李美, 李洁, 李嘉雯, 等. β-环糊精/4-己基间苯二酚包合物的制备及其在南美白对虾冷藏保鲜中的应用 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(10): 391−403. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025060307

LI Mei, LI Jie, LI Jiawen, et al. Preparation of β-CD/4-Hexylresorcinol Inclusion and Its Application in the Cold Storage and Preservation of *Litopenaeus vannamei*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(10): 391−403. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025060307

· 贮运保鲜 ·

β-环糊精/4-己基间苯二酚包合物的制备及其在南美白对虾冷藏保鲜中的应用

李　美[1], 李　洁[1,2], 李嘉雯[1], 焦　龙[1,*], 张晓晔[3], 陈　翔[4], 张　宾[1,2,*]

(1.浙江海洋大学食品与药学学院, 浙江省海产品健康危害因素关键技术研究重点实验室, 浙江舟山 316022;
2.浙江海洋大学比萨海洋研究生学院, 浙江舟山 316022;
3.浙江海洋大学船舶与海运学院, 浙江舟山 316022;
4.舟山市食品药品检验检测研究院, 浙江舟山 316012)

摘　要: 本研究针对 4-己基间苯二酚（4-HR）水溶性差、易聚集的问题，采用共沉淀法制备了 β-环糊精/4-己基间苯二酚包合物（β-CD@4-HR），并通过多种表征手段系统分析其结构特性。以南美白对虾（*Litopenaeus vannamei*）为对象，通过典型新鲜度指标分析、微生物测定和感官评价等内容，进一步综合评价 4 ℃ 冷藏期间，β-CD@4-HR 浸泡处理对南美白对虾的保鲜效果。结果表明，β-CD 与 4-HR 以 1:1 摩尔比形成稳定包合物，包合率达 69.8%。扫描电镜（SEM）显示包合物表面形态趋于规则平滑；X 射线衍射（XRD）和差示扫描量热（DSC）分析表明 4-HR 以非晶态存在于 β-CD 空腔中；傅里叶变换红外光谱（FT-IR）和核磁共振氢谱（^{1}H NMR）证实二者通过氢键发生相互作用；分子对接进一步表明 β-CD 与 4-HR 结合能最低（−4.376 kcal/mol），结构最稳定。包合后 4-HR 水溶性显著提高（饱和溶解度达 338 mg/mL），体外释放呈现缓释特性，且自由基清除能力优于游离 4-HR。在南美白对虾 4 ℃ 冷藏保鲜中，β-CD@4-HR 可有效抑制黑变、延缓质地劣变、降低多酚氧化酶（PPO）活性、抑制 pH 上升、控制挥发性盐基氮（total volatile basic nitrogen，TVB-N）和硫代巴比妥酸反应物（thiobarbituric acid reactive substances，TBARS）值的增加，并显著抑制菌落总数（total viable count，TVC）的增长，整体保鲜效果优于游离 4-HR 组和对照组。因此，水溶性 β-CD@4-HR 是极具应用潜力的水产品抗氧化保鲜剂。

关键词: 4-己基间苯二酚, β-环糊精, 包合物, 抗氧化活性, 南美白对虾, 冷藏保鲜

中图分类号: TS254.4　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)10−0391−13

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025060307　　本文网刊:

Preparation of β-CD/4-Hexylresorcinol Inclusion and Its Application in the Cold Storage and Preservation of *Litopenaeus vannamei*

LI Mei[1], LI Jie[1,2], LI Jiawen[1], JIAO Long[1,*], ZHANG Xiaoye[3], CHEN Xiang[4], ZHANG Bin[1,2,*]

(1.College of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhejiang Provincial Key Laboratory of Key Technology Research on Seafood Health Hazard Factors, Zhoushan 316022, China;
2.Pisa Marine Graduate School, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China;
3.College of Naval Architecture and Maritime Transport, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China;

收稿日期: 2025−06−25

基金项目: 国家自然科学基金区域创新发展联合基金项目（U23A20263）; 浙江省市场监督管理局科技计划项目（ZD2025024）; 浙江省教育厅一般科研项目（Y202457281）。

作者简介: 李美（1999−）, 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: limei@zjou.edu.cn。

*** 通信作者:** 焦龙（1988−）, 男, 博士, 讲师, 研究方向: 水产品加工及贮藏, E-mail: jiaolong502@zjou.edu.cn。
张宾（1981−）, 男, 博士, 教授, 研究方向: 水产品加工及贮藏, E-mail: zhangbin@zjou.edu.cn。

4.Zhoushan Institute for Food and Drug Inspection and Testing, Zhoushan 316012, China）

Abstract: This study addresses the issues of poor water solubility and tendency to aggregate of 4-hexylresorcinol (4-HR) by preparing a *β*-cyclodextrin/4-hexylresorcinol inclusion complex (*β*-CD@4-HR) via the co-precipitation method. The structural characteristics of the complex were systematically analyzed using multiple characterization techniques. Using *Litopenaeus vannamei* as the subject, the preservative effect of *β*-CD@4-HR immersion treatment during 4 ℃ refrigeration was comprehensively evaluated through the analysis of typical freshness indicators, microbial determination, and sensory evaluation. The results showed that *β*-CD and 4-HR formed a stable inclusion complex at a 1∶1 molar ratio, with an inclusion rate of 69.8%. Scanning electron microscopy (SEM) revealed that the surface morphology of the inclusion complex became regular and smooth. X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses indicated that 4-HR existed in an amorphous state within the *β*-CD cavity. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and proton nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR) confirmed the interaction between the two via hydrogen bonding. Molecular docking further demonstrated that *β*-CD and 4-HR had the lowest binding energy (−4.376 kcal/mol), indicating the most stable structure. After inclusion, the water solubility of 4-HR significantly improved (saturation solubility reached 338 mg/mL), and *in vitro* release exhibited sustained-release characteristics. Moreover, the free radical scavenging ability was superior to that of free 4-HR. In the preservation of *Litopenaeus vannamei* during 4 ℃ refrigeration, *β*-CD@4-HR effectively inhibited melanosis, delayed texture deterioration, reduced polyphenol oxidase (PPO) activity, suppressed pH increase, controlled the rise in total volatile basic nitrogen (TVB-N) and thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) values, and significantly inhibited the growth of total viable count (TVC). The overall preservative effect was superior to that of the free 4-HR group and the control group. Therefore, water-soluble *β*-CD@4-HR is a highly promising antioxidant preservative for aquatic products.

Key words: 4-hexylresorcinol; *β*-cyclodextrin; inclusion complex; antioxidant activity; *Litopenaeus vannamei*; cold storage and preservation

随着全球南美白对虾消费量的快速增长，消费者对其新鲜度和食用安全性提出了更高要求[1]。然而，对虾在贮藏过程中易发生蛋白质氧化、微生物腐败及酶促褐变等问题，导致品质劣变。传统保鲜方式如低温冷藏和干燥等技术虽可一定程度延缓对虾腐败进程，但仍存在能耗高和品质变差等缺陷[2−3]。化学保鲜剂具有操作方法简单、成本低廉的优点，合理且限量使用可有效抑制微生物生长而延长对虾货架期，仍是现阶段主流的对虾保鲜方法。其中，4-己基间苯二酚（4-hexylresorcinol，4-HR）作为常用水产品抗氧化与抗菌剂，能够有效抑制对虾在贮藏期间的微生物生长和酶促褐变，保持其色泽和风味而延长其货架期。4-HR 分子结构中含有活性酚羟基，可以有效捕获自由基，并抑制氧化反应[4]。多酚氧化酶（PPO）是引起水产品酶促褐变的关键酶，4-HR 可通过与 PPO 活性中心的铜离子结合形成稳定络合物，从而改变其空间构象，使其活性位点无法与底物结合，进而阻断酶促褐变反应[5−7]。例如，Gokoglu 等[8] 通过冰中添加 4-HR 的方式能更有效地延长红虾的保鲜期，在抑制黑变、保护虾体品质以及控制微生物生长方面均优于亚硫酸盐，同时节省了单独浸泡工序，具有较高的应用潜力。又如钱韻芳等[9] 研究表明，4-HR 对南美白对虾的三种主要腐败菌（麦芽糖肉食杆菌、腐败希瓦氏菌和杀鲑气单胞菌）具有显著的体外抑菌活性，其抑菌机制与增强细菌细胞膜通透性有关。然而，4-HR 水溶性较差，其水中溶解度仅为 0.5 g/L。加之其分子内含苯环共轭结构使其极易发生分子间 π-π 堆叠作用，诱导聚集体分子析出，阻碍酚羟基结构外露而大幅降低水产品抗氧化性能[10]。可见，改善 4-HR 水溶性以提升其水产品抗氧化保鲜性能具有十分重要的意义。

环糊精（Cyclodextrins，CDs）是一类由淀粉酶解衍生而来的环状寡糖，因其独特的分子结构而在食品工业中作为重要的分子包埋剂而广泛应用[11]。*α*-、*β*-和 *γ*-环糊精分别由 6、7 和 8 个葡萄糖单元构成。在三种天然环糊精中，*β*-CD 因其适中的空腔尺寸、良好的水溶性与生产成本之间的最佳平衡，而成为提升生物分子水溶性的优良材料[12−14]，是目前唯一实现大规模工业化生产并得到广泛应用的品种。Li 等[15] 以 *β*-CD 包合食品添加剂三丁酸甘油酯，可有效掩蔽其令人不悦的气味，并显著提升其溶解度。Wu 等[16] 将天然黄酮 2R,3R-二氢杨梅素（DMY）分别与 HP-*β*-CD 或 DM-*β*-CD 包合后，其水溶性和化学稳定性显著提升，自由基清除活性进一步增强，同时降脂功效得以完整保留。

因此，本研究制备了高水溶性 *β*-环糊精/4-己基间苯二酚包合物（*β*-CD@4-HR），并系统表征和评价了其包合物结构、水溶性及体外抗氧化活性，通过南美白对虾冷藏保鲜实验评估其抗氧化保鲜效果。该研究可为创制高性能水产品保鲜剂提供了新思路和理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

新鲜南美白对虾　购自浙江舟山国际水产城；*β*-环糊精（纯度 99%）　上海毕得医药科技股份有限公

司；4-己基间苯二酚（纯度 98%）　上海迈瑞尔生化科技有限公司；磷酸钾缓冲液（0.1 mol/L，pH7.5）　上海麦克林生化科技有限公司；无水乙醇（纯度 99%）　国药化学试剂有限公司；羟基自由基（·OH）、1,1-二苯基-2-苦肼基自由基（DPPH·）、超氧阴离子自由基（O_2^{-}·）试剂盒　南京建成生物工程研究所有限公司；所用有机溶剂均为分析纯。

MS-H280-Pro 加热型磁力搅拌器　大龙兴创实验仪器（北京）股份公司；H1850R 型冷冻离心机　湘仪离心机仪器有限公司；Duetta 荧光吸收二合一光谱仪　日本 HORIBA 公司；Avance 400 核磁共振波谱仪　瑞士 Bruker 公司；Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪　美国 Thermo fisher 公司；Q2000 差示扫描量热仪　美国 TA 仪器公司；Sigma 360 扫描电子显微镜　德国 Zeiss 公司；FE28FiveEasy Plus pH 计　梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；KDN-19A 挥发性盐基氮测定仪　上海纤检测仪器有限公司。

1.2　实验方法

1.2.1　*β*-CD@4-HR 的制备　采用共沉淀法制备 *β*-CD@4-HR 包合物[17]。首先将 1.0 g *β*-CD 溶于 15 mL 去离子水与无水乙醇混合溶剂（体积比 2∶1），60 ℃ 磁力搅拌 30 min 使其充分溶解。另将 0.2 g 4-HR 溶于 5 mL 无水乙醇。待 *β*-CD 溶液自然冷却至 50 ℃ 后，使用恒压滴液漏斗向其缓慢滴加 4-HR 乙醇溶液。混合溶液以 200 r/min 转速搅拌 8 h 后，转移至 4 ℃ 冰箱静置结晶 12 h。所得白色沉淀真空抽滤，最后经冷冻干燥 24 h 获得白色粉末状 *β*-CD@4-HR 包合物。

物理混合物（PM）为 *β*-CD 与 4-HR 按照质量比 1∶1 在研钵中研磨混合。

1.2.2　*β*-CD@4-HR 中 4-HR 含量测定　采用紫外分光光度法构建 4-HR 定量分析标准曲线。准确称量 10 mg 4-HR，溶于 100 mL 无水乙醇配制浓度为 100 μg/mL 的标准储备液。通过梯度稀释法，分别移取 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mL 储备液定容至 50 mL 容量瓶中，获得浓度梯度为 1~6 μg/mL 的 4-HR 标准溶液。采用紫外可见分光光度计在 4-HR 特征吸收波长 278 nm 下测定各浓度溶液的吸光度值，通过线性回归分析建立标准曲线。结果表明，吸光度（y）与质量浓度（x）呈现良好线性关系，拟合方程为 y=0.0196x+0.0197（R^2=0.992），该标准曲线用于后续 *β*-CD@4-HR 中 4-HR 的定量分析。

根据文献 [18] 的方法稍作修改，准确称量 10 mg *β*-CD@4-HR 包合物，加入 25 mL 无水乙醇充分溶解。超声处理 4 h 后，以 3000 r/min 离心 10 min。取上清液测定 4-HR 在 278 nm 下的吸光度值。结合标准曲线拟合方程计算 *β*-CD@4-HR 包合物中 4-HR 含量。依据如下公式（1）~公式（3）分别计算 *β*-CD@4-HR 包合物合成产率 R_{pr}、4-HR 的包合效率 R_{in} 及其在包合物中的负载率 R_{load}：

$$R_{pr}(\%)=\frac{M_2}{M_0+M_1}\times 100 \qquad 式（1）$$

$$R_{in}(\%)=\frac{M_3}{M_1}\times 100 \qquad 式（2）$$

$$R_{load}(\%)=\frac{M_3}{M_2}\times 100 \qquad 式（3）$$

其中，M_0、M_1、M_2、M_3 分别为 *β*-CD、4-HR、*β*-CD@4-HR 包合物及 4-HR 在包合物中的质量，g。

1.2.3　相溶解度　根据文献 [19] 的方法并稍作修改研究包合物的相溶解度，将过量的 4-HR 溶于 20 mL 不同浓度的 *β*-CD 水溶液中，在室温下搅拌 24 h，然后 2500 r/min 转速下离心 10 min。使用紫外可见分光光度计于 278 nm 处测定上清液中 4-HR 的含量。所有实验均重复三次，根据公式（4）计算稳定常数（K_S）：

$$K_S=\frac{slope}{S_0\times(1-slope)} \qquad 式（4）$$

式中：S_0 为 *β*-CD 浓度为 0 时 4-HR 的溶解度。

1.2.4　*β*-CD@4-HR 的结构表征

1.2.4.1　扫描电子显微镜（SEM）　为观察微观形貌，取微量干燥样品粉末均匀平铺并粘附于导电胶带上，真空喷金后，在扫描电镜中进行观察。

1.2.4.2　紫外-可见吸收光谱（UV-Vis）　使用荧光吸收二合一光谱仪测量 *β*-CD、4-HR 和 *β*-CD@4-HR 水溶液紫外-可见吸收光谱。光谱收集范围 200~400 nm，观察样品最大吸收峰位置和强度变化。

1.2.4.3　傅里叶变换红外光谱（FT-IR）　将干燥的 *β*-CD、4-HR 和 *β*-CD@4-HR 样品分别与溴化钾（KBr）混合后研磨并压片。使用 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪测量样品的 FT-IR 光谱。分辨率为 4 cm^{-1}，扫描次数 32 次，波长扫描范围为 400~4000 cm^{-1}。

1.2.4.4　X 射线衍射（XRD）　将 5 mg *β*-CD、4-HR 和 *β*-CD@4-HR 样品分别在研钵中研磨均匀，置于样品槽中，进行 XRD 测试。测试条件如下：辐射源：Cu-K*α*（*λ*=1.54 Å）；电压：35 kV；工作电流：25 mA；扫描范围（2*θ*）：5°~90°；扫描速度：2°/min。

1.2.4.5　差示扫描量热（DSC）　称取 10 mg *β*-CD、4-HR 和 *β*-CD@4-HR 样品分别置于铝坩埚内，对铝坩埚进行压片密封，参比为密封的空铝坩埚。使用 Q2000 差示扫描量热仪对样品进行热分析，设置 N_2 流量 20 mL/min，并以升温速率 10 ℃/min 从 30 ℃ 升温至 350 ℃。

1.2.4.6　氢谱核磁（^{1}H NMR）　采用 Avance 400 核磁共振波谱仪在 25 ℃ 下记录样品的 ^{1}H NMR。工作频率 400 MHz，溶剂 D_2O，化学位移以 *δ*（ppm）表示。

1.2.4.7　分子对接　使用 AutoDock Vina 1.2.5 程序将 *α*-CD、*β*-CD 和 *γ*-CD 3 种环糊精分子分别与 4-HR

分子分 3 组进行对接，4-HR 包合分子做为配体。设置 AutoDock Vina 中计算格子的步长（spacing）参数默认值为 0.375。精度（exhaustiveness）参数默认值为 8。对接完成后，选择符合对接结合位置要求及得分最高的最优构象进行分析。

1.2.4.8 X 射线光电子能谱（XPS） 取适量样品压片后，贴于样品盘上，将样品放进 Thermo Scientific K-Alpha XPS 仪器样品室中，光斑大小为 400 μm，工作电压 12 kV，灯丝电流 6 mA；全谱扫描通能为 150 eV，步长 1 eV；窄谱扫描通能为 50 eV，步长 0.1 eV。

1.2.4.9 原子力显微镜（AFM） 取部分样品分散到乙醇溶液中进行超声，然后取几滴分散好的液体逐滴滴加在云母片上，晾干后拍摄样品，扫描范围：1 μm×1 μm 至 5 μm×5 μm。

1.2.4.10 电位 准确称取 0.5 g 样品溶解于 10 mL 蒸馏水，用动态光纳米粒度电位仪对其粒径和 Zeta 电位测定，检测温度 25 ℃，分散相为水。

1.2.5 β-CD@4-HR 的理化特性

1.2.5.1 水中饱和溶解度 参考 Chen 等[20] 和 Xiao 等[21] 方法，并稍作修改测定水中饱和溶解度。分别称取过量的 4-HR、β-CD 以及 β-CD@4-HR 包合物，并将其分别溶解于超纯水中以制成饱和水溶液。将其置于常温环境下磁力搅拌 5 min 以确保样品充分溶解和混合均匀。静置过夜后，使用 0.22 μm 滤膜进行过滤处理，取 200 μL 溶液转移至干燥洁净的样品瓶中并称重，饱和溶解度计算公式如下公式（5）：

$$\text{饱和溶解度(mg/mL)} = \frac{m_2 - m_1}{0.2\ \text{mL}} \quad \text{式（5）}$$

其中，m_1 为样品瓶重量，mg；m_2 为干燥处理后样品瓶和样品的总重量，mg。

1.2.5.2 体外释放特性 采用透析袋法[22] 分析游离态 4-HR 和包合物的体外释放，将 4-HR 含量为 10 mg 的 4-HR 和 β-CD@4-HR 分别放入透析袋，并加入 2 mL PBS 缓冲液，放在盛有 200 mL PBS 的烧杯中，然后放入温度 37 ℃，转速 200 r/min 的水浴摇床中。每隔一定时间取 3 mL 释放液，并补充等量的 PBS 以保持体积恒定。用紫外分光光度计在 278 nm 测定所取样品的 4-HR 含量。每次实验至少重复 3 次。

1.2.5.3 体外抗氧化活性评价 采用 0.22 μm 滤膜依次对 4-HR、β-CD 和 β-CD@4-HR 包合物饱和溶液上清液进行过滤。用超纯水对滤液稀释至 0.6 mg/mL（按 4-HR 负载量计算），借助 DPPH·、·OH 和 O_2^-·清除活性试剂盒测定其自由基清除活性。

1.2.6 β-CD@4-HR 对南美白对虾冷藏保鲜效果

1.2.6.1 南美白对虾分组及处理 分别配制 4-HR 和 β-CD@4-HR 水溶液（以 5 mol/L 4-HR 为基准）。首先用冰浆水对鲜活南美白对虾灭活，使用无菌蒸馏水清洗干净。然后挑选大小一致（平均体重为 16±0.5 g）的虾随机分成 3 组后实施差异化处理：对照组（CK 组）在去离子水中浸泡，4-HR 和 β-CD@4-HR 处理组分别在对应溶液中浸泡（料液比为 1:2），各组均于 4 ℃ 条件下浸泡 30 min。处理后沥干水分，分别包装在聚乙烯托盘中后于 4 ℃ 冰箱中冷藏，并定期取样分析。

1.2.6.2 感官评价 依据国标 GB 2733-2015《食品安全国家标准 鲜、冻动物性水产品》和 Li 等[23] 采用的感官评定方法略作修改，选取 10 名水产品实验室的专业从事感官训练的人员（年龄在 22~25 岁之间，男女比例 1:1）组成感官评价小组，每隔 2 d 对样品进行感官评分。评分指标包括气味、色泽、质地及整体接受度，每个指标满分 10 分，共计 40 分，最终取 10 人平均值为评定结果。具体感官评分标准见表 1。

1.2.6.3 质构（TPA）测定 参考 Cheng 等[24] 的方法稍作修改。每组取 6 个样品并取平均值，测定部位为虾第二腹节中央，参数设置为：探头型号 P/5，测前速率 3.00 mm/s，测试速率 1.00 mm/s，测后速率 1.00 mm/s，压缩变形率 50%，触发力为 5 g。

1.2.6.4 持水力测定 参考王玥科等[25] 的方法略作修改，称取去头、去壳后的南美白对虾的质量记为 M（g），用双层滤纸将虾体包裹，在 5000 r/min、4 ℃ 的条件下离心 15 min 后质量记为 N（g），按照公式计算持水力。

$$\text{持水力(\%)} = \frac{N}{M} \times 100 \quad \text{式（6）}$$

1.2.6.5 多酚氧化酶（PPO）测定 粗酶提取：参考林瑞环[26] 方法略作修改，称取各组南美白对虾（带头）

表 1 南美白对虾感官评价标准

Table 1 Sensory evaluation standard for *Litopenaeus vannamei*

感官指标	评分标准				
	优秀（9~10）	良好（7~8）	可接受（5~6）	差（3~4）	非常差（1~2）
气味	鲜虾固有气味	鲜味变淡，基本无异味	稍有异味	异味明显	强烈腐败味
色泽	鲜虾特有的浅青灰色	色泽稍褪去，无黑斑	头部开始黑变，躯体出现小黑斑	头部黑变严重，躯体黑斑变多变大	头部完全黑变，有汁液流出，躯体和尾部黑变严重
质地	头身连接紧密，肌肉富有弹性，肉与壳连接紧密，不易剥落	头身连接紧密，肌肉较有弹性，肉与壳连接紧密，不易剥落	头身连接松弛，肌肉弹性稍差，虾壳易剥落	头身连接严重松弛，肌肉弹性较差	虾头轻微脱落，有汁液流出，肌肉绵软
整体接受度	非常喜欢	喜欢	能接受	不可接受	厌恶

样品 5 g，于 4 ℃ 低温环境下充分破碎。加入 25 mL 预冷的 0.067 mol/L 磷酸盐缓冲液（PBS，pH7.2），立即进行匀浆处理（2 min）。过滤后于 4 ℃ 下以 12000 r/min 离心 30 min。上清液即为粗酶液，置于 4 ℃ 冰箱保存备用。

PPO 活性测定：加入 3 mL PBS、1 mL 粗酶液，混匀。迅速加入 1 mL 0.1 mol/L 邻苯二酚溶液，混匀后立即置于 37 ℃ 水浴反应 10 min。于 490 nm 测定吸光度。

1.2.6.6　pH 测定　依据国标 GB 5009.237-2016《食品安全国家标准 食品 pH 值的测定》测定虾肉 pH。将 2 g 切碎的虾肉与 18 mL 蒸馏水高速均质 2 min，随后置于 4 ℃ 冰水浴 30 min。待样品静置分层后，取上清液测量其 pH。

1.2.6.7　总挥发性盐基氮（TVB-N）含量测定　依据国标 GB 5009.228-2016《食品安全国家标准 食品挥发性盐基氮的测定》测定虾肉中 TVB-N 含量。将 10 g 切碎的虾肉与 75 mL 蒸馏水混合均匀，在蒸馏管中浸泡 30 min 后，加入 1 g 氧化镁。使用全自动凯氏定氮分析仪进行 TVB-N 测定。TVB-N 含量计算公式如下：

$$\text{TVB-N含量(mg/100 g)} = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 14}{m} \times 100 \quad \text{式（7）}$$

其中，V_1 为样品消耗的盐酸标准滴定液体积（mL）；V_2 为试剂空白消耗的盐酸标准滴定液体积（mL）；c 为盐酸标准滴定液浓度（0.01 mol/L）；m 为样品质量（g）。

1.2.6.8　硫代巴比妥酸反应物（TBARS）值测定　参考文献 [27] 报道方法，并稍作修改测定虾肉中的 TBARS 值。称取 1 g 切碎的虾肉，加入 9 mL 三氯乙酸混合溶液。置于 90 ℃ 水浴锅中孵育 10 min。取出冷却至室温。然后 5000 r/min 离心 10 min。吸取上清液，用紫外分光光度计在 532 nm 处读取吸光度。TBARS 值以 mg MDA/kg 虾肉表示。

1.2.6.9　菌落总数（TVC）测定　依据国标 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》中平板计数法测定虾肉 TVC 值。取 10 g 虾肉与 90 mL 生理盐水（0.85%）混匀，然后进行 10 倍梯度稀释。将 1 mL 样品稀释液与 20 mL 平板计数琼脂在无菌培养皿中混匀，置于 37 ℃ 恒温培养箱中培养 48 h 后，进行微生物菌落计数。

1.3　数据处理

每组测试样品均设置 3 个平行实验，并重复 3 次独立实验以获取平均值。数据统计分析与绘图采用 Origin 8.5 和 SPSS 21.0 软件完成。单因素方差分析通过 SPSS 21.0 软件进行，$P<0.05$ 表示存在显著性差异。

2　结果与分析

2.1　相溶解度分析

相溶解度法用于研究环糊精包合物时，不仅能测定其稳定常数，还能推断主客体分子的包合比例[28]。如图 1 所示，4-HR 的溶解度随 β-CD 浓度的增加呈现显著的线性增长趋势，表现为 AL 型相图，这是环糊精包合物研究中具有高度特征性的类型，表明 4-HR 与 β-CD 之间形成了摩尔比为 1∶1 的包合物。基于相溶解度图的线性回归分析，经过计算得出 β-CD@4-HR 包合物的稳定常数（Ks）为 122.9 L/mol。稳定常数是衡量包合物形成能力与稳定性的核心指标[29]。由于 Ks 值在 100 至 5000 L/mol 范围内的包合物通常具有实际应用价值，因此该体系具备良好的应用潜力。

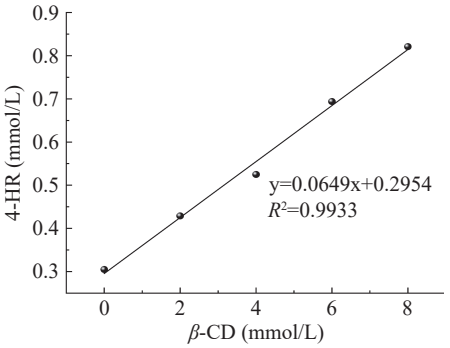


图 1　β-CD@4-HR 包合物的相溶解度曲线

Fig.1　Phase solubility curves of β-CD@4-HR inclusion complexes

基于前期相溶解度研究确定的 1∶1 最佳摩尔比，经公式计算得到 β-CD@4-HR 产率为 88.4%，包合率为 69.8%。这一包合率显著高于文献 [30]，相比之下，本实验采用了更高的包合温度（50 ℃）和更长的包合时间（8 h），推测延长包合时间显著增加了 4-HR 分子进入 β-CD 疏水空腔的机会，这是使得本研究中包埋率提升的关键因素。进一步分析显示，4-HR 在 β-CD 包合物中的负载率为 17.6%。值得注意的是，据文献 [31] 报道，精油类物质在 β-CD 中的最大理论负载率范围仅为 8%~12%。上述结果对比清晰地表明，β-CD 对固体化合物的实际负载能力显著高于其对液态精油成分的负载能力。

2.2　β-CD@4-HR 的结构表征分析

2.2.1　SEM 分析　通过 SEM 观察 4-HR、β-CD 和 β-CD@4-HR 的表面形态见图 2。4-HR 表面粗糙，有明显的凹凸不平，颗粒大小不一，整体呈现不规则的片状晶体结构。β-CD 表面粗糙，有碎屑状颗粒，存在微小的孔隙，整体呈现块状结构。这种形貌与其环状分子结构和亲水性羟基的排列方式有关。β-CD@4-HR 表面光滑且无明显晶体特征，为规则的平行四边形，既有类似于 β-CD 的较为分散的颗粒分布特点，又保留了部分 4-HR 的不规则块状结构特征。

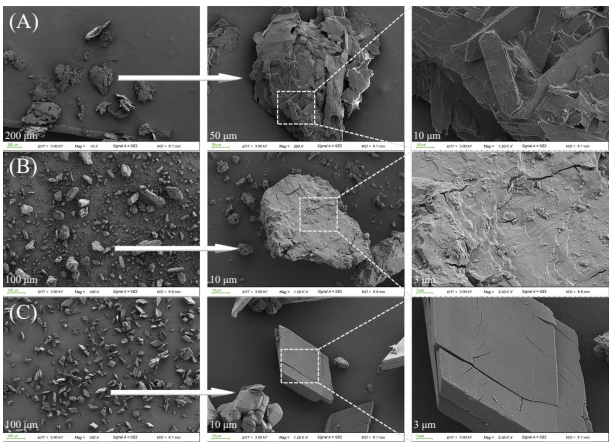


图 2 4-HR(A)、β-CD(B)、β-CD@4-HR(C)的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of solid samples 4-HR (A), β-CD (B), β-CD@4-HR (C)

注:(A)从左到右放大倍数分别为 40、200 和 1000 倍;(B)~(C)从左到右放大倍数分别为 100、1000 和 3000 倍。

2.2.2 UV-Vis 分析 4-HR、β-CD 和 β-CD@4-HR 的紫外可见光谱如图 3(A)所示,β-CD因其分子缺乏共轭结构,对紫外光吸收较弱,因此在 200~400 nm 短波长处无明显特征吸收峰[32]。而 4-HR 在 278 nm 处有最大吸收,对应其苯环结构的 π→π* 电子跃迁[33]。而 β-CD@4-HR 最大吸收峰略微红移至 280 nm,表明 4-HR 被包合在 β-CD 疏水空腔中,其苯环所在极性环境从水相变为非极性环境,可能导致 n→π*或 π→π*跃迁能量降低,吸收峰红移。此外,包合作用导致 4-HR 共轭体系受限而减弱了吸光度。

2.2.3 FT-IR 分析 从图 3(B)的 FT-IR 光谱可以观察到:β-CD 在 3401、2934、1643、1159 和 1023 cm^{-1} 处有明显的红外特征峰,分别对应 O-H 拉伸振动、C-H 拉伸振动、H-O-H 弯曲振动、C-O 拉伸振动以及 C-O-C 拉伸振动[34]。在 4-HR 的 FT-IR 光谱中 1400~1600 cm^{-1} 之间的红外特征峰是由芳香环中 C=C 的伸缩振动引起,1200~1300 cm^{-1} 之间的吸收带是由 C-O/C-C 的伸缩振动引起[35]。而对于 β-CD@4-HR 的红外光谱,由于包合物中 4-HR 光谱被 β-CD 所掩盖,因此包合物的红外光谱与 β-CD 类似。其中,β-CD 在 3401 和 2934 cm^{-1} 处的红外吸收峰在包合 4-HR 后位移至 3375 cm^{-1} 和 2927 cm^{-1},这可能是由于 4-HR 和 β-CD 形成了氢键作用[36]。而物理混合物的红外光谱为 β-CD 和 4-HR 两种特征峰简单叠加。由此可见,4-HR 被 β-CD 成功包合。

2.2.4 XRD 分析 通过 XRD 技术对 4-HR、β-CD 和 β-CD@4-HR 进行了晶体结构表征。如图 3(C)所示,4-HR 有大量尖锐强烈的特征衍射峰,这是高度有序晶体结构的典型标志,明确表明 4-HR 分子在其固态形式下具有良好的有序性和显著的结晶度。β-CD 有多处尖锐的衍射峰,其特定的衍射峰(9°、12.5°、15°、19°和 22.5°)是 β-CD 分子独特的笼状结构,这是通过分子间氢键作用力进行有序堆叠排列的

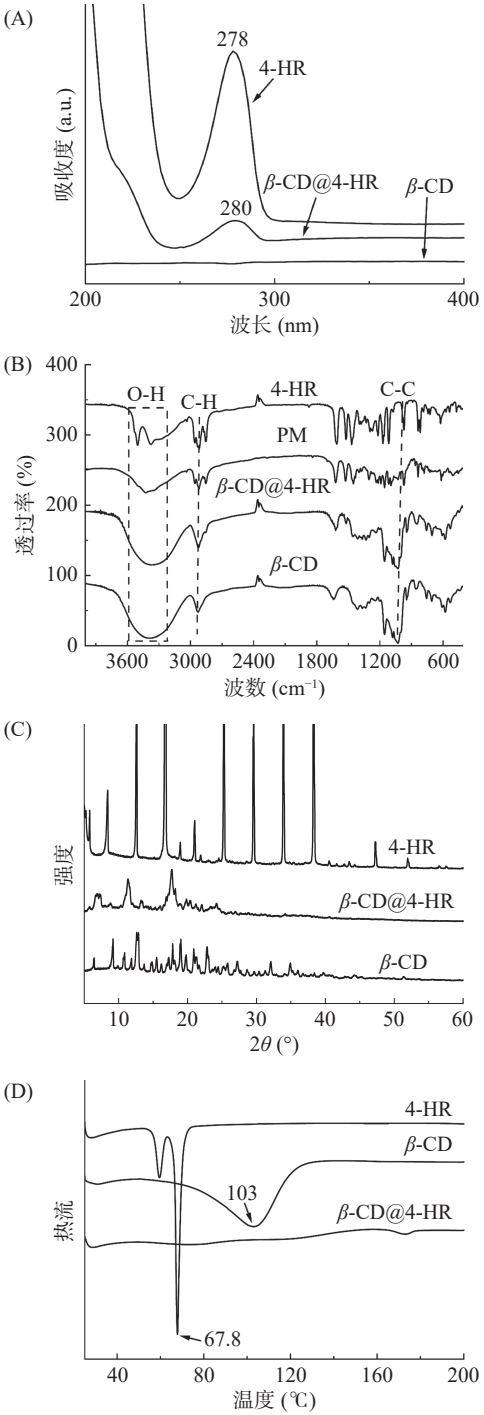


图 3 4-HR、β-CD 和 β-CD@4-HR 的 UV-Vis 光谱(A)、FT-IR 光谱(B)、XRD 光谱(C)和 DSC 曲线(D)

Fig.3 UV-Vis spectra (A), FT-IR spectra (B), XRD patterns (C), DSC curves (D) of 4-HR, β-CD and β-CD@4-HR

直接证据[37−38]。β-CD@4-HR 峰形变宽,峰值降低,没有出现明显的主客体衍射峰,表明包合作用强烈干扰了 β-CD 分子原本高度有序的笼状堆叠模式以及 4-HR 本身的晶体结构。XRD 衍射图的根本性转变,是证明 4-HR 成功被 β-CD 包封并导致主客体原始晶体结构解体的有力证据。

2.2.5 DSC 分析 进一步采用差式扫描量热法研究包合物的热化学特性。如图 3(D)所示,4-HR 在 67.8 ℃ 处呈现典型的尖锐熔融吸热峰,与其熔点相

对应。β-CD 在 103 ℃ 有一个较宽的吸热峰，这是由于与 β-CD 结合的水分子脱水所引起[17]。当 β-CD 包合 4-HR 分子后，空腔间的疏水作用及范德华力形成新型分子键合，部分取代了 β-CD 与水分子间的氢键网络，这种主客体结合力的增强进一步抑制了脱水吸热峰的表达[39]。因此 β-CD@4-HR 没有明显的吸热峰，表明 4-HR 通过溶剂蒸发以非晶态包合在 β-CD 疏水腔中。

2.2.6　^{1}H NMR 分析　如图 4 所示，β-CD 与小分子形成包合物后，包合分子中 H 质子的电子云密度发生变化，导致化学位移偏移。因此，当 4-HR 进入 β-CD 的疏水空腔后，包合后小分子被包裹在低极性的微环境中。这会减少质子与极性溶剂（如水）的相互作用，削弱溶剂化效应引起的去屏蔽作用，从而增强电子屏蔽效应，进一步促使 β-CD@4-HR 包合物中 4-HR 的 H 谱总体向高场位移。其中，4-HR 分子中靠近环糊精空腔入口处的质子（苯环中质子）向低场位移相对较大，而远离空腔的质子（己基中质子）向高场位移相对较小，这表明 4-HR 与 β-CD 形成了包合物。

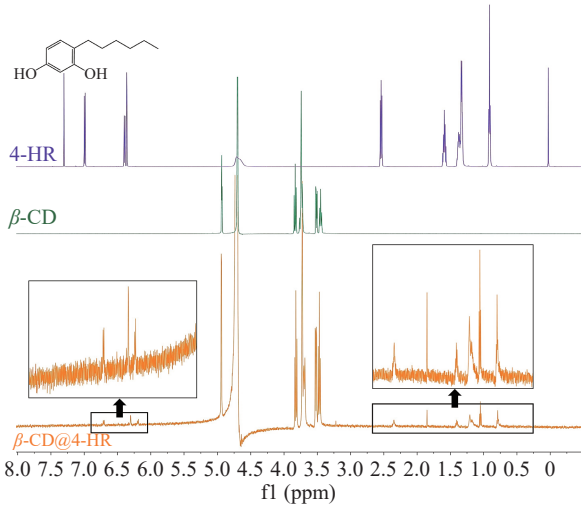


图 4　β-CD@4-HR 的^{1}H NMR 谱图

Fig.4　^{1}H NMR spectra of β-CD@4-HR

2.2.7　分子对接分析　为验证 β-CD 与 4-HR 包合作用，选取 α-CD、β-CD 和 γ-CD 对 4-HR 进行了分子对接分析，对接结果如图 5 所示，α-CD、β-CD 和 γ-CD 与 4-HR 的对接结合能分别为−3.9711、−4.376 和−4.099 kcal/mol，三者均能自发结合，但 β-CD 的最低结合能表明其与 4-HR 形成最稳定的复合物，符合自由能最小化原理。绿色虚线表示氢键相互作用（2 个），锁定 4-HR 酚羟基与 β-CD 糖苷氧原子，提供定向结合力。浅绿色虚线表示碳氢键相互作用（1 个），将 4-HR 己基链固定于 β-CD 疏水空腔，通过范德华力最大化接触。此外 4-HR 被包合在不同环糊精空腔内的基团及其形态有较大不同。α-CD 疏水空腔较小，4-HR 的链状结构只能被部分包合，较多分子结构暴露于空腔外侧，导致包合构象极不稳定。

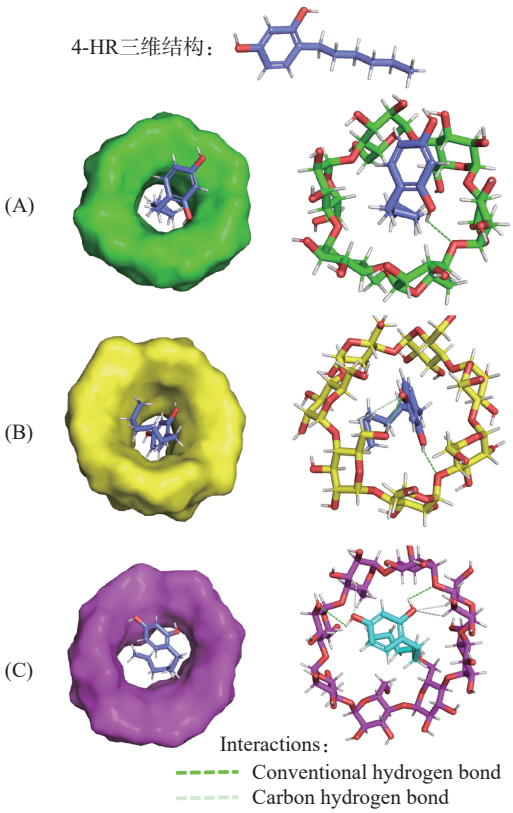


图 5　α-CD（A）、β-CD（B）和 γ-CD（C）分别与 4-HR 的结合位置和相互作用

Fig.5　Binding position and interaction of α-CD (A), β-CD (B) and γ-CD (C) with 4-HR

β-CD 通过“双氢键+疏水协同”作用网络与精确空腔匹配，实现 4-HR 的全包埋。γ-CD 由于其疏水空腔较大，导致 4-HR 与腔体内侧分子间隙较大而包合构象不稳定。

2.2.8　XPS 分析　X 射线光电测试将 X 射线作为激发光源，通过检测物质表面逸出的光电子的能量、强度、角分布等信息来获取物质表面元素组成及化学环境。图 6 光谱所示，4-HR 含有长链烷基和芳香环，C 含量高，O 含量最低；β-CD 为多糖结构，含大量羟基，O 含量最高，C 含量相对较低；β-CD@4-HR 仅含 C、O，与 β-CD 元素一致，无 Na、S、N 等杂质峰，包合过程安全、干净。O1s 峰形与 β-CD 更趋一致，表明化学环境以糖环羟基为主。C1s 位移至 286.2 eV，

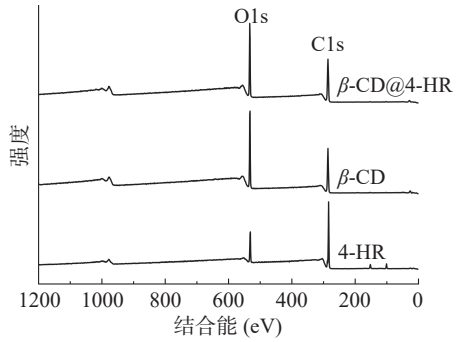


图 6　4-HR、β-CD 和 β-CD@4-HR 的 XPS 全谱图

Fig.6　Full region XPS spectra of 4-HR, β-CD and β-CD@4-HR

表明氢键形成导致电子云密度降低，同时，C-C/C-H 键结合能降低 0.2 eV，反映 4-HR 的己基链进入 β-CD 疏水空腔后的电子屏蔽效应。XPS 从原子电子结构层面为 β-CD@4-HR 的包合机制提供了关键证据。

2.2.9 AFM 分析 AFM 利用纳米级尺寸及 pN 级力灵敏度的探针在样品表面进行逐级光栅扫描得到样品表面的形貌[40]。如图 7 所示，4-HR 表面起伏较大，有明显尖锐突起，高度分布不均匀(Z 轴范围大)，存在聚集现象，结晶性较强。β-CD 表面光滑，高度均一(Z 轴范围小)，分散性较好，无明显团聚，符合环糊精的亲水性外壳特性。β-CD@4-HR 呈现“核-壳”结构，4-HR 被包裹后，原有尖锐突起消失，表面变为平滑，但高度略高于 β-CD(因 4-HR 占据空腔)，进一步证实 4-HR 被成功包合。

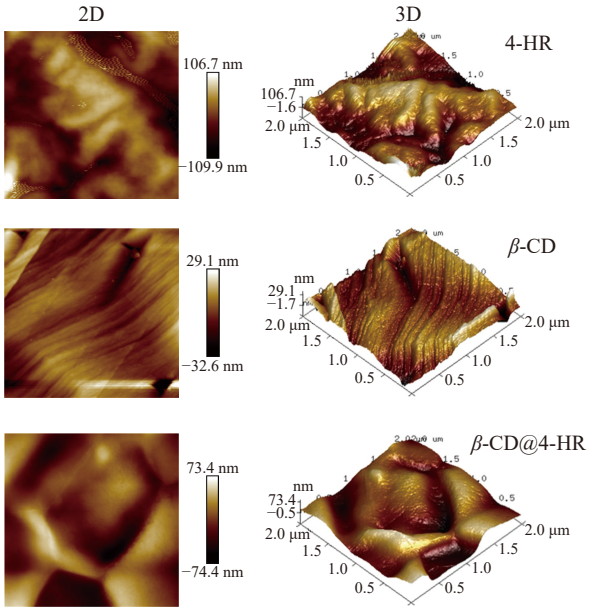


图 7 4-HR、β-CD 和 β-CD@4-HR 的 AFM 图像

Fig.7 AFM images of 4-HR, β-CD and β-CD@4-HR

2.2.10 Zeta 电位分析 Zeta 电位是预测包合物稳定性的指标，绝对值大于 30 mV 表明稳定性好[41]。如图 8 所示，4-HR 的电位值为−17.46 mV，分子中含酚羟基，但疏水基团占主导所以呈弱负电性，整体稳定性差，易聚集成大颗粒(与 AFM 观测一致)。β-CD 的电位值为−25.48 mV，水中可稳定分散，但长期贮藏仍可能聚集。β-CD@4-HR 的电位值为−39.06 mV，因为 4-HR 被包入 β-CD 空腔后，其疏水基团被屏蔽，亲水外壁完全暴露，所以呈高负电性，充分表明包合物具有高稳定性。

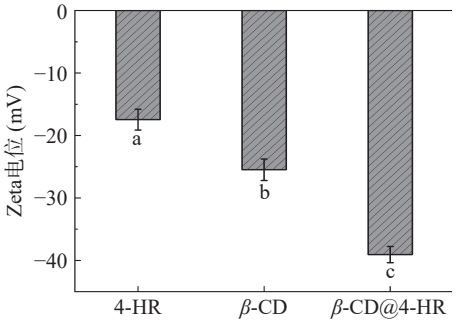


图 8 4-HR、β-CD 和 β-CD@4-HR Zeta 电位

Fig.8 Zeta potential of 4-HR, β-CD, and β-CD@4-HR

注：同一处理组不同小写字母表示差异有统计学意义(P<0.05)。

2.3 β-CD@4-HR 的理化特性分析

2.3.1 水中饱和溶解度分析 图 9 测得 4-HR、β-CD 和 β-CD@4-HR 的水中饱和溶解度分别为 50、66 和 338 mg/mL。β-CD@4-HR 包合物的水中饱和溶解度约为 4-HR 的 6 倍。4-HR 分子含疏水性己基，在水环境中易通过疏水作用自聚集，限制分子分散；包合后，疏水链被定向包裹于 β-CD 内腔，阻隔其与水分子接触。亲水性的 β-CD 外部表面使其在水溶液中更容易分散和溶解，从而大大提高了其水中溶解度，这为在水产品保鲜中的高效应用奠定了基础。

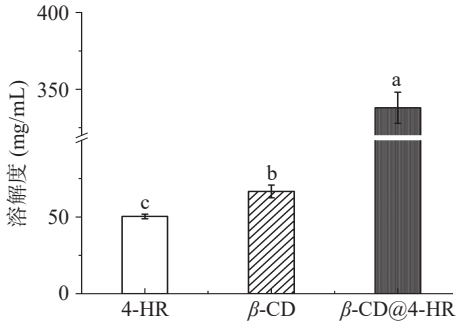


图 9 4-HR、β-CD 和 β-CD@4-HR 水中饱和溶解度

Fig.9 Saturated solubility in water of 4-HR, β-CD, and β-CD@4-HR

注：小写字母表示差异有统计学意义(P<0.05)。

2.3.2 体外释放分析 如图 10 所示，游离态 4-HR 在最初的 60 min 内，释放量迅速增加到 60%，随后在 120 min 内趋于平缓，最终在 360 min 达到 80% 的释放量。符合游离分子扩散规律。而 β-CD@4-HR 释放速率较为缓慢，初始 60 min 内释放量约为 30%，之后逐渐增加，到 360 min 达到约 65%。β-CD@4-HR 表现出比游离态 4-HR 较低的释放率，将 4-HR 从“快速释放”转变为“缓释模式”，证明环糊精空腔对分子具有限域作用[42]。

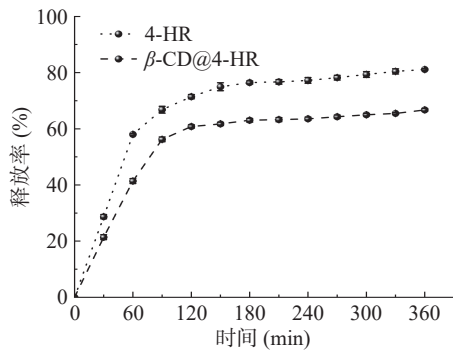


图 10 4-HR 和 β-CD@4-HR 体外释放曲线

Fig.10 *In vitro* release profile of 4-HR and β-CD@4-HR

2.3.3　体外抗氧化能力分析　体外抗氧化能力是评价水产品抗氧化剂的重要指标。因此，评价了 β-CD@4-HR 对多种自由基的抗氧化能力。如图 11 所示，4-HR 和 β-CD@4-HR 对三种自由基的清除能力均呈浓度依赖特性，β-CD@4-HR 随着浓度增加到 0.6 mg/mL，其对 DPPH·的清除率达到 74%，对·OH 的清除率为 54%，对 O_2^-·的清除率为 55.1%。而相同浓度下，β-CD@4-HR 的自由基清除能力高于 4-HR。这是由于 4-HR 和 β-CD 之间形成的氢键削弱了 4-HR 羟基中氢原子和氧原子之间的共价键，促进了不稳定氢原子的供应，从而增强了自由基清除能力[27]。因此，通过三种自由基的清除能力对比可以明显看出，包合作用提高了 4-HR 水溶性，因此在自由基清除反应中更容易形成氢供体，进而对其体外抗氧化活性的提升起到了积极促进作用。

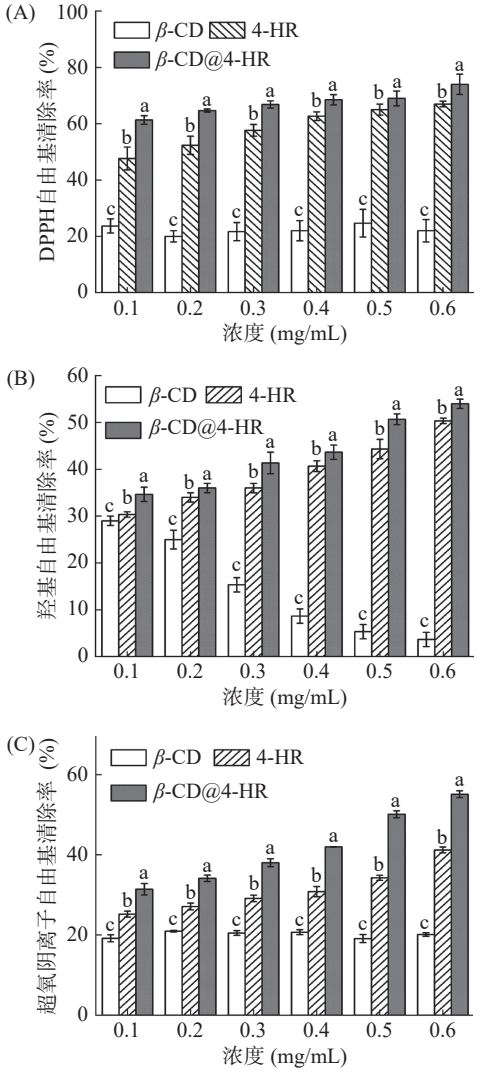


图 11　4-HR、β-CD 和 β-CD@4-HR 的 DPPH(A)、OH(B)、O_2^-(C)自由基清除活性

Fig.11　DPPH·(A), ·OH(B), and O_2^-· (C) scavenging activities of 4-HR, β-CD and β-CD@4-HR

注：同一处理组不同小写字母表示差异有统计学意义(P<0.05)。

2.4　β-CD@4-HR 对南美白对虾冷藏保鲜效果分析

图 12 为不同处理组处理后冷藏期间南美白对虾的感官评定雷达图。贮藏第 2 d 时，对照组(CK 组)鲜虾特有的光泽感消失，但肉与壳连接紧密，虾壳不易剥落，感官质量均较好。第 4 d 时，各组虾视觉上呈现不同程度的黑变情况。CK 组虾头、虾体明显发生黑变并出现黑斑，有轻微异味，可接受评分为 5.09，但仍处于可接受水平。而 4-HR 组和 β-CD@4-HR 组的虾头和虾尾颜色变暗，整体可接受评分分别为 8 和 7 分。第 6 d 时，在 CK 组中观察到严重黑变，肉质绵软，腐败气味明显，整体可接受评分降至难以接受的水平。而 4-HR 组和 β-CD@4-HR 组的虾头黑变且有轻微异味，整体可接受评分分别为 5 和 6 分。第 8 d 时，CK 组的虾进一步散发出浓烈的腐败味，虾头完全黑变，并伴有内容物流出，肉质绵软。而 4-HR 组和 β-CD@4-HR 组的虾头身连接比较紧密，且黑变集中在虾头和虾尾，整体可接受评分分别为 4 和 5 分。可见，β-CD@4-HR 可较好维持鲜虾感官品质。

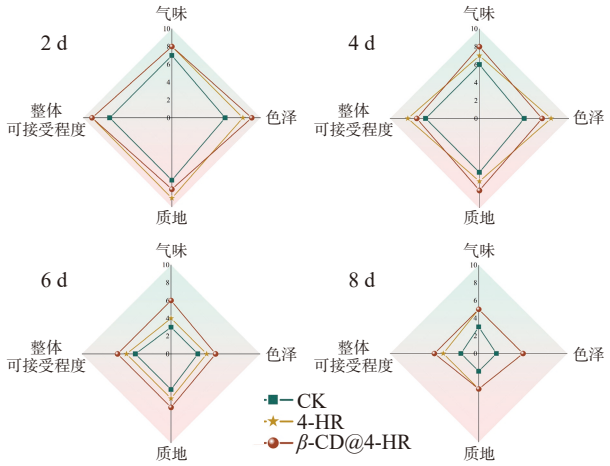


图 12　不同处理组南美白对虾感官评价雷达图

Fig.12　Radar map of sensory evaluation of *Litopenaeus vannamei* among different pretreatment groups

随着冷藏时间的增加，南美白对虾的质构特性会呈现出明显的劣变趋势，具体表现为硬度、咀嚼性、弹性及胶粘性等关键指标的持续下降。这是微生物活动与酶促反应共同作用的结果：一方面，冷藏环境中仍活跃的微生物会分解虾肉中的营养物质，产生代谢产物并破坏肌肉组织结构；另一方面，虾肉内源性的蛋白酶(如组织蛋白酶、胶原蛋白酶等)会加速肌原纤维蛋白的降解，导致蛋白质分子间的连接键断裂，肌纤维结构松散，肌肉组织软化[43]。如图 13 所示，β-CD@4-HR 处理组各项质构指标的下降幅度均显著(P<0.05)小于未经处理的对照组，有效延缓了南美白对虾在冷藏过程中质构特性的劣变，这是因为 β-CD 的包埋使 4-HR 的抗菌活性得以充分发挥，从而更高效地延缓肌原纤维蛋白的降解进程，维持肌肉组织的完整性，延缓硬度下降、弹性流失等质构劣变现象。

持水性一般指肌肉组织网络结构中保留水分的能力，是衡量水产品品质好坏的重要指标[44]。在冷藏

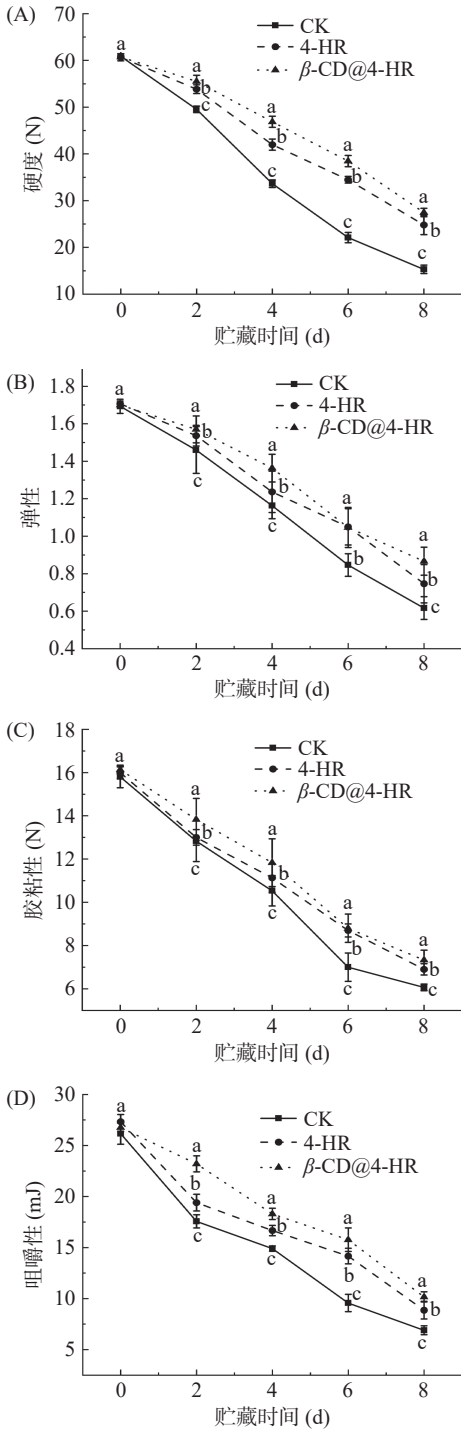


图 13 不同处理组对南美白对虾的质构变化

Fig.13 Texture changes of *Litopenaeus vannamei* among different pretreatment groups

注: 同一处理组不同小写字母表示差异有统计学意义(P<0.05)。

期间, 各组别持水力逐渐降低, 这是因为细菌开始大量繁殖, 破坏了肌原纤维蛋白形成的空间网络结构, 使得肌肉组织的持水性降低[45]。如图 14(A)所示, 新鲜南美白对虾的持水力为 89.31%, 持水能力较强。但随着冷藏时间延长, 持水力下降最显著(P<0.05, 77.95%), 水分流失严重。4-HR 组持水力(79.37%)下降幅度低于 CK 组, 说明 4-HR 有一定保鲜作用。β-CD@4-HR 组持水力保持最佳(80.55%), 显著(P<0.05)优于其他组, 与前期质构特性的结论相互印证。

多酚氧化酶长期以来被视为引发虾类产品加工与贮藏过程中发生黑变的关键内源性酶, 其活性变化直接影响产品的感官品质与商品价值。如图 14(B)所示, 所有组的 PPO 都处于一个相对较低且彼此接近的水平(5.5 U/g)。随着冷藏时间的推移, 各组 PPO 活性均呈现出明显的上升趋势, 这与虾体在贮藏过程中潜在的褐变风险增加相一致。不同处理组间 PPO 活性的上升幅度存在显著差异(P<0.05), CK 组的活性上升最为显著(P<0.05), 在 8 d 时达到 8.8 U/g; 4-HR 组为 7.9 U/g, 表明 4-HR 本身对 PPO 的活性增长具有一定的抑制作用; β-CD@4-HR 组为 7.3 U/g, 环糊精疏水空腔能够将 4-HR 分子有效地包合在其内, 这一过程极大地提升了 4-HR 的水溶性和生物可利用度。

冷藏期间南美白对虾 pH 变化如图 14(C)所示。所有组别初始 pH 差异不显著, 表明新鲜度较好。随着冷藏时间延长, 所有组的虾肉 pH 均呈不断上升趋势。内源酶和外源性微生物催化蛋白质分解, 导致碱性化合物(如氨和三甲胺)的产生, 这是对虾肌肉 pH 水平升高的主要原因[46]。在冷藏 4 d 时, CK 组 pH 达到 7.79, 表明虾肉已经腐败分解且不适合食用。而 4-HR 组和 β-CD@4-HR 组在贮藏 8 d 后 pH 分别为 8.01 和 7.96, 可以延缓虾肉在冷藏期间的 pH 上升。说明 β-CD@4-HR 处理能够有效抑制对虾肌肉组织的腐败变质。

TVB-N 含量是评估水产品腐败程度的重要指标。如图 14(D), 各组虾肉初始 TVB-N 含量均低于 10 mg/100 g, 表明虾肉品质较优[47]。冷藏期间, 各组虾肉 TVB-N 含量均呈持续上升趋势, 表明虾肉新鲜度不断下降。这归因于虾体内自溶酶与微生物协同作用而发生蛋白质水解, 生成如三甲胺、二甲胺和氨等挥发性含氮物质[48]。CK 组储存 6 d 后, 虾肉 TVB-N 含量已然超出可接受质量限值, 即 30 mg/100 g。在整个冷藏期间内, β-CD@4-HR 组的 TVB-N 含量均低于 CK 组和 4-HR 组, 表明该包合物能够有效抑制蛋白质的分解和腐败, 减少挥发性碱性物质的产生, 从而延长冷藏南美白对虾的货架期。

TBARS 是评价脂质氧化程度的重要指标[49]。如图 14(E)所示, 贮藏期间 CK 组 TBARS 值持续上升, 在 8 d 时达到 1.25 mg MDA/kg。而 4-HR 组和 β-CD@4-HR 组的 TBARS 值分别为 0.88 和 0.78 mg MDA/kg。可见, β-CD@4-HR 处理可显著抑制虾肉脂质氧化, 有效减缓冷藏期间虾肉中不饱和脂肪酸氧化进程[23]。

南美白对虾在冷藏过程中 TVC 值的变化如图 14(F)所示。虾肉初始 TVC 值为 3.76 lg CFU/g, 各组 TVC 值随贮藏时间延长而呈不断上升趋势。CK 组在第 6 d 时便达到 6.19 lg CFU/g, 已超出 6 lg CFU/g 的可接受阈值。这表明此时虾肉已经腐败, 完全失去食用价值。4-HR 组的 TVC 值(6.11 lg

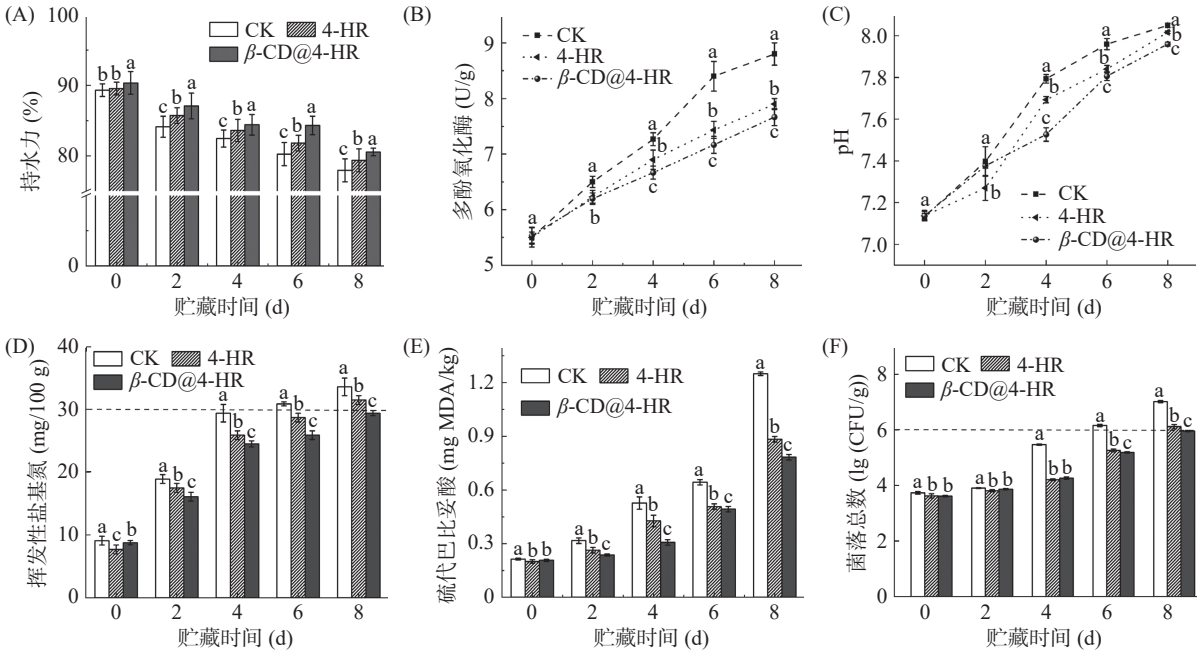


图 14　不同处理组南美白对虾的持水力(A)、PPO 值(B)、pH(C)、TVB-N 含量(D)、TBARS 含量(E)和 TVC 值(F)

Fig.14　Water holding capacity (A), PPO value (B), pH (C), TVB-N content (D), TBARS content (E) and TVC value (F) of *Litopenaeus vannamei* among different pretreatment groups

注：同一处理组不同小写字母表示差异有统计学意义(P<0.05)。

CFU/g)在第 8 d 超过可接受阈值，而 β-CD@4-HR 组(5.95 lg CFU/g)仍低于可接受阈值，表明经 β-CD@4-HR 处理的对虾在长时间冷藏后仍为安全可食用状态。

3　结论

本研究通过共沉淀法制备得到包合 4-HR 的环糊精包合物 β-CD@4-HR。结果表明，β-CD 对 4-HR 的有效包合不仅大幅提升了其水溶性，还显著增强了体外自由基清除能力，表明包合过程优化了 4-HR 的生物活性。在南美白对虾 4 ℃ 冷藏保鲜实验中，β-CD@4-HR 处理组展现出最佳的保鲜效果，能最有效地延缓冷藏期间 PPO 活性的上升、抑制 pH 的升高、控制 TVB-N 含量的增加以及抑制 TBARS 值的升高。这些结果综合表明，β-CD@4-HR 能有效维持冷藏南美白对虾的肌肉组织品质和新鲜度，显著延长其货架期。因此，本研究开发的水溶性 β-CD@4-HR 包合物，凭借其优异的溶解性、抗氧化活性和显著的保鲜功效，被证实为一种高效水产品抗氧化保鲜剂。未来研究工作将进一步系统评价其体外与体内生物毒性以验证其水产品保鲜应用潜力。

© 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] 黄佳茵, 周雅琪, 陈美玉, 等. 基于甲基纤维素改性聚乙烯醇指示膜的制备、表征及对南美白对虾的鲜度指示[J]. 食品科学, 2021, 42(3): 194−203. [HUANG Jiayin, ZHOU Yaqi, CHEN Meiyu, et al. Preparation and characterization of indicator films based on polyvinylalcohol modified by methyl cellulose and pH-sensitive dyes for shrimp freshness monitoring[J]. Food Science, 2021, 42(3): 194−203.]

[2] 郜海燕, 吴伟杰, 穆宏磊, 等. 食品新技术在生鲜农产品供应链绿色保鲜中的应用[J]. 中国食品学报, 2022, 22(9): 1−12. [GAO Haiyan, WU Weijie, MU Honglei, et al. Application of new food technology in green preservation of fresh produce supply chain[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(9): 1−12.]

[3] 蓝蔚青, 胡潇予, 阮东娜, 等. 流化冰处理对南美白对虾冰藏期间品质与水分迁移变化的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(9): 248−255. [LAN Weiqing, HU Xiaoyu, RUAN Dongna, et al. Effect of slurry ice on the quality and water mobility of pacific white shrimps (*Litopenaeus vannamei*) during storage[J]. Food Science, 2019, 40(9): 248−255.]

[4] 周宇芳, 胡建坤, 郝云彬, 等. 4-HR 与抗坏血酸对中华管鞭虾多酚氧化酶的抑制动力学模拟分析[J]. 食品科学, 2019, 40(4): 69−74. [ZHOU Yufang, HU Jiankun, HAO Yunbin, et al. Kinetic analysis of the inhibitory effect of 4-hexylresorcinol and ascorbic acid on polyphenoloxidase from *Solenocera crassicornis*[J]. Food Science, 2019, 40(4): 69−74.]

[5] 张溪, 蓝蔚青, 刘嘉莉, 等. 南美白对虾防黑变保鲜技术研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(15): 294−300. [ZHANG Xi, LAN Weiqing, LIU Jiali, et al. Progress of anti-blackening and preservation technology for South American white shrimp (*Litopenaeus vannamei*)[J]. Food and Fermentation Industry, 2019, 45(15): 294−300.]

[6] ARIAS E, ORIA R, LÓPEZ-BUESA P. Spectroscopic and kinetic studies of pear polyphenoloxidase inactivation by 4-hexylresorcinol[J]. Journal of Food Biochemistry, 2011, 35(6): 1710−1714.

[7] 郝云彬, 相兴伟, 周宇芳, 等. 复合无硫抑制剂对中华管鞭虾中多酚氧化酶的协同作用机理[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(19): 25−31. [HAO Yunbin, XIANG Xingwei, ZHOU Yufang, et al. Mechanism of synergistic effect of a complex sulfur-free in-

hibitor on polyphenol oxidase in the Chinese tube whip shrimp (*Litopenaeus vannamei*)[J]. Food and Fermentation Industrie, 2019, 45(19): 25−31.]

[8] GOKOGLU N, GUMUS B, CEYLAN A, et al. Storage in ice incorporated antimelanotic agent and its effects on melanosis and quality of giant red shrimp (*Aristaeomorpha foliacea*)[J]. Food Bioscience, 2022, 46: 101599.

[9] 钱韻芳, 杨胜平, 谢晶. 4-己基间苯二酚对凡纳滨对虾 3 种腐败菌的抑菌活性及虾品质的影响(英文)[J]. 食品科学, 2017, 38(21): 21−29. [QIAN Yunfang, YANG Shengping, Xie Jing, et al. Antibacterial activity of 4-hexylresorcinol against three spoilage bacteriain culture and its effect on the quality of pacific white shrimp[J]. Food Science, 2017, 38(21): 21−29.]

[10] 焦龙, 冯慧珍, 赵淑怡, 等. 新型水溶性没食子酸衍生物的合成及其对冷藏南美白对虾的抗氧化保鲜性能[J]. 食品科学, 2024, 45(18): 197−206. [JIAO Long, FENG Huizhen, ZHAO Shuyi, et al. Study on the synthesis and antioxidant fresh-keeping properties for refrigerated *Litopenaeus vannamei* of novel water-soluble gallic acid derivative[J]. Food Science, 2024, 45(18): 197−206.]

[11] 张生鹏, 张根义. 水溶性芦丁/羟丙基-*β*-环糊精包合物的制备及其抗氧化活性、稳定性研究[J]. 食品工业科技, 2024, 45(13): 99−107. [ZHANG Shengpeng, ZHANG Genyi. Preparation of water-soluble rutin/hydroxypropyl-*β*-cyclodextrin inclusion complex and its antioxidant activity and stability studies[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(13): 99−107.]

[12] ZHOU Dongju, LIU Weiming, DAI Suping, et al. Inclusion complex of berberine hydrochloride with serine-*β*-cyclodextrin: Construction, characterization, inclusion mechanisms, and bioactivity[J]. New Journal of Chemistry, 2024, 48(36): 15884−15893.

[13] WANG Xiyun, LIU Zhixin, YIN Yi, et al. Design strategy of cuminaldehyde/*β*-cyclodextrin polymer inclusion complex with superior antibacterial and anti-cancer ability[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 697: 134421.

[14] HUANG Jialing, PU Jiarui, YANG Zhibo, et al. Development of a *Syzygium aromaticum*, L. essential oil/hydroxypropyl-*β*-cyclodextrin inclusion complex: Preparation, characterization, and evaluation[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 214: 118500.

[15] LI Zexi, FENG Yan, LI Zhaofeng, et al. Inclusion of tributyrin during enzymatic synthesis of cyclodextrins by *β*-cyclodextrin glycosyltransferase from *Bacillus circulans*[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 99: 105336.

[16] WU Yanping, XIAO Yue, YUE Yuxi, et al. A deep insight into mechanism for inclusion of 2R,3R-dihydromyricetin with cyclodextrins and the effect of complexation on antioxidant and lipid-lowering activities[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 103: 105718.

[17] WANG Jing, CAO Yanping, SUN Baoguo, et al. Physicochemical and release characterisation of garlic oil-*β*-cyclodextrin inclusion complexes[J]. Food Chemistry, 2011, 127(4): 1680−1685.

[18] PORWAL O. Box-behnken design-based formulation optimization and characterization of spray dried rutin loaded nanosuspension: State of the art[J]. South African Journal of Botany, 2022, 149: 807−815.

[19] PHAM T L, USACHEVA T R, KUZ'MINA I A, et al. Effect of cyclodextrin types and reagents solvation on the stability of complexes between B-cyclodextrins and rutin in water-ethanol solvents [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 318: 114308.

[20] CHEN Xing, PARTHENIADIS I, NIKOLAKAKIS I, et al. Solubility improvement of progesterone from solid dispersions prepared by solvent evaporation and co-milling[J]. Polymers, 2020, 12(4): 854.

[21] XIAO Xingyue, QIAO Jinli, WANG Jing, et al. Grafted ferulic acid dose-dependently enhanced the apparent viscosity and antioxidant activities of Arabinoxylan[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 128: 107557.

[22] HASSAN A S, SOLIMAN G M. Rutin nanocrystals with enhanced anti-inflammatory activity: Preparation and *ex vivo*/*In vivo* evaluation in an inflammatory rat model[J]. Pharmaceutics, 2022, 14(12): 2727.

[23] LI Qiuying, ZHOU Wenxuan, ZHANG Jingyang, et al. Synergistic effects of *ε*-polylysine hydrochloride and Gallic acid on *Shewanella putrefaciens* and quality of refrigerated sea bass fillets[J]. Food Control, 2022, 139: 109070.

[24] CHENG Xiaofei, WU Hao, GAO Jinwei, et al. Influence of dietary replacement of fish meal with crayfish shell meal on the skin coloration, muscle texture, and amino acid composition of Oujiang color common carp *Cyprinus carpio* var. *color*[J]. North American Journal of Aquaculture, 2021, 83(4): 402−408.

[25] 王玥科, 郑尧, 王红丽, 等. 基于因子分析及多元线性回归的市售冻凡纳滨对虾品质评价[J]. 渔业科学进展, 2021, 42(5): 176−187. [WANG Yueke, ZHENG Yao, WANG Hongli, et al. Quality evaluation of commercial frozen shrimps (*Litopenaeus vannamei*) based on factor and regression analysis[J]. Progress in Fishery Sciences, 2021, 42(5): 176−187.]

[26] 林瑞环. 虾类酚氧化酶生化性质对比分析与黑变机制初步研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2021. [LIN Ruihuan. Comparative analysis on the characteristic of phenol oxidase in different shrimps and preliminary study on the melanosis mechanism[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2021.]

[27] ABBASI E, BASIRI S, SHEKARFOROUSH S S, et al. The efficacy of tragacanth gel incorporated with cell-free supernatants of *Lactobacillus sakei* and *Lactobacillus* curvatus for preserving Pacific white shrimp[J]. Food Control, 2023, 150: 109781.

[28] ALLOUSH T, YURTDAŞ KIRIMLIOĞLU G. Enhancing the solubility of isoconazole nitrate using methyl-*β*-cyclodextrin: Formulation and characterization of inclusion complexes[J]. Molecules, 2025, 30(8): 1654.

[29] CHEN Wojun, ZHENG Xianwen, LAO Wenxuan, et al. Enhancement of the solubility and oral bioavailability of altrenogest through complexation with hydroxypropyl-*β*-cyclodextrin[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2024, 194: 106691.

[30] ŻYŻELEWICZ D, ORACZ J, KACZMARSKA M, et al. Preparation and characterization of inclusion complex of (+)-catechin with *β*-cyclodextrin[J]. Food Research International, 2018, 113: 263−268.

[31] 曹川, 解鹏. *β*-环糊精与柠檬精油、月桂精油包合物的表征、热稳定性和抑菌性能评价[J]. 粮油食品科技, 2025, 33(2): 75−82. [CAO Chuan, JIE Peng. Characterization, thermal stability and antibacterial performance evaluation of *β*-cyclodextrin inclusion complexes with lemon essential oil and laurel essential oils[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2025, 33(2): 75−82.]

[32] ZHANG Wenwen, LI Xinying, YU Taocheng, et al. Preparation, physicochemical characterization and release behavior of the inclusion complex of trans-anethole and *β*-cyclodextrin[J]. Food Research International, 2015, 74: 55−62.

[33] VERMA C, QURAISHI M A, RHEE K Y. Hydrophilicity and hydrophobicity consideration of organic surfactant compounds: E ffect of alkyl chain length on corrosion protection[J]. Advances in

Colloid and Interface Science, 2022, 306: 102723.
［34］ 蒋龙伟. 儿茶素/β-环糊精包合物的制备及其在玉米醇溶蛋白膜中的应用[D]. 长春：吉林大学, 2020. ［JIANG Longwei. Preparation of Catechin/β-cyclodextrin inclusion complex and application in zein films[D]. Changchun: Jilin University, 2020.］
［35］ PASIECZNA-PATKOWSKA S, CICHY M, FLIEGER J. Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in characterization of green synthesized nanoparticles[J]. Molecules, 2025, 30(3): 684.
［36］ HUANG Yue, LIU Jianan, LI Zhaolun, et al. Antibacterial film based on κ-carrageenan with benzyl isothiocyanate-β-cyclodextrin inclusion complex: Characterization and application in chicken preservation[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 145: 109063.
［37］ ABARCA R L, RODRÍGUEZ F J, GUARDA A, et al. Characterization of beta-cyclodextrin inclusion complexes containing an essential oil component[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 968−975.
［38］ KAYACI F, SEN H S, DURGUN E, et al. Functional electrospun polymeric nanofibers incorporating geraniol–cyclodextrin inclusion complexes: High thermal stability and enhanced durability of geraniol[J]. Food Research International, 2014, 62: 424−431.
［39］ KABIROV D, SILVESTRI T, NICCOLI M, et al. Phase solubility and thermoanalytical studies of the inclusion complex formation between curcumin and hydroxypropyl-β-cyclodextrin in hydroalcoholic solutions[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2022, 147(1): 347−353.
［40］ 王艳敏, 于加美, 石彤, 等. 原子力显微镜研究 L-半胱氨酸对鲢肌球蛋白溶液热聚集行为的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(14): 1−8. ［WANG Yanmin, YU Jiamei, SHI Tong, et al. Influence of L-cysteine on the heat-induced aggregation of bigheadcarp myosin studied by atom force microscope[J]. Food Science, 2018, 39(14): 1−8.］
［41］ TAN Chen, XIA Shuqin, XUE Jin, et al. Liposomes as vehicles for lutein: Preparation, stability, liposomal membrane dynamics, and structure[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(34): 8175−8184.
［42］ SRUTHI P, NAIDU M M, RAO P J. Valorization of cashew nut testa phenolics through nano-complexes stabilized with whey protein isolate and β-cyclodextrin: Characterization, anti-oxidant activity, stability and *in vitro* release[J]. Food Research International, 2024, 181: 114110.
［43］ SÁEZ M I, SUÁREZ M D, MARTÍNEZ T F. Effects of alginate coating enriched with tannins on shelf life of cultured rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets[J]. Lwt, 2020, 118: 108767.
［44］ DIAO Yuduan, CHENG Xinyi, WANG Lishi, et al. Effects of immersion freezing methods on water holding capacity, ice crystals and water migration in grass carp during frozen storage[J]. International Journal of Refrigeration, 2021, 131: 581−591.
［45］ ZHANG Bin, ZHAO Jinli, CHEN Shengjun, et al. Influence of trehalose and alginate oligosaccharides on ice crystal growth and recrystallization in whiteleg shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during frozen storage with temperature fluctuations[J]. International Journal of Refrigeration, 2019, 99: 176−185.
［46］ HE Yun, XIE Zhangyue, XU Yuren, et al. Effect of slightly acid electrolysed water ice on metabolite and volatilome profile of shrimp (*Penaeus vannamei*) during cold storage[J]. Food Control, 2023, 145: 109421.
［47］ OLATUNDE O O, DELLA TAN S L, AHMAD SHIEKH K, et al. Ethanolic guava leaf extracts with different chlorophyll removal processes: Anti-melanosis, antibacterial properties and the impact on qualities of Pacific white shrimp during refrigerated storage[J]. Food Chemistry, 2021, 341: 128251.
［48］ ZHANG Wei, HAN Yuying, YANG Shen, et al. Non-destructive prediction of total volatile basic nitrogen (TVB-N) content of *Litopenaeus vannamei* using A bi-channel data acquisition of Colorimetric sensing array[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2024, 128: 106026.
［49］ GROTTA L, CASTELLANI F, PALAZZO F, et al. Treatment optimisation and sample preparation for the evaluation of lipid oxidation in various meats through TBARs assays before analysis [J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(6): 1870−1880.