DOI:10.12441/spyswjs.20250731003 [文章编号] 1673-1689(2026)04-0102-11

ZIF-8负载奇亚籽油的pH响应薄膜制备及其在鱼肉保鲜中的应用

周 洁[1] 金江烽[2] 李科昱[1] 曲芸萱[1] 储珊珊[1] 陈 燕[1] 徐卓群[1] 韩剑众[1] 曲道峰[1*]

(1. 浙江工商大学食品与生物工程学院,浙江 杭州 310018; 2. 杭州市临安区畜牧农机发展中心,浙江 杭州 311399)

摘要:【目的】为解决奇亚籽油(CSO)在保鲜过程中易发生氧化降解的问题,满足其负载缓释需求,作者利用金属有机框架沸石咪唑酯骨架-8(ZIF-8)的高比表面积与多孔性,构建了负载CSO的ZIF-8纳米颗粒(CSO@ZIF-8),并开发了一种同时具有延长鱼肉货架期和实时监测新鲜度功能的智能活性薄膜。**【方法】**以壳聚糖为成膜基质,蓝莓花青素(blueberry anthocyanins,BA)为pH显色剂,CSO@ZIF-8为功能活性成分,采用流延法制备CS/BA/CSO@ZIF-8薄膜。**【结果】**通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线衍射(XRD)分析证明ZIF-8成功负载CSO。CSO@ZIF-8和BA将薄膜抗氧化率提高至86.46%。与纯壳聚糖薄膜相比,CS/BA/CSO@ZIF-8薄膜具有更优异的力学性能。此外,CS/BA/CSO@ZIF-8薄膜具有良好的pH响应性,随着pH的升高,呈现出深红→蓝紫→黄绿色的颜色变化。将CS/BA/CSO@ZIF-8薄膜应用于鱼肉新鲜度检测,通过感官分析、pH、挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen,TVB-N)、菌落总数(TVC)测定,发现该薄膜可响应鱼肉腐败导致的pH下降,触发活性成分释放,减缓鱼肉变质速度,将货架期延长至6 d。**【结论】**CS/BA/CSO@ZIF-8薄膜在监测水产品新鲜度方面具有良好的应用前景。

关键词:奇亚籽油;ZIF-8;鱼肉保鲜;智能活性薄膜;pH响应性

Preparation of a pH-Responsive Film Loaded with Chia Seed Oil on ZIF-8 and Its Application in Fish Meat Preservation

ZHOU Jie[1] *JIN Jiangfeng*[2] *LI Keyu*[1] *QU Yunxuan*[1] *CHU Shanshan*[1] *CHEN Yan*[1] *XU Zhuoqun*[1] *HAN Jianzhong*[1] *QU Daofeng*[1*]

(1. School of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China; 2. Lin'an District Animal Husbandry and Agricultural Machinery Development Center, Hangzhou 311399, China)

Abstract: [**Objective**] To address the issue of oxidation and degradation of chia seed oil (CSO) during its preservation and to meet the demand for its sustained release, the author utilized the high specific surface area and porosity of the metal-organic framework ZIF-8 to construct CSO-loaded ZIF-8 nanoparticles (CSO@ZIF-8) and developed an intelligent active film with the dual functions of extending the shelf life of fish meat and real-time monitoring of freshness. [**Method**] Chitosan (CS) was used as the film-forming matrix, blueberry anthocyanin (BA) as the pH indicator, and CSO@ZIF-8 as the functional active component. The film (CS/BA/CSO@ZIF-8) was prepared by the casting method. [**Result**] Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the successful loading of CSO onto ZIF-8. CSO@ZIF-8 and BA increased the antioxidant rate of the film to 86.46%. Compared with pure CS film, the CS/BA/CSO@ZIF-8 film exhibited superior mechanical properties. Additionally, the CS/BA/CSO@ZIF-8

通信作者:曲道峰(1983—),男,博士,教授,博士研究生导师,主要从事动物源性食品质量与安全研究。E-mail:daofeng@mail.zigsu.edu.cn

收稿日期:2025-07-31 **修回日期:**2025-09-22

film demonstrated good pH responsiveness, showing a color change from deep red to blue-purple to yellow-green as pH increased. It was then applied to the freshness detection of fish meat. The sensory analysis and measurements of pH, volatile basic nitrogen, and total colony count showed that the film could respond to the pH decrease caused by fish meat spoilage and trigger the release of active components to slow down the deterioration of fish meat, extending the shelf life to 6 d. [**Conclusion**] The CS/BA/CSO@ZIF-8 film has a promising application prospect in monitoring the freshness of aquatic products.

Keywords: chia seed oil; ZIF-8; fish meat preservation; intelligent active film; pH responsiveness

水产品作为高蛋白质、低脂肪的优质营养源，在全球膳食结构中占据关键地位[1]。鱼肉因高水分活度、丰富的不饱和脂质及内源酶活性，贮藏中易受腐败微生物和食源性病原体（如大肠杆菌、沙门氏菌、李斯特菌等）污染[2]。此外，脂肪氧化会导致TVB-N积累、酸败异味及色泽劣变[3]，显著降低食用与经济价值，造成资源浪费。冷藏虽能延缓腐败，但无法完全抑制低温特定腐败菌（如假单胞菌、希瓦氏菌等）及脂质氧化链式反应[4]。因此，亟待开发高效、安全、可持续的水产业保鲜方法。

随着消费者对食品安全和可持续包装的要求提升，传统包装的局限性愈发凸显。聚乙烯（PE）、聚氯乙烯（PVC）等材料仅能提供被动屏障，且难以降解；而直接掺入抗氧化剂或抗菌剂的“主动包装”则面临活性成分易失活、初期突释及迁移风险[5]。近年来，pH响应型智能包装凭借“按需释放”特性受到关注，鱼肉腐败过程中微生物产酸使体系pH下降，可触发载体精准释放保鲜因子，从而克服早期突释并延长作用时效[6]。

CSO是从奇亚籽中提取的植物油，富含α-亚麻酸（ALA）及多酚、生育酚、植物甾醇等多种天然抗氧化成分[7]，具有抗氧化、抗炎、降血脂等生物活性[8]。但CSO富含不饱和脂肪酸，易受光、氧、温度影响而氧化失活[9-10]，直接应用时保鲜效果有限。因此，迫切需要采用有效方法提高CSO的生物利用率，克服溶解性差的问题，提高稳定性。

金属有机框架是一种有机配体和金属离子或团簇通过配位键自组装形成的新型多孔材料，具有孔径可调节、高比表面积和高生物相容性等特性[11]，已应用于食品加工、检测及包装等领域[12]。ZIF-8是由锌离子（Zn^{2+}）与2-甲基咪唑配体通过自组装形成，具有类沸石的拓扑结构，是活性物质的理想控释载体，可以提高活性物质的生物利用度。Zhang等[13]制备的没食子酸@ZIF-8复合膜可将牛肉保质期延长7 d。吴奕婷等[14]制备的纤维素/海藻酸钠/槲皮素@ZIF-8复合气凝胶利用ZIF-8的酸响应释放能力，缓慢释放Zn^{2+}与槲皮素，将猪肉货架期延长了6 d。因此，可以利用ZIF-8封装CSO，提升CSO的稳定性并实现其缓释功能，增强薄膜的综合性能。

BA作为天然pH指示剂，可通过颜色变化反映环境pH，兼具抗氧化活性[15]。通过将BA应用于食品包装，可以有效监控食品腐败过程，尤其是在水产品等易腐食品的贮藏中，具有较好的应用前景。Li等[16]制备的单宁酸-花青素双层膜，兼具抑菌与实时监测功能，牛肉腐败时膜颜色由紫色变为黄色，货架期延长至18 d。而壳聚糖作为一种天然多糖，因其可降解性、良好的成膜性和生物相容性[17]，在酸性环境中具有较好的成膜性能，被广泛应用于食品包装材料。Wang等[18]制备的酸浆总黄酮-壳聚糖复合膜，对冷藏牛肉的抗氧化效果显著。此外，壳聚糖本身还具有一定的抗菌作用[19]，有助于抑制食品中的微生物生长，延缓食品的腐败过程。

作者旨在开发一种负载CSO的ZIF-8和BA的壳聚糖薄膜，并研究薄膜的结构特性。通过测定贮藏期间鱼肉的pH、TVC、硫代巴比妥酸值（thiobarbituric acid reactive substances，TBARS）、TVB-N和颜色变化，结合感官评价评估薄膜对鱼肉的保鲜效果，探讨将其用于鱼肉新鲜度监测的可行性。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

新鲜鲈鱼：杭州本地农贸市场；$Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$、2-甲基咪唑：分析纯，阿拉丁生化科技股份有限公司；壳聚糖、甘油、BA、氧化镁、硼酸、甲基红、溴甲酚绿、DPPH：分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司；CSO：从西班牙鼠尾草籽中提取。

1.2　仪器与设备

FT-IR：Nicolet IS5型，美国赛默飞世尔科技公

司；SEM：Sigma500 型，德国蔡司集团；XRD 衍射仪：SmartLab 9kW 型，日本理学集团；紫外-可见分光光度计：UV-2100 型，安捷伦科技有限公司；pH 计：PHSJ-6L 型，梅特勒托利多科技（中国）有限公司；定氮仪：KDN-103F 型，上海纤检仪器有限公司；质构仪：TA.XTC-20 型，上海保圣实业发展有限公司。

1.3 方法

1.3.1 ZIF-8 和负载 CSO 的 ZIF-8 复合物的制备

称取 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$（1.24 g，5.65 mmol）与 2-甲基咪唑（3.70 g，45.06 mmol），各自溶于 80 mL 无水甲醇，超声至完全溶解后将 2 个溶液迅速混合，常温下磁力搅拌 24 h，以 10 000 r/min 离心 10 min 后收集沉淀，用无水甲醇洗涤 3 次以去除未反应配体，将所得白色固体于 60 ℃真空干燥 12 h，获得 ZIF-8 粉末。在 2-甲基咪唑的甲醇溶液中加入 200 μL CSO，进行上述相同的步骤，形成 CSO@ZIF-8。

1.3.2 复合薄膜的制备

复合薄膜的制备参考韦阿飞等[20]的方法并加以改进。将 2 g 壳聚糖溶于 100 mL 冰醋酸溶液（体积分数 1%）中，室温下磁力搅拌 2 h。再加入甘油（含质量分数 30% 的壳聚糖），磁力搅拌 2 h。随后，分别将 CSO（含质量分数 1% 的壳聚糖）和 CSO@ZIF-8 粉末（含质量分数 1% 的壳聚糖）加入壳聚糖成膜溶液中，混合均匀，再加入 0.8 g BA，超声搅拌处理 30 min 后，将溶液倒在玻璃培养皿中，置于 25 ℃烘箱中干燥 24 h，揭膜保存备用，所获得的薄膜分别命名为 CS/BA/CSO 和 CS/BA/CSO@ZIF-8。此外，纯壳聚糖薄膜命名为 CS，相同处理下不添加 CSO 和 CSO@ZIF-8 的薄膜命名为 CA/BA。

1.3.3 SEM 分析

对样品进行喷金处理后，使用 SEM 观察 ZIF-8 和 CSO@ZIF-8 颗粒以及薄膜的表面形态。

1.3.4 FT-IR 分析

用 FT-IR 测定 ZIF-8 和 CSO@ZIF-8 的化学结构。将干燥后的样品与溴化钾以质量比 1∶100 混合，用压片机压片后进行测定。波数范围 4 000~500 cm^{-1}，分辨率 4 cm^{-1}，扫描 32 次。

1.3.5 XRD 分析

用 XRD 测定 ZIF-8 和 CSO@ZIF-8 的结晶度。将研磨后的粉末均匀放置在样品台上，确保样品表面平整。采用镍过滤的 Cu- Kα 射线辐射（40 kV，30 mA），扫描范围为 5°~60°，以 2 min^{-1} 扫描速率进行扫描。

1.3.6 热重分析

为了评估薄膜热稳定性，对薄膜进行热重分析，在氮气气氛下进行测定，加热温度为 30~600 ℃，加热速率为 10 ℃/min。

1.3.7 含水率分析

将 CS、CS/BA、CS/BA/CSO 和 CS/BA/CSO@ZIF-8 薄膜放在 105 ℃烘箱中，干燥至恒定的质量，按式（1）计算薄膜含水率。

$$W=\frac{m_0-m_1}{m_0}\times 100\% \quad (1)$$

式中：

W——含水率，%；

m_0——初始质量，g；

m_1——最终质量，g。

1.3.8 机械性能分析

薄膜的厚度用薄膜测厚仪测量。通过质构仪测定 CS、CS/BA、CS/BA/CSO 和 CS/BA/CSO@ZIF-8 薄膜的力学性能。将薄膜按 20 mm×50 mm 切割，测试速度为 36 mm/min，初始夹紧距离为 20 mm，以评估薄膜的机械强度。

1.3.9 pH 敏感性测定

将 CS、CS/BA、CS/BA/CSO 和 CS/BA/CSO@ZIF-8 薄膜浸泡在 pH 2~13 的溶液中 5 min，观察薄膜颜色的变化。

1.3.10 复合薄膜抗氧化性测定

将 100 mg 薄膜放在 10 mL 去离子水中浸泡 24 h，然后将 3 mL 样品的上清液与 0.1 mmol/L 的 DPPH-甲醇溶液（体积比 1∶3）混合，在避光条件下反应 30 min。用甲醇溶液调零，在 517 nm 处测定溶液的吸光度[21]。按式（2）计算 DPPH 自由基清除率。

$$I=\frac{A_{DPPH}-A_s}{A_{DPPH}}\times 100\% \quad (2)$$

式中：

I——DPPH 自由基清除率，%；

A_{DPPH}——DPPH 与甲醇混合的溶液吸光度；

A_s——待测样本溶液的吸光度。

1.3.11 复合薄膜对鱼肉的保鲜试验

将鱼肉切割成 10 g，包裹在不同的薄膜中，4 ℃下保存 10 d。每 2 d 记录一次薄膜颜色。通过感官评定、pH、TVB-N、TBARS 和 TVC 评估鱼肉的

新鲜度，进一步评估其在鱼肉保鲜中的应用潜力。

根据GB/T 22210—2024《肉与肉制品感官评定规范》对样品进行评价，评价的主要指标为色泽、气味和整体接受程度。选取10名（5男5女）具备肉质基础知识且接受过肉质评估培训的成员，采用9分制进行打分。分数低于6的样本被认为是不可接受的。

取10 g薄膜保存的鱼肉加入90 mL蒸馏水中，均质10 min后，每2 d测定滤液的pH。

TVB-N采用GB 5009.228—2016的测定方法[22]。将10 mL滤液与5 mL饱和氧化镁溶液加入消化管中；在接收瓶中加入10 mL体积分数2%的硼酸溶液，并滴入4~6滴甲基红-溴甲酚绿指示剂；随后，将消化管与接收瓶置于定氮仪中，反应6 min；反应结束后，用0.01 mol/L盐酸标准溶液进行滴定，当接收瓶中溶液变为粉色即为滴定终点，根据盐酸消耗量按式（3）计算样品的TVB-N。

$$Y=\frac{(V_1-V_2)\times c\times 14}{m}\times 100\% \quad (3)$$

式中：

Y——挥发性盐基氮质量分数，mg/100 g；

V_1——滴定前盐酸体积，mL；

V_2——滴定后盐酸体积，mL；

c——盐酸标准滴定溶液的浓度，mol/L；

m——鱼肉质量，g。

通过TBARS监测鱼肉脂肪氧化的程度。用TBARS试剂盒测定鱼肉样品中的丙二醛含量，在532 nm处测定其吸光度。

参照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》对TVC进行计数。将10 g切碎的鱼肉与90 mL无菌LB液体培养基混合，均质10 min。10倍梯度稀释后，将100 μL样品涂布于LB琼脂平板上，37 ℃孵育48 h后计数。

1.4　数据分析

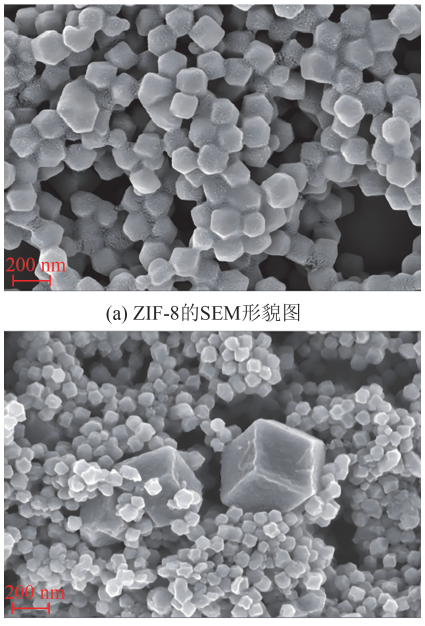
结果以3次重复测量的平均值±标准偏差表示，运用SPSS 26.0对数据进行统计分析，并通过Origin 2024绘图。

2　结果与讨论

2.1　CSO@ZIF-8表征

2.1.1　SEM形貌分析

ZIF-8和CSO@ZIF-8的形貌见图1。ZIF-8是菱形十二面体形状，表面棱角清晰、光滑致密。与ZIF-8相比，晶体仍保持规整十二面体骨架，但颗粒表面出现大量褶皱与凹陷，表面变得粗糙，部分晶面可见连续薄膜状覆盖层，说明CSO成功负载到ZIF-8中。



(a) ZIF-8的SEM形貌图

(b) CSO@ZIF-8的SEM形貌图

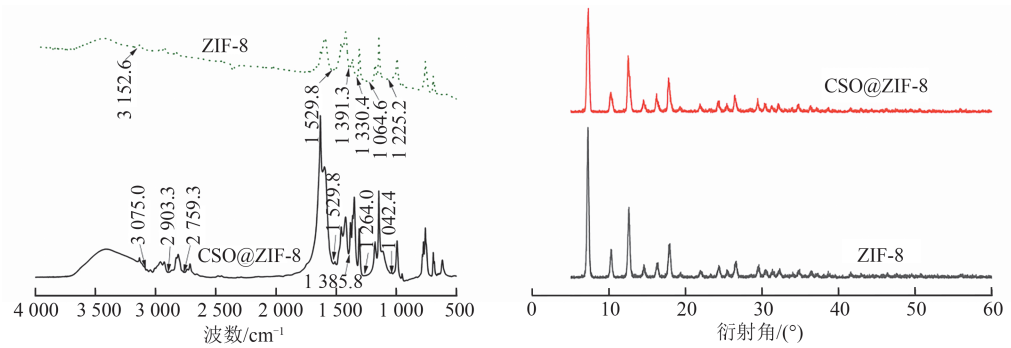
图1　ZIF-8和CSO@ZIF-8的SEM形貌图

Fig. 1　SEM morphology of ZIF-8 and CSO@ZIF-8

2.1.2　FT-IR和XRD分析

如图2（a）所示，ZIF-8在1 529.8 cm^{-1}处的吸收峰归属于C═N伸缩振动[23]，而在1 330.4 cm^{-1}处的尖锐吸收峰则对应咪唑环的伸缩振动，与文献报道的ZIF-8特征峰一致[24-25]。负载CSO后，CSO@ZIF-8的光谱在2 903.3、2 759.3 cm^{-1}出现2个显著增强的新吸收峰，分别对应CSO脂肪酸链中—CH_2—和—CH_3的不对称与对称伸缩振动；而1 042.4 cm^{-1}附近新增的C—O—C酯键振动进一步佐证了油脂的存在[26]。此外，原3 152.6 cm^{-1}处ZIF-8的弱吸附水包峰在CSO@ZIF-8中向低波数位移并展宽，表明CSO中的酚羟基与框架表面Zn^{2+}或氢键网络发生了相互作用。这些结果表明，CSO已成功包埋于ZIF-8的孔道及表面，且未破坏咪唑骨架的基本结构。

如图2（b）所示，ZIF-8具有良好的结晶度。然而，CSO@ZIF-8的衍射峰位置基本保持不变，但峰的强度有所减弱，这可能是CSO占据了ZIF-8的孔隙或与ZIF-8的框架发生了相互作用，导致晶体结构发生变化，从而影响衍射峰的强度和形状。



(a) ZIF-8和CSO@ZIF-8的FT-IR图谱　(b) ZIF-8和CSO@ZIF-8的XRD图谱

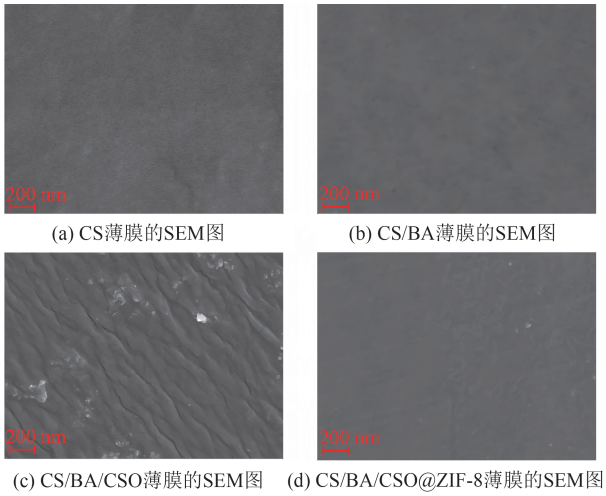
图 2　ZIF-8 和 CSO@ZIF-8 的 FT-IR 图谱和 XRD 图谱

Fig. 2　FT-IR spectra and XRD patterns of ZIF-8 and CSO@ZIF-8

2.2　复合薄膜的表征

2.2.1　SEM 形貌分析

通过 SEM 分析薄膜样品的形貌。如图 3 所示，CS 薄膜和 CS/BA 薄膜表面光滑，无孔隙或裂纹，说明壳聚糖和 BA 分布均匀。然而由于 CSO 的疏水性，薄膜表面出现纹理。加入 CSO@ZIF-8 后，薄膜表面显示出较为规则的纹理，无孔隙，表明 CSO@ZIF-8 分散在壳聚糖基质中。ZIF-8 的加入有助于改善 CSO 在壳聚糖基薄膜中的分散性，并表现出良好的相容性。



(a) CS薄膜的SEM图　(b) CS/BA薄膜的SEM图

(c) CS/BA/CSO薄膜的SEM图　(d) CS/BA/CSO@ZIF-8薄膜的SEM图

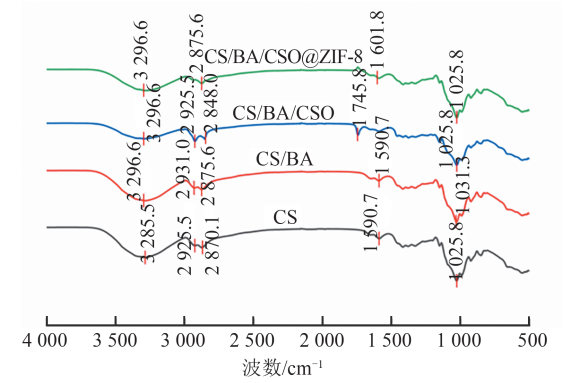
图 3　CS、CS/BA、CS/BA/CSO、CS/BA/CSO@ZIF-8 薄膜的 SEM 图

Fig. 3　SEM morphology of CS, CS/BA, CS/BA/CSO, and CS/BA/CSO@ZIF-8 films

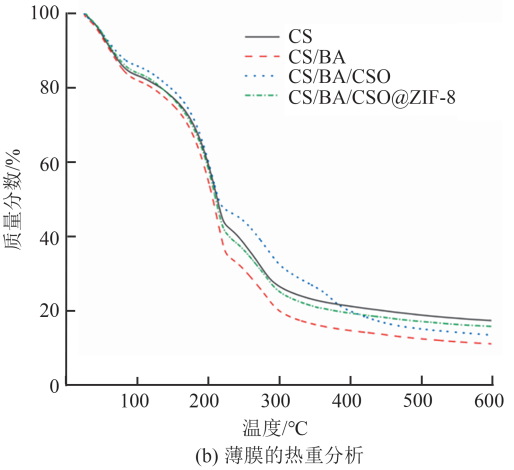
2.2.2　FT-IR 和 TG 分析

通过 FT-IR 确定薄膜组分中的官能团，评估薄膜组分之间的分子间相互作用。如图 4(a)所示，CS 薄膜分别在 3 285.5、2 925.5、1 590.7 cm^{-1} 处产生特征峰，分别对应 O—H 伸缩振动、C—H 伸缩振动和质子化氨(—NH_3^+)弯曲振动[27-28]。加入 BA 与 CSO@ZIF-8 后，整体的特征峰相似，但是峰强度增加。表明在制备复合膜的过程中，CSO@ZIF-8 与 BA 和壳聚糖具有良好的相容性。

如图 4(b)所示，CS、CS/BA、CS/BA/CSO、CS/BA/CSO@ZIF-8 薄膜呈现相似减重趋势，但热稳定性存在差异。引入 BA 后，CS/BA 薄膜的热失



(a) 薄膜的FT-IR图



(b) 薄膜的热重分析

图 4　薄膜的 FT-IR 图谱和热重分析

Fig. 4　FT-IR spectra and thermogravimetric analysis of films

重速率明显加快，表明BA的加入在一定程度上降低了薄膜的初始热稳定性，这与BA自身的热分解特性相关。当进一步加入CSO时，CS/BA/CSO薄膜的热失重过程有所延缓，热稳定性略有提升；而引入CSO@ZIF-8复合材料后，CS/BA/ZIF-8@CSO薄膜的热失重曲线显著向高温方向偏移，且最终残留质量更高，说明CSO@ZIF-8的负载显著增强了薄膜的热稳定性。这是因为ZIF-8独特的多孔结构及配位作用能够在CS基薄膜体系中发挥物理阻隔与化学稳定作用，抑制热分解进程，还可通过自身的热稳定效应减缓有机相的分解速率，从而提升复合薄膜的整体耐热性能。

2.2.3　厚度、含水率和机械特性分析

薄膜的厚度、含水率和机械特性见表1。CS薄膜的厚度为（0.077±0.004）mm，CS/BA/CSO@ZIF-8薄膜的厚度为（0.095±0.002）mm。

表1　薄膜的厚度、含水率、机械性能分析

Table 1　Thickness, moisture content, and mechanical properties of films

样本	厚度/mm	含水率/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
CS	0.077±0.004^{c}	27.22±0.08^{a}	22.10±0.74^{c}	5.76±0.39^{c}
CS/BA	0.087±0.003^{b}	26.15±0.56^{b}	26.77±0.60^{b}	5.06±0.21^{d}
CS/BA/CSO	0.092±0.002^{ab}	18.83±0.41^{d}	19.94±0.25^{d}	9.78±0.30^{a}
CS/BA/CSO@ZIF-8	0.095±0.002^{a}	21.81±0.58^{c}	30.33±1.37^{a}	8.20±0.28^{b}

注：同列不同字母表示组间存在显著差异（P<0.05）。

CS薄膜的含水率最高，可能和CS与甘油的亲水性有关[29]。CSO@ZIF-8的加入使薄膜的含水率从（27.22±0.08）%降低到（21.81±0.58）%。因此，CSO@ZIF-8的加入使复合膜的质量和厚度增加。

相较于CS薄膜，CS/BA薄膜的拉伸强度（TS）增加了4.67 MPa，而断裂伸长率（EAB）降低了0.70%。这可能是由于BA中含有酚羟基等极性基团，可与CS中的羟基形成氢键，提高了薄膜的TS。而BA作为小分子可能限制了CS链的运动，导致薄膜的EAB降低。相较于CS/BA，CS/BA/CSO薄膜的TS下降了6.83 MPa，EAB增加了4.72%。这可能是由于CSO属于油脂类物质，作为弱增塑剂插入CS链中，削弱了分子间氢键，导致TS下降，而薄膜柔韧性增强，EAB显著增加（P<0.05）。与CS/BA/CSO薄膜相比，CSO@ZIF-8的加入使薄膜的TS增加，EAB降低。这是由于CSO@ZIF-8可与CS产生界面相互作用，弥补增塑剂导致的强度损失，但可能限制链的过度运动，导致EAB降低。结果表明，CS/BA/CSO@ZIF-8薄膜具有良好的力学性能，在食品保鲜应用中具有良好的潜力。

2.2.4　pH响应分析

pH颜色响应是食品包装材料的一个重要特征。BA在复合膜中的稳定性通过壳聚糖基质得以提升。CS带正电荷，可能与BA通过静电作用或氢键结合，减少其光解和迁移[28,30]。在后续鱼肉保鲜应用中，薄膜在干燥储存及鱼肉保鲜期间颜色响应稳定，未出现非pH依赖的褪色现象。如图5所示，4种薄膜在pH 2~13溶液中的颜色响应呈现出肉眼可区分的差异。CS薄膜在整个pH区间未发生颜色变化。添加花青素的薄膜在pH为2的溶液中呈红色，因为花青素以类黄酮阳离子形式稳定存在。在pH为7的溶液中过渡至紫色，在弱碱区（pH为7~8）呈蓝紫色，强碱区（pH>10）则褪为绿色，这与花青素的结构转变相对应：黄烊盐阳离子（红）→醌式碱（紫）→阴离子醌（蓝）→查尔酮（绿）。结果表明，纳米复合薄膜对pH变化具有很高的灵敏度。

2.2.5　抗氧化性分析

在食品包装体系中，抗氧化剂通过多机制协同作用实现对食品品质的保护性调控。如图6所示，CS膜的抗氧化能力为（28.53±2.89）%，CS/BA膜将抗氧化能力显著提高至（73.57±2.60）%，这是由于BA本身具有较强抗氧化性[31]。CSO含有丰富的生物活性成分，具有良好的抗氧化性。有研究发现，将CSO掺入细菌纳米纤维素薄膜中，抗氧化活性提高[32]。CS/BA/CSO@ZIF-8膜的抗氧化能力为（87.09±1.37）%，这可能是由于BA与缓释的CSO活性成分（多酚、生育酚等）存在协同作用。因此，CS/BA/CSO@ZIF-8薄膜可作为活性薄膜包装系统，保护食品免受自由基诱导的氧化。

2.3　鱼肉的保鲜和新鲜度监测

2.3.1　鱼肉的新鲜度监测与薄膜颜色响应

鱼肉在4 ℃贮藏期间的新鲜度与微生物的迅速

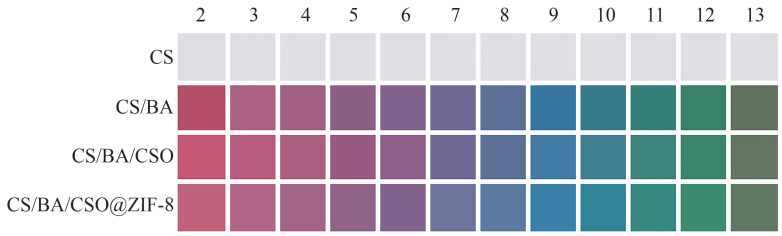
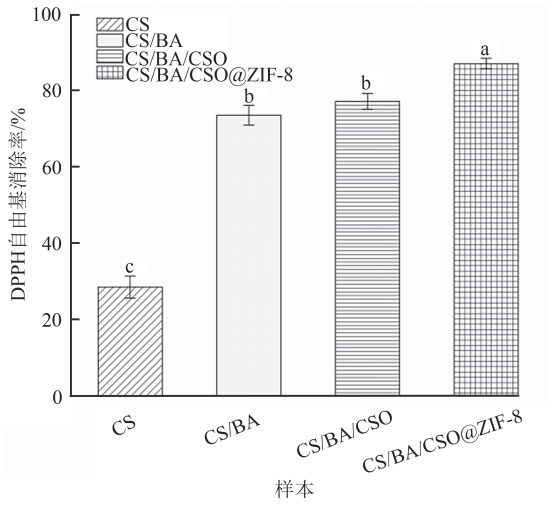


图 5　薄膜在不同 pH 溶液中的颜色变化

Fig. 5　Color changes of films in solutions of different pH values



不同字母代表不同薄膜之间存在显著差异（$P<0.05$）。

图 6　薄膜的抗氧化性能

Fig. 6　Antioxidant performance of films

繁殖密切相关。如图 7(a)所示，CS/BA/CSO@ZIF-8 薄膜在 4 °C 会产生明显的颜色变化。试验初期，复合薄膜颜色相对均一，呈浅紫色。此时鱼肉新鲜度高，呈弱酸性。第 4 天开始，薄膜颜色呈灰绿色。这是由于鱼肉 pH 上升，触发薄膜颜色改变。第 8 天开始，薄膜呈深灰绿甚至泛黄。此时鱼肉接近腐败阈值，颜色大幅改变。这种与鱼肉腐败状态同步且稳定的颜色变化，反映了鱼肉从新鲜到腐败的过程，验证了复合薄膜 pH 响应及抗氧化缓释的协同效果。鱼肉在不同薄膜包装下新鲜度的变化见图 7(b)。新鲜鱼肉色泽鲜亮、切面平整、无黏液、具有鱼肉固有的清新香味。空白组在第 2 天即出现轻微褐变，4 d 后颜色明显灰暗，表面出现黏液，第 6 天已呈暗褐色并伴随明显的腥臭味及胺臭味。该过程源于需氧腐败菌（主要为假单胞菌、希瓦氏菌）首先利用游离葡萄糖，继而分解含硫氨基酸产生硫化氢、二甲基硫醚等挥发性恶臭化合物，并伴随蛋白质降解生成氨和胺类，导致 pH 升高、TVC 急剧增高，鱼肉结构松散、汁液流失、表面光泽消失。与空白组相比，CS/BA/CSO@ZIF-8 组通过 ZIF-8 纳米载体对 CSO 的缓释，在鱼肉表面形成抗菌-抗氧化微环境，显著抑制了腐败菌群增殖与脂质氧化，鱼肉在第 4 天仍状态良好，未产生不良气味，在第 8 天腐败变质，不可食用。因此，CS/BA/CSO@ZIF-8 薄膜能够有效延缓鱼肉变质。

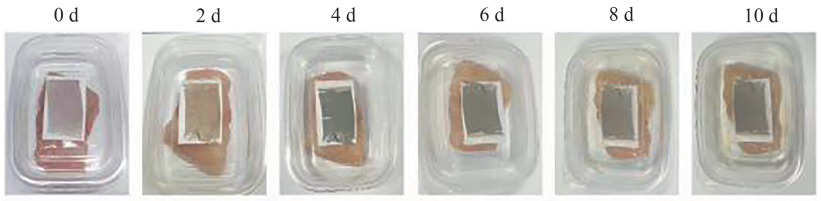
2.3.2　感官评价

通过感官分析评估了鱼肉在贮藏期间的品质变化。如图 8 所示，初始时，样品具有鱼肉固有的清新香味，色泽鲜亮且具有良好的光泽，总体感官好，整体接受度高。随着保存时间的延长，鱼肉的感官品质下降，颜色逐渐变暗，表面光泽减弱，产生腥臭味或胺臭味。空白组的鱼肉感官分数下降最快，在第 4 天后，气味、色泽和整体接受度都低于 6 分，可能是由于微生物的生长繁殖和脂质、蛋白质氧化，导致鱼肉腐败变质。与空白组相比，CS/BA/CSO@ZIF-8 组表现出更为优异的保鲜效果。在贮藏过程中，该组的鱼肉气味、色泽和整体接受度的下降幅度最小，直到第 8 天鱼肉的感官分数在 6 分以下。

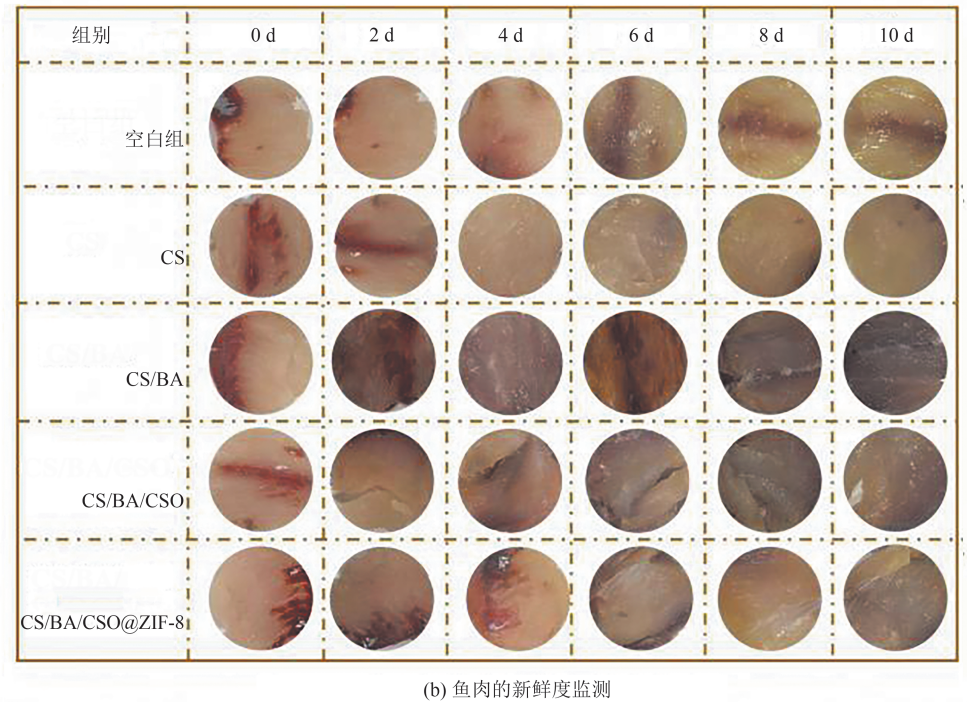
2.3.3　pH、TVB-N、TBARS 和 TVC 分析

如图 9(a)所示，鱼肉的 pH 在贮藏期间会经历一个先下降后上升的过程。在贮藏的前 2 d，鱼肉的 pH 迅速下降是因为鱼肉中的糖原和 ATP 分解产生乳酸和磷酸，导致肌肉组织中酸性物质的积累。4~10 d 鱼肉的 pH 持续上升是因为微生物大量繁殖，分解鱼肉中的蛋白质、氨基酸及其他含氮物质，产生氨、组胺等碱性代谢产物[33]。当 pH 达到 7.10 时，表明鱼肉发生了腐败。空白组的 pH 在第 6 天已达 7.25±0.02，说明已发生腐败，而 CS/BA/CSO@ZIF-8 薄膜包装组的 pH 在第 8 天达到 7.09±0.03。结果表明，CS/BA/CSO@ZIF-8 薄膜能有效抑制鱼肉中微生物的繁殖，缓解鱼肉腐败。

如图 9(b)所示，新鲜鱼肉初始 TVB-N 较低，



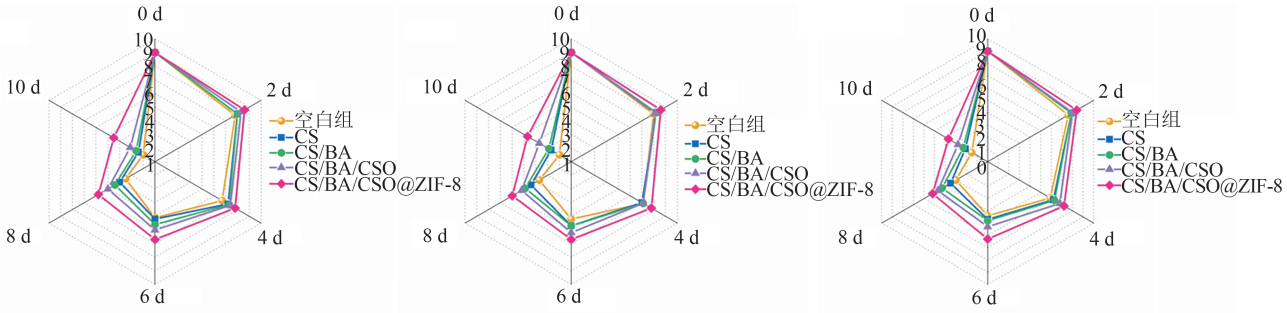
(a) CS/BA/CSO@ZIF-8薄膜的颜色变化



(b) 鱼肉的新鲜度监测

图 7　CS/BA/CSO@ZIF-8薄膜的颜色变化与鱼肉的新鲜度监测

Fig. 7　Color change of CS/BA/CSO@ZIF-8 film and freshness monitoring of fish meat



(a) 气味　(b) 色泽　(c) 整体接受度

图 8　鱼肉的感官分析

Fig. 8　Sensory analysis of fish meat

为(5.41±0.16) mg/100 g，因其蛋白质等含氮成分处于相对稳定状态。随着贮藏时间的延长，环境中的腐败微生物(如假单胞菌、希瓦氏菌等)大量繁殖，通过分泌蛋白酶、脱羧酶等，将鱼肉中的蛋白质、多肽逐步分解为氨基酸，进一步降解产生氨、胺类(如三甲胺、二甲胺)等碱性含氮化合物，导致TVB-N持续上升，鱼肉品质下降。空白组和CS/BA/CSO@ZIF-8组鱼肉的TVB-N分别在第6天和第10天达到(22.49±0.83) mg/100 g和(21.89±0.54) mg/100 g，超出GB 2733—2015规定的新鲜淡水鱼的限值(20 mg/100 g)。说明CS/BA/CSO@ZIF-8薄膜能够有效抑制蛋白质的分

解，使贮藏后期鱼肉的TVB-N缓慢增加。

如图9（c）所示，新鲜鱼肉的初始TBARS为（0.26±0.03）mg/kg，随着贮藏时间的延长，各组鱼肉的TBARS均增加。空白组鱼肉的TBARS在第6天达到（1.16±0.07）mg/kg，而CS/BA/CSO@ZIF-8组鱼肉在第10天达到（1.08±0.03）mg/kg，显著小于空白组（P<0.05）。CS/BA/CSO@ZIF-8组TBARS增长缓慢，可能因为ZIF-8在酸性环境中降解后持续释放的CSO抗氧化成分（如多酚、生育酚）有效抑制了鱼肉中的脂质氧化链式反应。

如图9（d）所示，新鲜鱼肉的初始TVC为（3.42±0.12）lg（CFU/g）。在贮藏期间，各组鱼肉的菌落总数均增加。当TVC大于6 lg（CFU/g）时[34]，表明鱼肉已出现明显腐败。由于CSO@ZIF-8具有较好的抑菌作用，CS/BA/CSO@ZIF-8组的保鲜效果优于其他组。空白组鱼肉的TVC在第6天达到（6.56±0.09）lg（CFU/g），而CS/BA/CSO@ZIF-8薄膜包装组的TVC在第8天为（5.89±0.07）lg（CFU/g），仍低于6 lg（CFU/g）。这种对微生物增殖的持续抑制作用，一方面可能源于壳聚糖本身的抑菌性，另一方面也间接印证了ZIF-8在酸性腐败微环境下逐步降解释放的CSO发挥了缓释保鲜功能。因此，CS/BA/CSO@ZIF-8薄膜能够有效抑制微生物的生长，延缓鱼肉腐败。

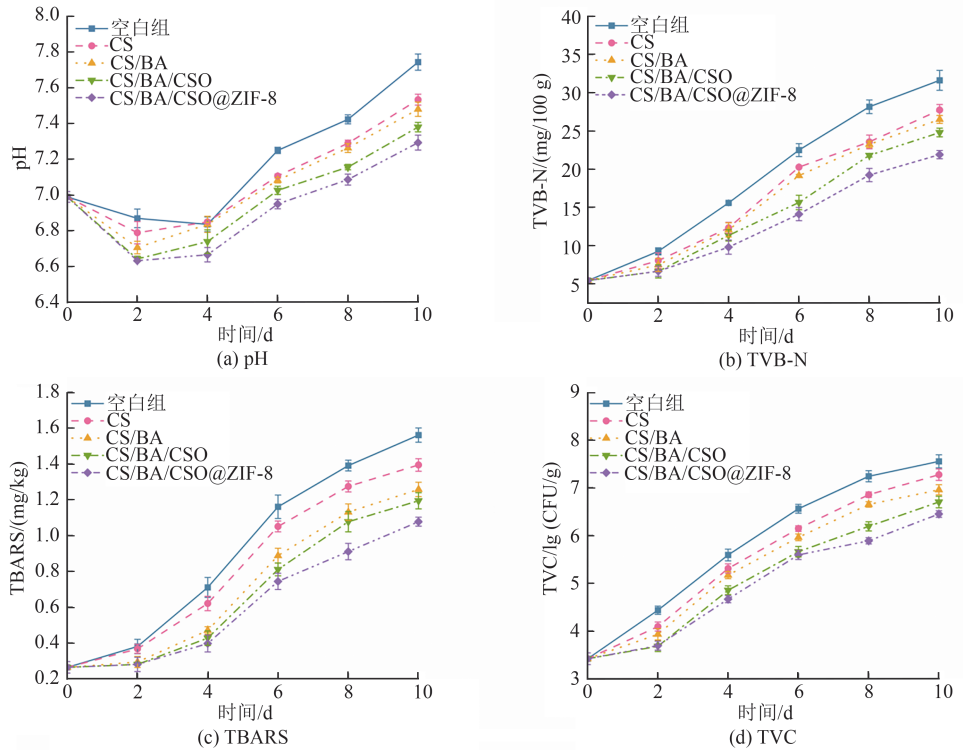


图9　鱼肉的pH、TVB-N、TBARS和TVC

Fig. 9　pH, TVB-N, TBARS, and TVC of fish meat

3　结论

作者成功制备了一种以壳聚糖为成膜基质、BA为pH显色剂、CSO@ZIF-8为功能活性成分的智能活性薄膜。通过SEM、FT-IR和XRD分析确认了ZIF-8对CSO的成功负载，且CSO@ZIF-8与壳聚糖具有良好的相容性。通过将易氧化的CSO（富含α-亚麻酸、多酚及生育酚等活性成分）封装于ZIF-8中，解决了其直接应用时易氧化失活的问题；利用ZIF-8的pH响应特性，实现了抗氧化成分在鱼肉腐败微环境下的按需缓释。薄膜的热重分析结果表明，CSO@ZIF-8的加入显著提升了薄膜的热稳定性和力学性能。此外，通过在薄膜中加入BA，薄膜展现出优异的pH敏感性，颜色随pH升高从深红色变为蓝紫色，最终变为黄绿色，可实时监测食品腐败过程。补充了pH响应型智能包装在实际应用中的可视化监测功能，为食品保鲜提供了更直观的指标。在抗氧化性能方面，CS/BA/CSO@ZIF-8薄膜的抗氧化性较单纯壳聚

糖薄膜提高了87.09%。在冷藏鱼肉保鲜应用中，该薄膜展现出优异的pH敏感性，颜色随腐败进程从浅紫→灰绿→深灰绿/黄绿色规律转变。通过活性成分的精准释放，抑制了微生物增殖、延缓了脂质氧化及蛋白质腐败，维持了鱼肉优良的感官品质，将冷藏鱼肉的货架期延长至6 d。研究结果表明，该薄膜在结构和性能上均表现出显著优势，为水产品保鲜提供了新的解决方案。未来的研究可以聚焦于优化ZIF-8的封装效率，提高CSO的负载量，进一步降低成本。同时，探索更多天然活性物质与ZIF-8的结合，开发具有多种功能的智能包装材料，以满足不同食品的保鲜需求。

参考文献

[1] BI J R. Aquatic food products: processing technology and quality control[J]. Foods, 2024, 13(17): 2806.

[2] PIEROZAN M B, OLIVEIRA F J G, CAPPATO L P, et al. Essential oils against spoilage in fish and seafood: impact on product quality and future challenges[J]. Foods, 2024, 13(23): 3903.

[3] 崔姗，刘凯，孙美君，等. 水产品劣变机制及其保鲜技术研究进展[J]. 肉类研究，2024，38(12)：55-62.
CUI S, LIU K, SUN M J, et al. Research progress on the deterioration mechanism and preservation technologies for aquatic products[J]. Meat Research, 2024, 38(12): 55-62.(in Chinese)

[4] 崔蓬勃，梁健亲，程天宇，等. 日本鲭的保鲜技术研究进展[J]. 水产学报，2024，48(7)：3-17.
CUI P B, LIANG J Q, CHENG T Y, et al. Research progress on preservation technology of *Scomber japonicus*[J]. Journal of Fisheries of China, 2024, 48(7): 3-17.(in Chinese)

[5] INAMUDDIN, CHARLES O A. Green sustainable process for chemical and environmental engineering and science [M]. Amsterdam: Elsevier, 2023.

[6] KUMAR L, TYAGI P, LUCIA L, et al. Innovations in edible packaging films, coatings, and antimicrobial agents for applications in food industry[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2025, 24(4): e70217.

[7] 陈闯. 奇亚籽油多酚组成特性及其与α-亚麻酸协同降脂机制研究[D]. 无锡：江南大学，2024.

[8] 马晟闰. 奇亚籽油的提取工艺、生物活性及开发前景的研究进展[J]. 食品安全导刊，2022(31)：149-154.
MA S R. Research progress on extraction technology, biological activity and development prospect of Chia seed oil[J]. China Food Safety Magazine, 2022(31): 149-154.(in Chinese)

[9] 马芸，杨成，嘉寇特，等. 奇亚籽油储藏稳定性研究及货架期预测[J]. 中国粮油学报，2022，37(12)：150-155.
MA Y, YANG C, JIA K T, et al. Storage stability and shelf-life prediction of Chia seed oil[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2022, 37(12): 150-155.(in Chinese)

[10] 韩婕妤，罗文涛，庞月红，等. 奇亚籽油微胶囊储藏稳定性及释放性质研究[J]. 中国油脂，2022，47(12)：97-101.
HAN J Y, LUO W T, PANG Y H, et al. Storage stability and release properties of Chia seed oil microcapsules[J]. China Oils and Fats, 2022, 47(12): 97-101.(in Chinese)

[11] ABÁNADES L I, CHEN X, DING M L, et al. Metal-organic frameworks for biological applications [J]. Nature Reviews Methods Primers, 2024, 4: 42.

[12] WANG P L, XIE L H, JOSEPH E A, et al. Metal-organic frameworks for food safety [J]. Chemical Reviews, 2019, 119(18): 10638-10690.

[13] ZHANG S Q, YI J, YUAN X X, et al. Fabrication and characterization of carrageenan-based multifunctional films integrated with gallic acid@ZIF-8 for beef preservation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 274: 133319.

[14] 吴奕婷，马淑凤，王利强. 纤维素/海藻酸钠/槲皮素@ZIF-8复合气凝胶的制备及猪肉保鲜应用[J]. 食品与发酵工业，2025，51(22)：180-188.
WU Y T, MA S F, WANG L Q. Fabrication of cellulose/sodium alginate/quercetin@ZIF-8 composite aerogel and its application in pork preservation[J]. Food and Fermentation Industries, 2025, 51(22): 180-188.(in Chinese)

[15] JI R, SONG S, WANG L P, et al. Intelligent active double-layer film based on ε-polylysine-anthocyanin co-pigmentation effect and Zn-carbon dot construction: effects on pork preservation, freshness monitoring and soil microbiology[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 519: 165225.

[16] LI R, FENG H Y, WANG S C, et al. A double-layer film based on the strategy of tannic acid-anthocyanin co-pigmentation and tannic-crosslinked-gelatin/-reduced Ag nanoparticles for beef preservation and monitoring[J]. Food Chemistry, 2024, 460: 140642.

[17] KONG P F, ROSNAN S M, ENOMAE T. Carboxymethyl cellulose-chitosan edible films for food packaging: a review of recent advances [J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 346: 122612.

[18] WANG J M, LI Z T, WU X R, et al. Preparation of *Physalis alkekengi* L. *Calyx* total flavonoids-chitosan composite film and its effect on preservation of chilled beef [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 283: 137768.

[19] HOSSEINNEJAD M, JAFARI S M. Evaluation of different factors affecting antimicrobial properties of chitosan [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 85: 467-475.

[20] 韦阿飞,李秋怡,冯雪梦,等. 壳聚糖/紫山药花青素/纳米氧化锌pH响应智能复合膜制备及性能研究[J]. 中国塑料,2024,38(10):16-22.
WEI A F, LI Q Y, FENG X M, et al. Preparation and performance of chitosan/purple yam anthocyanin/ZnO nanoparticles composites as pH-responsive smart films [J]. China Plastics, 2024, 38(10): 16-22.(in Chinese)

[21] GUO H Y, JIANG K Y, OU J Y, et al. Preparation of acrolein/resveratrol-grafted chitosan-sodium alginate bilayer films and their antibacterial and antioxidant activities[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 149: 109601.

[22] RAN R M, ZHENG T T, TANG P P, et al. Antioxidant and antimicrobial collagen films incorporating Pickering emulsions of cinnamon essential oil for pork preservation [J]. Food Chemistry, 2023, 420: 136108.

[23] 王胜,徐文涛,崔佳铭,等. ZIF-8@GO复合材料的合成及其对CO_2吸附性能[J]. 兰州理工大学学报,2024,50(5):17-22.
WANG S, XU W T, CUI J M, et al. Synthesis of ZIF-8@GO composites and its adsorption properties to CO_2[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2024, 50(5): 17-22.(in Chinese)

[24] 孙瑞华,杨卓凡,张芮博,等. 多孔材料ZIF-8的制备及其对布洛芬的载药性能[J]. 复合材料学报,2024,41(12):6757-6764.
SUN R H, YANG Z F, ZHANG R B, et al. Preparation of the porous ZIF-8 and the behaviors of loading ibuprofen [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(12): 6757-6764.(in Chinese)

[25] 王涛丽,张广辉,张莉,等. 负载二氢杨梅素ZIF-8纳米粒的制备、表征及抗肿瘤评价[J]. 药物评价研究,2025,48(5):1224-1235.
WANG T L, ZHANG G H, ZHANG L, et al. Preparation, characterization and anti-tumor evaluation of dihydromyricetin loaded by ZIF-8 nanoparticles [J]. Drug Evaluation Research, 2025, 48(5): 1224-1235.(in Chinese)

[26] TIMILSENA Y P, VONGSVIVUT J, ADHIKARI R, et al. Physicochemical and thermal characteristics of Australian Chia seed oil[J]. Food Chemistry, 2017, 228: 394-402.

[27] 李扬扬,漆泽亮,陈好娟,等. 壳聚糖修饰的丁香精油脂质体制备及对牛肉丸的保鲜效果[J]. 食品工业科技,2026,47(8):359-367.
LI Y Y, QI Z L, CHEN H J, et al. Preparation of clove essential oil liposomes modified with chitosan and their effect on beef ball preservation [J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(8): 359-367.(in Chinese)

[28] MU L, BI J R, ZHAO H X, et al. Intelligent pH-responsive films based on natural blueberry anthocyanins: a non-destructive monitoring system for the freshness of aquatic products with prospective smartphone compatibility[J]. Food Chemistry: X, 2025, 28: 102587.

[29] 王欣,李停停,冯龙斐,等. 负载蓝莓花青素的壳聚糖基智能指示膜监测花蛤新鲜度的研究[J]. 包装工程,2023,44(11):10-19.
WANG X, LI T T, FENG L F, et al. Chitosan-based smart indicator film loaded with blueberry anthocyanins for monitoring clam freshness[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(11): 10-19.(in Chinese)

[30] CHEN Y Y, ZHOU W X, LI X X, et al. Chitosan-based natural colorant intelligent freshness indicator: recent advances, properties, novel techniques, and applications[J]. Food and Bioprocess Technology, 2025, 18(5): 4129-4152.

[31] KELISHOMI Z H, GOLIAEI B, MAHDAVI H, et al. Antioxidant activity of low molecular weight alginate produced by thermal treatment [J]. Food Chemistry, 2016, 196: 897-902.

[32] ANDACHI A A R, NASCIMENTO T C A, GODOI J P M G, et al. Characterization of Chia seed oil-impregnated bacterial nanocellulose: insights into antioxidant and hydrophobic properties for biopolymer applications [J]. Materials Today Communications, 2025, 48: 113362.

[33] GÓMEZ-ESTACA J, LÓPEZ DE LACEY A, LÓPEZ-CABALLERO M E, et al. Biodegradable gelatin-chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation [J]. Food Microbiology, 2010, 27(7): 889-896.

[34] 王清,周舟,雷磊,等. 壳聚糖纳米硒的制备及对冷藏南湾鱼肉贮藏期间品质的影响[J]. 包装工程,2025,46(7):133-141.
WANG Q, ZHOU Z, LEI L, et al. Preparation of chitosan nano-selenium and its effect on quality of cold-stored south bay fish[J]. Packaging Engineering, 2025, 46(7): 133-141.(in Chinese)