。

1.2.4.2 温度选择 将 1 mL 氨基化 Fe_3O_4 混悬液加入到 2 mL 金纳米粒子溶胶中,保证总体系为 4 mL,再将反应体系放置于不同温度(30、40、50、60、70 °C)的水浴锅中,水浴时间 60 min,水浴过程中,每分钟温和倒转一次。取出静置 2 min,采用磁铁将 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$ 固定在离心管底部,吸取上清液 3 mL,以双蒸水为空白对照,测定 540 nm 处吸光度,重复实验 3 次。以吸光度值作为衡量标准,越小越好,选择三个水平参与正交实验优化。

1.2.4.3 吸附时间选择 将 1 mL 混悬液加入到

2 mL 金纳米粒子溶胶中,保证总体系为 4 mL,再将反应体系放置于 40 °C 水浴锅中,水浴不同时间(30、40、50、60 和 70 min),水浴过程中,每分钟温和倒转一次。取出静置 2 min,采用磁铁将 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$ 固定在离心管底部,吸取上清液 3 mL,以双蒸水为空白对照,测定 540 nm 处吸光度,重复实验 3 次。以吸光度值作为衡量标准,越小越好,选择三个水平参与正交实验优化。

1.2.5 正交实验优化制备工艺 根据正交设计表选择 $L_9(3^4)$ 正交实验,以 Fe_3O_4 混悬液添加量、温度、时间为考察因素,以 525 nm 下的吸光度为评价指标进行正交实验。分别制备不同的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$,正交实验因素水平表见表 1。确定因素影响的主次顺序及优选方案,采用极差分析法确定因素对体系影响程度。

表 1 因素水平表

Table 1 Factors and levels table

水平	因素		
	A Fe_3O_4 混悬液 添加量 (mL)	B 温度 (°C)	C 时间 (min)
1	0.5	50	50
2	1	60	60
3	2	70	70

1.2.6 金磁微粒性能的表征 将制备的磁性材料粉末置于 100 mL 蒸馏水中,40 kHz 超声振荡使其均匀分散,然后用激光粒度分析仪检测粒径的大小及分布情况。采用 N_2 吸附 BET 法测定材料的比表面积,利用透射电子显微镜(TEM)观察材料的形态和粒径,工作电压为 80 kV。 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$ 的磁学性能使用振动磁强计在室温下测量。

1.2.7 金磁微粒催化性能研究 采用优化后的条件制备金磁微粒。在金磁微粒中加入双蒸水混匀,用磁铁将其固定在底部,倒掉上清液,如此反复清洗三遍。利用双蒸水配制浓度为 100 mg/mL 金磁微粒混悬液。准备多份 5 mL 的对硝基苯酚溶液(2.5×10^{-4} mol/L),分别加入不同浓度的金磁微粒混悬液(0、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8 mL,体系差值用双蒸水补齐)和 1 mL 新配制的 NaBH_4 (0.025 mol/L),体系混匀后静置 10 min。在总体系中,吸取反应液 1 mL,加入到比色皿中,再加入 2 mL 去离子水,混合均匀后,利用紫外-可见光分光光度计分析,扫描反应体系的吸收光谱(250~450 nm),观察 300 nm 和 400 nm 波长处吸收峰变化。

2 结果与分析

2.1 Fe_3O_4 纳米粒子的表征

Fe_3O_4 纳米粒子的透射电子显微镜图见图 1。由图 1(a)可以看出,所制备的 Fe_3O_4 纳米粒子多为球形,平均粒径约为 130 nm。与此同时,部分粒子聚集在一起,存在团聚现象,见图 1(b)。这是由于磁性纳米粒子尺寸较小,比表面积大,具有高的比表面能,粒子间的偶极距作用使粒子之间容易发生聚集,以减小比表面能^[15,19]。通过比表面积仪测定 Fe_3O_4 纳

米粒子比表面积为 $18.9675\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

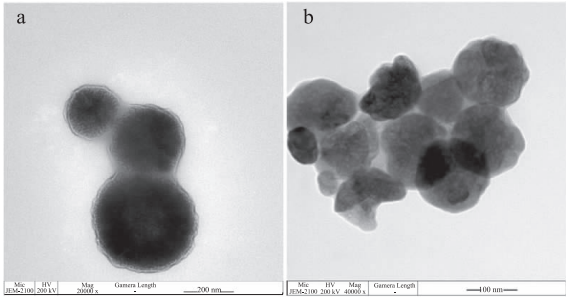


图1 磁性纳米粒子的TEM图
Fig.1 TEM images of magnetic nanoparticles
注:a:20000×;b:40000×。

为了进一步考察产物的晶态结构,对其进行X射线衍射(XRD)分析,分析结果如图2所示。结果表明,所制备的纳米粒子在 2θ 为 30.32° (220)、 35.47° (311)、 43.13° (400)、 53.50° (422)、 56.99° (511)和 62.58° (440)时出现的特征衍射峰与标准卡片JCPDS 79-419特征峰对应,峰型尖锐,相应的分子式为 Fe_3O_4 ,是一种体心立方体结构^[11,20]。除了 Fe_3O_4 特征峰,未见其它杂质峰,说明产物纯度较高,合成产物主要为 Fe_3O_4 纳米粒子。评估 Fe_3O_4 纳米粒子的磁性特点,根据 Fe_3O_4 纳米粒子在300 K的磁滞回线($O_e = 79.578\text{ A/m}$)结果所得,纳米 Fe_3O_4 为超顺磁性,磁饱和强度值(M)为66 emu/g。

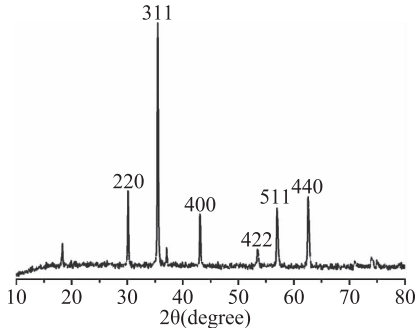


图2 Fe_3O_4 纳米粒子的XRD图谱
Fig.2 XRD spectra of Fe_3O_4 nanoparticles

2.2 金纳米粒子的表征

选择化学还原法制备的金纳米粒子,在本实验操作过程中可以清晰的看到,反应溶液由黄色变为紫色再变为酒红色,说明有金纳米粒子的生成。葡萄皮浸泡母液呈紫色,不同浓度的葡萄皮浸泡液制备的纳米粒子溶胶颜色逐渐变浅。1%浓度的葡萄皮浸泡液颜色为淡黄色,10%浓度的浸泡液颜色近紫色,浓度超过20%浸泡液颜色明显加深。

通过紫外-可见光吸收光谱分析,结果如图3所示。四种浓度的葡萄皮浸泡液所制备的金纳米粒子在波长530~569 nm范围内具有明显的吸收峰,根据吸光度值初步判断,都获得了金纳米粒子。其中,1%、10%和20%浸泡液所制备的金纳米粒子,在波长540 nm附近出现了特征吸收峰。但是,伴随着浸泡液浓度的增加,峰值逐渐下降,说明金纳米粒子生成的数量伴随浸泡液浓度的提高而减少,原因

可能是葡萄皮中除含有还原性物质之外还含有高浓度的大分子物质(如氨基酸或者有机酸等),这类物质可抑制金种子的生长,造成金种子的聚集,使其无法获得合适粒径的金纳米粒子^[12,21]。与此同时,50%浸泡液所制备的金纳米粒子吸收峰发生偏移,说明金纳米粒子整体粒径变大,不宜用于下一步实验。

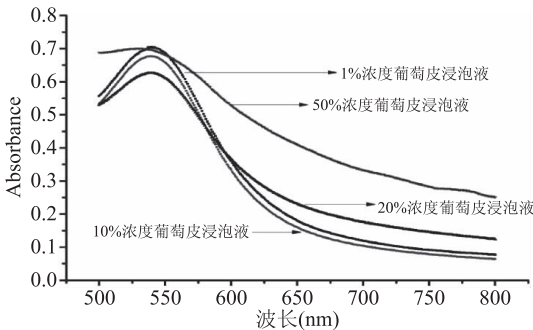


图3 不同浓度葡萄皮浸泡液制备金纳米粒子的紫外-可见光吸收光谱
Fig.3 UV Vis absorption spectra of gold nanoparticles prepared by different concentrations of grape skin extract

针对筛选的三种浓度葡萄皮浸泡液所制备出的金纳米粒子,通过透射电子显微镜观察其外观形态和粒径大小,结果见图4。三种浓度的浸泡液所制备出的金纳米粒子形状均一,基本呈现圆球形。其中1%浓度浸泡液所制备出的金纳米粒子分散度最好,基本没有聚集,而10%和20%浓度的浸泡液所制备出的金纳米粒子都呈现出不同程度的聚集,金纳米粒子聚集情况决定了金纳米粒子的稳定性。由激光粒度仪测定结果可知,1%浓度浸泡液所制备出的金纳米粒子平均粒径约为7 nm;10%浓度浸泡液所制备出的金纳米粒子平均粒径约为10 nm;20%浓度浸泡液所制备出的金纳米粒子平均粒径约为8 nm。综上所述,选择1%浓度浸泡液所制备出的金纳米粒子参与金磁微粒的构建。

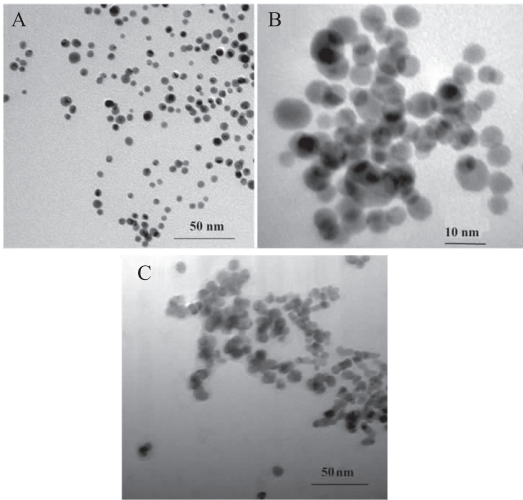


图4 透射电子扫描显微镜图
Fig.4 Transmission electron scanning microscope images
注:A:1% 10000×;B:10% 30000×;C:20% 10000×。

2.3 单因素实验

2.3.1 氨基化 Fe_3O_4 混悬液添加量的选择 以体系中金纳米粒子含量的减少程度作为考察金磁微粒 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$) 构建体系的指标。当金纳米粒子减少时,说明氨基化 Fe_3O_4 吸附金纳米粒子增加,即考察紫外-可见光吸收光谱 540 nm 波长处(金纳米粒子的特征峰)数值的减少量。

首先,考察氨基化 Fe_3O_4 混悬液的添加量对吸附体系的影响。由图 5 可知,添加量在 0.1~0.25 mL 范围内时,随添加量的增加吸光度值呈快速下降趋势。添加量在 0.25~0.5 mL 范围内时,吸光度值处于缓慢下降阶段。添加量超过 1 mL 后,吸光度值缓慢平稳下降。由此可知,金纳米粒子的吸附量随 Fe_3O_4 混悬液的添加量的增加而增大。因此,在正交优化实验中, Fe_3O_4 的添加量取 0.5、1、2 mL 较为适合。

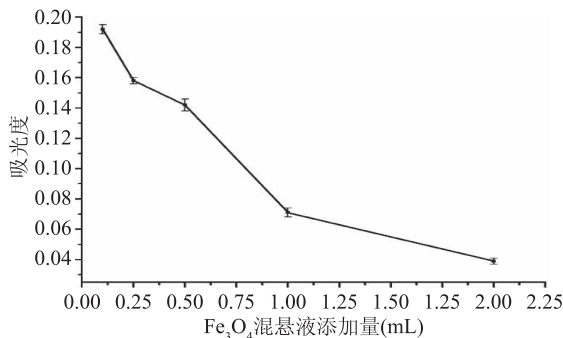


图5 氨基化 Fe_3O_4 混悬液添加量对吸附体系的影响

Fig.5 Effect of amination Fe_3O_4 addition on the adsorption system

2.3.2 温度的选择 由图 6 可知,当温度在 30~40 °C 范围内时,吸光度持续下降,40~50 °C 范围内,下降速率变小,随着温度不断升高达到 50 °C 以后,吸光度值下降速率减小,平稳下降。因此,在一定范围内金纳米粒子的吸附量随着温度的升高而升高。综上所述,选择 50、60、70 °C 三个水平参与正交设计优化实验。

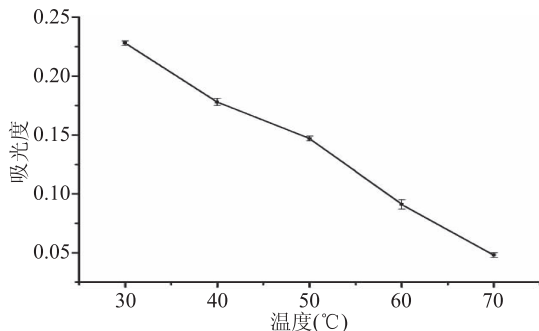


图6 温度对吸附体系的影响

Fig.6 Effect of temperature on the adsorption system

2.3.3 吸附时间的选择 结果如图 7 所示,随着吸附时间的不断增加,吸光度值呈不断下降的趋势。时间在 30~40 min 时,吸光度值快速下降;时间在 40~50 min 时,吸光度值下降较平稳无明显变化;时间在 50~60 min 时,吸光度值下降速率增大;在 60~70 min 时,吸光度值迅速下降。结果表明,50 min 之

后,金纳米粒子开始大量被吸附。因此,在正交优化设计实验时选择吸附时间为 50、60、70 min。

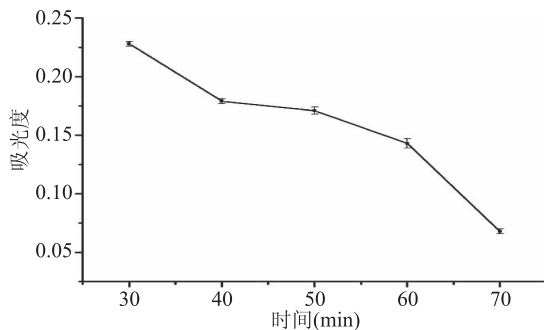


图7 时间对吸附体系的影响

Fig.7 Effect of time on the adsorption system

2.4 正交实验

由正交实验结果表 2 可知,进行极差分析可得到,实验各因素对金纳米粒子吸附体系影响主次顺序为: $A > B > C$, 即 Fe_3O_4 混悬液添加量 > 吸附温度 > 吸附时间。通过极差分析确定的最优方案组合为: $A_3B_2C_2$, 即 Fe_3O_4 混悬液添加量 2 mL, 温度 60 °C, 时间 60 min。在此最优条件下进行三次平行试验,得平均吸光度值为 0.008。综合上述分析, Fe_3O_4 混悬液的添加量是影响金纳米粒子吸附体系的主要因素,吸附温度和吸附时间对吸附体系也有相应的影响。

表2 正交实验结果分析

Table 2 Results of orthogonal experiment

实验号	A	B	空列	C	吸光度值
1	1	1	1	1	0.254
2	1	2	2	2	0.169
3	1	3	3	3	0.134
4	2	1	2	3	0.089
5	2	2	3	1	0.013
6	2	3	1	2	0.048
7	3	1	3	2	0.010
8	3	2	1	3	0.008
9	3	3	2	1	0.055
K_1	0.557	0.353	0.310	0.322	
K_2	0.150	0.190	0.313	0.227	
K_3	0.073	0.237	0.157	0.231	
k_1	0.1857	0.1177	0.1033	0.1073	
k_2	0.0500	0.0633	0.1043	0.0757	
k_3	0.0243	0.0790	0.5230	0.0770	
R	0.1613	0.0543	0.0520	0.0468	

2.5 金磁微粒的表征

采用优化后的方法制备金磁微粒,并对其进行形态表征,透射电子显微镜结果如图 8 所示。 Fe_3O_4 纳米粒子的表面吸附有密集的金纳米粒子,结果表明氨基化的磁性材料可以固载金纳米粒子。利用振动样品磁强计分别测量金磁微粒的磁滞回线,组装型金磁微粒饱和磁化强度为 61 emu/g,说明包覆 Au 的含量升高会导致复合微粒磁化强度的轻微降低,较低的饱和磁化强度也表明对比于组装型的金磁微

粒,核壳型金磁微粒中 Fe_3O_4 相对含量低而 Au 相对含量高,这一结论和其它同类磁性纳米复合微粒的磁学性质一致^[19]。

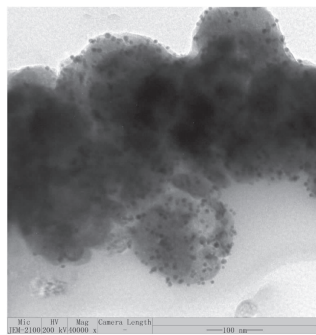


图8 Fe_3O_4 @Au 透射电子显微镜图

Fig.8 TEM image of Fe_3O_4 @Au nanoparticles

注:40000 ×。

2.6 催化性能研究

选择对硝基苯酚还原为对氨基苯酚的反应作为催化模型,来衡量金磁微粒的催化活性。该反应在没有合适催化剂的作用下很难完成,通过调控金磁微粒的加入量与还原产物的生成量来考察金磁微粒的活性。由于反应底物 4-硝基苯酚(吸收峰为 400 nm)和反应产物对氨基苯酚(吸收峰为 300 nm)具有不同的吸收峰,因此通过测量反应体系中对 4-硝基苯酚和对氨基苯酚紫外-可见光光谱的变化来评价催化反应的进程。结果如图 9 所示,当体系中没有金磁微粒时,波长 300 nm 处没有任何特征峰,而在波长 400 nm 处具有明显的吸收峰,说明体系中只有对 4-硝基苯酚没有对氨基苯酚,还原反应没有进行。而当金磁微粒混悬液催化此反应时,对硝基苯酚的吸收峰强度开始下降,在波长 300 nm 处开始出现明显的吸收峰,说明加入的金磁微粒混悬液催化了反应的进程。当金磁微粒混悬液的添加量逐渐增加时,在波长 400 nm 处的吸收峰强度逐渐下降,300 nm 处的吸收峰强度逐渐增强,催化反应逐渐加强,说明对硝基苯酚的含量减少,而对氨基苯酚的含量增加。当金磁微粒混悬液加入量为 1.8 mL 时,对氨基苯酚的含量达到峰值,还原反应已经基本完成,说明所制备的金磁微粒具有良好的催化活性。

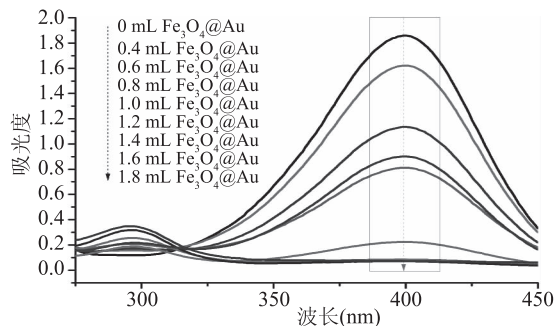


图9 金磁微粒的催化活性

Fig.9 Catalytic activity of gold magnetic particles

3 结论

本文采用绿色还原法制备金纳米粒子,并采用

水热法制备 Fe_3O_4 纳米粒子,再利用氨基化法制备出了 Fe_3O_4 @Au 微粒。金磁微粒制备的最优工艺组合为: Fe_3O_4 混悬液添加量 2 mL,温度 60 °C,时间 60 min。所制备的 Fe_3O_4 @Au 微粒除具有较好的磁分离的特性外,还具有良好的催化活性,为其在食品催化合成工业中的应用积累了理论依据。

参考文献

- [1] 马宝龙,闫维,陈佳龙,等.生物功能化磁性纳米粒子的制备及对内皮祖细胞定向引导的体外研究[J].生物医学工程杂志,2016,33(1):136-143.
- [2] Wei Z S, Lorenzo R, Wang K L, et al. Size-controlled gold nanoparticles on octahedral anatase particles as efficient plasmonic photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206(5):393-405.
- [3] 肖华实,陈红丹,王冠平,等.纳米技术在脑肿瘤治疗中的研究进展[J].医学综述,2017,23(5):917-925.
- [4] 赵士奇,李其明,李芳,等.不同还原剂对 $\text{Ag}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂微观结构与催化性能的影响[J].应用化工,2017,46(3):426-434.
- [5] Bahram A, Mehdi K, Mojtaba S, et al. Fluorescence bio-barcode DNA assay based on gold and magnetic nanoparticles for detection of exotoxin a gene sequence [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 92(15):679-686.
- [6] Ahmed M M. Fabrication and characterization of gold nanoparticles for DNA biosensor applications [J]. Chinese Chemical Letters, 2016, 27(5):801-806.
- [7] Ding N, Zhao H, Peng W, et al. A simple colorimetric sensor based on anti-aggregation of gold nanoparticles for Hg^{2+} detection [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 395:161-167.
- [8] Zhang J, Liu X X, Wang L W, et al. Au-functionalized hematite hybrid nanospindles: general synthesis, gas sensing and catalytic properties [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2011, 115(13):5352-5357.
- [9] Zhou T, Wu B, Xing D. Bio-modified Fe_3O_4 core/Au shell nanoparticles for targeting and multimodal imaging of cancer cells [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(2):470-477.
- [10] Sun B L, Gou Y Q, Ma Y L, et al. Investigate electrochemical immunosensor of cortisol based on gold nanoparticles/magnetic functionalized reduced graphene oxide [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 88(15):55-62.
- [11] 詹凤,范军伟,李成魁,等.水热法制备纳米 Fe_3O_4 磁性颗粒[J].金属功能材料,2012,19(1):20-25.
- [12] 蒋思文,李霞,张月皎,等.不同粒径、超均匀球形金纳米粒子合成及其表面增强拉曼散射效应研究[J].光谱学与光谱分析,2016,36(1):99-103.
- [13] 石延峰,周樾. Fe_3O_4 @Au 核壳纳米颗粒的制备及其形成机制探讨[J].东南大学学报(医学版),2011,30(1):6-10.
- [14] 李志霞.金磁微粒的制备及其应用研究[D].西安:西北大学,2011.
- [15] 穆稀惠,童朝阳,黄启斌,等.基于金磁微粒与酶标噬菌

水力的变化[J].食品与机械,2013(2):154-158.

[11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.237-2016 食品安全国家标准食品 pH 的测定[S].北京:中国标准出版社,2016.

[12] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.3-2016 食品安全国家标准食品中水分的测定[S].北京:中国标准出版社,2016.

[13] 牛力.冻结和冻藏对鸡胸肉食用品质的影响[D].南京:南京农业大学,2012.

[14] 毕姗姗,赵改名,柳艳霞,等.煮制条件对卤鸡肉品质的影响[J].食品工业科技,2014,35(8):240-244.

[15] 吴兵.鸡肉的热致变化研究[D].广州:华南理工大学,2011.

[16] Ma H J, Ledward D A. High pressure/thermal treatment effects on the texture of beef muscle[J]. Meat Science, 2004, 68(3):347-355.

[17] 李改.热加工对鸡胸肉品质的影响[D].郑州:河南农业大学,2011.

[18] 鲁松涛.道口烧鸡风味与品质形成机理初探[D].郑州:河南农业大学,2011.

[19] Liu Z, Xiong Y L, Chen J. Protein oxidation enhances hydration but suppresses water - holding capacity in porcine longissimus muscle [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(19):10697-10704.

[20] E.Tornberg. Effects of heat on meat proteins-Implication on structure and quality of meat products [J]. Meat Science, 2005, 70:493-508.

[21] Santé-Lhoutellier V, Astruc T, Marinova P, et al. Effect of meat cooking on physicochemical state and *in vitro* digestibility of myofibrillar proteins [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(4):1488-1494.

[22] Promeprat A, Gatellier P, Lebret B, et al. Evaluation of protein aggregation in cooked meat[J]. Food Chemistry, 2010, 121(2):412-417.

[23] Larrea V, Hernando I, Quiles A, et al. Changes in proteins during Teruel dry-cured ham processing[J]. Meat Science, 2006, 74(3):586-593.

[24] 张秋会,李苗云,黄现青,等.肉制品的质构特性及其评

价[J].食品与机械,2012(3):36-39.

[25] 朱丹实,李慧,曹雪慧,等.质构仪器分析在生鲜食品品质评价中的研究进展[J].食品科学,2014,35(7):264-269.

[26] Brambila G S, Bowker B C, Zhuang H. Comparison of sensory texture attributes of broiler breast fillets with different degrees of white striping[J]. Poultry Science, 2016, 95(10):2472-2476.

[27] Bekhit A E D A, Carne A, Ha M, et al. Physical interventions to manipulate texture and tenderness of fresh meat: A review[J]. International Journal of Food Properties, 2014, 17(2):433-453.

[28] 曹荣,刘淇,殷邦忠,等.虾仁 TPA 质构分析及不同熟制加工方式对其品质的影响[J].食品研究与开发,2010,31(6):1-5.

[29] 唐道邦,徐玉娟,余元善,等.煮制和干燥时间对盐水鸡翅质构及色泽的影响[J].食品科学,2013,34(6):1-5.

[30] 王琳可.火候对卤煮鸡腿质构、色泽的影响研究[D].郑州:河南农业大学,2015.

[31] Villalobos-Delgado L H, Caro I, Blanco C, et al. Quality characteristics of a dry-cured lamb leg as affected by tumbling after dry-salting and processing time[J]. Meat Science, 2014, 97(1):115-122.

[32] Pearce K L, Rosenfold K, Andersen H J, et al. Water distribution and mobility in meat during the conversion of muscle to meat and ageing and the impacts on fresh meat quality attributes-A review[J]. Meat Science, 2011, 89(2):111-124.

[33] 闵辉辉,孙京新,徐幸莲,等.不同电压击昏鸡肉微观结构及理化特性研究[J].中国食品学报,2016(1):77-83.

[34] Shao J H, Deng Y M, Song L, et al. Investigation the effects of protein hydration states on the mobility water and fat in meat batters by LF-NMR technique [J]. LWT - Food Science and Technology, 2016, 66:1-6.

[35] García A B G, Rodríguez M I C, de ávila Hidalgo M D R, et al. Water mobility and distribution during dry-fermented sausages "Spanish type" manufacturing and its relationship with physicochemical and textural properties: a low-field NMR study [J]. European Food Research and Technology, 2016:1-12.

[36] 姜秀丽,牛海力,孔保华,等.烘干温度对牛肉干水分分布与品质相关性的影响[J].食品研究与开发,2016,37(21):10-15.

(上接第5页)

体抗体的磁分离免疫分析法[J].分析测试学报,2015,34(11):1246-1252.

[16] 李杨,江连洲,李丹丹,等.氨基硅烷修饰的磁性纳米粒子固定化碱性蛋白酶[J].食品科学,2012,33(9):202-205.

[17] 尹甲兴,王雪兆,齐连怀,等.氨基化磁性纳米粒子的制备及其对 Pb^{2+} 吸附性能研究[J].功能材料,2013,44(17):2511-2515.

[18] Guan G, Yang L, Mei Q, et al. Chemiluminescence switching on peroxidase-like Fe_3O_4 nanoparticles for selective detection and simultaneous determination of various pesticides [J]. Analytical

Chemistry, 2012, 84(1):9492-9497.

[19] 刘冰,童朝阳,郝兰群,等.一种基于金磁微粒的电化学发光免疫检测方法[J].分析测试学报,2013,32(8):998-1002.

[20] Liu S H, Lu F, Liu Y, et al. Synthesis, characterization and electrochemical applications of multifunctional Fe_3O_4 @ C - Au nanocomposites [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(1):1-8.

[21] 王莹,焦体峰,谢丹阳,等.金纳米颗粒制备及应用研究进展[J].中国分析无机化学,2012,2(4):15-21.