

食品流通与包装

胶态金纳米型时间-温度指示器性能研究

张李璇, 余海龙, 许高垒, 俞胡斐, 孙若楠, 钱静
(江南大学, 无锡 214122)

摘要: **目的** 探究基于金纳米颗粒的时间温度指示器 (Time-temperature indicator, TTI) 的变色机理及不同制备参数对其动力学参数的影响, 为其在食品上的实际应用提供参考依据。 **方法** 以明胶与氯金酸的还原反应为基础制备胶态金纳米型时间-温度指示器。通过紫外-可见分光光度计对 TTI 的吸光度进行测定, 并将其与时间进行非线性拟合。采用单因素实验探讨制备参数对反应速率、变色寿命和活化能的影响。 **结果** TTI 体系中生成的金纳米颗粒使得 TTI 呈现紫红色, 金纳米颗粒数量的增加导致 TTI 的颜色变深。明胶用量减少而明胶-氯金酸质量比不变, 以及明胶用量不变而明胶-氯金酸质量比增大的情况下, TTI 体系的反应速率变慢, 变色寿命延长。明胶-氯金酸质量比决定了 TTI 体系的活化能。TTI 的活化能的范围为 77.89~84.58 kJ/mol。 **结论** TTI 具有监测因脂肪氧化而变质食品的潜能, 通过调节 TTI 的制备参数可改变其变色寿命以匹配不同货架期的食品。

关键词: 时间-温度指示器; 金纳米; 活化能; 变色寿命; 脂肪氧化

中图分类号: TS205.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)19-0134-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.19.019

Colloidal Time-temperature Indicators Based on Gold Nanoparticles

ZHANG Li-xuan, YU Hai-long, XU Gao-lei, YU Hu-fei, SUN Ruo-nan, QIAN Jing

(Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the color-changing mechanism of time-temperature indicator (TTI) based on gold nanoparticles and the influence of different preparation parameters on its kinetic parameters to provide basis for its practical application in food. Colloidal TTI was prepared based on the reduction reaction of gelatin and chloroauric acid. The absorbance of TTI was measured by a UV-visible spectrophotometer, and nonlinearly fitted to time. The effects of preparation parameters on the reaction rate, color lifetime and activation energy were investigated with single-factor experiments. The gold nanoparticles produced in the TTI system made the TTI appear purple, and the increase in the number of gold nanoparticles caused the color of the TTI to become darker. When the dosage of gelatin was reduced and the mass ratio of gelatin-chloroauric acid was unchanged, or when the dosage of gelatin was unchanged and the mass ratio of gelatin-chloroauric acid was increased, the reaction rate of the TTI system slowed and the color change life prolonged. The gelatin-chloroauric acid mass ratio determined the activation energy of the TTI system. The activation energy of TTI was concentrated, ranging from 77.89 to 84.58 kJ/mol. TTI has the potential to monitor the food that are spoiled due to fat oxidation. By adjusting the preparation parameters of TTI, its color lifetime can be changed to match food with different shelf life.

收稿日期: 2020-03-20

基金项目: 国家重点研发计划重点专项 (2018YFC1603300)

作者简介: 张李璇 (1995—), 女, 江南大学硕士生, 主攻智能包装。

通信作者: 钱静 (1968—), 女, 江南大学教授、博导, 主要研究方向为智能包装。

KEY WORDS: time-temperature indicator (TTI); gold nanoparticles; activation energy; color lifetime; fat oxidation

食品的货架期是指其在最恰当的温度下能存放的时间。由于温度在储存、运输和销售阶段的不可预测性, 食品的预测货架期与食品实际可流通期难以达到一致。食品的品质受温度的影响较大。时间-温度指示器 (time-temperature indicator, TTI) 通过不可逆的视觉变化对时间和温度进行连续累积的响应^[1-2], 因此, 开发 TTI 来持续监测食品品质对于确保其质量安全起着尤为重要的作用^[3]。

目前, 国内外已有不少学者对 TTI 进行研究。Kim 等^[4]研发了基于棕榈酸异丙酯的扩散型 TTI 来监测未经巴氏消毒的当归汁的微生物质量。唐园园等^[5]研发了固定化糖化酶型 TTI, 糖化酶的扩散会使显色基底带中的碘从紫色变为无色, 从而显示出时间和温度的累积效应, 以此来指示酸奶的货架寿命。Mataragas 等^[6]研制了微生物时间温度指示器, 基于细菌生长过程中产生紫胶素引起菌落产生紫罗兰色, 以此来监测肉类的货架期。Xu 等^[7]利用酪氨酸酶和酪氨酸之间的酶促反应由无色变为黑色, 开发了可监测多宝鱼刺身品质的固态 TTI。Uddin 等^[8]使用果糖和甘氨酸制备出基于非酶褐变的 TTI, 该 TTI 由无色变为深棕色以指示温度和时间的变化, 且通过改变 pH 值以及果糖和甘氨酸的比例能够改变活化能以匹配不同的食品。吕志业等^[9]利用碱性脂肪酶水解油脂产生脂肪酸, 使 pH 指示剂变色从而呈现变色环, 达到指示反应程度的目的。此外, 诸多 TTI 被成功研制并应用于冷鲜猪肉^[10]、牛乳^[11]、三明治^[12]和葡萄^[13]等易腐产品的质量监测。

一些纳米材料拥有特殊的光学性能, 可被开发为 TTI。其中, 金纳米颗粒具有独特的局部表面等离子共振效应, 当颗粒的尺寸、形状和表面形态发生变化时, 会产生不同的颜色信号^[14-15]。金纳米颗粒无毒无害, 已被广泛应用于生物医学领域^[16]。虽然目前已有关于基于金纳米颗粒的 TTI 的初步研究, 但主要集中在金纳米颗粒的内部机理等方面^[17-18], 对于制备参数与反应速率、变色寿命和活化能的关系未有相关研究。与其他类型的 TTI 相比, 基于金纳米的 TTI 具有制备简单、使用方便、易于控制、性能稳定等优点。此外, 该 TTI 随着时间变化由淡黄色逐渐变为紫红色, 能够给消费者带来强烈的视觉冲击。

文中以氯金酸和明胶为基质制备一种变色效果优良的纳米型 TTI, 通过其吸光度的变化来指示变色反应的进程。进一步分析其变色机理, 并探讨制备参数对其反应速率、变色寿命和活化能的影响, 为发掘该基于金纳米颗粒的 TTI 来监测食品质量提供理论依据。

1 实验

1.1 材料

主要材料: 四水氯金酸、明胶为分析纯, 上海国药集团; 1.5 mL 一次性微量比色皿, 购自赛默飞世尔科技中国有限公司。

1.2 仪器和设备

主要仪器设备: MS104TS 型电子精密天平 (上海梅特勒-托利多仪器有限公司)、DKB-8 型数显恒温水浴锅 (上海精宏实验设备有限公司)、人工气候箱 (宁波东南仪器有限公司) 和 UV-1800 型紫外可见分光光度计 (岛津上海实验器材有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 设计

将氯金酸溶于去离子水中获得金前体溶液; 将明胶溶于去离子水中, 在 90 °C, 500 r/min 条件下搅拌 30 min, 制得澄清明胶溶液。将金前体溶液和明胶溶液以 1:1 的体积比混合后, 立即在 90 °C, 500 r/min 条件下搅拌 10 min, 取 1.2 mL 混合溶液置于比色皿中即完成单个 TTI 的制备。

文中制备 5 款 TTI, 编号为 TTI#1—TTI#5, 其单个 TTI 中明胶用量分别为 90, 90, 90, 80, 70 mg, 对应的氯金酸与明胶质量比为 70:1, 80:1, 90:1, 90:1, 90:1, 以探究明胶用量和氯金酸-明胶质量比对 TTI 反应速率、活化能和变色寿命的影响。金前体溶液和明胶溶液的浓度可由明胶用量和氯金酸-明胶质量比计算得知。每款 TTI 制备 15 个平行试验, 随机分为 3 组, 分别置于 15, 20, 25 °C 的人工气候箱中进行贮藏, 每隔特定的时间进行吸收光谱的测定。紫外可见分光光度计的波长范围设置为 380~780 nm。

1.3.2 TTI 变色速率的确定

TTI 体系中金纳米颗粒的剂量决定了 TTI 的吸光度, 而在恒温条件下金纳米颗粒的生成速率受时间影响^[18], 因此, 在剂量响应函数中用时间代替剂量以模拟等温条件下 TTI 响应值与时间之间的关系。该拟合曲线为:

$$T_{\text{abs}} = (A_1 - A_2) / [1 + (t/x_0)^s] + A_2 \quad (1)$$

式中: T_{abs} 为 TTI 体系的可见最大吸收峰对应的吸光度; t 为时间; A_1 , A_2 , x_0 , s 分别为拟合函数参数; TTI 变色反应速率 k 的值等于拟合参数 x_0 的倒数。

1.3.3 TTI 变色寿命的确定

由式 (1) 可知, 当 t 无限增大时, T_{abs} 越来越趋

近于 A_2 ，因此，TTI 变色反应终点的吸光度 A_2 所对应的时间无法获得。由于肉眼难以区分吸光度分别为 $0.95A_2$ 和 A_2 的 TTI，故将 $0.95A_2$ 视为 TTI 变色反应终点的吸光度，该吸光度对应的时间定义为 TTI 的变色寿命。

1.3.4 TTI 活化能的确定

TTI 中明胶与氯金酸的反应属于还原反应。该反应中温度对反应速率的影响遵循 Arrhenius 公式^[19]：

$$\ln k = \ln k_0 - E_A/RT \quad (2)$$

式中： k 为 TTI 体系的反应速率； k_0 为指前因子； E_A 为活化能； R 为摩尔气体常数， $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ； T 为温度 (K)。

将 $\ln k$ 和 $1/T$ 进行线性拟合，若两者拟合后的线性关系显著，则可根据拟合曲线的斜率求出 TTI 的活化能 E_A 。

2 实验结果与分析

2.1 TTI 体系的变色机理分析

TTI 体系中的金离子被明胶还原为金原子后，逐渐聚集形成金纳米颗粒。随着金纳米颗粒的尺寸和数量变化，TTI 会呈现出相应的视觉信号。纳米在合成过程中趋于团聚以降低总表面能，因此，必须引入稳定剂以防止新生的纳米结构团聚。Zhang 等^[20]的研究表明，明胶主链上的胺侧基可以静电稳定纳米颗粒，且明胶自身的结构能够使溶液更稳定。使用明胶同时作为还原剂和稳定剂制备金纳米颗粒，可制备出视觉效果优良的 TTI 体系。明胶浓度的增大除了可提高 TTI 体系的稳定性之外，还有助于使 TTI 成为凝胶状态。研究所制备的 TTI 在冷却至室温后由液态变为胶态，见图 1。实际应用时可将 TTI 置于小型透明容器中，TTI 的凝胶状态使其对容器密封性的要求大大降低。通过悬挂或粘贴等形式将 TTI 作为包装的附着物，与食品经历相同的时间-温度历程，以此间接指示食品的品质变化。

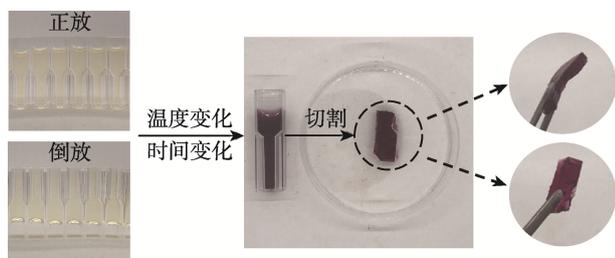


图 1 25 °C 下 TTI 的凝胶状态
Fig.1 Hydrogel state of TTI at 25 °C

文中所制备的 TTI 变色规律基本相同。以 TTI#3 为例分析 TTI 的变色机理，其实际颜色信号和可见吸收光谱见图 2。当 TTI 制备完成后，金离子在凝胶网

络结构中开始发生还原反应。初始时期，TTI 溶液保持淡黄色，TTI 中未生成金纳米颗粒，因此吸收光谱中未出现峰值；随后，被还原的金原子数量增多，这些金原子因受到范德华力开始聚集形成金纳米颗粒，吸收光谱中出现峰值，TTI 的颜色逐渐由淡黄色转变为淡粉色，该变色过程较为缓慢，历时约 200 h；存储的时间越长，TTI 的颜色越深，经过 250 h 的总还原时间后，TTI 的颜色变为紫红色；350 h 后，金纳米颗粒数量的进一步增加导致系统呈现深紫红色。金纳米颗粒的平均粒径与最大吸收峰波长之间存在线性关系^[21-22]。存储时间为 200 ~ 450 h 的峰值波长均为 538 nm 左右，说明金纳米颗粒的平均尺寸保持不变，证明了明胶对 TTI 体系中金纳米颗粒的聚集起到了良好的阻碍作用。根据可见光颜色互补原理，TTI 吸收了波长为 538 nm 的绿光从而呈现出红紫色。TTI 的吸光度的增加意味着 TTI 体系中合成了更多的纳米粒子。总结来说，TTI 体系呈现紫红色是因为生成了金纳米颗粒；保持红紫色的原因是这些纳米颗粒的平均尺寸未发生变化；TTI 颜色变深是由于金纳米颗粒数量的增加。

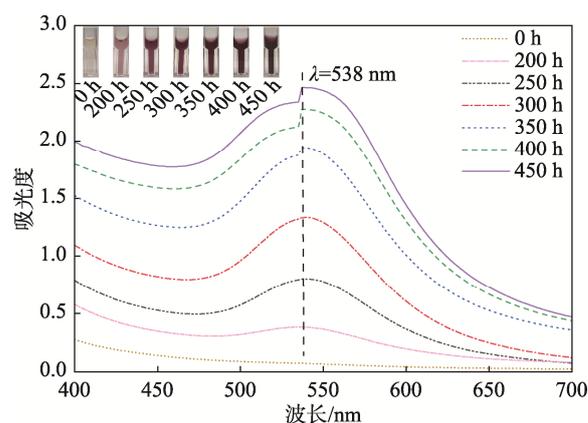


图 2 25 °C 下历经不同时间的 TTI#3 的可见吸收光谱与实际颜色变化

Fig.2 UV absorption peaks and actual colors of TTI#3 stored for different time at 25 °C

TTI#3 根据式 (1) 将可见最大吸收峰对应的吸光度与时间进行拟合的结果见图 3。在恒温条件下，TTI 的吸光度随时间延长不断上升，直至不再变化，即到达变色终点。反应前期，吸光度的变化速率相对缓慢。这可能是因为 TTI 体系中被还原的金原子数量较少，无法迅速团聚形成金纳米颗粒。随着反应进行，TTI 体系中的金原子数量增加，吸光度的变化速率逐渐提升，直至匀速变化。到达反应后期时，TTI 体系中的金离子都已被还原为金原子，金离子的数量不断变少，生成金纳米颗粒的速率不断降低直至变为 0。对比不同温度下的曲线可知，不同温度下 TTI 变色终点所对应的吸光度值基本相同。TTI 所处的温度越高，吸光度的变化速率越快，TTI 到达变色终点的时间越

短,即变色寿命越短。这些说明了该 TTI 的吸光度变化具有时间依赖性和温度依赖性。该变化符合食品变质的一般规律,即食品存储的温度越高,货架寿命越短。TTI 和食品的变化趋势一致,若能将两者反应的起点和终点分别进行匹配,即可将 TTI 应用在食品上来监测其品质变化。

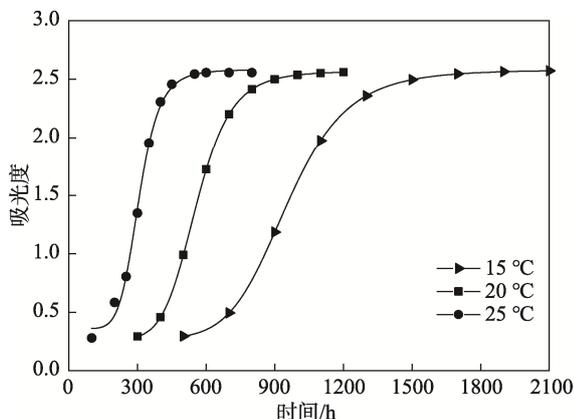


图 3 不同温度条件下 TTI 的可见最大吸收峰对应的吸光度与时间的关系

Fig.3 Relationship between the absorbance of TTI#3 and time under different temperature

Taoukis 等^[19]证明若将该 TTI 应用到某一具体的食品上,必须同时满足 2 个条件: TTI 和食品的活化能之差小于 25 kJ/mol; 在相同温度下 TTI 的变色寿命的终点和食品的货架期终点相吻合。TTI#3 的反应速率的对数 $\ln k$ 与温度的倒数 $1/T$ 线性拟合后的曲线 ($R^2=0.999$) 见图 4。由拟合直线的斜率可计算得到该 TTI 的活化能为 83.73 kJ/mol, 因此,该 TTI 具有应用在活化能范围为 58.73~108.73 kJ/mol 的食品上的潜能。由脂肪氧化导致食品品质下降的主要反应的活化能值为 41.84~104.6 kJ/mol^[23]。由此判断这些 TTI 可以应用于因脂肪氧化而造成食品质量损失的产品,如油脂和肉类等。

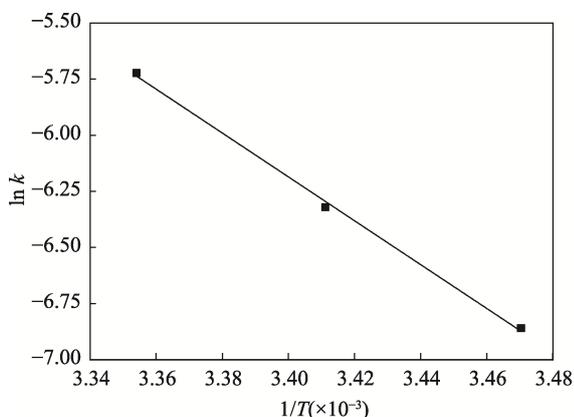


图 4 TTI#3 反应速率的对数与温度的倒数之间的线性拟合

Fig.4 Linear fitting between $\ln k$ of TTI#3 and $1/T$

2.2 不同制备参数对反应速率、变色寿命和活化能的影响

对比表 1 中的 TTI#1, TTI#2 和 TTI#3 可知,温度和明胶用量不变的情况下,TTI 体系的反应速率随明胶-氯金酸质量比的增加而变慢。这是因为明胶的用量不变,而氯金酸的用量变少,此时反应底物减少,反应速率自然会降低。值得注意的是,这 3 款 TTI 中的氯金酸用量不同,但 TTI 体系反应终点的吸光度却基本一致,9 个变色终点对应的吸光度的方差为 0.0003。一般情况下,TTI 体系中的明胶越多,其对系统的稳定作用越强;但是,当明胶用量大于临界值时,其对 TTI 体系中金纳米颗粒的团聚的阻碍作用不再增大。此时,TTI 体系中金纳米颗粒受到的阻碍作用相同,因此具有相同的尺寸。当明胶-氯金酸质量比值大于或等于 70 时,TTI 体系中的金纳米颗粒因受到来自大小相同的阻碍作用,产生尺寸相同的金纳米颗粒。金纳米颗粒在 1.2 mL 的 TTI 体系中溶解度有限。虽然这 3 款 TTI 中的氯金酸用量不同,但金纳米颗粒最终均达到饱和状态,多余的金原子游离在 TTI 体系中不会生成金纳米颗粒。这使得 TTI 体系中金纳米颗粒的数量保持不变,即变色终点的吸光度一致。由于这 3 款 TTI 变色终点的吸光度相同,其变色寿命随着变色速率的增大而缩短,因此,明胶-氯金酸质量比越大,TTI 对应的变色寿命越短。对比这 3 款 TTI 的活化能可知,其未出现递增或递减的趋势。分析可知,吸光度的变化速率由金纳米颗粒的形成速率决定,而其形成速率取决于金原子的形成速率和其团聚速率。明胶-氯金酸质量比增加提高了金原子的还原速率,但降低了金原子的团聚速率,这两者的共同作用决定了活化能的大小。

对比表 1 中 TTI#3, TTI#4 和 TTI#5 可知,保持明胶-氯金酸质量比不变,明胶和氯金酸的用量同时减少,即 TTI 体系中的氧化剂和还原剂的浓度均降低,TTI 体系的反应速率降低。因为这三款 TTI 体系中明胶-氯金酸的质量比值大于 70,明胶对金纳米的阻碍作用相同,形成的金纳米颗粒尺寸相同。因金纳米颗粒的有限溶解度,TTI 变色终点的吸光度基本相同,因此,当明胶用量减少时,TTI 的变色寿命增加。对比可知,这 3 款 TTI 的活化能基本一致。这是因为明胶-氯金酸质量比既决定了金离子的还原速率,又决定了金原子的团聚速率。3 款 TTI 具有相同的明胶-氯金酸质量比,因此具有基本相同的活化能。

上述 5 款 TTI 的活化能较为集中,其范围为 77.89~84.58 kJ/mol。这些 TTI 可以指示的产品的活化能范围为 52.89~109.58 kJ/mol,因此可应用于因脂肪氧化而造成食品质量损失的产品。此外,TTI 在 25 °C 下的变色寿命为 14.03~22.50 d,具有指示多种货架期寿命不同的脂肪类食品的潜能。

表1 不同制备参数的 TTI 吸光度-时间的拟合参数, TTI 的反应速率、变色寿命及活化能
Tab.1 TTI absorbance-time fitting parameters for different preparation parameters, TTI reaction rate, color change lifetime, and activation energy

TTI 编号	明胶用量/ mg	明胶-氯金酸 质量比	温度/ °C	A_2	R^2	反应速率/ h^{-1}	变色寿命/ d	活化能/ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
TTI#1	90	70 : 1	15	2.58	0.993	0.00172	39.04	77.89
			20	2.58	0.996	0.00288	23.88	
			25	2.57	0.992	0.00511	14.03	
TTI#2	90	80 : 1	15	2.59	0.997	0.00122	48.47	84.58
			20	2.62	0.996	0.00217	30.47	
			25	2.58	0.995	0.00400	15.96	
TTI#3	90	90 : 1	15	2.61	0.996	0.00104	60.31	79.58
			20	2.57	0.998	0.00180	34.27	
			25	2.57	0.998	0.00317	18.37	
TTI#4	80	90 : 1	15	2.60	0.998	0.00103	63.56	79.08
			20	2.57	0.998	0.00174	36.76	
			25	2.58	0.997	0.00311	19.12	
TTI#5	70	90 : 1	15	2.66	1.000	0.00092	72.40	79.20
			20	2.56	0.999	0.00161	42.34	
			25	2.55	0.999	0.00284	22.50	

必须要说明的是, 食品的实际储存条件并非是恒定的, 存储温度不断变化。若想将 TTI 应用到某一富含脂肪的食品上, 需将该产品和对应的 TTI 分别在恒温 and 变温的条件下进行匹配试验, 只有两者终点的误差均小于 15% 时, 才可将 TTI 用来监测该产品的品质变化^[19]。

3 结语

调节明胶用量或明胶-氯金酸质量比可改变 TTI 的反应速率和变色寿命; 明胶-氯金酸质量比决定了 TTI 的活化能。该类 TTI 具有监测因脂肪氧化而变质的产品的潜能。关于 TTI 是否能够精确指示某一具体的富含脂肪的食品, 以及 TTI 的指示时间与该产品的变质过程是否一致, 还有待做进一步的匹配试验。

参考文献:

- [1] AHMED I, LIN H, ZOU L, et al. An Overview of Smart Packaging Technologies for Monitoring Safety and Quality of Meat and Meat Products[J]. Packaging Technology and Science, 2018, 31(7): 449—471.
- [2] 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.
- [3] WANG S, LIU X, YANG M, et al. Review of Time Temperature Indicators as Quality Monitors in Food Packaging[J]. Packaging Technology and Science, 2015, 28(10): 839—867.
- [4] KIM J U, GHAFOOR K, AHN J, et al. Kinetic Modeling and Characterization of a Diffusion-based Time-temperature Indicator (TTI) For Monitoring Microbial Quality of Non-pasteurized Angelica Juice[J]. LWT-food Science and Technology, 2016, 67: 143—150.
- [5] 唐园园, 钱静. 固态酶型时间温度指示器性能研究[J]. 包装工程, 2017, 38(1): 97—102.
TANG Yuan-yuan, QIAN Jing. Study on the Performance of Solid-Enzyme Time and Temperature Indicator[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(1): 97—102.
- [6] MATARAGAS M, BIKOULI V C, KORRE M, et al. Development of a Microbial Time Temperature Indicator for Monitoring the Shelf Life of Meat[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2019, 52: 89—99.
- [7] XU F, GE L, LI Z, et al. Development and Application of a Tyrosinase-based Time-temperature Indicator (TTI) for Determining the Quality of Turbot Sashimi[J]. Journal of Ocean University of China, 2017, 16(5): 847—854.
- [8] UDDIN Z, BOONSUPTHIP W. Development and characterization of a New Nonenzymatic Colored

- Time-temperature Indicator[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2019, 42(4): 1—9.
- [9] 吕志业, 卢立新. 碱性脂肪酶时间温度指示器变色效应的研究[J]. *包装工程*, 2009, 30(7): 8—9.
LYU Zhi-ye, LU Li-xin. Study on the Discoloration Effect of Alkaline Lipase Time and Temperature Indicator[J]. *Packaging Engineering*, 2009, 30(7): 8—9.
- [10] MENG J, QIAN J, TANG Y. A Solid-state Time-temperature Indicator Used in Chilled Fresh Pork Monitoring[J]. *Packaging Technology and Science*, 2018, 31(5): 353—360.
- [11] 谷雪莲, 杜巍, 华泽钊, 等. 预测牛乳货架期的时间-温度指示器的研制[J]. *农业工程学报*, 2005(10): 142—146.
GU Xue-lian, DU Wei, HUA Ze-zhao, et al. Development of Time-temperature Indicator for Predicting Shelf Life of Milk[J]. *Journal of Agricultural Engineering*, 2005(10): 142—146.
- [12] LEE S B, JUNG S W, LEE S J. Air-Activation of Printed Time-temperature Integrator: A Sandwich Package Case Study[J]. *Food Control*, 2019, 101: 89—96.
- [13] 傅泽田, 姚萌萌, 马常阳, 等. 基于化学型时间温度指示器的鲜食葡萄品质监测[J]. *中国农业大学学报*, 2013, 18(6): 186—191.
FU Ze-tian, YAO Meng-meng, MA Chang-yang, et al. Quality Monitoring of Fresh Grapes Based on Chemical Time Temperature Indicator[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2013, 18(6): 186—191.
- [14] AHMED H B, EL-HAWARY N S, EMAM H E. Self-assembled AuNPs for Ingrain Pigmentation of Silk Fabrics with Antibacterial Potency[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 105: 720—729.
- [15] LU M, ZHU H, BAZUIN C G, et al. Polymer-templated Gold Nanoparticles on Optical Fibers for Enhanced-sensitivity Localized Surface Plasmon Resonance Biosensors[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(3): 613—622.
- [16] GHOSH P, HAN G, DE M, et al. Gold Nanoparticles in Delivery Applications[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2008, 60(11): 1307—1315.
- [17] WANG Y C, GUNASEKARAN S. Spectroscopic and Microscopic Investigation of Gold Nanoparticle Nucleation and Growth Mechanisms Using Gelatin as A Stabilizer[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, 14(10): 1200.
- [18] WANG Y C, LU L, GUNASEKARAN S. Gold Nanoparticle-based Thermal History Indicator for Monitoring Low-temperature Storage[J]. *Microchimica Acta*, 2015, 182(7/8): 1305—1311.
- [19] TAOUKIS P S, LABUZA T P. Applicability of Time-temperature Indicators as Shelf Life Monitors of Food Products[J]. *Journal of Food Science*, 1989, 54(4): 783—788.
- [20] ZHANG J J, GU M M, ZHENG T T, et al. Synthesis of Gelatin-stabilized Gold Nanoparticles and Assembly of Carboxylic Single-walled Carbon Nanotubes/Au Composites for Cytosensing and Drug Uptake[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(16): 6641—6648.
- [21] 贺昕, 熊晓东, 梁敬博, 等. 免疫检测用纳米胶体金的制备及粒径控制[J]. *稀有金属*, 2005, 29(4): 471—474.
HE Xin, XIONG Xiao-dong, LIANG Jing-bo, et al. Preparation and Particle Size Control of Nano-colloidal Gold for Immunoassay[J]. *Rare Metals*, 2005, 29(4): 471—474.
- [22] 蒋治良, 冯忠伟, 李廷盛, 等. 金纳米粒子的共振散射光谱[J]. *中国科学(B辑)*, 2001, 31(2): 183—188.
JIANG Zhi-liang, FENG Zhong-wei, LI Ting-sheng, et al. Resonance Scattering Spectroscopy of Gold Nanoparticles[J]. *Chinese Science(Series B)*, 2001, 31(2): 183—188.
- [23] LABUZA T P. Shelf-life Dating of Foods[M]. Westport: Food and Nutrition Press, 1982: 120—150.