

鱼明胶作为卤化银纳米粒子载体的研究

黄碧霞^{a*}, 宋磊^a, 岳军^b, 郑志侠^a

(中国科学技术大学 a. 化学系, b. 应用化学系, 合肥 230026)

摘要: 采用的鱼明胶样品是从深海鱼的鱼皮提取而得, 在成份和物理性质方面鱼明胶与通常使用的动物明胶有显著的差别。研究表明, 鱼明胶的蛋白成分中 α 组分占绝对优势, 且其中分子量较小的 α_2 组分又比分子量较大的 α_1 组分含量高得多。在鱼明胶中几乎没有分子量最大的 γ 组分。其氨基酸残基中, 脯氨酸和羟脯氨酸的含量比动物胶低, 而蛋氨酸含量却明显高于后者。鱼明胶还具有较低的胶凝温度。这些特点可能使之适宜作为分散介质来制备 AgBr 纳米粒子乳剂。此外, 鱼明胶中含有较多含硫物质, 而且杂质铁主要以三价形式存在。并且进一步利用鱼明胶作为保护载体, 在广泛的胶银比(即明胶量与银量之比)范围(从 81 到 41)获得了平均粒径为 14 nm 的 Ag-Br 纳米粒子乳剂。该乳剂具有良好的单分散性和热稳定性。对纳米粒子乳剂进行硫-金协同敏化可以提高其感光度。若适当增加敏化剂用量和适当延长敏化时间这种协同敏化作用的效果更好。

关键词: 鱼明胶; 胶凝温度; 卤化银纳米粒子乳剂; 硫-金协同敏化

中图分类号: O634, TQ330 文献标识码: A

1 明胶和胶原

明胶是由胶原提取而得。尽管胶原种类繁多(至少有 10 种), 但明胶主要是从骨胶原或鱼胶原提取的。有关鱼明胶的报道甚少^[1, 2]这可能与它还未在商业上得到广泛应用有关。胶原分子由三条独立的多肽链(α 链)组成, 它们互相缠绕成三螺旋构象。该三螺旋结构依靠邻近多肽链间由羟基和氨基基团间形成的氢键维系。明胶的物理性质依赖于它的化学成分和构象。在明胶生产过程中, 胶原的三螺旋结构受到部分或全部破坏, 根据三螺旋破坏的程度明胶中可能含有具有一条多肽链的 α 组份, 或(和)具有二条多肽链的 β 组份, 或(和)具有三条多肽链的 γ 组份。不同的明胶由于其原料不同或生产过程的差异这三种组分间的比例可能是不同的, 本文采用 SDS PAGE 法^[3]测定了动物明胶(法国惰性牛骨明胶样品)和鱼明胶(美国鱼皮明胶样品)中这些组分的相对含量, 测定结果见表 1。

表 1 明胶蛋白组分的相对含量(%)

Table 1 Relative contents(%) of gelatin protein components

Sample	α_1	α_2	$\alpha_1 + \alpha_2$	α_1/α_2	β_{11}	β_{12}	$\beta_{11} + \beta_{12}$	γ
Fish gelatin	13.3	54.3	67.6	140	23.8	8.6	32.4	/
Bovine bone gelatin	40.4	17.9	58.3	10.44	15.8	15.1	30.9	10.6

* 通讯联系人。

表1 结果清楚显示,在蛋白组分的相对含量方面鱼明胶与牛骨明胶差异很大。在鱼明胶中 α 组分占绝对优势达67.6%,而牛骨明胶中 α 组分只占58.3%。特别需要指出的是在 α 组分中,分子量较小的 α_2 组分含量二者差别甚大,鱼明胶的 α_2 组分含量高达54.3%而牛骨明胶却只有17.9%。此外,在鱼明胶中未发现分子量最大的 γ 组分。

为了了解上述二种明胶在蛋白组分方面为什么差异这么大,在此列出鱼明胶与动物明胶的氨基酸残基含量测定结果(表2)。

表2 鱼明胶和动物胶的氨基酸残基相对含量

Table 2 Comparative amino acid content : fish gelatin and bovine gelatin

Amino acid	Fish gelatin(res/1000)	Bovine gelatin(res/1000)
Alanine	124	114
Arginine	55	51
Aspartic Acid	37	45
Cysteine	-	-
Glutamic Acid	77	71
Glycine	334	325
Histidine	9	5
Hydroxyproline	54	86
Isoleucine	10	11
Leucine	20	25
Lysine	35	34
Methionine	13	6
Phenylalanine	11	13
Proline	106	135
Serine	65	37
Threonine	26	18
Tryptophane	-	-
Tyrosine	2	3
Valine	22	22

表2 结果显示,在主要成分含量方面这二种明胶基本上是一样的,例如,在二种明胶中甘氨酸的含量大约都占1/3。但某些微量氨基酸的含量差别却很大,例如鱼明胶中的脯氨酸和羟脯氨酸的含量比动物(牛)明胶中低得多,而鱼明胶中的蛋氨酸的含量却比动物(牛)明胶高得多。鱼明胶的这些特点对它作为卤化银纳米粒子载体的性能产生了重要影响。众所周知,羟脯氨酸是由脯氨酸衍生而来,它在连结多肽链因而稳定胶原的三螺旋结构方面起着至关重要的作用。研究表明^[4],脯氨酸和羟脯氨酸含量越低的胶原蛋白,其螺旋结构被破坏的温度越低,即螺旋结构越易解体。鱼明胶中的脯氨酸和羟脯氨酸的含量比动物(牛)明胶低,在生产过程中蛋白结构易于破坏,致使其蛋白的组分中几乎不存在 γ 组分,而低分子量的 α_2 组分却较多,因而鱼明胶的胶凝温度比动物(牛)明胶低。这个特点将有利于鱼明胶作为保护性胶体介

质来制备 AgBrI 纳米粒子。此外,照相明胶中的蛋氨酸因其影响乳剂的还原能力并且具有卤素受体的作用而倍受关注^[5,1]。近期研究表明,在化学成熟时向卤化银—鱼明胶乳剂中加入蛋氨酸可提高其感光度,并可加速显影过程^[6,7]。

2 鱼明胶中的某些微量组分

明胶中的某些微量组分对明胶的理化特性有重要影响。特别是在照相明胶中,铁和含硫物质的影响是不容忽视的^[8,9]。本文采用 5-Br-PADAP 光度法^[10]测定了两种明胶中的铁含量,结果见表 3。

表 3 鱼明胶和牛骨明胶中 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的相对含量(%)

Table 3 Relative content(%) of Fe²⁺ and Fe³⁺ in fish gelatin and bovine bone gelatin

Sample	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺ /Fe ³⁺
Fish gelatin	5.3	94.7	118
Bovine bone gelatin	16.5	83.5	15

表 3 结果说明,在鱼明胶的铁中大约有 95% 是 Fe³⁺,即 Fe³⁺ 占绝对优势。含硫组分的含量用催化、动力学—分光光度法测定,测定结果示于表 4。表 4 清楚显示了鱼明胶中含硫物质的含量远高于牛骨明胶。

表 4 鱼明胶和牛骨明胶中含硫物质的含量

Table 4 Content of trace sulfur-containing component in fish gelatin and bovine gelatin

Sample	C/ $\mu\text{mol S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{g dried gel}$
Fish gelatin	0.614
Bovine bone gelatin	0.124

考虑到照相照明胶中的微量铁杂质有减感作用,本文进一步探讨了用离子交换技术(采用氨基—膦酸型树脂)除去鱼明胶铁,发现经过这样的处理可使每千克鱼明胶的铁含量从 43.4 μg 降低到 1 μg 以下,即去除的铁量为 0.712 μg 。同时,还发现在离子交换过程中不仅除去了铁杂质,而且还除去了一部分含硫物质,经离子交换处理前后每千克鱼明胶中含硫物质($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)的含量分别为 0.614 和 0.258 μmol 。有趣的是减少的铁量(以 $\mu\text{mol/g Fe}$ 计)与减少的 S 量(以 $\mu\text{mol/g S}_2\text{O}_3^{2-}$ 计)之比约为 21。对此结果我们认为在氨基—膦酸树脂上进行着如下的离子交换过程:一个 Fe³⁺ 与树脂上的二个基团配位,形成由两个围绕 Fe³⁺ 的 5 环结构所组成的螯合基团(见图 1)。该基团带有一个正电荷,两个这样的螯合基团就可以结合一个 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。因此,虽然是采用的阳离子交换树脂,但在除去阳离子 Fe 的同时又能除去一部分阴离子 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。

3 鱼明胶在卤化银照相乳剂中的应用

3.1 以鱼明胶作为保护胶体介质制备 AgBrI 纳米粒子乳剂

鉴于鱼明胶的水溶液具有比较低的胶凝温度,我们在较低的温度下用双柱法在鱼明胶水溶液中成功地制备了 AgBrI 纳米粒子。该乳剂粒子的平均粒径、粒径的分布以及粒子的热稳定性与乳剂制备过程中明胶量与银量之比(即胶银比)相关。根据粒子的 TEM 影像所获得的有关统计数据示于表 5 中。

Table 6 The sensitivities of nanoparticle AgBrI emulsion sensitized by sulfur - plus - gold sensitizers

Sensitizers ^a	I (S + Au)		II(S + Au)	
Added amount/(ml/g emul.)	0.125 + 0.15		0.188 + 0.188	
Sensitizing time at 55°C	30	60	30	60
Relative sensitivity(S_R)	5	19	9	33
Fog(D_0)	0.02	0.02	0.02	0.02

a. The concentration of sulfur sensitizer solution is 0.263% of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution. The gold sensitizer solution is mixture of equal volume of 0.0167% AuCl_3 solution and 0.2% NH_4SCN solution. After 5min of adding sulfur sensitizer , gold sensitizer was added in the emulsion and record the chemical sensitizing began.

表 6 结果说明 ,若增加硫加金敏化剂的用量或者(和)延长敏化时间均可显著提高乳剂的相对感光度 ,而灰雾仍维持在很低的水平。即 $D_0 = 0.02$ 。这意味着试验中所采用的敏化剂用量和敏化时间有利于在 AgBrI 纳米粒子表面上形成作为敏化中心的硫化金银斑。

4 结 语

在鱼明胶中几乎没有高分子量的 γ 成分 ,低分子量的 α 成分占绝对优势。并且在 α 成分中分子量更低的 α_2 组分的含量又比分子量较高的 α_1 组分含量高得多 ,二者之比为 4 :1。鱼明胶中的脯氨酸和羟脯氨酸含量较少 ,这使得它的水溶液在室温下仍保持液态。同时 ,鱼明胶中含有较多的含硫氨基酸—蛋氨酸残基 ,鱼明胶中的铁主要是三价态 ,占总铁量的 95%。利用氨基—磷酸型阳离子交换技术能有效除去鱼明胶中的铁杂质 ,同时亦除去了部分的硫化物。鱼明胶适于作为 AgBrI 纳米粒子的保护性胶体介质 ,当胶银量之比不低于 4 :1 时 ,AgBrI 纳米粒子—鱼明胶乳剂具有满意的单分散性和热稳定性。硫加金敏化剂能有效地提高 AgBrI 纳米粒子乳剂的感光度 ,特别是适当地增加敏化剂用量和延长敏化时间效果更佳。

致谢 :美国 R. E. Norland 先生为我们的研究提供了鱼明胶样品和氨基酸残基含量的数据 ,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Piez K. *Biochemistry* , 1965 , 4 : 2590
- [2] Piez K , Gross J. *Journal of Biological Chemistry* , 1960 , 235 : 995
- [3] Chen Lijuan(陈丽娟) , Wang Dar(王彤) , Peng Bixiar(彭必先) . *Photographic Science and Photochemistry* (感光科学与光化学) , 1993 , 11 : 325
- [4] Kanungo M S. *Biochemistry of Aging* , Academic Press , London. New York. Toronto Sydney. San Francisco , 1980 : 129
- [5] Borginon H , Ketellapper L W , De Rouck A. *The Journal of Photographic Science* , 1980 , 28 : 111
- [6] Shuxin Tan , Jun Yue , Bixia Huang , Suwen Liu , Lei Song. Photosensitivity of Nanoparticle Silver Halide Dispersions in Fish Gelatin , IS&T/SPSCJ'2000 Proceedings , Quebec , 2000 : 118
- [7] Yue Wang , Jun Yue , Bixia Huang , Suwen Liu. *The Imaging Science Journal* , 2000 , 47 : 155
- [8] Huang Bixia , Zhou Tao , Chang Li , Yue Jun. *The Imaging Science Journal* , 1998 , 46 : 87
- [9] Mueller F W H. *The Photographic Emulsion* , in Neblette 's Handbook of Photography and Reprography , 7th edition , Edited by John M. Sturge , Van Nostrand Reinhold Co. New York , 1977 : 21
- [10] Huang B X , Wang D J , Gan J P. Spectroscopic Determination of Fe^{2+} and Fe^{3+} in Photographic Gelatin ,

The IS&T'S 47th Annual Conference / ICPS'94 Proceeding , Rochester , 1994 , 269

[11] Cui Xingpin(崔兴品) , Yue Jun(岳军) . *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报) , 1998 , 15 : 675

Study of Fish Gelatin as a Carrier of Silver Halide Nanoparticles

Huang Bixia^{a*} , Song Lei^a , Yue Jun^b , Zheng Zhixia^a

(*a.* Department of Chemistry , *b.* Department of Applied Chemistry ,
University of Science and Technology of China , Hefei 230026)

Abstract Fish gelatin is extracted from the skin of deep water fish. It is different from general bovine gelatin in conformation , components and physical characters. It is characteristic for fish gelatin conformation that α chains are major in which the content of α_2 component with lower molecular weight is much more than that of α_1 one ; γ component which exists in general bovine gelatin is not found here. Fish gelatin contains less of proline and hydroxyproline , which results in lower gelling temperature. However , the amount of methionine residues in fish gelatin is obviously more than that in bovine gelatin. These properties of fish gelatin is favorable for preparation of photographic emulsion containing AgBrI nanoparticles. Besides , it is found that more sulfur containing components occur and dominant state of iron is one with + 3 valence in fish gelatin. In the present study of fish gelatin as the silver halide carrier , AgBrI nanoparticles with average size of 14 nm are made over a wide range of ratio of gelatin to silver from 81 to 41. These particles possess satisfactory monodispersity and thermostability. The sulfur-plus-gold sensitization causes the photosensitivity of this nanoparticle AgBrI emulsion to rise. It is especially interesting that increases of sensitizer amount and prolongation of sensitizing time enhance this synergistic sensitization.

Key word Fish gelatin , Gelling temperature , Nanoparticle silver halide emulsion , Sulfur-plus-gold sensitization

* To whom correspondence should be addressed.