章斌, 侯小桢, 卢杨学, 等. 具有抗菌和氨敏感功能的海藻酸钠基智能活性薄膜监测虾新鲜度的研究 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(5): 388−398. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025020161

ZHANG Bin, HOU Xiaozhen, LU Yangxue, et al. Research on Sodium Alginate-based Intelligent-Active Film with Antibacterial and Ammonia-sensitive Functions for Shrimp Freshness Monitoring[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(5): 388−398. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025020161

· 贮运保鲜 ·

具有抗菌和氨敏感功能的海藻酸钠基智能活性薄膜监测虾新鲜度的研究

章　斌, 侯小桢, 卢杨学, 黄于芹, 段　昕, 李　卓, 廖佳祺
（韩山师范学院生命科学与食品工程学院, 广东潮州 521041）

摘　要: 制备以肉桂精油（2.0wt%）为抗菌成分、以真空冷冻干燥提取的紫薯花青素（0%、0.2%、0.6%、1.0%、1.4%、1.8% w/v 的 PSPA）为指示剂的海藻酸钠基智能交联薄膜，测试了紫薯花青素的添加量对薄膜特性（包括溶解性能、阻隔性能、光学性能、抗菌性能）、氨类化合物和 pH 响应性能的影响，并评价了薄膜用于实时监测虾新鲜度的效果。结果表明，肉桂精油和紫薯花青素的添加使所制薄膜具有较好的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌生长抑制作用；含紫薯花青素的薄膜具有更大的厚度、水蒸气透过性和透氧性，而水溶性、含水量、溶胀率和透光率则随紫薯花青素用量的增加而下降。此外，薄膜因紫薯花青素的添加而增强了对紫外线的阻隔性能，并对浓氨水、二甲胺、三甲胺、pH1~13 的缓冲液表现出明显的颜色响应。同时，含紫薯花青素的薄膜对虾冷藏过程产生的挥发性含氮化合物也表现出较好的颜色指示效果，能有效实时监测虾肉的新鲜度变化；且在肉桂精油的协同作用下，可降低虾样品贮藏期间的 pH、硫代巴比妥酸反应物（TBARS）值、挥发性盐基氮（TVB-N）值和菌落总数（TVC）值，延缓虾的货架期；具有作为无损监测水产品新鲜度的包装材料的良好潜力。

关键词: 智能指示膜, 海藻酸钠, 紫薯花青素, 肉桂精油, 虾新鲜度
中图分类号: TS206.4　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)05−0388−11
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025020161
本文网刊:

Research on Sodium Alginate-based Intelligent-Active Film with Antibacterial and Ammonia-sensitive Functions for Shrimp Freshness Monitoring

ZHANG Bin，HOU Xiaozhen，LU Yangxue，HUANG Yuqin，DUAN Xin，LI Zhuo，LIAO Jiaqi
（College of Life Science and Food Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China）

Abstract: In the present study, sodium alginate-based intelligent cross-linked films were prepared using cinnamon essential oil (CEO, 2.0wt%) as the antibacterial component and vacuum-freeze-dried purple sweet potato anthocyanin (PSPA) at concentrations of 0%, 0.2%, 0.6%, 1.0%, 1.4%, and 1.8% w/v as the indicator. The effects of PSPA addition on the film properties (including dissolution, barrier, optical, and antibacterial performances) as well as the response to ammonia compounds and pH were tested. In addition, the effect of the films on real-time monitoring of shrimp freshness was evaluated. The results showed that the addition of CEO and PSPA endowed the films with notable growth inhibitory effects against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. The films containing PSPA had greater thickness, water vapor permeability, and oxygen permeability than the control films, whereas the water solubility, water content, swelling ratio, and light transmittance decreased with increasing PSPA concentration. Additionally, incorporation of PSPA enhanced the ultraviolet barrier performance of the films and resulted in clear color responses to concentrated ammonia water,

收稿日期: 2025−02−20
基金项目: 广东省重点建设学科科研能力提升项目（2022ZDJS069）; 广东省普通高校特色创新项目（2023KTSCX081）; 广东省粤东药食资源功能物质与治未病研究重点实验室（2021B1212040015）; 韩山师范学院博士启动项目（QD2024215）; 广东省本科高校国家级大学生创新训练计划项目（202310578014, 202310578015, 202410578002）; 广东省本科高校省级大学生创新训练计划项目（202310578023）。
作者简介: 章斌（1981−）, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品加工与质量安全, E-mail: 10282361@qq.com。

dimethylamine, trimethylamine, and pH1~13 buffer solutions. The results of the shrimp freshness monitoring test indicated that the SA-based films containing PSPA exhibited good color indication effects on the volatile nitrogen-containing compounds produced during the refrigeration process of shrimp and could be used to effectively monitor the changes in freshness of shrimp in real time. Moreover, under the synergistic effect of CEO, the pH, thiobarbituric acid reactive substances (TBARS), volatile basic nitrogen (TVB-N), and total bacterial count (TVC) of shrimp samples during storage were reduced, and the shelf life of shrimp was prolonged. These results indicate that the developed film has significant potential as a packaging material for nondestructive monitoring of the freshness of aquatic products.

Key words: intelligent indicating film; sodium alginate; purple sweet potato anthocyanins; cinnamon essential oil; shrimp freshness

虾富含蛋白质、脂质和水分, 在贮藏运输过程中易受氧化、酶和微生物等影响而出现脂质氧化和蛋白质降解[1−2], 由此产生挥发性生物胺, 导致包装内部环境的 pH 变化, 进而影响其新鲜度和食用安全性。随着消费者对食品安全品质的关注度不断上升, 可实时监测在家庭、超市等特定场景和食品流通中的水产品新鲜度的可视化智能包装成为当前研究热点之一[3−6]; 其中, 基于颜色变化的智能指示膜因其直观、快速的反应特性, 在食品新鲜度实时监测中具有广阔的应用前景。然而, 现有指示膜在稳定性、功能性和实用性方面仍存在不足, 亟需开发兼具高灵敏度、良好生物相容性及抗菌活性的新型智能包装材料。

目前, 智能指示膜的主流制备方法是在多糖、蛋白质及其共混物等生物聚合物基质中, 添加具有 pH/氨敏感功能的天然染料。甜菜碱、叶绿素和类胡萝卜素等植物基天然染料因其安全性高和潜在的生物活性而备受青睐。特别地, 属于黄酮类化合物的花青素, 因其来源广泛、具有良好的抗氧化和抑菌活性以及优异的 pH 颜色响应特性(可根据不同基团位置和附着在其上的酸而产生紫色、蓝色、红色或橙色等多种颜色), 在智能包装材料中展现出巨大潜力[7]。从紫薯中提取的花青素(Purple sweet potato anthocyanins, PSPA)在热、pH 和氧化剂稳定性方面较黑米、葡萄等来源的花青素更佳[8], 使其成为新鲜度指示器的首选。在膜基质的选择上, 海藻酸钠(Sodium alginate, SA)来源广、成本低、安全性高、成膜性佳、具有良好的生物可降解和生物相容性, 且其分子链富含羟基(-OH)和羧基(-COOH)等活性基团而呈现结构与性能的多样性, 是理想的基材。同时, 通过加入植物精油, 既能弥补 SA 基薄膜机械强度不佳(断裂延伸率较差)、耐水性较差等物理性能的不足, 还可赋予 SA 基薄膜一定的功能特性, 使其在活性/智能包装薄膜开发方面具有独特的优势。例如, 牛至精油的添加可显著改善 SA 薄膜的紫外线阻隔性能, 增加薄膜的拉伸强度, 且使反映薄膜疏水性能的接触角值增加 43.6%, 大大提高 SA 薄膜的耐水性[9]。同样, 丁香精油纳米乳液的加入增强了海藻酸钠膜基质的疏水性, 并通过精油的增塑效应增强了薄膜的延展性, 也改善了薄膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌效果[10]。然而, 大多数植物精油因其较强烈的香气, 在作为食品添加剂和功能包装材料的活性剂使用时受到一定限制。相比而言, 肉桂精油对多种水产品优势微生物(如大肠杆菌、单核细胞增生李斯特菌、金黄色葡萄球菌和肠沙门氏菌)具有良好的抗菌活性, 且气味相对适宜调理类水产食品加工, 使其在水产和海产食品保鲜中的应用更为广泛[11]。

本研究旨在开发和评价一种掺入紫薯花青素和肉桂精油的智能-活性海藻酸钠基薄膜, 研究不同紫薯花青素添加量对薄膜光学性能、UV-Vis 阻隔性能和气体阻隔性能、抗菌性能的影响, 并通过测评薄膜的 pH 和氨敏感特性, 探讨其用于虾新鲜度监测的可行性。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

肉桂精油(纯度为 100%)　华硕香料油有限公司; 海藻酸钠　郑州宏兴食品添加剂有限公司; 紫薯粉　西安瑞盈生物科技有限公司; 二甲胺水溶液(AR)、三甲胺溶液、β-胡萝卜素　上海麦克林生化科技有限公司; 花青素-3-葡萄糖苷　上海士锋生物科技有限公司; 甘油、吐温 80、正己烷、氯化钙等所有试剂　均为国产分析纯。

FJ200-SH 高速分散均质机　上海沪析实业有限公司; QuantuMike IP 65 手持式数字测微计　日本 Mitutoyo 公司; TU-1901 紫外可见分光光度计　北京普析仪器有限公司; BSA124S 电子天平　赛多利斯科学仪器(北京)有限公司; GZX-9146MBE 电热鼓风干燥箱　上海博迅实业有限公司医疗设备厂; GHP-9080 隔水式恒温培养箱　上海一恒科学仪器有限公司。

1.2　实验方法

1.2.1　花青素提取工艺与总花青素含量测定　称取紫薯粉, 与 70% v/v 乙醇按 1∶20 比例混合, 于室温下磁力搅拌辅助提取 1 h, 提取液经滤纸过滤后, 滤液于 45 ℃ 下在旋转蒸发器中浓缩, 随后将浓缩液真空冷冻干燥 48 h, 得花青素粉末(PSPA)。依据 Ebrahimi 等[7] 所述方法, 基于花青素-3-葡萄糖苷, 通过 pH 差法测得 PSPA 的总花青素含量为 9.37±0.62 mg/g。

1.2.2　海藻酸钠交联膜的制备　将 2.00 g SA 充分溶解于 100 mL 蒸馏水中, 然后加入甘油(SA 质

量的 25%, w/w)并磁力搅拌 5 min, 然后分别加入 0%、0.2%、0.6%、1.0%、1.4%、1.8% w/v 的 PSPA、2 mL 肉桂精油、0.1 mL 吐温−80, 以 12000 r/min 均质 10 min。将上述溶液进行超声消泡处理后, 取 25.00 g 平铺至直径为 9 cm 的培养皿中, 于 40 ℃ 烘箱中干燥至完全, 得 SA 基干薄膜。然后加入 2.0% (w/v)的氯化钙溶液与上述 SA 基干薄膜进行 0.5 min 交联, 再次烘干后即得海藻酸钠基活性-智能交联膜。将含有 0%、0.2%、0.6%、1.0%、1.4%、1.8% PSPA 的薄膜分别命名为 SA-CEO 膜、SA-CEO-0.2%PSPA 膜、SA-CEO-0.6%PSPA 膜、SA-CEO-1.0%PSPA 膜、SA-CEO-1.4%PSPA 膜、SA-CEO-1.8%PSPA 膜。

1.2.3 薄膜的物理性能测定

1.2.3.1 厚度测定 在薄膜的 10 个随机位置(中心区域 3~4 个点, 膜周边 6~7 个随机点)测量厚度, 测量精度为 0.001 mm, 平均值作为薄膜厚度。

1.2.3.2 含水量(Moistrue content, MC)、水溶性(Water solubility, WS)、溶胀性(Swelling ratio, SR)测定 称取在防潮箱中平衡调节好的重量为 W_1 的薄膜样品 3 份(n=3), 其中一份薄膜样品于 105 ℃ 热风干燥至恒重并记录重量 W_2, 根据薄膜干燥前后重量按式(1)计算含水量 MC。同时, 第二份薄膜样品于 50 mL 蒸馏水中浸泡 8 min, 然后回收未溶解的薄膜残片并在室温下于空气循环通风橱中干燥(25 ℃)保持 24 h 后, 称重(W_3)并按式(2)计算水溶性 WS。此外, 第三份薄膜样品于 50 mL 蒸馏水中浸泡 3 min 后, 用吸水纸轻拭薄膜表面水分, 称重 W_4, 按式(3)计算溶胀性 SR。

$$MC(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad \text{式（1）}$$

$$WS(\%) = \frac{W_1 - W_3}{W_1} \times 100 \quad \text{式（2）}$$

$$SR(\%) = \frac{W_4 - W_1}{W_1} \times 100 \quad \text{式（3）}$$

1.2.3.3 薄膜的表面颜色参数测定 以白色标准色板(L_0=96.50, a_0=−0.27, b_0=0.40)为颜色测定的标准背景, 随机测定薄膜样品至少 5 个位置的表面颜色参数 L^*、a^*、b^*值, 并按式(4)和(5)分别计算 ΔE 和 WI。

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2} \quad \text{式（4）}$$

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2} \quad \text{式（5）}$$

式中: ΔE 为薄膜表面颜色的总色差, WI 为薄膜表面颜色的白度指数, L^*表示亮度、a^*表示红(+)-绿(−)偏向, b^*表示黄(+)-蓝(−)偏向。

1.2.3.4 紫外光阻隔能力、透光率和不透明度测定 以空比色皿为对照, 测定薄膜样品 280 nm(T_{280})、660 nm(T_{660})处的透射百分比来分别表示其紫外光阻隔性能和透光率; 同时, 测定 600 nm 波长的吸光度并按式(6)计算不透明度。

$$\text{不透明度} = \frac{A_{600\,nm}}{L} \quad \text{式（6）}$$

式中: L 为薄膜的厚度平均值(mm)。

1.2.3.5 紫外线防护能力测定 用薄膜覆盖装有浓度为 0.002 mg/mL 的 β-胡萝卜素-己烷溶液的称量瓶瓶口, 然后将称量瓶置于 UV 光(365 nm 波长)下照射, 期间每隔一定时间测定溶液在 450 nm 处的吸光度 At, 并依据溶液第 0 时刻的吸光度 A_0 计算溶液的降解率, 以此评价薄膜的紫外线防护能力。同时, 以没有薄膜覆盖为对照处理组(CK)。

1.2.3.6 水蒸气渗透性(WVP)测定 将装有 40.0 g 无水 $CaCl_2$ 的渗透杯用薄膜样品密封后, 置于底部装有蒸馏水(100% RH)的干燥器中。每 12 h 称重渗透杯并持续至 72 h。按式(7)计算 WVP(g/(m·Pa·s))。

$$WVP = \frac{m \times d}{t \times A \times \Delta P} \quad \text{式（7）}$$

式中: m 为透过薄膜渗透的水质量(g), t 为渗透时间(s); A 为有效膜面积(m^2); d 为薄膜样品厚度(m); ΔP 为试验温度下水的饱和蒸气压(Pa)。

1.2.3.7 透氧性(OP)测定 参照 Gomaa 等[12] 的方法, 将装有一定量的按还原铁粉∶氯化钠∶活性炭=0.5 g∶1.5 g∶1.0 g 比例组成的脱氧剂的渗透杯用薄膜样品密封后, 置于底部装有饱和 $BaCl_2$ 溶液(90% RH)的干燥器中。每 12 h 称重渗透杯并持续至 72 h。按式(8)计算 OP(g·μm/(100 m^2·s))。

$$OP = \frac{(m_2 - m_1) \times d}{t \times A \times 100} \quad \text{式（8）}$$

式中: m_2 为 72 h 后的杯重(g); m_1 为杯的初始重量(g); t 为时间(s), A 为有效膜面积(m^2); d 为归一化的恒定膜厚度(μm)。

1.2.4 薄膜的 pH 响应性能测定 将 2 cm×2 cm 的薄膜片置于 pH1 至 pH13 的缓冲液中浸泡 3 min, 取出薄膜并沥干表面溶液后, 对薄膜的外观颜色变化拍照并测定和计算 L^*、a^*、b^*、ΔE 值。

1.2.5 薄膜的氨敏感性能测定 将 2 cm×2 cm 的薄膜片固定在分别装有 20 mL 浓氨水、20 mL 二甲胺(TMA)液、20 mL 三甲胺(DMA)液的称量皿盖内表面, 并将其置于溶液正上方 5 cm 处 0~60 min; 在第 0、10、20、30、40、50、60 min 拍照以记录薄膜的颜色变化并测定薄膜的 L^*、a^*、b^*值颜色参数, 同时按式(4)计算总色差 ΔE 值。

1.2.6 薄膜抗菌性能的测定 解冻融合并储存在 BHI 肉汤中的大肠杆菌(*Escherichia coli*, *E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*, *S. aureus*)的培养基, 将 0.1 mL 培养基转移到 10 mL LB 肉汤中, 于 37 ℃ 摇瓶培养 16 h。然后将上述培养物(0.1 mL)第二次转移到 10 mL LB 肉汤中, 于 37 ℃ 培养 12 h, 直至生长指数阶段结束; 此时的培养物浓度约为

1×10^5 CFU/mL，作为测试菌菌悬液备用[13]。将 0.05 g 经紫外灭菌的薄膜样品浸入分别装有 500 μL 上述测试菌菌悬液的试管中，于 37 ℃ 轻轻振荡使薄膜样品溶解后，吸取 100 μL 菌悬液涂布于琼脂平板并于 37 ℃ 培养 24 h，以不加薄膜样品的菌悬液为空白对照；同时，使用不含 PSPA 和 CEO 的 SA 基薄膜作为实验对照 1，以及使用分别单独添加 CEO 和 1.8% w/v PSPA 的 SA 基薄膜作为实验对照 2 和实验对照 3；通过计数和比较平板上的菌落数量，测评各配方薄膜的抗菌性能。

1.2.7　薄膜用于虾新鲜度监测的效果评价　将大小均匀的鲜虾放入事先已清洁消毒的玻璃培养皿中，裁取 4 cm×4 cm 的薄膜片固定于培养皿盖内侧，然后将培养皿用胶布密封后置于 4±1 ℃ 环境储藏 8 d，并于第 0、2、4、6、8 d 拍摄虾样品的外观变化情况，同时测定薄膜片的颜色参数（L^*、a^*、b^*）和总色差（ΔE），以及测定用薄膜覆盖包装虾样品的 pH、TBARS 值、TVB-N 值和菌落总数（TVC），以评价薄膜实时监测虾样品新鲜度的指示效果。同时，以没有薄膜覆盖为对照处理组（CK）。

1.2.7.1　虾 pH 的测定　参照 GB 5009.237-2016《食品安全国家标准 食品 pH 值的测定》，取 10.0 g 剥壳的虾肉于 90 mL 蒸馏水中均质成匀浆，用数显 pH 计测定匀浆的滤液的 pH。

1.2.7.2　硫代巴比妥酸反应物（TBARS）值的测定[14]　取 5.0 g 虾肉样品与 25 mL 0.1% TCA（三氯乙酸）溶液混合，匀浆，然后以 10000×g 离心 15 min。取 5 mL 离心后的上清液与 5 mL 20% TCA 溶液混合，将混合液在 95 ℃ 下加热 40 min，然后冷却并再次离心。测定上清液在 532 nm 处的吸光度，同时以 5 mL 蒸馏水代替 5 mL 上清液作为空白对照。TBARS 值测定结果表示为“每 kg 肉中丙二醛当量的 mg 数，mg MDA/kg”。

1.2.7.3　挥发性盐基氮（TVB-N）测定　根据 GB 5009.228-2016《食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定》的“第二法 自动凯氏定氮仪法”进行测定，并按式（9）计算 TVB-N 值。

$$\text{TVB-N(mg/100 g)}=\frac{(V_1-V_2)\times c\times 14}{m}\times 100 \quad \text{式（9）}$$

式中：V_1、V_2：分别为样品液和空白组消耗盐酸标准滴定溶液的体积（mL）；c：盐酸标准滴定溶液的浓度（mol/L）；m：肉样质量（g）；14：滴定 1.0 mL 盐酸[c（HCl）=1.000 mol/L] 标准滴定溶液相当的氮的质量（g/mol）；100：计算结果换算为 mg/100 g 的换算系数。

1.2.7.4　菌落总数的测定　根据 GB 4789.2-2022《食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定》所述进行。称取 10.0 g 虾肉置于含有 90 mL 无菌生理盐水的无菌均质袋中，用拍击式均质器拍打 3~5 min，制成 1∶10 样品匀液。取 1 mL 上述样品匀液并稀释到合适的梯度，选择 1~3 个适宜梯度样品匀液加入无菌培养皿中，每个稀释度做两个平行，同时取 1 mL 空白稀释液加入两个培养皿做空白对照。然后向各培养皿中加入 15~20 mL 的平板计数琼脂培养基后，将培养皿于 30 ℃ 培养 72 h 后进行菌落计数。

1.3　数据处理

每个指标测定至少 3 次平行，测定结果均表示为平均值±标准偏差。使用 SPSS 22.0 统计分析软件，采用 Duncan 多范围测试，进行单因素方差分析（ANOVA），对数据平均值之间的差异进行统计学显著性检验，检验水平为 $P<0.05$。

2　结果与分析

2.1　薄膜的物理性能

2.1.1　薄膜的厚度、含水量（MC）、水溶性（WS）、溶胀性（SR）　薄膜的厚度至关重要，对薄膜的物理性能，如水蒸气和气体的渗透性、活性化合物的扩散、透明度，以及薄膜的包装使用性能等有直接影响。由表 1 可知，相较厚度最小的 SA-CEO 膜（0.173 mm），PSPA 的添加增大了薄膜的厚度，且随 PSPA 加入量的增多，薄膜厚度也随之增大，至 SA-CEO-1.8% PSPA 膜的 0.229 mm，这可能是由于 PSPA 的加入增加了成膜溶液的固体物质含量，破坏了薄膜基体的晶体结构，使得膜基质的空间距离增加[15]。

水溶性、含水量和溶胀性是评价薄膜耐水和吸水性能的重要指标。由表 1 可看出，PSPA 的加入降低了薄膜的 MC、WS 和 SR，且随 PSPA 添加量的增加而逐渐下降。其中，水溶性和溶胀性的降低可能是因为 PSPA 中含有的苯环基团具有疏水性[16]，当 PSPA 与 SA-CEO 膜结合时，限制了亲水性的 SA 与

表 1　薄膜的厚度、含水量（MC）、水溶性（WS）、溶胀性（SR）

Table 1　Thickness, moisture content, water solubility and swelling rate of the films

薄膜样品	厚度（mm）	MC（%）	WS（%）	SR（%）
SA-CEO	0.173±0.005^{c}	12.83±0.09^{a}	0.221±0.005^{a}	323.43±8.21^{a}
SA-CEO-0.2%PSPA	0.186±0.004^{bc}	11.94±0.03^{b}	0.196±0.006^{b}	246.47±0.79^{b}
SA-CEO-0.6%PSPA	0.196±0.009^{b}	11.75±0.03^{b}	0.170±0.004^{c}	189.15±4.91^{c}
SA-CEO-1.0%PSPA	0.218±0.015^{a}	11.52±0.03^{b}	0.161±0.002^{d}	174.72±1.73^{d}
SA-CEO-1.4%PSPA	0.219±0.027^{a}	10.51±0.04^{c}	0.139±0.002^{e}	167.56±4.22^{d}
SA-CEO-1.8%PSPA	0.229±0.017^{a}	10.19±0.03^{c}	0.129±0.003^{f}	150.61±5.57^{e}

注：同列不同小写字母表示存在显著性差异（$P<0.05$），表2~表4、表7、表8同。

水分子接触, PSPA 添加量越大, SA 与外界水分子的接触面积越小, 同时膜厚度的增加也降低了外界水分子向膜内部渗透的效率, 因此导致薄膜的水溶性和溶胀性下降。而薄膜含水量下降的原因可能是 PSPA 中的羟基与膜基质中的亲水性基团形成分子间氢键[17], 从而使得薄膜中可结合水的自由羟基数量下降, 导致薄膜的持水性能降低。

2.1.2 薄膜的外观和表面颜色参数 表 2 结果显示, 所制备的薄膜外观结构均匀, 没有空隙, 表现出较好的光泽度; 就表面颜色而言, SA-CEO 膜呈乳白色, 而 PSPA 的加入使薄膜颜色加深, 呈现与 PSPA 颜色相一致的变化, 且这种强度变化与 PSPA 添加量呈正相关, 即由浅粉红至粉红至深粉红。同时, 随着 PSPA 的添加量增加, 薄膜的亮度 L^*值逐渐降低, 从 SA-CEO 膜的最高值 72.42 降至 SA-CEO-1.8%PSPA 膜的 46.14, 说明薄膜表面颜色加深, 这一结果也相应地反映在 WI 值逐渐降低和 ΔE 值逐渐增大的变化上。此外, 薄膜的 a^*值和 b^*值则随 PSPA 添加量的增大而逐渐增大, 表明 PSPA 的加入使薄膜总体朝偏红和偏黄的趋势变化, 引起外观颜色的差异更加明显, 这与拍摄的薄膜外观照片相一致; 同时, 这一现象也说明 PSPA 与 SA 呈现出良好的相容性, 由此可以预计 PSPA 的添加将赋予薄膜较好的显色作用。

表 2 薄膜的颜色参数和外观

Table 2 Color performance and appearance of the films

薄膜样品	L^*	a^*	b^*	ΔE	WI	薄膜外观
SA-CEO	72.42±0.39^{a}	0.06±0.03^{e}	6.91±0.25^{f}	25.46±0.43^{f}	71.56±0.42^{a}	
SA-CEO-0.2%PSPA	67.58±0.60^{b}	1.46±0.20^{e}	8.56±0.28^{e}	30.59±0.65^{e}	66.44±0.64^{b}	
SA-CEO-0.6%PSPA	61.12±0.78^{c}	6.99±0.26^{d}	13.34±0.32^{d}	38.85±0.87^{d}	58.30±0.87^{c}	
SA-CEO-1.0%PSPA	56.39±0.79^{d}	9.37±0.37^{c}	14.71±0.37^{c}	44.21±0.89^{c}	53.03±0.89^{d}	
SA-CEO-1.4%PSPA	50.96±1.49^{e}	13.71±0.87^{b}	16.91±0.52^{b}	50.19±1.63^{b}	46.33±1.62^{e}	
SA-CEO-1.8%PSPA	46.14±1.75^{f}	16.17±0.48^{a}	20.30±0.63^{a}	57.04±1.80^{a}	40.21±1.81^{f}	

2.1.3 薄膜的光学特性(紫外光阻隔能力、透光率和不透明度) 紫外光具有较强的氧化作用, 能使食品中的脂质发生氧化, 可见光则会使食品中的光敏物质发生降解, 影响食品的外观和口感。因此, 食品包装材料的紫外光阻隔能力($T_{280\ nm}$)和透光率($T_{660\ nm}$)是薄膜性能的重要指标。表 3 显示, 所有薄膜的 $T_{280\ nm}$ 值均为 0.00, 表明对紫外光有显著的阻隔能力, 这可能是因为 CEO 和 PSPA 含有的酚类化合物可吸收并阻碍紫外光的辐射[18]; 同时, 分布在 SA 基质中的 CEO 油滴在一定程度上促进了光散射, 减少了紫外光的穿透[19−20]。随着 PSPA 的加入和用量的增加, 薄膜的不透明度也相应增大, 从 SA-CEO 膜的 3.82(mm^{-1})增加到 SA-CEO-1.8% PSPA 膜的 5.04(mm^{-1}), 对应的透光率从 22.73% 下降到 6.87%, 这可能是因为花青素中的类黄酮阳离子对光的吸收[21], PSPA 含量越高, 类黄酮阳离子数量越多, 对光的吸收能力就越强; 这些结果均与薄膜的表面颜色参数和外观变化结果一致。

表 3 薄膜的不透明度、紫外光阻隔能力($T_{280\ nm}$)和透光率($T_{660\ nm}$)

Table 3 Opacity, ultraviolet blocking ability ($T_{280\ nm}$) and transparency ($T_{660\ nm}$) of the films

薄膜样品	不透明度(mm^{-1})	T_{280}(%)	透光率T_{660}(%)
SA-CEO	3.82±0.06^{d}	0.00	22.73±0.40^{a}
SA-CEO-0.2%PSPA	4.16±0.09^{c}	0.00	18.16±0.36^{b}
SA-CEO-0.6%PSPA	4.19±0.03^{c}	0.00	16.77±0.18^{c}
SA-CEO-1.0%PSPA	4.20±0.05^{c}	0.00	13.38±0.20^{d}
SA-CEO-1.4%PSPA	4.89±0.12^{b}	0.00	9.84±0.18^{e}
SA-CEO-1.8%PSPA	5.04±0.10^{a}	0.00	6.87±0.04^{f}

2.1.4 薄膜的紫外线防护能力 食品包装材料的紫外线防护能力对延长新鲜食品的储存时间有一定作用。从图 1 可看出, 随着特定波长紫外线照射的时间增加, β-胡萝卜素的降解率逐渐增大, 且对照 CK 组的降解速率与 SA 基薄膜的各处理组有显著差异(P<0.05), 表明 CEO 和 PSPA 的加入可有效阻挡紫外线在 SA 基薄膜中的穿透, 这一现象与薄膜的不透明度和透光率因加入 CEO 和 PSPA 而分别增大与降低的变化结果一致。同时, 相比 SA-CEO 膜, PSPA 的添加进一步显著地增强了薄膜的紫外线防护能力(P<0.05), 且这种效果随 PSPA 添加量的增大而相应增强, 这主要是由于 PSPA 的苯环所构成的共轭体系在紫外线可见光区均有强吸收效果[22], 且 PSPA 所含的酚类化合物也具有较好的紫外线吸收性能。

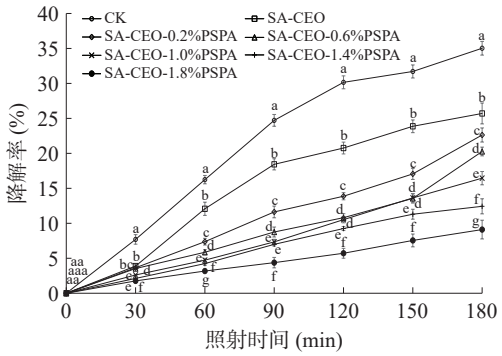


图 1 不同 PSPA 浓度的 SA 基薄膜的紫外防护能力

Fig.1 UV protection ability of SA-based films with different PSPA concentrations

注: 同一时间点不同小写字母表示存在显著性差异(P<0.05)。

2.1.5 薄膜的水蒸气渗透性(WVP)、透氧性(OP) 水蒸气渗透性是影响薄膜包装阻水性能的重要参数。如表 4 所示, PSPA 的加入略微增大了薄膜的 WVP(P>0.05), 这一方面可能是由于 PSPA 具有多个亲水性酚羟基[23], 增强了 SA-CEO 基薄膜的吸水

性能，从而使薄膜吸附外界空气中水分子的能力也随之增强，造成了 PSPA 添加量越多，WVP 也相应越大的情况。另一方面，PSPA 的加入也可能引起薄膜网络的扰乱，使 SA 链分子间键的干扰增加了链间间距和分子迁移率，从而增加聚合物链中的空隙，使得水分子很容易渗入薄膜，从而使 WVP 增加[24]。研究表明，大多数基于水胶体（多糖、蛋白质）的薄膜具有良好的氧气阻隔性能[25−26]，但可能是因为加入的 PSPA 使薄膜内部结构变得疏松，导致膜基质产生的孔隙成为了氧气分子扩散的良好通道；因此，类似 WVP 的变化，薄膜的 OP 值随 PSPA 的加入而增大；这与王文娇[27] 和李丰羽等[28] 的研究结论相似。

表 4　薄膜的阻水蒸气性能、阻氧气性能

Table 4　Water vapor and oxygen permeability performance of the films

薄膜样品	WVP（$\times10^{-10}$ g·m^{-1}·s^{-1}·Pa^{-1}）	OP（$\times10^{-6}$ g·μm/100 m^2·s）
SA-CEO	3.14±0.03^a	4.29±0.06^c
SA-CEO-0.2%PSPA	3.24±0.08^a	4.35±0.22^c
SA-CEO-0.6%PSPA	3.28±0.05^a	4.59±0.16^c
SA-CEO-1.0%PSPA	3.29±0.11^a	5.09±0.04^b
SA-CEO-1.4%PSPA	3.30±0.16^a	5.64±0.08^a
SA-CEO-1.8%PSPA	3.34±0.14^a	5.66±0.02^a

2.2　薄膜的 pH 响应性能

表 5 的薄膜外观颜色变化表明：PSPA 的添加赋予了 SA 基薄膜对不同 pH（1~13）的高敏感性，呈现出肉眼可见的红（深粉）-粉-紫-（棕）黄-绿的颜色变化过程，这种颜色变化对应于 PSPA 在不同 pH 下的四种存在结构：酸性条件下的黄烊盐阳离子和甲醇假碱结构、弱碱条件下的醌式碱、查尔酮[27]；其中，PSPA 在 pH1~2 时以黄烊盐阳离子形式存在，呈现红色；pH3~6 时转变为无色的甲醇假碱，颜色则变为浅粉/浅红色；pH7 时呈现原本的紫色；pH8~9 时变为醌式碱，呈蓝色；pH10~13 时呈现黄绿色和棕黄色[16]。就薄膜的 ΔE 值而言，SA-CEO 薄膜经不同 pH 缓冲液处理后大体保持稳定，表明该薄膜不具备 pH 响应特性，表 5 所示的薄膜外观颜色与这一结果相符；而加入不同浓度的 PSPA 后，薄膜对不同 pH 的缓冲液呈现明显的颜色响应，ΔE 值显著增大（P<0.05），且随着缓冲液 pH 的增大，大体呈现出先降低后上升的趋势（图 2），这对应于薄膜在不同 pH 条件下的表面颜色变化。此外，在相同的 pH 条件下，PSPA 的添加量越大，薄膜表面颜色越深，对应 ΔE 值也相应越大，说明高浓度的 PSPA 赋予薄膜更好的色差视觉识别。

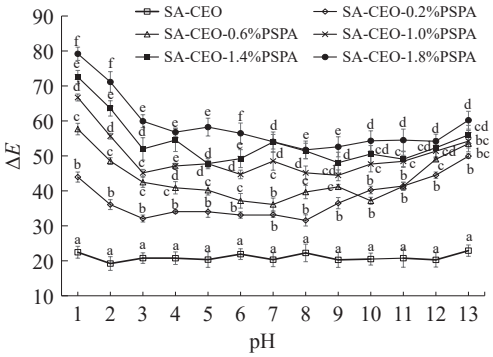


图 2　不同 PSPA 添加量的 SA 膜在不同 pH 下的 ΔE 值变化

Fig.2　Changes in ΔE of SA films with PSPA addition amounts at different pH

注：同一 pH 处不同小写字母表示存在显著性差异（P<0.05）。

2.3　薄膜的氨敏感性能

图 3 表明，未添加 PSPA 的 SA-CEO 膜对浓氨水、二甲胺和三甲胺均未表现出颜色响应，即该薄膜的外观颜色和 ΔE 值几乎无改变；而加入 PSPA 的 SA-CEO 基薄膜对浓氨水（图 3A）、二甲胺（图 3B）和三甲胺（图 3C）表现出明显的颜色响应，薄膜表面颜色总 ΔE 值显著增大（P<0.05），且呈现随 PSPA 浓度增加而响应相应增强的颜色变化。此外，薄膜在前 10 min 呈现较大的 ΔE 值增加，随后稍有放缓，这可能是随着时间的延长，PSPA 逐渐与氨类发生化学反应，导致 SA-CEO 基薄膜的吸附能力变弱[29]，从而导致薄膜的表面 ΔE 值增加程度有所下降。此外，

表 5　不同 PSPA 添加量的 SA 基膜的 pH 响应性能

Table 5　pH-Responsive performance of SA-based films with different PSPA addition amounts

薄膜样品	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11	pH12	pH13
SA-CEO													
SA-CEO-0.2%PSPA													
SA-CEO-0.6%PSPA													
SA-CEO-1.0%PSPA													
SA-CEO-1.4%PSPA													
SA-CEO-1.8%PSPA													

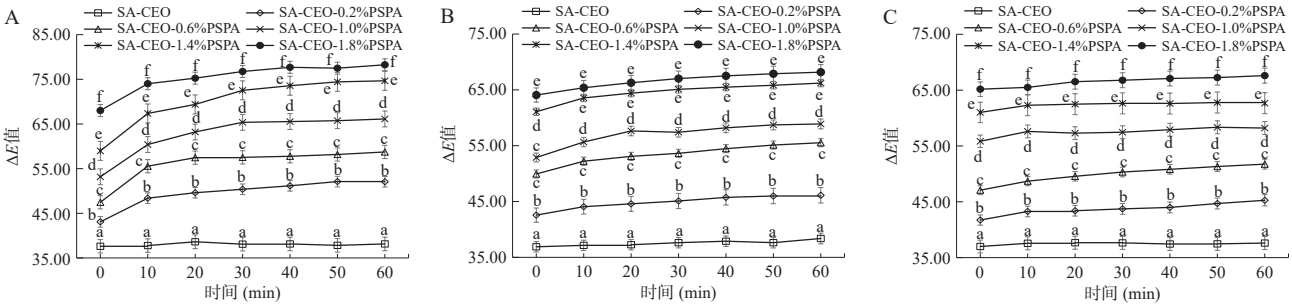


图 3 薄膜对浓氨水(A)、二甲胺(B)和三甲胺(C)响应的色差 Δ*E* 值变化情况

Fig.3 Changes in Δ*E* value of film responding to ammonia (A), dimethylamine (B) and trimethylamine (C)

注: 同一时间点不同小写字母表示存在显著性差异(P<0.05)。

从 Δ*E* 值的变化幅度可看出, 相比二甲胺(Δ*E* 值介于 42.57~68.17 之间)、三甲胺(Δ*E* 值介于 41.73~67.60 之间), 薄膜对浓氨水(Δ*E* 值介于 43.09~78.25 之间)的颜色响应更明显, 这也可从表 6 显示的薄膜外观颜色变化看到相应的显色结果。

2.4 薄膜的抗菌性能

由表 7 可知, 相比不含薄膜和添加 SA 薄膜的对照组, CEO 的添加显著增强了 SA 基薄膜对测试菌的抑菌效果(P<0.05), 这是因为肉桂精油可破坏细菌的细胞壁, 造成细菌损失, 且其富含的肉桂醛和丁香酚可透过微生物的细胞壁与微生物内部蛋白质和酶发生作用[30], 使细菌失活, 从而起到抑菌作用。同时, 单独添加 1.8% w/v 的 PSPA 也赋予了 SA 薄膜明显增强的抗菌作用(P<0.05)。此外, 相比 SA-CEO 膜, 添加 0.6% 及以上的 PSPA 又进一步增强了薄膜的抗菌作用, 且这种增强效应呈现出依赖于 PSPA 添加量的明显正相关。

2.5 薄膜监测虾新鲜度的应用效果评价

虾类在储存过程中由于微生物分解和自身酶反

表 7 不同薄膜样品的抑菌作用

Table 7 Bacteriostatic effect of different film samples

薄膜样品	*E. coli* 菌落数 (×10^8 CFU/mL)	*S. aureus* 菌落数 (×10^7 CFU/mL)
未添加薄膜样品	2.48±0.06^{b}	1.17±0.05^{b}
SA薄膜	2.70±0.06^{a}	1.26±0.03^{a}
SA-CEO	1.89±0.04^{c}	0.80±0.08^{d}
SA-1.8%PSPA	1.91±0.05^{c}	1.02±0.05^{c}
SA-CEO-0.2%PSPA	1.85±0.03^{c}	0.78±0.05^{de}
SA-CEO-0.6%PSPA	1.76±0.02^{d}	0.70±0.04^{ef}
SA-CEO-1.0%PSPA	1.71±0.03^{de}	0.65±0.05^{f}
SA-CEO-1.4%PSPA	1.64±0.04^{e}	0.62±0.04^{fg}
SA-CEO-1.8%PSPA	1.54±0.04^{f}	0.56±0.02^{g}

表 6 薄膜在 30、60 min 时对浓氨水、二甲胺和三甲胺响应的外观图

Table 6 Appearance of film responding to ammonia, dimethylamine and trimethylamine at 30, 60 min

薄膜样品	0 min	浓氨水		二甲胺		三甲胺	
		30 min	60 min	30 min	60 min	30 min	60 min
SA-CEO							
SA-CEO-0.2%PSPA							
SA-CEO-0.6%PSPA							
SA-CEO-1.0%PSPA							
SA-CEO-1.4%PSPA							
SA-CEO-1.8%PSPA							

应引起虾类腐败并产生挥发性胺类等气体，这些气体从虾体中缓慢释放并充斥在培养皿内部[31]，从而被 SA-CEO-PSPA 膜吸收，造成薄膜花青素结构改变，使得薄膜颜色发生改变。以 pH、TBARS、TVB-N、菌落总数为测定虾的新鲜度指标，评价 SA-CEO-PSPA 膜实时监测和指示虾肉新鲜度的能力。

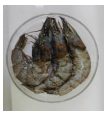
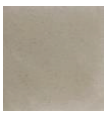
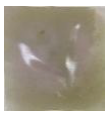
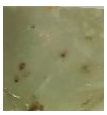
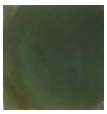
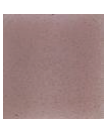
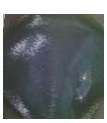
从表 8 的薄膜颜色变化情况可看出，未添加 PSPA 的 SA-CEO 膜表面颜色变化不大，贮藏期间的 Δ*E* 值变化不明显，且出现了 Δ*E* 值下降的情况，这可能跟薄膜遇水变白有关。而添加 PSPA 的薄膜呈现明显的颜色变化，相应的 Δ*E* 值随 PSPA 浓度的增大而显著增大（$P<0.05$），且从第 6 d 左右开始，总体呈明显的黄（-蓝-紫）绿色，小部分区域呈现粉红色，这主要是由于虾肉贮藏过程产生乳酸和磷酸，使薄膜与虾肉接触的区域呈粉红色，而未接触区域因虾腐败产生胺类挥发性气体，导致薄膜颜色的变化。

随着贮藏时间的延长，薄膜颜色加深，Δ*E* 值相应增大，其中显色度差异最明显的为 SA-CEO-1.0% PSPA 膜，前后的 Δ*E* 值相差近 16，其次为 SA-CEO-1.4%PSPA 膜；这表明薄膜中 PSPA 含量低时，薄膜所能吸收固定的胺类气体少，颜色变化弱，而 PSPA 含量过高时，颜色变化所需的胺类等气体越多，反而会影响花青素的显色。总的来说，含 PSPA 的 SA-CEO 薄膜在虾贮藏期间的 Δ*E* 值均大于 5，利于人眼对薄膜表面颜色的观察和区分[32]；同时，依据 PSPA 结构变化所对应的颜色变化，即 PSPA 在 pH7 时呈现原本的紫色，在 pH8~9 和 pH10~13 时分别呈现蓝色、黄绿色/棕黄色，表 7 的结果说明本研究所制备的 SA-CEO-PSPA 薄膜能有效地监测虾的腐败进程，并指示虾腐败或不可食状态发生在对应于薄膜第 6 d 左右的黄（-蓝-紫）绿色。

2.5.1　虾肉的 pH 测定　图 4 表明，随贮藏时间的推移，所有处理组的虾样品的 pH 均逐渐上升，但对照组的上升幅度更大，从最初的 6.98 增加到第 6 d 时已接近 7.7（腐败[33]），而经 SA-CEO-PSPA 膜覆盖处理的虾的 pH 至第 8 d 时才接近不可食状态，这可能

表 8　虾贮藏过程中的外观变化和薄膜的颜色变化与 Δ*E* 值

Table 8　Appearance change of shrimp and color change and Δ*E* value of films during storage

贮藏时间	0 d	2 d	4 d	6 d	8 d
CK组虾的外观变化					
SA-CEO					
	37.22±0.60^{a}	36.21±0.34^{a}	36.76±0.20^{a}	34.09±0.16^{a}	34.04±0.49^{a}
SA-CEO-0.2%PSPA					
	43.24±0.53^{b}	47.09±0.58^{b}	47.09±0.58^{b}	51.98±1.99^{b}	50.66±0.79^{b}
SA-CEO-0.6%PSPA					
	50.40±0.06^{c}	53.65±2.93^{c}	54.71±0.32^{c}	54.65±1.29^{c}	59.50±1.07^{c}
SA-CEO-1.0%PSPA					
	52.89±0.25^{d}	58.42±0.84^{d}	61.27±2.73^{d}	68.36±0.10^{d}	68.03±0.46^{d}
SA-CEO-1.4%PSPA					
	57.50±0.14^{e}	62.67±0.14^{e}	69.38±0.09^{f}	70.63±0.43^{d}	70.43±0.54^{e}
SA-CEO-1.8%PSPA					
	60.79±0.76^{f}	64.17±0.16^{e}	64.70±0.89^{e}	69.38±0.38^{d}	71.23±0.24^{e}

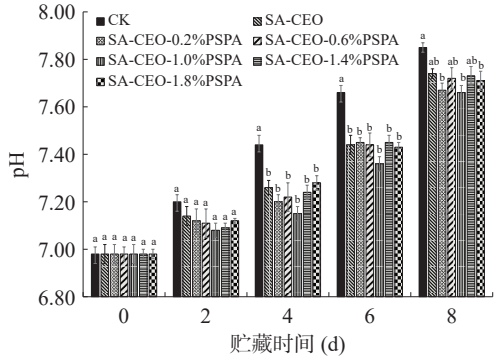


图 4 虾贮藏期间的 pH 变化

Fig.4 pH Change of shrimp during storage

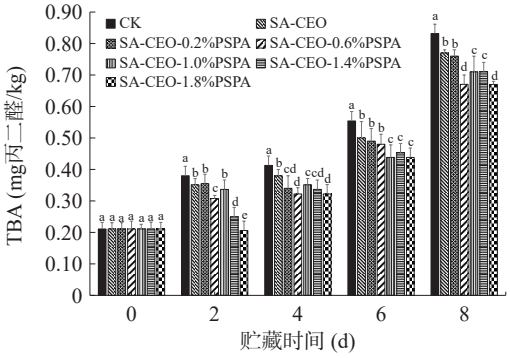


图 5 虾贮藏期间的 TBARS 值变化

Fig.5 TBARS value change of shrimp during storage

注: 同一贮藏时间点不同小写字母表示存在显著性差异(P<0.05), 图 5~图 7 同。

是薄膜覆盖处理可在一定程度上阻隔环境中的氧气和微生物对虾的不利影响; 同时, 如表 7 所示的 CEO 具有较强抗菌性能结果, 薄膜基质中释放出的 CEO 可有效抑制微生物对虾的作用, 减少胺类代谢产物堆积而延缓 pH 的上升。此外, PSPA 也可从薄膜基质中缓慢释放, 与虾体细菌胞内蛋白相互作用, 抑制细菌生长与繁殖, 进而降低虾肉蛋白的分解和延缓虾的 pH 上升; 这使得 SA-CEO-PSPA 膜处理组的虾样从第 2 d 至贮藏结束期间的 pH 始终低于 SA-CEO 膜处理组的样品。由膜基质中添加 PSPA 所引起的虾样 pH 的进一步降低并没有呈现与 PSPA 添加量正相关的线性关系, 总体表现为 SA-CEO-1.0% PSPA 膜处理延缓 pH 上升的效果最佳; 这可能与 PSPA 从膜基质释放的速率缓慢及由此可释放出的总量有限有关。

2.5.2 虾肉的 TBARS 值测定 水产品富含不饱和脂肪酸, 易被空气氧化生成次级产物丙二醛, 丙二醛可与硫代巴比妥酸生成稳定的红色复合物, 可通过测定复合物含量来评估水产品的氧化程度[34]。如图 5 所示, 类似 pH 的变化趋势, 随着贮藏时间的增加, 各处理组虾样品的 TBARS 值逐渐升高, 且 CK 对照组样品的 TBARS 值在整个贮藏期间均显著高于 SA-CEO 膜和 SA-CEO-PSPA 膜覆盖处理的样品(P<0.05)(第 0 d 除外), 在第 8 d 达到最高的 0.83 mg MDA/kg; 相比之下, SA-CEO 膜和 SA-CEO-PSPA 膜处理样品的 TBARS 值在第 8 d 仅分别为 0.77 mg MDA/kg 和 0.67~0.76 mg MDA/kg, 这一结果表明薄膜包装处理可延缓虾的腐败, 这与薄膜所形成的物理阻隔具有减轻外部氧气对虾肉中的脂质氧化的作用有关, 以及与膜基质中的 CEO 具有较强的抗氧化活性有关[35]。此外, PSPA 含有丰富的酚羟基, 可赋予薄膜较强的抗氧化性能, 从而降低虾样品在贮藏期间的脂质氧化程度, 使 SA-CEO-PSPA 膜处理组的虾样在整个贮藏期间(第 0 d 除外)的 TBARS 值低于 SA-CEO 膜处理组, 且大体呈现出膜基质中 PSPA 添加量越大, 虾样 TBARS 值上升越慢的显著差异(P<0.05)。根据张艳凌等[36] 所述, TBARS 值大于 1.0 mg MDA/kg 的虾肉为变质肉, 而本实验中各处理组虾样品的 TBARS 值均未超过此阈值, 这可能与虾肉中脂肪含量较低有关。

2.5.3 虾的 TVB-N 值测定 在水产类食品的变质过程中, 包括氨、二甲胺和三甲胺在内的挥发性物质(TVB-N)会不断产生和累积, 改变食品周围的酸碱微环境, 并可被具有氨响应性能的智能包装材料所感知[37]。如图 6 所示, 所有虾样品在贮藏期间的 TVB-N 值(初始值为 8.31 mg/100 g)均随时间推移而增加, 在第 6 d 均超过 GB 2733-2015《食品安全国家标准鲜、冻动物性水产品》所规定的最大限值 30 mg/100 g, 且增幅总体表现为 CK 组>SA-CEO 膜处理组>SA-CEO-PSPA 膜处理组, 表明 CEO 和 PSPA 的添加对 SA 基薄膜延缓虾的腐败变质有一定的效果。此外, 相比 SA-CEO 膜处理组, SA-CEO-PSPA 膜处理组的虾样品从第 6 d 开始的 TVB-N 值总体上明显更低, 这与表 7 所显示的薄膜中存在高浓度 PSPA 具有较好的抑菌作用有关。另一方面, 随着贮藏期的延长, TVB-N 值不断升高, 意味着虾样产生更多的挥发性盐基氮类化合物, 从而使培养皿内部空间环境碱化, 并使含 PSPA 的薄膜呈色, 这与表 8 呈现的薄膜表面颜色响应变化结果一致。

2.5.4 虾样贮藏期的菌落总数(TVC)测定 从图 7 可看出, TVC 值的变化类似 pH、TBARS 值和 TVB-N 值, 呈现出 SA-CEO-PSPA 膜覆盖处理组的虾样品的 TVC 值在贮藏期间均低于对照组。参照 GB 2733-2015《食品安全国家标准 鲜、冻动物性水产品》

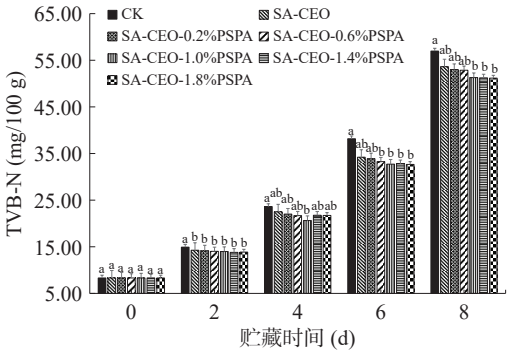


图 6 虾贮藏期间的 TVB-N 值变化

Fig.6 TVB-N value change of shrimp during storage

和 SC/T 3108-2016《鲜、冻水产品分级规范》所规定的一级新鲜度的虾类菌落总数≤5.0 lg CFU/g、二级鲜度的虾类菌落总数为 5.0~5.7 lg CFU/g 的标准，对照 CK 组在第 4 d（TVC 为 5.75 lg CFU/g）已达到货架期终点[38]，而 SA-CEO 膜处理组（5.25 lg CFU/g）和 SA-CEO-PSPA 膜处理组样品（5.55~5.63 lg CFU/g）仍处于二级鲜度内，这应归因于薄膜基质中的 CEO 和 PSPA 所具有的抗菌作用抑制了微生物的生长。另一方面，膜基质中的活性成分 PSPA 对膜包装内部和虾体表面的微生物可能存在两种不同的作用：一是 PSPA 可起到抑制或杀灭微生物的作用，但受其释放速率较慢和释放量较少的限制；二是 PSPA 具有强亲水性，可逐渐促进 SA 基材的吸水和润胀，由此提高 SA-CEO-PSPA 膜包装内部空间的湿度，从而为微生物生长繁殖创造一定的有利条件。基于这一推测，相比 SA-CEO 膜处理组，SA-CEO-PSPA 膜处理虾样的 TVC 值在第 4 d 和第 6 d 期间均更高，且有显著差异（P<0.05）；在第 8 d 时，SA-CEO-0.2%PSPA、SA-CEO-1.0%PSPA 和 SA-CEO-1.8%PSPA 处理组虾样的 TVC 值也均高于 SA-CEO 组。因此，控制 SA 基质中的 PSPA 添加量可降低这一不利影响，就本实验研究结果而言，1.0% w/v 的 PSPA 用量相对更为合适。

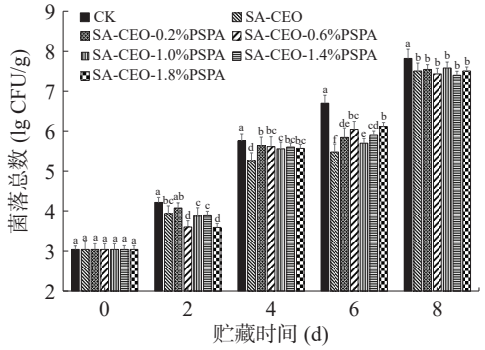


图 7　虾贮藏期间的菌落总数变化

Fig.7　Total colony count change of shrimp during storage

3　结论

本研究以海藻酸钠为成膜基质，通过添加肉桂精油和冻干提取的紫薯花青素，采用 $CaCl_2$ 交联的方式制备了高性能的智能活性薄膜。实验结果表明，所制薄膜外观均匀，紫薯花青素和肉桂精油在 SA 基质中分散良好，且两者的添加增大了 SA 基薄膜的厚度，减小了水溶性和溶胀率，增强了薄膜的紫外线防护能力，一定程度上改善了薄膜作为包装材料使用的物理性能。同时，紫薯花青素和肉桂精油的加入赋予了 SA 基膜优异的抑菌活性，以及良好的 pH 响应性和氨敏感性变色性能，且以 SA-CEO-1.0%PSPA 膜的综合响应性能更佳。此外，综合比较虾贮藏期间的 pH、TVC、TBARS 和 TVB-N 值结果，表明 SA-CEO-PSPA 基指示膜可在一定程度上延缓虾的腐败变质，使虾的综合货架期延长 2 d 左右，并可以通过视觉上可区分的颜色变化来实时显示虾的新鲜度；且同样以 SA-CEO-1.0%PSPA 膜的总体作用相对更好。因此，本研究所形成的薄膜是一种在水产品保鲜和品质实时监测中有潜在应用可行性的活性-智能包装材料。尽管如此，本研究中进行的薄膜智能性能测试是初步的，未来需要进一步的分析和验证食品的变质时间与薄膜中所含指示剂的颜色变化之间的潜在相关性；同时，还需要对薄膜实际使用的安全性评价开展更深入研究。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] 贺红梅. 酚酸辅色花青素纤维膜用于水产品新鲜度可视化监测[D]. 长春：吉林大学, 2023. [HE Hongmei. Visual monitoring of freshness of aquatic products by using phenolic acid anthocyanin copigmentation fiber membrane[D]. Changchun: Jilin University, 2023.]

[2] JIA Caihua, LI Jinghuan, ZHANG Mingxing, et al. Antioxidant properties of the extracts of vine tea (*Ampelopsis grossedentata*) with the different color characteristics and inhibition of rapeseed and sunflower oil oxidation[J]. LWT, 2021, 136: 110292.

[3] GAO Li, LIU Panpan, LIU Linlin, et al. *κ*-Carrageenan-based pH-sensing films incorporated with anthocyanins or/and betacyanins extracted from purple sweet potatoes and peels of dragon fruits[J]. Process Biochemistry, 2022, 121: 463−480.

[4] 封晴霞. 蓝莓花青素智能标签的研制及其在鲜肉包装中的应用[D]. 无锡：江南大学, 2021. [FENG Qingxia. Development of blueberry anthocyan in intelligent label and its application in fresh meat packaging[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.]

[5] 刘丹飞. 花青素智能比色膜的制备及其在新鲜度检测中的应用[D]. 株洲：湖南工业大学, 2021. [LIU Danfei. Preparation of anthocyanin intelligent colorimetric films and application in freshness detection[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2021.]

[6] 张伸. 基于海藻酸钠可食用抗菌复合膜的制备与性能研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学, 2018. [ZHANG Shen. Fabrication of edible antibacterial composite films based on sodium alginate and their properties[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.]

[7] EBRAHIMI V, MOHAMMADI NAFCHI A, BOLANDI M, et al. Fabrication and characterization of a pH-sensitive indicator film by purple basil leaves extract to monitor the freshness of chicken fillets[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 34: 100946.

[8] 谢微, 邓忠惠, 温付兰. 含紫薯花青素的槟榔芋淀粉薄膜性能及其应用[J]. 中国食品添加剂, 2024(1): 186−193. [XIE Wei, DENG Zhonghui, WEN Fulan. Properties and application of betel nut taro starch film containing purple sweet potato anthocyanins[J]. China Food Additives, 2024 (1): 186−193.]

[9] LU Wenqian, CHEN Menglin, CHENG Meng, et al. Development of antioxidant and antimicrobial bioactive films based on oregano essential oil/mesoporous nano-silica/sodium alginate[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 29: 100691.

[10] RASHID A, QAYUM A, BACHA S A S, et al. Preparation and functional characterization of pullulan-sodium alginate composite film enhanced with ultrasound-assisted clove essential oil nanoemulsions for effective preservation of cherries and mushrooms [J]. Food Chemistry, 2024, 457: 140048.

[11] GUAN Yefeng, ZHANG Junjun, ZHANG Jianing, et al. Preparation of active film based on cinnamon essential oil into *β*-cyclodextrin with high hydrophobic and its preservation for griskin[J].

Food Control, 2024, 160: 110344.
[12] GOMAA M, HIFNEY A F, FAWZY M A, et al. Use of seaweed and filamentous fungus derived polysaccharides in the development of alginate-chitosan edible films containing fucoidan: Study of moisture sorption, polyphenol release and antioxidant properties[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82: 239−247.
[13] ORSUWAN A, SHANKAR S, WANG L F, et al. Preparation of antimicrobial agar/banana powder blend films reinforced with silver nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 60: 476−485.
[14] GRZEBIENIARZ W, TKACZEWSKA J, JUSZCZAK L, et al. The influence of aqueous butterfly pea (*Clitoria ternatea*) flower extract on active and intelligent properties of furcellaran double-layered films-*in vitro* and *in vivo* research[J]. Food Chemistry, 2023, 413: 135612.
[15] MOEINPOUR F, MOHSENI-SHAHRI F S. Properties of roselle and alizarin mixed loaded gelatin films as a pH-sensing indicator for shrimp freshness monitoring[J]. Packaging Technology and Science, 2023, 36 (6): 483−493.
[16] 张莉, 陈蕴智, 滕玉红, 等. 壳聚糖-原花青素高抗氧化抑菌薄膜的研究[J]. 包装工程, 2020, 41(15): 103−109. [ZHANG Li, CHEN Yunzhi, TENG Yuhong, et al. Chitosan-procyanidine antibacterial film with high antioxidant activity[J]. Packaging Engineering, 2020, 41 (15): 103−109.]
[17] JIANG Guangyang, HOU Xiaoyan, ZENG Xuedan, et al. Preparation and characterization of indicator films from carboxymethyl-cellulose/starch and purple sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam) anthocyanins for monitoring fish freshness[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 143: 359−372.
[18] 赵然. 植物精油复合花青素可食膜的制备及其保鲜效果研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2021. [ZHAO Ran. Preparation of plant essential oil compound anthocyanin edible film and its preservation effect[D]. Jinzhou: Bohai University, 2021.]
[19] PIROUZIFARD M, YORGHANLU R A, PIRSA S. Production of active film based on potato starch containing Zedo gum and essential oil of *Salvia officinalis* and study of physical, mechanical, and antioxidant properties[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2020, 33 (7): 915−937.
[20] ZHOU Yue, WU Xuehui, CHEN Jiahui, et al. Effects of cinnamon essential oil on the physical, mechanical, structural and thermal properties of cassava starch-based edible films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 184: 574−583.
[21] WAGH R V, KHAN A, PRIYADARSHI R, et al. Cellulose nanofiber-based multifunctional films integrated with carbon dots and anthocyanins from *Brassica oleracea* for active and intelligent food packaging applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 233: 123567.
[22] 蒋庆玥. 壳聚糖/花青素智能标签的制备及应用[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2021. [JIANG Qingyue. Preparation and application of chitosan/anthocyanin smart tag[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2021.]
[23] 李增辉, 李亚娜, 王晓, 等. pH 敏感型紫番茄花青素在壳聚糖膜制备中的应用研究[J]. 包装工程, 2022, 43(15): 160−166. [LI Zenghui, LI Yana, WANG Xiao, et al. Application of pH-sensitive purple tomato anthocyanin in preparation of chitosan film[J]. Packaging Engineering, 2022, 43 (15): 160−166.]
[24] BEIGOMI M, MOHSENZADEH M, SALARI A. Characterization of a novel biodegradable edible film obtained from *Dracocephalum moldavica* seed mucilage[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 108: 874−883.
[25] VIDAL O L, BARROS SANTOS M C, BATISTA A P, et al. Active packaging films containing antioxidant extracts from green coffee oil by-products to prevent lipid oxidation[J]. Journal of Food Engineering, 2022, 312: 110744.
[26] SADEGHI-VARKANI A, EMAM-DJOMEH Z, ASKARI G. Physicochemical and microstructural properties of a novel edible film synthesized from Balangu seed mucilage[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 108: 1110−1119.
[27] 王文娇. 淀粉/琼脂-花青素 pH 响应型包装膜的制备及其性能研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2023. [WANG Wenjiao. Preparation and properties of starch/agar-anthocyanin pH responsive packaging films[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2023.]
[28] 李丰羽, 孙雨晴, 高丹, 等. 负载桑葚花青素的葛根淀粉/壳聚糖复合膜的制备与表征[J]. 包装工程, 2023, 44(23): 52−61. [LI Fengyu, SUN Yuqing, GAO Dan, et al. Preparation and characterization of pueraria starch-chitosan composite edible films loaded with mulberry anthocyanins[J]. Packaging Engineering, 2023, 44 (23): 52−61.]
[29] 蒋光阳. 基于紫薯花青素智能指示膜的制备及新鲜度指示应用研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2020. [JIANG Guangyang. Preparation of intelligent indicator film based on purple sweet potato anthocyanin and freshness detect application[D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2020.]
[30] 杨宽, 陈洁, 何林枫, 等. 含精油可食膜在肉及肉制品保藏中的应用[J]. 东北农业大学学报, 2019, 50(11): 79−86. [YANG Kuan, CHEN Jie, HE Linfeng, et al. Application of edible film with essential oil in preservation and storage of meat and meat products[J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2019, 50 (11): 79−86.]
[31] KANG Shaolei, WANG Hualin, XIA Li, et al. Colorimetric film based on polyvinyl alcohol/okra mucilage polysaccharide incorporated with rose anthocyanins for shrimp freshness monitoring[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 229: 115402.
[32] 陈柯君, 杨周昊, 余虹达, 等. 基于黑苹果果皮花青素的虾鲜度指示膜的制备及应用[J]. 食品科学, 2023, 44(21): 274−281. [CHEN Kejun, YANG Zhouhao, YU Hongda, et al. Preparation and application of shrimp freshness indicator film based on black apple peel anthocyanin[J]. Food Science, 2023, 44 (21): 274−281.]
[33] HUANG Jiayin, CHEN Meiyu, ZHOU Yaqi, et al. Functional characteristics improvement by structural modification of hydroxypropyl methylcellulose modified polyvinyl alcohol films incorporating roselle anthocyanins for shrimp freshness monitoring[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 162: 1250−1261.
[34] 薛瑾. 基于花青素的三文鱼新鲜度指示型包装材料研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019. [XUE Jin. Research on freshness indicator packaging material of salmon based on anthocyanin[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2019.]
[35] 王晗. 肉桂精油-羧甲基纤维素复合膜的制备、表征及其在羊肉保鲜的应用[D]. 保定: 河北农业大学, 2020. [WANG Han. Preparation and characterization of CEO-CMC edible composite film and its application in mutton preservation[D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2020.]
[36] 张艳凌, 向俊飞, 朱亚军, 等. 鲜活和死后小龙虾的冷藏特性比较[J]. 食品科学, 2022, 43(1): 206−212. [ZHANG Yanling, XIANG Junfei, ZHU Yajun, et al. Comparison of quality characteristics of live and dead crayfish during cold storage[J]. Food Science, 2022, 43 (1): 206−212.]
[37] KILIC B, DOGAN V, KILIC V, et al. Colorimetric food spoilage monitoring with carbon dot and UV light reinforced fish gelatin films using a smartphone application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 209: 1562−1572.
[38] 刘婧婧. 基于柚子皮挥发性物质的南美白对虾保鲜技术研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2022. [LIU Jingjing. Study on preservation technology of *Penaeus vannamei* based on volatile substances from pomelo peel[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2022.]