

分类号: Q81

单位代码: 10363

密级: 公开

学号: 2220520118

ZIF-8/ κ -Carrangeenan/Zein 复合膜体系构建、表征及应用
研究

STUDIES ON THE CONSTRUCTION,
CHARACTERIZATION, AND APPLICATION OF ZIF-8/ κ -
CARRAGEENAN/ZEIN COMPOSITE FILM SYSTEM

学 生 姓 名: _____ 李会会

指 导 教 师: _____ 唐红进 教授

校 外 教 师: _____ 胡刘秀 副高级工程师

专业学位类别: _____ 生物与医药

研 究 方 向: _____ 生物载体材料工程

答辩日期: 2025 年 5 月 15 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

李会会

日期：2025 年 05 月 20 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者名：

李会会

指导教师签名：

张红卫

日期：2025 年 05 月 20 日

日期：2025 年 05 月 20 日

ZIF-8/ κ -Carrageenan/Zein 复合膜体系构建、表征及应用研究

摘 要

天然药物活性成分在现代创新药物开发中具有重要价值,但多数天然产物具有脂/水溶性不适宜、化学稳定性差、生物利用度低等类药性缺陷,这严重限制了其在食品和制药行业的应用。天然生物大分子因其具有独特的理化性质、良好的生物相容性、生物降解性及可再生性等优点,被广泛用于食品和药物开发中。其中,亲水性多糖与疏水性蛋白基复合材料凭借其良好的安全性、载药性和组装性能在天然药物递送和功能性食品开发等领域倍受关注。本文在前期研究基础上,以活性天然产物醇溶性麝香草酚(Thymol, Thy)和水溶性花青素(Cyanidin, Cy)为例,采用亲水性多糖 κ -卡拉胶(κ -Carrageenan, Kc)与疏水性玉米醇溶蛋白(Zein)合成生物基功能性复合膜。结合多谱学表征和生物活性评价,探索其载药性能、控释释放和抗菌活性等功能特性。本论文的研究内容和结果总结如下:

1.开发了一种新型 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜材料并用于蓝莓保鲜研究。结果表明,加入 Thy@ZIF-8 显著改善了 Kc/Zein 复合基膜的机械性能和界面相容性。该复合膜表现出良好的综合性能:厚度为

0.052 ± 0.0001 mm，拉伸强度达 40.631 ± 1.527 MPa，断裂伸长率为 21.223 ± 1.018%，水蒸气透过率降低至 (0.764 ± 0.166) × 10⁻⁸ kg·m·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹。在功能特性方面，该复合膜负载的 Thy 表现出 pH 依赖性和缓释释放性能，对金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*, *S. aureus*) 和大肠杆菌 (*Escherichia coli*, *E. coli*) 具有显著的抑制能力，并表现出良好的抗氧化活性，DPPH 和 ABTS 自由基清除率分别为 75.60 ± 0.53% 和 61.49 ± 1.19%。在蓝莓保鲜实验中，该复合膜能够延缓水分流失、维持果实硬度并抑制表皮皱缩，有效延长了蓝莓货架期。此外，该复合膜表现出良好的生物降解性。该复合膜的制备和相关研究结果为水果保鲜与包装提供了新的研究思路。

2. 构建了一种新型气体敏感性 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜材料，旨在通过颜色变化实现食品新鲜度的视觉检测。ZIF-8 的多孔结构赋予复合膜优异的气体吸附能力，增强了 Kc 和 Zein 蛋白间的协同作用，并提高了复合膜的机械性能和稳定性。通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 等方法对复合膜的形貌、结构及化学成分进行表征，并评估其在不同环境条件下的抗氧化稳定性和气体敏感特性。结果表明：该复合膜在存放 21 天后，对 DPPH 和 ABTS 自由基清除率依然分别高达 85.00 ± 0.41% 和 88.82 ± 0.70%。抗菌实验表明，Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜对 *S. aureus* 和 *E. coli* 均表现出良好的抗菌活性，且对 *S. aureus* 的抗菌活性更优。在鲜鱼和牛奶贮藏实验中，Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜都表现出相对灵敏的 pH 响应性颜色变化。此外，该

复合膜具有良好的生物相容性。因此，所构建的复合膜体系可直观地指示食品腐败程度，实现快速、无损的食品新鲜度检测。

综上所述，本研究成功制备了 ZIF-8/Kc/Zein 基复合载药体系并用于活性天然产物（Thy 和 Cy）的包载与应用研究，其复合材料在绿色食品包装、鲜度检测和药物递送领域表现出潜在的应用前景。这些研究结果为改善亲水性多糖和疏水性蛋白间的界面相容性提供了新策略，为活性天然产物的开发和应用提供了思路与参考。

关键词：玉米醇溶蛋白， κ -卡拉胶，ZIF-8，麝香草酚，花青素，生物基载药复合材料，食品保鲜与包装，生物传感

STUDIES ON THE CONSTRUCTION, CHARACTERIZATION, AND APPLICATION OF ZIF-8/ κ - CARRAGEENAN/ZEIN COMPOSITE FILM SYSTEM

ABSTRACT

Natural drug active ingredients hold significant value in modern innovative drug development. However, most natural products suffer from drawbacks such as unsuitable lipophilicity/hydrophilicity, poor chemical stability, and low bioavailability, which severely restrict their application in the food and pharmaceutical industries. Natural biomacromolecules, with their unique physicochemical properties, good biocompatibility, biodegradability, and renewability, are widely used in food and drug development. Among them, hydrophilic polysaccharides and hydrophobic protein-based composite materials have attracted much attention in the fields of natural drug delivery and functional food development due to their excellent safety, drug loading capacity, and assembly performance. Based on previous research, this paper takes the hydrophobic active natural product thymol (Thy) and the hydrophilic cyanidin (Cy) as examples, and uses hydrophilic κ -carrageenan (Kc) and hydrophobic zein to synthesize

biobased functional composite films. By combining multi-spectroscopic characterization and biological activity evaluation, the drug loading performance, controlled release, and antibacterial activity of the films are explored. The research content and results of this paper are summarized as follows:

1.A novel Thy@ZIF-8/Kc/Zein composite film material was developed and applied to the preservation of blueberries. The results indicated that the addition of Thy@ZIF-8 significantly improved the mechanical properties and interfacial compatibility of the Kc/Zein composite base film. This composite film demonstrated excellent comprehensive performance: a thickness of 0.052 ± 0.0001 mm, a tensile strength of 40.631 ± 1.527 MPa, an elongation at break of $21.223 \pm 1.018\%$, and a water vapor transmission rate reduced to $(0.764 \pm 0.166) \times 10^{-8}$ kg·m·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹. In terms of functional characteristics, the Thy loaded in this composite film exhibited pH-dependent and sustained-release properties, and showed significant inhibitory effects on *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) and *Escherichia coli* (*E. coli*), as well as good antioxidant activity, with DPPH and ABTS radical scavenging rates of $75.60 \pm 0.53\%$ and $61.49 \pm 1.19\%$, respectively. In the blueberry preservation experiment, this composite film could delay water loss, maintain fruit firmness, and inhibit skin wrinkling, effectively extending the shelf life of blueberries. Additionally, this composite film demonstrated

good biodegradability. The preparation of this composite film and the related research results provide new research ideas for fruit preservation and packaging.

2. A novel gas-sensitive Cy@ZIF-8/Kc/Zein composite film material was fabricated for visual detection of food freshness through color changes. The porous structure of ZIF-8 endows the composite film with excellent gas adsorption capacity, enhances the synergistic effect between Kc and Zein proteins, and improves the mechanical properties and stability of the composite film. The morphology, structure and chemical composition of the composite film were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), etc., and its antioxidant stability and gas sensitivity under different environmental conditions were evaluated. The results showed that after 21 days of storage, the DPPH and ABTS radical scavenging rates of the composite film were still as high as $85.003 \pm 0.477\%$ and $88.820 \pm 0.703\%$, respectively. Antibacterial experiments indicated that both Cy/Kc/Zein and Cy@ZIF-8/Kc/Zein composite films exhibited good antibacterial activity against *S. aureus* and *E. coli*, with better antibacterial activity against *S. aureus*. In the storage experiments of fresh fish and milk, both Cy/Kc/Zein and Cy@ZIF-8/Kc/Zein composite films showed relatively sensitive pH-responsive color changes. In addition, the composite film had good biocompatibility. Therefore, the constructed composite film system can

visually indicate the degree of food spoilage and achieve rapid and non-destructive detection of food freshness.

In summary, this study successfully prepared a ZIF-8/Kc/Zein-based composite drug delivery system and conducted research on the encapsulation and application of active natural products (Thy and Cy). The composite material shows potential application prospects in the fields of green food packaging, freshness detection, and drug delivery. These research results provide new strategies for improving the interfacial compatibility between hydrophilic polysaccharides and hydrophobic proteins, and offer ideas and references for the development and application of active natural products.

KEY WORDS: Zein, κ -Carrageenan, ZIF-8, Thymol, Anthocyanin, Biobased drug-loaded composite materials, Food preservation and packaging, Biosensing

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
目录.....	i
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 天然药物活性成分-麝香草酚概述	1
1.2.1 抗真菌作用	1
1.2.2 抗菌作用	2
1.2.3 抗病毒作用	3
1.2.4 抗氧化作用	3
1.2.4 其他应用	4
1.3 天然药物活性成分-花青素概述	4
1.3.1 抗氧化作用	5
1.3.2 抗炎作用	6
1.3.3 抗癌作用	6
1.3.4 抗菌作用	7
1.3.5 其他应用	8
1.4 两者在实际应用中的缺陷.....	8
1.5 常见递送天然药物活性成分的研究.....	8
1.5.1 纳米颗粒	8
1.5.2 纳米纤维	10
1.5.3 金属有机框架	10
1.5.4 水凝胶	11
1.5.5 复合膜	12
1.6 制备复合膜的材料.....	13
1.6.1 天然多糖	13
1.6.2 蛋白质	13
1.6.3 合成聚合物	14
1.7 立题依据及研究目的.....	14
1.8 研究内容.....	15

第 2 章 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的制备及延长蓝莓货架期的研究	16
2.1 引言	16
2.2 实验材料及仪器	17
2.2.1 实验材料	17
2.2.2 实验仪器	17
2.3 实验方案	18
2.3.1 复合膜优化	18
2.3.2 ZIF-8 和 Thy@ZIF-8 纳米颗粒的制备	18
2.3.3 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的制备	19
2.3.4 ZIF-8 纳米颗粒对 Thy 包封率及载药率测定	19
2.3.5 ZIF-8、Thy@ZIF-8 纳米颗粒粒径、PDI 和 Zeta 电位的测定	19
2.3.6 扫描电子显微镜 (SEM)	20
2.3.7 SEM-能量色散 X 射线光谱 (SEM-EDS)	20
2.3.8 X 射线光电子能谱 (XPS)	20
2.3.9 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)	20
2.3.10 X 射线衍射 (XRD)	20
2.3.11 热重分析 (TGA)	20
2.3.12 复合膜的物理性能表征	21
2.3.13 复合膜中 Thy 的释放	22
2.3.14 生物相容性测试	22
2.3.15 复合膜的抗氧化活性	22
2.3.16 复合膜的抗菌活性	23
2.3.17 蓝莓保鲜测试	24
2.3.18 复合膜的室内模拟降解试验	25
2.3.19 统计分析	25
2.4 结果与讨论	25
2.4.1 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的优化与制备	25
2.4.2 复合膜的特征	27
2.4.3 复合膜的物理性能	34
2.4.4 复合膜中 Thy 的释放	37
2.4.5 生物相容性测试	37

2.4.6 复合膜的抗氧化活性	37
2.4.7 复合膜的抗菌活性	39
2.4.8 蓝莓保鲜测试	41
2.4.9 复合膜的室内模拟降解分析	44
2.4.10 提出的相互作用机制及其对复合膜界面相容性和功能特性的影响	45
2.5 本章小结	48
第 3 章 指示型 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的制备及应用用于食物新鲜度检测的研究	49
3.1 引言	49
3.2 实验材料及仪器	49
3.2.1 实验材料	49
3.2.2 实验仪器	50
3.3 实验方案	51
3.3.1 Cy@ZIF-8 纳米颗粒的制备	51
3.3.2 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的制备	51
3.3.3 ZIF-8 纳米颗粒对 Cy 包封率及载药率测定	52
3.3.4 扫描电子显微镜 (SEM)	52
3.3.5 X 射线衍射 (XRD)	52
3.3.6 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)	52
3.3.7 X 射线光电电子能谱 (XPS)	52
3.3.8 热重分析 (TGA)	52
3.3.9 复合膜表征	52
3.3.10 抗氧化活性 (DPPH/ABTS)	53
3.3.11 抗菌效果评估	54
3.3.12 生物相容性测试及溶血测试	54
3.3.13 Cy 和 Cy@ZIF-8 pH 敏感性测试	54
3.3.14 复合膜对氨和乙酸敏感性测试	54
3.3.15 复合膜的应用	55
3.3.16 复合膜的室内模拟降解	55
3.4 结果与讨论	56
3.4.1 ZIF-8 和 Cy@ZIF-8 的制备	56

3.4.2 SEM.....	57
3.4.3 XRD	59
3.4.4 FT-IR.....	60
3.4.5 XPS.....	61
3.4.6 TGA.....	64
3.4.7 复合膜表征	65
3.4.8 抗氧化活性（DPPH/ABTS）	68
3.4.9 抗菌效果评估	69
3.4.10 生物相容性测试及溶血测试	70
3.4.11 Cy 和 Cy@ZIF-8 pH 敏感性测试	71
3.4.12 氨和乙酸敏感性测试	73
3.4.13 复合膜的应用	75
3.4.14 复合膜的室内模拟降解	80
3.5 本章小结.....	81
第 4 章 结论与展望.....	82
4.1 结论.....	82
4.2 展望.....	83
参考文献.....	84
攻读学位期间发表的学术论文、专利.....	97
论文.....	97
专利.....	98
致谢.....	99

第 1 章 绪论

1.1 引言

天然药物活性成分是指来源于植物、动物、微生物或矿物等天然资源，具有生物活性并可用于疾病预防、治疗、保健或和免疫调节等多种作用^[1,2]。这些成分构成了传统医学和现代药物研究的重要基础。但由于它们化学结构比较复杂导致低的溶解度和生物利用度，或在储存过程中发生降解使得化学稳定性和持久性受到挑战^[3]。研究者正在通过多种途径进行改进和创新。其中构建智能纳米递送系统是一种有效的途径，如适应性响应纳米载体和靶向释放载体^[4,5]。这些载体材料可以对 pH、温度、酶、氧化还原状态等环境信号做出响应，实现“按需释放”^[6,7]。本研究采用金属框架 ZIF-8 纳米载体负载天然药物活性成分，通过天然生物大分子结构封装有效提高其稳定性。基于材料 pH 响应特性，该体系可在酸性环境中实现药物精准控释，同时显著提升活性成分的生物利用度^[8]。辅以蛋白、多糖等生物基材料可以有效地将其封装在基质中，以促进天然药物活性成分在食品，化妆品和制药行业的应用。

1.2 天然药物活性成分-麝香草酚概述

麝香草酚 (Thymol, Thy)，化学名称为 2-异丙基-5-甲基苯酚，是一种天然单萜类苯酚。其呈无色结晶状态，具有特征性芳香气味，是香芹酚 (Carvacrol) 的结构异构体^[9]。Thy 是从牛至 (Origanum vulgare) 及百里香 (Thymus vulgaris) 等植物中提取的精油的主要活性成分。近年来，Thy 因其广泛的生物学活性而受到研究关注，展现出镇静、镇痛、抗氧化、抗菌、抗肿瘤、抗炎及免疫调节等多种药理作用^[10]。在特定情况下，Thy 被认为可能作为抗生素的天然替代品，为抗感染治疗提供新的思路^[11]。

1.2.1 抗真菌作用

Thy 对多种食源性腐败真菌具有显著的抑制作用^[12]，包括米根霉 (*Rhizopus*

stolonifer)、黑曲霉 (*Aspergillus niger*)、尖孢镰刀菌 (*Fusarium spp*)、烟曲霉 (*Aspergillus fumigatus*)、产黄青霉 (*Penicillium expansum*)、黄曲霉 (*Aspergillus flavus*)、柑橘青霉 (*Penicillium digitatum*)、赭曲霉 (*Aspergillus ochraceus*)、枝孢菌属 (*Cladosporium spp*)、链格孢菌 (*Alternaria spp*) 及灰葡萄孢菌 (*Botrytis cinerea*)。其中, 灰葡萄孢菌是导致灰霉病的主要病原体, 可影响 200 余种经济作物。研究表明, 含有 0.04-0.4 g Thy 的活性包装可有效抑制灰葡萄孢菌的发育, 并抑制菌丝生长, 从而降低黄曲霉毒素的产生水平^[13]。此外, Thy 对青霉属 (*Penicillium spp*) 引起的蓝霉病亦具有显著抑制作用。该真菌不仅是常见的食品腐败菌, 还可产生多种霉菌毒素, 包括赭曲霉毒素。研究发现, Thy 可有效抑制意大利青霉和趾状青霉的菌丝生长^[14]。并且这一作用可能受到实验条件及精油类型的影响。此外, Thy 已被应用于食品防腐研究, 如西班牙和丹麦的研究人员探讨了其在烘焙食品中的应用, 发现其可有效抑制嗜青霉菌和销属等真菌的生长。目前, 很多研究人员已经证明 Thy 中的活性成分能够显著延缓柑橘^[15]、樱桃番茄^[16]、草莓^[17]等水果和牛肉^[18]、鲜虾^[19]等肉类的腐败过程。总体而言, Thy 凭借其天然抗真菌特性, 在食品保鲜和植物病害防控方面展现出广泛的应用潜力。

1.2.2 抗菌作用

Thy 具有广谱抗菌活性, 其主要抗菌机制涉及对细胞膜结构与功能的破坏, 进而增加膜的通透性。研究表明, Thy 能够通过与细胞膜结合, 在穿透磷脂双层之前改变其特性, 使细胞质膜对质子和离子的渗透性增强^[20]。这一过程伴随无机离子的流失、核酸合成受阻、膜电位降低、蛋白质功能失调、质子泵崩溃及 ATP 耗竭。此外, Thy 可促使脂质和蛋白质层降解, 并在细胞质中形成凝固现象, 导致细胞内容物泄漏, 从而破坏正常代谢, 抑制关键酶系统的功能, 最终引发细胞死亡^[11]。Thy 还可在细菌质膜上诱导孔洞的形成, 使胞内成分迅速外泄。这一渗透作用直接导致细胞内 ATP 水平下降, 并抑制某些细菌中 ATP 合成相关的生物合成途径。此外, Thy 对膜通透性的改变可能是由其介导的膜浸润作用所致。在抗菌谱方面, Thy 对多种革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均表现出显著的抑制作用。其中, 革兰氏阳性菌包括蜡样芽孢杆菌 (*Bacillus cereus*)、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)、金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*, *S. aureus*) 和粪链球菌

(*Enterococcus faecalis*), 而革兰氏阴性菌则包括肠道沙门氏菌 (*Salmonella enterica*)、奇异变形杆菌 (*Proteus mirabilis*)、铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) 和大肠杆菌 (*Escherichia coli*, *E. coli*)。此外, Thy 对空肠弯曲杆菌 (*Campylobacter jejuni*) 和大肠弯曲杆菌 (*Campylobacter coli*) 等食源性病原体亦展现出抗菌活性^[21]。值得注意的是, Thy 对瘤胃微生物同样具有抑制作用, 例如牛链球菌 (*Streptococcus bovis*) 和反刍单胞菌 (*Selenomonas ruminantium*)。此外, Thy 在生物材料的植入过程中可用于防止细菌感染, 为植入性医疗设备提供抗菌保护^[22]。这些研究结果进一步支持了 Thy 在抗菌防腐及医疗应用领域的广泛前景。

1.2.3 抗病毒作用

Thy 在抗病毒领域展现出一定的潜在应用价值^[23]。研究表明, Thy 可作为 HIV (人类免疫缺陷病毒) 治疗期间的补充剂, 能够阻止 HIV 靶细胞的融合, 而这一作用与病毒的嗜性无关。此外, 牛至提取物的主要成分为 Thy 和香芹酚, 研究显示其对柯萨奇病毒 B3 (*Coxsackievirus B3*) 并未表现出显著的抗病毒活性。因此, 尽管 Thy 展现出较强的抗菌活性, 其抗病毒作用可能相对较弱。例如, 某研究表明, Thy 涂层可有效降低 *S. aureus* 及 *E. coli* 的生长, 但对病毒的抑制作用相对较低, 仅能减少 $\approx 1 \log \text{PFU/mL}$, 这表明强效抗菌活性并不必然伴随等效的抗病毒能力。值得关注的是, Thy 对单纯疱疹病毒 (HSV) 具有较强的抑制作用, 研究表明其可预防约 80 % 的感染, 并降低病毒感染性达 96 %。这些研究结果表明, Thy 在抗病毒应用方面具有一定潜力, 但其作用机制和广谱抗病毒活性仍需进一步探讨^[24]。

1.2.4 抗氧化作用

Thy 具有强大的抗氧化能力, 能够有效抑制脂质过氧化及葡萄糖和蛋白质的氧化。其抗氧化机制主要通过提供电子清除自由基和活性氧 (ROS), 干扰脂质过氧化链式反应^[25]。此外, Thy 可诱导内源性抗氧化酶的活性, 增强机体抗氧化防御能力, 从而缓解氧化应激状态。研究表明, 某些植物提取的精油可刺激免疫

系统，其中 Thy 和香芹酚已被证明能够提高血白细胞水平^[26]，并在骨髓细胞测定实验中促进体液免疫反应。在食品包装材料中添加抗氧化成分，有助于减少食品氧化降解，提高氧化敏感食品的稳定性，延缓因细菌生长导致的食品腐败^[27]。在聚乳酸（PLA）包装膜中掺入 Thy 和香芹酚可提高材料的抗氧化性能^[28]。研究发现，掺入 5%质量分数聚（ ϵ -己内酯）（PLA-5）复合膜的 PLA 材料表现出较佳的抗氧化效果，并在 1 个月的储存期内保持稳定的多酚含量。此外，光照、温度、浓度及 pH 等物理化学因素均会影响生物活性化合物的抗氧化性能。在聚丙烯（PP）包装膜中，Thy 的抗氧化能力优于香芹酚^[29]，尤其在抑制异辛烷氧化方面更具优势。这可能与 Thy 酚基团的空间位阻较大有关，使其抗氧化活性更强。

综上所述，Thy 凭借其卓越的抗菌、抗氧化及食品防腐性能，在食品安全和生物健康领域具有广阔的应用前景。

1.2.4 其他应用

目前已有多项研究证实证明了 Thy 的多功能特性。在医学领域，该化合物展现出广谱生物活性，包括显著的抗菌、抗真菌、抗氧化、抗炎以及抗癌^[10]和抗糖尿病特性。动物实验表明，其乙醇提取物可显著促进 Wistar 白化大鼠的皮肤创伤愈合进程^[30]，作用机制可能与调节炎症反应和促进细胞增殖相关。在口腔护理领域，含 Thy 的漱口预制剂经过临床验证能有效控制口腔菌群平衡^[31]，对白色念珠菌等致病微生物具有抑制作用。不仅如此，Thy 在农业也有很大应用价值，尤其是作为植物源农药^[12]，其对多种农业害虫和病原真菌表现出选择性抑制作用。特别值得注意的是，在畜牧养殖领域，通过将 Thy 原材料（如百里香干叶）以适宜比例添加至饲料中，通过条调节实验蓝狐肠道微生物群来改善其生长性能指标^[32]。这种双重效益特性（疾病防控与生产维持）为其在绿色养殖体系中的应用提供了科学依据。

1.3 天然药物活性成分-花青素概述

花青素（Cyanidin, Cy）广泛存在于各种花卉、果实、种子及植物叶片中，典型来源包括黑醋栗、红甘蓝、樱桃、蓝莓、黑大豆、野樱桃和桑葚等^[33]。膳食

花青素主要包括六种核心化合物：矢车菊素、飞燕草素、锦葵素、芍药素、天竺葵素和矮牵牛素^[34]，其结构特性取决于黄酮 B 环的不同取代模式。作为类黄酮类多酚化合物，花青素由多个异戊二烯单元组成的共轭多烯羟基链构成，其双键可脱水并与单糖分子缩合形成糖苷。花青素是由花青素苷元经糖基化和酰化修饰而成的化合物^[35]。在其基本结构中，C₆-C₃-C₆ 骨架为花青素及其糖苷的关键组成部分，而 2-苯基色酮构成其母体核。花青素的结构多样性源于取代基的数量、位置以及苯环上的甲氧基化和羟基化模式。其分子中含有酚羟基和羧基等可电离的酸性基团，这些基团在不同 pH 环境下的解离或质子化改变了花青素的电荷分布和分子间相互作用，从而影响其颜色表现^[36]。酸性条件下，花青素主要以阳离子形式存在并呈现红色；随着 pH 值升高，其结构逐渐转变为中性分子状态，颜色也相应变化为紫色、蓝色甚至绿色。由于独特的共轭体系，花青素能够吸收特定波长的光，从而呈现不同色调。源自天然植物的花青素提取物因其鲜艳色泽及安全性而在食品及医药领域得到广泛应用^[37]。此外，研究表明花青素在多种疾病的防治中具有潜在疗效，包括哮喘、心血管疾病、动脉粥样硬化及癌症等，展现出重要的药理价值^[38]。

1.3.1 抗氧化作用

花青素作为一种强效抗氧化剂，能够中和自由基并保护细胞免受氧化损伤。研究表明，花青素的抗氧化性能甚至优于抗坏血酸^[39]。花青素的抗氧化及抗自由基活性与其分子结构密切相关^[40]，尤其是黄酮离子上取代基的种类、数量和位置。具体而言，羟基和甲氧基取代基作为电子供体基团，其数量和位置对抗氧化活性起着重要作用。花青素自由基清除活性的重要决定因素包括 B 环中的邻位二羟基结构及 C1=C2 和 C3=C4 双键的共轭^[41]。在具有儿茶酚（1,2-二酚）或邻苯三酚（1,2,3-三酚）结构的花青素中，氧化过程通过自由基进行，直到形成稳定的半醌。此类花青素易于被氧化，因为苯氧自由基相对稳定，难以从其他物质中提取氢原子，足以与另一半醌反应并形成醌。飞燕草素（邻苯三酚结构）和矢车菊素、矮牵牛素（邻二羟基取代物）被认为是最具抗氧化活性的花青素^[42]，因此更易被氧化。相较之下，未带 o-二羟基取代的天竺葵素、芍药素和锦葵素的氧化较为困难。六种主要花青素中，天竺葵素在中性 pH 条件下稳定性最高，抗氧化活性最

低。半醌自由基的稳定性通过自由基离域延伸至花青素的 B 环和 C 环，并通过与相邻羟基的氢键进一步稳定。Cristiane de Moura 的研究表明，花青素显示出对人血浆氧化的保护 ($635 \pm 30 \text{ mg AAE/g}$)^[43]，这增加了其在生物医药行业的应用潜力。

1.3.2 抗炎作用

花青素因其显著的抗氧化特性和广泛的健康益处，尤其是在抗炎方面，逐渐引起了越来越多的关注^[44]。研究表明，花青素可能在治疗和预防多种炎症性疾病中发挥重要作用。尽管大部分研究集中在体外细胞模型和动物实验中，且人类临床研究相对较少，但已有证据表明，花青素的摄入对关节炎、1 型糖尿病、心血管疾病和炎症性肠病等病症具有潜在的治疗效果^[45]。Framingham 心脏研究的一项大型队列研究发现，较高的花青素摄入量与 12 种炎症生物标志物之间存在显著的负相关关系^[46]。此外，一项随机对照试验研究了花青素在高胆固醇血症引起的动脉粥样硬化中的作用，结果表明，花青素摄入显著降低了高敏 C 反应蛋白 (hs-CRP)、可溶性血管细胞粘附分子-1 (sVCAM-1)、血浆 IL-1 β 和低密度脂蛋白胆固醇 (LDL-C) 的水平^[47,48]。这些研究结果表明，花青素凭借其强大的抗氧化能力和调节炎症途径的作用，具有作为潜在抗炎剂的巨大前景。

1.3.3 抗癌作用

花青素具有作为抗癌剂的巨大潜力，因为它们具有抗氧化特性、诱导细胞凋亡、抑制癌细胞增殖、抑制血管生成和减少转移的能力，这有助于癌症的预防和治疗^[49]。研究人员对矢车菊素-3-芸香糖苷在多种白血病和淋巴瘤细胞系中的作用进行了研究。结果表明，矢车菊素能够诱导超氧化物的积累，而超氧化物在 HL-60 细胞的凋亡中发挥重要作用。此外，p38 MAPK 和 JNK 信号通路的激活通过启动由 Bim 介导的线粒体途径，进一步导致细胞死亡。裸鼠肺大细胞癌模型也证实了其抗肿瘤作用。研究结果表明，矢车菊素-3-O-葡萄糖苷能够显著抑制肿瘤生长，促进肿瘤细胞凋亡，降低 IL-1 β 、TNF- α 和 C 反应蛋白等炎症细胞因子水平，减少与炎症相关的因子环氧合酶-2 的表达，抑制 NF- κ B 激酶 mRNA 及转移

相关因子表皮生长因子受体和血管内皮生长因子的水平^[50,51]。此外,研究还发现,矢车菊素-3-O-葡萄糖苷能够抑制 B16-F10 小鼠黑色素瘤细胞的增殖,提示花青素可作为皮肤癌治疗的辅助局部药物。体外研究表明,矢车菊素-3-O-葡萄糖苷能够抑制 Caco-2 细胞增殖,进一步验证了其对人类肿瘤细胞的抑制作用^[52]。Luciene Assaf 等人评估了矢车菊素-3-葡萄糖苷(C3G)对影响白血病细胞迁移的炎症机制的影响。结果表明,高达 50 μM 的 C3G 剂量不会影响细胞代谢、活力或细胞周期阶段。C3G 显著降低细胞中 TNF- α 、IL-8、CCL2 的产生和 p-NF κ B/NF κ B 比率。它还降低了响应 LPS 或 fMLP (N-甲酰基-甲硫氨酰-亮氨酰-苯丙氨酸) 刺激的迁移速率,并降低了 Rho-GTP 表达^[53]。这些研究结果表明,花青素在癌症治疗中具有广泛的潜力。

1.3.4 抗菌作用

花青素作为一种典型的抗菌剂,具有多重抗菌机制,不仅能够直接抑制或杀死细菌,还能通过抑制细菌的吸附、侵袭、复制、组装和释放等过程,阻止其生长和扩散。其抗菌作用主要通过破坏细菌细胞壁的多糖结构以及抑制遗传物质和蛋白质的合成,从而改变细菌形态并最终杀灭微生物^[54]。此外,花青素还能激活并增强物理抗菌因子(如吞噬细胞、溶菌酶、杀菌剂、干扰素和白细胞介素等)的活性,有效消除细菌、病毒和寄生虫等病原微生物。花青素还通过增强免疫系统的功能发挥抗菌作用。它能够刺激免疫细胞的活动,促进免疫因子的分泌,从而提高宿主的免疫防御能力^[55]。此外,花青素能促进免疫器官的发育,增强体液免疫和细胞免疫的功能,进一步提高对疫苗的保护效果,并修复抗生素或化学物质等引起的免疫功能障碍。因此,花青素在抗菌技术中具有广泛的应用前景,尤其在提高免疫力和抗感染方面具有重要潜力。花青素提取物在食品安全领域的应用尤为突出^[56]。多种研究表明,花青素对多种食源性致病菌展现出显著的抑制作用。此外,花青素在不同植物中的抑菌活性存在差异,这可能与植物中花青素的类型、含量及其分子结构相关。因此,花青素作为天然抗菌剂,在食品安全领域和抗菌技术中的应用前景广阔。

1.3.5 其他应用

过去几十年中有大量研究表明,花青素在治疗多种人类疾病方面具有显著的益处^[57]。除了其广为人知的抗氧化作用,花青素还显示出抗糖尿病^[58]、抗高血压^[59],具有降脂、调节免疫力、调节代谢紊乱等多重功效。此外,花青素在心脏保护方面也具有潜力,通过减少氧化应激和炎症反应,保护心肌免受损伤,并改善血管健康。其对神经系统的保护作用也备受关注^[60],花青素能够通过减轻神经细胞的氧化损伤和炎症反应,帮助预防神经退行性疾病如阿尔茨海默病和帕金森病^[61]。此外,花青素还可增强免疫系统功能,调节免疫细胞的活性,增强机体免疫防御能力^[62]。综上所述,花青素作为一种多功能天然化合物,在多个健康领域展现出广泛的治疗潜力。

1.4 两者在实际应用中的缺陷

麝香草酚已显示出对多种细菌的疗效,包括不同的食源性和医学上重要的病原体,但是挥发性、低稳定性和高疏水性是麝香草酚的一些缺点^[11],这限制了它们的应用。对于花青素,从可食用植物中提取花青素作为潜在的药用成分来源而受到越来越多的关注。然而,花青素的稳定性较差,很容易因 pH 值、光照、温度和氧气而变质,所有这些都会很好地加速它们在长期储存过程中的降解^[63]。此外,由于胃肠道环境恶劣,花青素的渗透性低,只有小部分花青素可以被人体吸收,这导致花青素的生物利用度低。为解决类似麝香草酚和花青素的天然药物活性成分在稳定性和生物利用度方面的问题,研究人员通过开发各种递送系统来提高应用效率^[64]。

1.5 常见递送天然药物活性成分的研究

1.5.1 纳米颗粒

纳米颗粒(nano-particles)被广泛应用于药物递送领域^[65]。作为微观材料,其尺寸范围为 1-100 nm,涵盖了多种形态。其微小的尺寸赋予了它们较大的表面

积与体积比。目前研究的纳米颗粒包括以下几类：

(1) 脂质体 (Liposomes)：由磷脂双分子层构成的球形囊泡，基于两亲性特征可以自发组装来包裹亲水或疏水药物^[66]。例如，姜黄素脂质体能提高药物溶解度和肠道吸收率，同时减少氧化降解^[67]。

(2) 聚合物纳米粒 (Polymeric Nanoparticles)：由天然大分子聚合物或合成聚合物为载体，通过氢键、静电等分子间相互作用合成的纳米粒子^[68]。例如：使用卡拉胶优化了 Zein 与溶菌酶纳米颗粒并负载了姜黄素，提高了纳米颗粒的稳定性^[69]。

(3) 纳米乳液 (Nanoemulsions)：通过乳化技术形成亚微米级液滴，通常用于精油类成分的递送^[70]。例如使用香芹酚微乳液作为保藏猪肉的新型活性涂层，延长猪肉末在 4 ± 1 °C 下的保质期^[71]。

(4) 外泌体 (Exosomes)：是由植物细胞分泌的小型纳米囊泡，富含多种生物活性成分如脂质、蛋白质、RNA 等，具有低免疫原性。因其自身独特的磷脂双分子层结构，可以将药物嵌入或吸附^[72]。例如负载人参皂苷 Rg3 的外泌体通过膜整合素 $\alpha v \beta 3$ 与肿瘤血管内皮细胞特异性结合，使肝癌小鼠生存期延长至 58 天（对照组为 32 天），且无肝肾功能损伤^[73]。

(5) 金属/无机纳米颗粒：包括金属纳米颗粒 (AuNPs、AgNPs 等)、金属氧化物纳米颗粒 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 TiO_2 等)、介孔二氧化硅 (MSN)、碳纳米管 (CNTs)、黑磷纳米片 (BPNS)、量子点 (QDs, CdSe/ZnS) 等。它们通常具有独特的物理性质，在疾病诊疗、抗菌、再生医学领域有广阔的应用前景^[74, 75]。

总而言之，纳米材料技术已被证实有助于连接生物科学与物理科学领域^[76]。基于纳米结构的载体能够通过封装或附着治疗剂，并通过控制释放精准地靶向组织或器官来促进药物输送。相较于较大的材料，在原子或分子层面设计的纳米药物在人体内能够更自由地移动，从而得以实现治疗效果。基于纳米粒子 (NPs) 的药物输送系统不仅能延长药物在体内的平均滞留时间，还具有独特优势，如快速渗出以及降低被巨噬细胞吞噬的可能性。纳米结构还能成功实现亲水性或疏水性物质的共载^[77]。据报道，基于纳米药物输送系统的第一代药物已获相关部门批准使用。包含无机纳米粒子（金纳米粒子等）的脂质体和胶束已被研发出来，聚焦于药物递送、成像和治疗功能。纳米制剂能够通过多种方式将天然产物整合进

纳米载体，例如复合膜水合、高压均质化、纳米沉淀和自组装。这些方法在控制药物释放、提高药物溶解性和渗透性、改善药物靶向性、减少不良反应以及增强物理和化学稳定性方面代表了重大进步。总之，纳米技术的应用为天然产物的发展提供了有力支撑，并成为其现代化的技术基础。

1.5.2 纳米纤维

纳米纤维（nanofiber）是指直径在 1-1000 nm 范围内的纤维材料，具有高比表面积、可调控孔隙率和优异的力学性能，因此具备负载天然活性物质的能力。其独特的微观结构使其在生物医学、食品、能源、环保、电子等领域展现出巨大潜力。尤其是在生物医学领域，例如作为药物递送载体可实现局部缓释^[78]或靶向治疗^[79]，在组织工程中可构建仿生支架促进皮肤、骨或神经再生^[80]。纳米纤维广泛的应用于医疗行业。目前，纳米纤维在食品方面的应用主要是作为抗菌食品包装^[81,82]。研究表明，通过静电纺丝技术制备的含抗菌剂纤维具有很强的抗菌性能，能够有效杀灭或抑制食品表面细菌的生长。这为开发更健康、更安全的食品提供了新的可能。

但由于纳米纤维主要依靠静电纺丝的方式合成，规模化生产依然是技术瓶颈。由于其对合成材料的选择和使用有一定的标准和要求，如例如，由天然及合成聚合物制备的纳米纤维，必须具备卓越的生物相容性、可纺性以及生物降解性能^[83]。这意味着成分不得有毒或有害，且能够被人体安全代谢或排出。要求原材料具有一定的分子量和链长，从而能在电场存在的情况下形成纤维。原材料应当具备一定的抗菌、抗氧化以及防紫外线等的功能特性来满足应用需求^[84]。这些功能性成分可通过添加辅助材料来实现，不过添加量应控制在一定范围内，以保证最终产品性能稳定。

尽管面临规模化生产和长期生物安全性的挑战，但随着智能响应材料和 3D 打印技术的融合，纳米纤维有望推动个性化医疗和多功能智能材料的创新发展。

1.5.3 金属有机框架

金属有机框架（metal-organic frameworks, MOFs）是由金属离子作为节点和

有机配体组成的高比表面积结晶杂化多孔配位材料。由于其结构和功能的高度可调性，MOFs 在药物输送、生物医学成像、离子导电性、传感、催化、可逆气体储存和发光等领域有着广泛的应用^[85]。MOFs 的合成方法各不相同，如 γ -环糊精（CD）可通过 CD 构建单元通过钾离子连接而成。而金属离子通过咪唑配体以四面体配位方式连接而成的 MOFs 的一个子类被称为沸石咪唑骨架（ZIFs）。由于其拓扑结构类似于沸石，且金属-咪唑-金属角与沸石中的 Si-O-Si 角相当，因此被称为“沸石型”。

MOFs 通常通过溶胶 - 凝胶法制备，并通过以下不同方法合成：

- （1）电化学法：可连续快速形成微晶 MOFs；
- （2）水热/溶剂热法：能生成优质的 MOF 晶体，需施加数天压力，反应温度 $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，典型溶剂包括：丙酮、乙腈、醇类、二甲基亚砜（DMSO）、水、N,N-二乙基甲酰胺（DEF）和 N,N-二甲基甲酰胺（DMF）；
- （3）机械化学法：具有生态友好、经济实惠、不产生污染或有毒化合物、反应时间短且无需溶剂的特点；
- （4）微波辅助加热法：能形成均匀的孔隙形状和尺寸，且成核时间极短；
- （5）缓慢溶剂蒸发法：是在环境条件下进行的常规方法，但反应时间很长；
- （6）超声化学法：通过超声波诱导的空化实现均匀成核。

从研究中发现，所有这些方法均易受溶剂类型、试剂浓度、起始原料的摩尔比、反应的 pH 值、反离子的存在、压力、温度和时间等因素的影响^[86]。因此，我们可以通过上述合成手段合成需要的 MOF 类型。

1.5.4 水凝胶

水凝胶（hydrogel）因其优异的生物相容性、物理化学性质、能够吸收和保留大量水的三维交联聚合物网络，以及通过改性和材料整合可以赋予水凝胶的各种优异性能，因此在生物医学中得到了广泛的应用^[87]。根据不同的交联方式，水凝胶可分为物理交联、化学交联和双网络水凝胶^[88]。通过离子相互作用、链缠结、次氢键、静电吸引力、金属离子配位维持的水凝胶被称为物理交联水凝胶。水凝胶根据网络键合可分为物理水凝胶和化学水凝胶。物理交联水凝胶是通过静电相互作用、配位键、氢键、离子键和其他非共价键形成的，具有良好的生物相容性。

线性聚合物可以通过光、热和其他辐射交联。化学明胶是由化学键形成的三维网状聚合物，具有结合力强、不易断裂等优点。水凝胶根据合成材料的类型可分为合成聚合物水凝胶和天然聚合物水凝胶^[89]。常见的合成材料包括聚乙二醇和聚丙烯酰胺。天然聚合物材料包括壳聚糖、纤维素、海藻酸钠、明胶和透明质酸根据对外部刺激的敏感性，水凝胶可分为传统水凝胶和环境敏感水凝胶。环境敏感水凝胶可分为光敏、磁敏感、电敏感、温度敏感、pH 敏感、氧化还原敏感等。虽然水凝胶广泛用于生物医学领域，目前关于水凝胶的研究集中在开发更新的修饰方法、交联方法和应用等方面，以开发用于生物制品递送的高效和靶标特异性水凝胶^[90]。

1.5.5 复合膜

复合膜 (Composite film) 在药物递送和食品包装领域主要由生物聚合物制作而成。常用的生物聚合物包括多糖，如藻酸盐、卡拉胶、纤维素、甲壳素、壳聚糖等，以及蛋白质，如胶原蛋白、明胶、玉米醇溶蛋白等^[91]。使用这些天然的聚合物做成的复合膜具有良好的生物相容性和可降解性。为了应对不可降解和不可回收的塑料包装膜 (PPF) 造成的环境污染，以及由于微塑料迁移到食品中而引起的健康问题，可生物降解食品包装膜的开发受到了极大的关注^[92-94]。以天然生物聚合物为基底，当加入纳米材料时，生物聚合物和填料之间共享较大的界面面积，从而实现更好的分子迁移和松弛行为，因此可以改善生物纳米和复合材料的机械、热和阻隔性能。若纳米材料中负载了天然药物活性成分，就赋予复合膜强大的抗菌抗氧化性能。例如天然多酚 *truxillic acid* 作为抗菌剂掺入海藻酸钠基复合膜中，给复合膜提供了强大的抗菌活性^[95]。将纤维素纳米纤维 (CNF) 和羧甲基纤维素 (CMC) 两种互补作用的纤维素材料结合通过负载茶多酚 (TPs) 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有优异的抑制作用^[96]。

复合膜技术在药物递送与食品包装领域面临多重挑战与发展机遇，药物递送需平衡控释精度与生物相容性。食品包装方面环保政策驱动生物基复合膜开发^[97]，但需突破成本高的瓶颈。未来复合膜的智能化将成为共性趋势，并推动医疗与食品产业向精准化、可持续方向进阶。

1.6 制备复合膜的材料

在合成复合膜时常用的天然聚合物包含天然多糖和天然蛋白质。源自天然的多糖和蛋白质，其主链含有大量的 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 官能团以及 $-\text{CHO}$ 官能团，这使得它们能够直接参与反应，并在复合膜中形成共价或非共价键。而且天然多糖和蛋白质因具备出色的生物相容性、高黏附性、生物可降解性、无免疫和毒性反应、无免疫原性，且最终代谢产物能够在体外排出，已在医疗保健和化妆品领域得到广泛应用。

1.6.1 天然多糖

自然界中最常见的大分子聚合物是多糖^[98,99]。它主要来自植物、藻类、真菌和细菌等微生物。如壳聚糖^[100]由葡糖胺（脱乙酰单元）和 N-乙酰葡糖胺（乙酰单元）随机分布并由 β -(1-4)糖苷键连接而成。它是自然界中唯一的天然阳离子多糖。壳聚糖不溶于水，容易与酸反应形成盐。其溶解性可通过化学功能化进行调节，通过在壳聚糖上的羟基进行接枝共聚，可以形成复合膜。透明质酸钠是一种非硫酸化的阴离子氨基聚糖，由交替的 D-葡萄糖醛酸和 N-乙酰葡糖胺单元组成。作为大多数天然组织的主要成分，透明质酸钠具有良好的亲水性和生物相容性^[101]，并具有抗衰老、抗炎、保湿和润滑作用。大量基础研究和医学应用表明，基于多糖的复合膜因其生物相容性、粘附性和抗菌性，是理想的输送系统材料^[102]。

1.6.2 蛋白质

自然界中富含植物和动物蛋白，如丝素蛋白、大豆蛋白、玉米醇溶蛋白和牛血清白蛋白等。由于蛋白质具有丰富的官能团，主要通过与交联剂的侧链和氨基酸残基的反应来实现。然而，由于物理合成的天然蛋白复合膜网络中分子间作用力相对较弱，其稳定性较差且缺乏可调性，通常不适用于生物材料或者食品包装。通过添加其他天然聚合物，可以增强复合膜的机械性能，同时保持蛋白基复合膜的生物相容性。通过 ZIF-8 负载姜黄素与壳聚糖和玉米醇溶蛋白之间产生化学交联，改善了疏水性玉米醇溶蛋白和亲水性壳聚糖之间的界面相容性^[103]。

1.6.3 合成聚合物

相较于天然聚合物复合膜，合成聚合物复合膜具备物理化学性质更宽泛、批次间差异可控性更强、商业可得性更高以及应用范畴更广等优势^[104]。此外，将合成聚合物用作材料能够规避疾病传播，降低过敏风险。合成聚合物的功能特性主要通过与其他材料接枝。例如，将聚乙二醇（PEG）和聚乙烯醇（PVA）链接并作为负载葡萄籽提取物的纳米银（AgNPs）的载体，合成的 AgNPs/PVA-g-PEG 复合材料在控制微生物和抑制癌细胞方面具有显著的潜力^[105]。众多合成聚合物，除以上两种，还有聚丙烯酰胺（PAM）和聚多巴胺（PDA）等已被用于制备多功能复合膜。

1.7 立题依据及研究目的

Zein 因其能够将疏水性物质封装在生物基材料中而备受关注。其天然来源、生物降解性、机械稳定性和安全性使其成为食品包装的理想选择。然而，Zein 为基底的复合膜往往质地脆且柔韧性欠佳，这对其在包装领域的应用构成限制。为应对此类问题，近期研究借助聚合物浇铸技术将 zein 与添加剂加以融合，以改良蛋白基复合膜的性能^[106]。虽然类似 PEG-400 和甘油等增塑剂的引入显著提升了 Zein 复合膜的柔韧性，然而其引发的生物安全性风险不容忽视^[107]。

卡拉胶是一种从红藻类海藻中提取的天然线性硫酸化多糖，主要由交替连接的 D-半乳糖和 3,6-脱水-D-半乳糖单元通过糖苷键构成。卡拉胶的特性与硫酸酯基团的数量和位置密切相关，如 κ -型卡拉胶。 κ -型卡拉胶含 1 个硫酸酯基（位于 D-半乳糖的 C4 位），与钾离子结合形成硬而脆的凝胶。卡拉胶凭借其独特的凝胶和稳定性能，成为医药、食品及工业中不可替代的多糖^[108-110]。

ZIF-8，沸石咪唑酸盐框架-8（由 2-二甲基咪唑和 Zn^{2+} 组成）是金属有机骨架（MOFs），具有出色的化学稳定性和可忽略不计的细胞毒性^[111]；优异的化学官能，可以与天然聚合物 Kc 和 Zein 上的活性基团发生化学交联，使其成为亲水性天然聚合物和疏水性蛋白之间的良好界面润滑剂；此外，ZIF-8 在其独特的 2D 层状结构之间显示出大孔隙，使其可以高负载天然药物活性成分。因其具有 pH 敏感性可以精确控制药物的释放，为天然药物活性成分提供更有效的递送特性，从

而增强了天然药物活性成分的稳定性和生物利用度^[112]。

因此,本研究的主要目的探索开发具有特异性功能的 Kc 和 Zein 基复合材料体系。借助负载天然药物活性成分的 ZIF-8 来改善 Kc 和 Zein 之间的交联,合成复合材料体系并进行优化,以开发绿色可再生的生物基材料,并应用于功能性食品和药物体内递送等。

1.8 研究内容

1.通过采用浇筑法并辅助超声合成复合膜,根据不同比例 Kc/Zein 复合膜厚度、溶解率、水蒸气透过性等方面选择最优比例。然后将 Thy@ZIF-8 分散在 Kc/Zein 复合膜中。通过扫描电镜、SEM-EDS、XPS、红外光谱、XRD 对复合膜进行基础表征,考察了复合膜的物理特性如厚度、机械性能、水蒸气透过率、溶胀率、水接触角。另外测试了复合膜的生物活性,如 Thy 的释放率、生物相容性、抗氧化活性、抗菌性能。最后通过对蓝莓的保鲜实验测试复合膜的应用潜力。

2.构建 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜,进一步探究 ZIF-8/Kc/Zein 复合体系的性能。对合成的 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜进行基础微观形貌表征、物理特性考察、生物活性检测后,通过新鲜牛奶和鱼类进行保藏实验测试复合膜在保藏过程中的显色度变化敏感性。

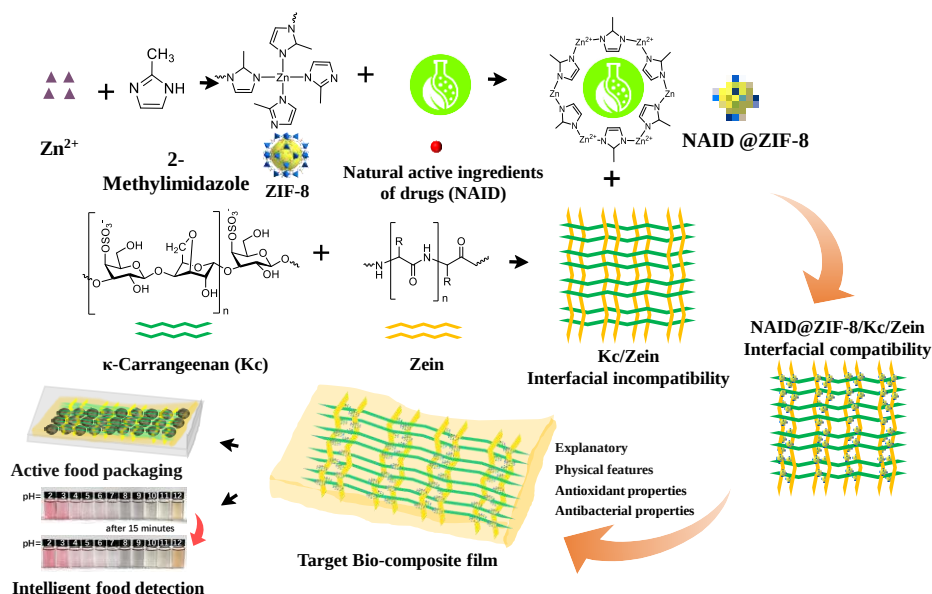


图 1-1 本论文研究思路图例
Figure 1-1 Schematic diagram of the study

第 2 章 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的制备及延长蓝莓货架期的研究

2.1 引言

近年来, 由不可降解塑料和细菌感染引起的食品污染已成为一个主要问题, 环境污染、全球变暖和日益增长的食品安全风险使其加剧。这导致对可持续、可再生、可食用和可生物降解的包装材料的需求增加^[113]。生物基材料是有前途的解决方案。Thy 是一种在百里香中发现的天然化合物, 以其抗菌、抗氧化和抗真菌特性而闻名。它广泛用于控制水果采后疾病, 并被 FDA 认为是“公认的安全”(GRAS)。然而, Thy 有水溶性差、化学不稳定性、挥发性和强烈的气味的局限性, 这使得它更难用于食品保鲜。基于多糖的复合膜, 尤其是由 Kc、壳聚糖和纤维素制成的复合膜, 以其安全性和出色的阻隔性能而闻名。然而, 多糖膜具有机械强度弱、亲水性高和气体阻隔性能差等缺点。玉米醇溶蛋白是玉米中的一种主要储存蛋白, 因其能够在生物基材料中封装疏水性物质而受到关注。其自然来源、生物降解性、机械稳定性和安全性使其成为食品包装的好选择。然而, 玉米醇溶蛋白复合膜通常很脆且缺乏柔韧性, 限制了它在包装中的使用。金属有机框架(MOF)由金属离子或与有机配体键合的团簇制成的复合材料, 在食品包装中显示出巨大的前景。沸石咪唑框架-8(Zeolite imidazole framework-8, ZIF-8)是 MOF 的一种, 由于其抗菌性能和热稳定性而特别受到关注。ZIF-8 释放的 Zn^{2+} 具有抗菌和抗炎作用, 提高了其食品保鲜的潜力。

本研究拟设计并合成一种新型 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜材料, 考察其物理、化学及功能特性。同时, 以蓝莓为模型水果, 评估该复合膜在食品保鲜方面的表现。本研究旨在为 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜在食品包装中的潜力提供有价值的见解, 并帮助推进可持续和高性能包装材料的发展。

2.2 实验材料及仪器

2.2.1 实验材料

表 2-1 主要实验药品
Table 2-1 Main experimental drugs

试剂名称	规格	生产厂家
2-甲基咪唑	AR	阿拉丁
六水合硝酸锌	AR	国药集团
麝香草酚 (Thy)	AR	麦克林
甲醇	AR	麦克林
玉米醇溶蛋白 (Zein)	-	Sigma-Aldrich
溴化钾 (KBr)	SP	阿拉丁
酪大豆胨液体培养基	BR	海博生物
琼脂粉	BR	百思
2, 2-联苯基-1-苦基肼基	AR	阿拉丁
2, 2-联氮双 (3-乙基苯并	AR	阿拉丁
无水乙醇	AR	泰坦
去离子水	-	-
PBS	pH = 4.5	碧云天
PBS	pH = 7.4	碧云天
κ -卡拉胶 (Kc)	AR	阿拉丁

2.2.2 实验仪器

表 2-2 主要仪器
Table 2-2 Main Instruments

仪器名称	型号	生产厂家
pH 计	PHS-3E	上海雷磁
磁力搅拌器	DF-101S	力辰邦西
旋转蒸发仪	RE-52AA	上海亚荣
离心机	Velocity 18R	达美柯
Zeta 电位粒度仪	Zetasizer Nano	英国马尔文

真空冷冻干燥机	ZS90 LGJ-12	北京松源
紫外可见分光光度计	UV-5500PC	上海元析
傅里叶变换红外光谱	IR Prestige-21	日本岛津
X 射线衍射仪	Nexsa G2X	美国赛默飞
酶标仪	AINFINITE NANO	瑞士帝肯
立式压力蒸汽灭菌器	YXQ-100A	上海博迅
净化工作台	SF-CJ-2A	上海三发
质构仪	CT V1.8 Build 31	布鲁克菲尔德
场发射扫描电子显微	S-4800/S-8600	日本日立/
热重分析仪	DTG-60H	日本岛津
水接触角仪	OCA15EC	德国迪飞
精密鼓风干燥箱	THZ-98AB	上海一恒
激光共聚焦显微镜	Zeiss LSM 900 with	德国蔡司
色度仪	HP-C210	中国汉普

2.3 实验方案

2.3.1 复合膜优化

采用浇筑法^[114]并辅助超声合成复合膜。首先，将 Kc 在 60 °C 的 50 mL 水中溶解，持续搅拌（pH = 7.0，用 0.1 mol/L 的 NaOH 调节）。将通过使用 85 % 乙醇溶液中制备的 Zein 溶液缓慢加入到 Kc 溶液中，混合物搅拌 60 min。采用超声处理（40 KHZ, 30 min）去除气泡。然后将混合物倒入平板中，在 40-50 °C 下干燥 24 h，得到 Kc/Zein 复合膜。其中 Kc 与 Zein 的质量比分别为 1:0、1:0.125、1:0.25、1:0.5、1:0.75。并通过测试其厚度、溶解率、水蒸气透过率选定最优。

2.3.2 ZIF-8 和 Thy@ZIF-8 纳米颗粒的制备

（1）ZIF-8 的制备过程如下：将 0.492 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.066 g 2-甲基咪唑分别溶于 20 mL 甲醇中，并以 500 rpm 在室温下使用磁力搅拌器搅拌 30 min。随后将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液缓慢加入到 2-甲基咪唑溶液中。将混合物搅拌 24 h，再静置 4 h。通过离心（12,000 rpm, 15 min）收集所合成的 ZIF-8 纳米颗粒，

使用甲醇将纳米颗粒洗涤 3 次，并使用冻干机在真空下干燥 24 h。

(2) Thy@ZIF-8 的合成过程如下：采用了浸渍法制备 Thy@ZIF-8。首先将 ZIF-8 粉末溶于 50 mL 甲醇中，等完全溶解后加入等量的 Thy。将混合物搅拌 48 h，然后静置 24 h。然后通过离心（12,000 rpm, 15 min）获得 Thy@ZIF-8 纳米颗粒，用甲醇洗涤 3 次以去除未被包埋的 Thy，并在真空下干燥 24 h。

2.3.3 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的制备

对于 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜，将 ZIF-8 或 Thy@ZIF-8 粉末溶解在甲醇中，加入到 Kc 溶液中，以 300 rpm/min 的速度搅拌 1 h。接下来的步骤与制备 Kc/Zein 复合膜相同，从而得到 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜。复合膜中各组分的最终质量比为：Kc:Zein = 1:0.25，Kc:Zein:ZIF-8 = 1:0.25:0.1，Kc:Zein:Thy@ZIF-8 = 1:0.25:0.1。

2.3.4 ZIF-8 纳米颗粒对 Thy 包封率及载药率测定

使用紫外分光光度计测定 ZIF-8 纳米粒子中 Thy 的包封率（EE）和载药量（LE）。首先，在 273 nm 处建立纯 Thy 的浓度-吸光度标准曲线。将新制备的 Thy@ZIF-8 纳米粒子溶解于 pH 值为 4.0 的水中，并稀释至所需浓度。测量吸光度（Y），并计算 ZIF-8 纳米粒子中 Thy 的浓度（X）。EE 和 LE 通过公式计算得出。

$$EE(\%) = \frac{Thy_{in\ ZIF-8}\ (mg)}{Thy_{all}\ (mg)} \times 100\% \quad (2-1)$$

$$LE(\%) = \frac{Thy_{in\ ZIF-8}\ (mg)}{Thy@ZIF-8\ (mg)} \times 100\% \quad (2-2)$$

2.3.5 ZIF-8、Thy@ZIF-8 纳米颗粒粒径、PDI 和 Zeta 电位的测定

使用配备动态光散射（DLS）的粒径仪对 ZIF-8 和 Thy@ZIF-8 纳米粒子的粒径、多分散指数（PDI）和 Zeta 电位进行了测量。

2.3.6 扫描电子显微镜 (SEM)

使用在 10 kV 加速电压下运行的 SU8600 场发射扫描电子显微镜表征样品的微观结构和表面形态。通过 SU4800 FE-SEM 获取复合膜的横截面图像。对于横截面图像，将复合膜在液氮中冷冻、断裂，并使用导电胶将断裂表面朝上固定在 SEM 样品台上。镀金后，检查横截面。

2.3.7 SEM-能量色散 X 射线光谱 (SEM-EDS)

使用配备有 EDS 探测器的 SU8600 场发射扫描电子显微镜对样品中的元素分布进行分析。通过 EDS 分析确定元素组成和空间分布情况。

2.3.8 X 射线光电子能谱 (XPS)

使用 X 射线光电子能谱仪（配备 Al K α X 射线源）进行了 XPS 测量。

2.3.9 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)

将冷冻干燥的样品和溴化钾按 1:100 的比例在玛瑙研钵充分研磨，然后将混合物压成片，在 4000-400 cm⁻¹ 测量范围内以 4 cm⁻¹ 的分辨率获取红外光谱。

2.3.10 X 射线衍射 (XRD)

使用宽角 X 射线衍射仪对样品的晶体结构进行了分析。衍射图谱在 2 θ 为 5-50°的范围内记录，加速电压为 40 kv，扫描速率为 10°/min，管电流为 40 mA。

2.3.11 热重分析 (TGA)

使用差热-热重同步分析仪进行 TGA 热重分析。将样品研磨成细粉，并置于氮气气氛下的氧化铝坩埚中。升温速率设为 10 °C/min，氮气流量为 50 mL/min，测试温度从 20~900 °C。

2.3.12 复合膜的物理性能表征

2.3.12.1 厚度及机械性能测量

复合膜厚度通过千分尺进行测量。将复合膜裁切成条状（5.0 × 1.0 cm），并在每条复合膜的多个位点进行厚度测量以确保精度。复合膜（长 5.0 mm、宽 1.0 mm）的机械性能，包括应力和应变，采用质构分析仪进行测试。初始夹具间距设定为 25 mm，复合膜拉伸速率为 50 mm/min。

2.3.12.2 水蒸气渗透率（WVP）

水蒸气透过率（WVP）依据先前的方法^[115]予以测定。复合膜被裁剪为 5.0 cm×5.0 cm 的正方形，并附着于装有 3 g 无水氯化钙的称量瓶口。通过橡胶带将瓶子和复合膜密封，以保障装置的气密性能。此组件放置于 25 °C 及 75 % 相对湿度（RH）的干燥器中达 24 h。水蒸气透过率依据等式进行计算。：

$$WVP = \frac{\Delta m \times d}{A \times t \times P} \quad (2-3)$$

其中 Δm (kg) 表示测试前后瓶子重量的变化， d (m) 是复合膜的厚度， A (m²) 是复合膜暴露于环境中的面积， t (s) 是测试持续时间， P (Pa) 是整个复合膜的蒸气压差，在 25 °C 和 75 % 湿度下值为 0.02308 atm。

2.3.12.3 溶胀率（SR）

将干燥的复合膜切成条状（5.0 cm × 1.0 cm）并称重以记录初始质量。然后将试纸条浸入 50 mL 水中 30 min。浸泡后，将条带悬浮 60 s 去除多余的水分。记录最终质量，溶胀率用下面的公式计算获得：

$$Swelling\ rate = \frac{M1 - M0}{M0} \times 100\% \quad (2-4)$$

其中， $M0$ 是复合膜的初始质量， $M1$ 是吸水后质量。

2.3.12.4 水接触角 (WCA)

用接触角测角仪测量复合膜的水接触角。将复合膜平放在测试台上，将 10 μL 蒸馏水轻轻滴入表面。拍摄接触角图像时，测量误差保持在 $\pm 2.5^\circ$ 以内。

2.3.13 复合膜中 Thy 的释放

按照以前的方法评估了复合膜中 Thy 的释放曲线^[116]。将复合膜浸入 pH 值为 4.5 和 7.4 的 PBS 溶液中。在预定的时间间隔（1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、24 和 36 h）收集 2 mL 上清液，并加入等体积的新鲜溶液。通过使用紫外-可见分光光度计测量 $\lambda = 273 \text{ nm}$ 处的吸光度来定量 Thy 释放的量。

2.3.14 生物相容性测试

使用 CCK-8 测定评估复合膜对细胞生长和活力的影响。将复合膜（紫外线灭菌）在 37 $^\circ\text{C}$ 的 DMEM 培养基中浸泡 24 h，制备复合膜浸出物储备液（10 mg/mL），然后将其稀释至所需浓度（0、25、50、100、200 和 400 $\mu\text{g/mL}$ ）。将 L929 小鼠成纤维细胞与不同浓度的复合膜提取物溶液在 96 孔板中孵育。孵育 24 h 后，向每个孔中加入 100 μL 10% CCK-8 溶液，并将板再孵育 2 h。使用酶标仪测量 450 nm 处的吸光度。使用方程计算细胞活力：

$$\text{Cell viability} = \frac{A_s - A_b}{A_c - A_b} \times 100\% \quad (2-5)$$

其中 A_c 、 A_b 和 A_s 分别表示对照组（CCK-8 溶液）、空白组（PBS 溶液）和样品组的吸光度值。

2.3.15 复合膜的抗氧化活性

2.3.15.1 DPPH 自由基清除试验

DPPH 清除测定使用的方法略微修改进行^[117]。将复合膜研磨并溶于 4 mL 水中以制备工作溶液，然后将其稀释至所需浓度。将复合膜提取物（2 mL）与 DPPH 溶液（100 $\mu\text{mol/L}$, 2 mL）混合，并在黑暗中反应 1.5 h。复合膜提取物的最终浓度如下：Kc/Zein 和 ZIF-8/Kc/Zein 为 5 mg/mL，Thy@ZIF-8/Kc/Zein 浓度为 1.25、

2.5、5 和 7.5 mg/mL。然后，将 200 μ L 反应混合物转移至 96 孔板中，并使用酶标仪测量 517 nm 处的吸光度。使用方程计算 DPPH 清除活性。

$$DPPH \text{ radical scavenging ratio (\%)} = \left(1 - \frac{A_s}{A_c}\right) \times 100\% \quad (2-6)$$

其中 A_c 是空白，DPPH 甲醇溶液的吸光度， A_s 是样品组的吸光度。

2.3.15.2 ABTS 自由基清除试验

ABTS 清除试验是根据我们之前的方法进行。将 ABTS 溶液（7 mmol/L）与等体积的过硫酸钾（2.45 mmol/L）混合，并在黑暗中孵育 16 h，制备 ABTS 自由基储备液。用 PBS 溶液（10 mmol/L）将所得混合物稀释至吸光度为 $A_{734} = 0.7 \pm 0.02$ ，作为 ABTS 自由基工作溶液。将总共 100 μ L 按上述指定浓度制备的复合膜提取物与 100 μ L ABTS 工作溶液混合，并在避光中孵育 30 min。使用酶标仪在 734 nm 处测量吸光度，使用不含样品的溶液作为空白对照。ABTS 清除活性使用公式计算：

$$ABTS \text{ radical scavenging ratio (\%)} = \left(1 - \frac{A_s}{A_c}\right) \times 100\% \quad (2-7)$$

其中 A_c 是空白，ABTS 溶液的吸光度， A_s 是样品组的吸光度。

2.3.16 复合膜的抗菌活性

2.3.16.1 抗菌测试

使用平板计数法^[118]评估复合膜对金黄色葡萄球菌（ATCC 6538，革兰氏阳性）和大肠杆菌（BNCC 336655，革兰氏阴性）的抗菌活性。将复合膜加重、研磨、灭菌并溶于 2 mL 水中，以制备不同浓度的工作溶液。培养细菌悬浮液，并使用紫外-可见分光光度计在 600 nm 处调节至 0.5 的光密度（OD）。将复合膜溶液与等体积的稀释 100 倍细菌悬浮液混合，并将混合物在振荡培养箱中以 200 rpm/min 孵育 2 h。复合膜提取物的最终浓度如下：Kc/Zein 和 ZIF-8/Kc/Zein 为 3.5 mg/mL，Thy@ZIF-8/Kc/Zein 浓度为 3.5、7.5 和 11.5 mg/mL。稀释至 1000 倍后，将 50 μ L 悬浮液均匀涂抹在 LB 琼脂平板上，并将平板在 37 $^{\circ}$ C 下孵育过夜。计算每个板上的细菌菌落总数以评估复合膜的抗菌活性。

2.3.16.2 Live-Dead 荧光染色测定

使用激光扫描共聚焦荧光显微镜进行 Live-Dead 荧光染色测定。将上述共同孵育 2 h 的菌液取 0.5 mL 离心，并用 PBS 洗涤菌液 2-3 次。然后在黑暗中用 PI 和 SYTO9 染料对细菌进行荧光染色。将两种染料与菌液共孵染色 15 min 后离心，并用 PBS 洗涤菌液 2-3 次。将细菌样品液滴在载玻片上并用 2.5 % 的戊二醛固定细菌，并通过激光共聚焦荧光显微镜观察细菌中的荧光分分布。

2.3.17 蓝莓保鲜测试

2.3.17.1 蓝莓失重率

新鲜蓝莓经过精心挑选、清洗并在室温下干燥。然后用 Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜包裹蓝莓，并在室温下储存在单独的保存盒中。以未处理的蓝莓为对照组。在第 1、3、5、7 和 9 天测量蓝莓的重量。使用方程计算失重率：

$$Weight\ loss\ rate = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100\% \quad (2-8)$$

其中 W_0 表示蓝莓贮藏前的初始质量， W_t 表示贮藏期间不同时间点蓝莓的质量。

2.3.17.2 蓝莓表面颜色变化

使用精密比色计监测蓝莓在储存过程中皮色的变化。使用 L^* 、 a^* 、 b^* 和 ΔE^* 值量化色差。 L^* 值表示亮度，值越高，颜色越亮（越白）。 a^* 值表示红绿轴，其中正值表示红色，负值表示绿色。 b^* 值表示黄蓝色轴，正值表示黄度，负值表示蓝色。总色差（ ΔE^* ）使用方程计算：

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2-9)$$

其中 ΔL^* 表示亮度的差异， Δa^* 表示沿红色/绿色轴的差异， Δb^* 表示沿黄色/蓝色轴的差异。

具体来说， $\Delta L^* = L_{\text{样品}} - L_{\text{标准}}$ ， $\Delta a^* = a_{\text{样品}} - a_{\text{标准}}$ ， $\Delta b^* = b_{\text{样品}} - b_{\text{标准}}$ 。

2.3.17.3 蓝莓硬度变化

使用 CT310 质构分析仪测量蓝莓的硬度。使用 TA4/1000 探针，触发力为 5 g，测试速度为 1 mm/s，压缩应变为 50 %。将每个蓝莓直接放置在测试平台上的探针下方，让探针垂直按压，直到蓝莓变形 50 %。

2.3.18 复合膜的室内模拟降解试验

复合膜的室内降解实验使用略微修改的方法进行^[119]。将复合膜（50 mg、5.0 cm × 5.0 cm）埋在从附近田地收集的 100 g 土壤中。通过在第 1、3、7、12、19、26 和 33 天观察和拍摄复合膜来监测降解过程，以分析复合膜形态随时间的变化。

2.3.19 统计分析

所有测量至少重复 3 次，结果表示为平均值 ± 标准差。在 GraphPad Prism v6.0.2 中使用单因素方差分析进行数据分析，组间统计显著性设置为 $P < 0.05$ 。

2.4 结果与讨论

2.4.1 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的优化与制备

表 2-3 复合膜优化表征
Table 2-3 Optimization Characterization of Composite Membrane

Kc/Zein	1:0	1:0.125	1:0.25	1:0.5	1:0.75
Thickness (mm)	0.050±0.001	0.052±0.001	0.053±0.002	0.057±0.004	0.059±0.003
SR (%)	3206.00±105.37	2927.04±108.54	2428.57±103.16	1687.50±106.27	1372.62±1021.84
Solubility (%)	3.001±0.097	3.121±0.117	3.196±0.096	3.506±0.145	3.983±0.169
WVP ($\times 10^{-8} \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	3.343±0.235	2.981±0.267	2.267±0.101	1.892±0.098	-

通过不同质量比的 Kc 和 Zein 制备的复合膜厚度、溶解率、水蒸气透过率测试如下：随着 Zein 含量的增加，膜的厚度逐渐增加，从 1 : 0 质量比的 0.050 ±

0.001 mm 增加到 1:0.75 质量比的 0.059 ± 0.003 mm, 说明 Zein 的加入对复合膜的结构有一定影响。复合膜的溶胀率随着 Zein 含量的增加而显著降低, 从 1:0 质量比的 $3206.00 \pm 105.37\%$ 下降到 1:0.75 质量比的 $1372.62 \pm 1021.84\%$, 表明 Zein 的引入可能增强了膜的交联程度或降低了其对水的吸收能力。复合膜的溶解率随着 Zein 含量的增加而略微升高, 从 $3.001 \pm 0.097\%$ 增加到 $3.983 \pm 0.169\%$, 说明 Zein 的加入使复合膜变的不稳定, 增加了膜的水溶性。复合膜的 WVP 值随着 Zein 含量的增加逐渐降低, 从 1:0 质量比的 $3.343 \pm 0.235 (\times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$ 下降到 1:0.5 质量比的 $1.892 \pm 0.098 (\times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$, 表明 Zein 的添加可能增强膜的阻隔性能。然而, 在 1:0.75 质量比下, 因合成的复合膜太脆, 不具有测试 WVP 的能力。基于以上, 选择厚度适中、溶胀率良好、溶解率较小, 还具有一定阻隔性能的 1:0.25 作为优选。

ZIF-8 的粒径、PDI 和 Zeta 电位分别为 271.34 ± 5.16 nm、 0.07 ± 0.03 和 21.93 ± 1.79 mV。对于 Thy@ZIF-8, 值分别为 287.07 ± 5.15 nm、 0.13 ± 0.03 和 23.98 ± 1.14 mV (图 2-1 A-C)。这些值的增加主要是由于 Thy-ZIF-8 复合物的形成, 这是通过 Thy 和 ZIF-8 框架之间的非共价相互作用发生的, 例如氢键、疏水相互作用、 π - π 堆叠和弱配位键。低 PDI 值表明纳米颗粒在溶液中稳定且均匀。DLS 和 SEM 测量的颗粒粒径之间的差异 (图 2-2) 可能由多种因素引起, 例如每种技术的不同测量原理、样品制备方法以及材料的物理特性。DLS 测量溶液中 ZIF-8 粒子的流体动力学直径, 这可能受到布朗运动和溶剂相互作用以及粒子聚集的影响^[120]。相比之下, SEM 测量干燥的 ZIF-8 颗粒的实际尺寸, 这些颗粒通常较小, 反映了单个颗粒或小聚集体的大小。此外, 根据标准曲线 (图 2-1 D), Thy@ZIF-8 纳米颗粒中 Thy 的 EE 和 LE 分别为 $81.47 \pm 1.16\%$ 和 $3.86 \pm 0.07\%$ 。高载量支持 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的功能特性。

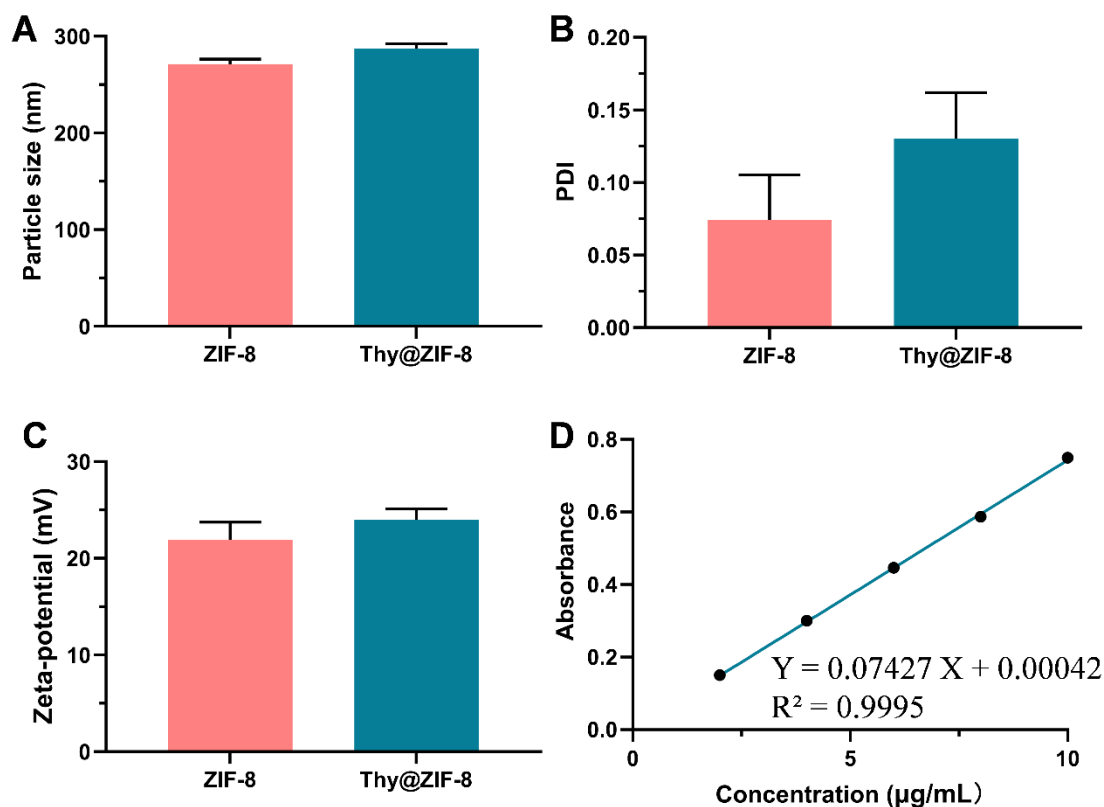


图 2-1. (A) ZIF-8 和 Thy@ZIF-8 纳米颗粒的粒径, (B) 多分散指数 (PDI), (C) Zeta 电位。(D) 纯 Thy 在 273 nm 波长下浓度范围为 2-10 μg/mL 时浓度与吸光度关系的回归方程。

Fig.2-1. (A) Particle size, (B) PDI, and (C) Zeta-potential of ZIF-8 and Thy@ZIF-8 nanoparticles.

(D) Regression equation for the concentration-absorbance relationship of pure Thy over a concentration range of 2–10 μg/mL at 273 nm.

2.4.2 复合膜的特征

2.4.2.1 SEM

分析了这些生物聚合物材料的微观形貌。ZIF-8 和 Thy@ZIF-8 纳米颗粒都表现出规则的多面体结构, 具有明确的边缘、光滑的表面和均匀的颗粒大小 (图 2 A 和 B)。它们相似的微形态表明, Thy 的封装不会显著破坏 ZIF-8 的固有框架结构。在横截面图像中, Kc/Zein 复合膜 (图 2-2 C) 清楚地显示出更多不规则的白色条纹, 表明结构相对松散, 组分之间的相容性较弱。然而, 随着 Thy@ZIF-8 的掺入, 这些不规则条纹显著减少, 复合膜的微观结构变得更加均匀 (图 2-2 D)。在表面图像中, Kc/Zein 复合膜表现出粗糙、不均匀和凹凸不平的微表面结构 (图 2-2 E), 而 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜显示出明显更精细、更均匀和更光滑的微

表面结构（图 2-2 F）。此外，通过放大 Kc/Zein 复合膜的表面结构（图 2-2 G 和 H），我们可以进一步观察到不规则的白色条纹，而 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜呈现出更精细和均匀的表面结构，这与以前的研究一致^[121]。这些结果表明，Thy@ZIF-8 有助于提高复合膜的机械强度和韧性，提高其结构稳定性和 Kc 与 Zein 之间的界面相容性，并为麝香草酚的持续释放提供载体，从而增强复合膜的抗菌和抗氧化性能，为水果保鲜提供更好的支持。

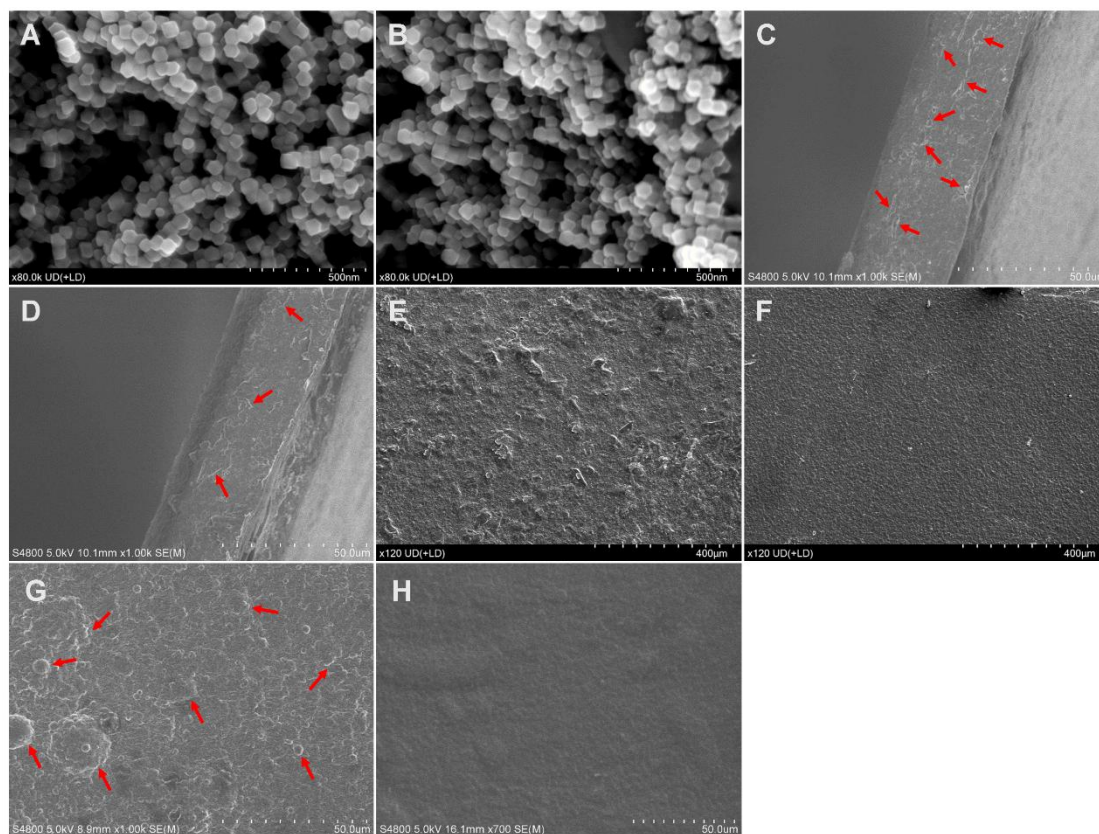


图 2-2. 样品的扫描电子显微镜（SEM）图像：（A）ZIF-8 纳米粒子；（B）Thy@ZIF-8 纳米粒子；（C）Kc/Zein 复合膜的横截面视图；（D）Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的横截面视图；（E）Kc/Zein 复合膜的表面形貌；（F）Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的表面形貌；（G）Kc/Zein 复合膜的放大表面形貌；（H）Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的放大表面形貌。红色箭头所指的白色不规则条纹代表 Kc 和 Zein 之间的界面间隙。

Fig-2 2. SEM images of the samples: (A) ZIF-8 nanoparticles; (B) Thy@ZIF-8 nanoparticles; (C) cross-sectional view of the Kc/Zein film; (D) cross-sectional view of the Thy@ZIF-8/Kc/Zein film; (E) surface morphology of the Kc/Zein film; (F) surface morphology of the Thy@ZIF-8/Kc/Zein films; (G) magnified surface morphology of the Kc/Zein film; (H) magnified surface morphology of the Thy@ZIF-8/Kc/Zein films. The white irregular streaks indicated by the red arrow represent the interfacial gaps between Kc and Zein.

2.4.2.2 SEM-EDS

EDS 映射分析为复合膜的元素组成提供了重要的见解。Kc/Zein 复合膜主要由 C、N、O 和 S 组成，元素百分比分别为 45.94 %、15.23 %、32.21 %和 6.62 %（图 2-3 A-D 和 J）。这些值证实了 Kc/Zein 基质的主要成分的存在，这些成分对复合膜的结构和功能至关重要。然而，Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜（图 2-3 E-I 和 K）显示出额外的元素，特别是锌（Zn），证实了 Thy@ZIF-8 成功掺入 Kc/Zein 基质中。发现该复合膜的元素组成为 52.18 % C、10.66 % N、10.19 % O、7.68 % S 和 19.29 % Zn。Zn²⁺ 的存在相对较高的百分比（19.29 %），表明 ZIF-8 的成功包埋，它在增强复合膜的机械和功能性能方面起着关键作用。为了证明 Zn²⁺ 在复合膜中的均匀分布，进一步对 Zn²⁺ 的进行 EDS 映射分析（图 2-3 I），表明 Zn²⁺ 的均匀分散穿过 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的表面。这种均匀分布确保了 Thy 的有效掺入，Thy 嵌入 ZIF-8 结构中，提供生物活性化合物的受控和持续释放。复合膜中 Zn²⁺ 的均匀性也突显了 ZIF-8 与 Kc/Zein 基质的良好融合，有助于整体提升复合膜的抗菌和抗氧化性能。这些详细的 EDS 结果证实了 Thy@ZIF-8 对 Kc/Zein 复合膜的成功修饰，并证明了其增强的结构完整性、成分的均匀分布以及在水果保鲜应用中扩展功能的潜力。

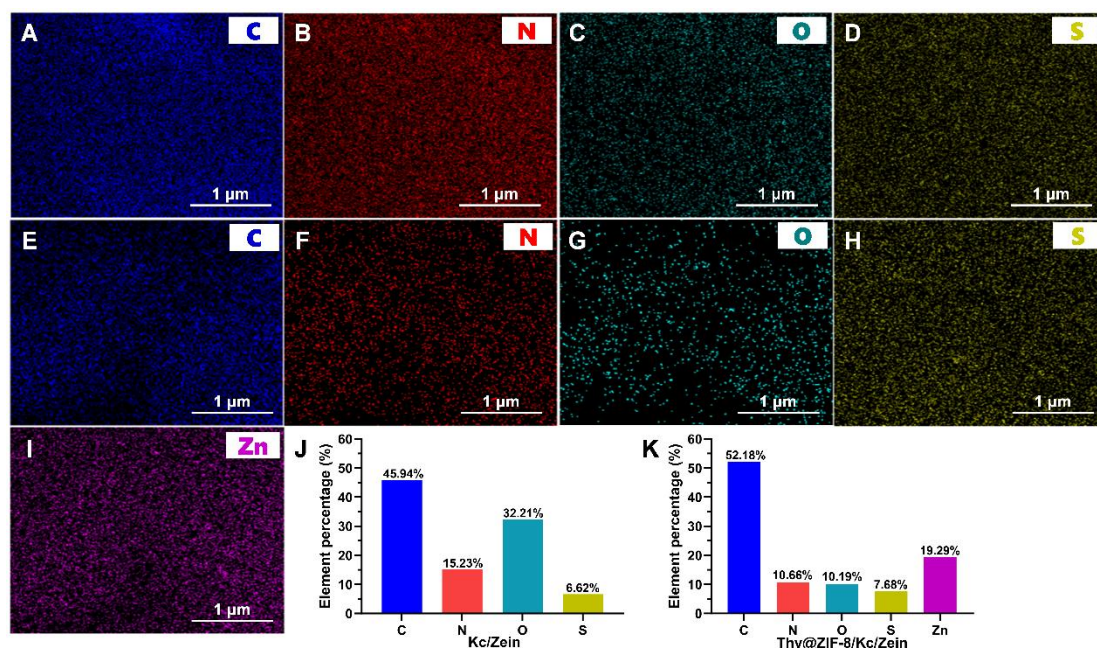


图 2-3. 样品的 EDS 图像：(A) C，(B) N，(C) O 和 (D) S 对于 Kc/Zein；(E) C，(F) N，(G) O，(H) S 和 (I) Zn 对于 Thy@ZIF-8/Kc/Zein。(J) Kc/Zein 的元素组成。(K) Thy@ZIF-8/Kc/Zein 的元素组成。

Fig. 2-3. EDS images of the samples: (A) C, (B) N, (C) O, and (D) S for Kc/Zein; (E) C, (F) N, (G) O, (H) S, and (I) Zn for Thy@ZIF-8/Kc/Zein. (J) Element composition for Kc/Zein. (K) Element composition for Thy@ZIF-8/Kc/Zein.

2.4.2.3 XPS

为了研究 Kc/Zein 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜成分之间的相互作用, 获得了两种复合膜的 XPS 光谱。Kc/Zein 的全谱图 (图 2-4 A) 揭示了 C、N、O 和 S 元素的特征峰, 结合能分别为 284.50、401.25、534.75 和 171.75 eV。N 信号归因于 Zein 中的氨基, 而 S 信号来源于 Kc 中的硫酸根基团。相比之下, Thy@ZIF-8/Kc/Zein 的光谱在 284.25、400.50、534.00、169.50 和 1022.30 eV 处分别对应于 C、N、O、S 和 Zn 元素 (图 2-4 F)。Zn 信号的出现表明 ZIF-8 结构成功整合到 Kc/Zein 基质中, 进一步证实了复合膜的完整性。这些特征元素的结合能的微小变化表明, Thy@ZIF-8 的掺入改变了组分之间的化学键合, 这意味着复合膜内存在非共价相互作用。

为了进一步分析化学环境, 对 C 1s、N 1s、O 1s、S 2p 和 Zn 2p 的高分辨率光谱进行了检测。在 Kc/Zein 的 C 1s 光谱中, 观察到了三个峰, 分别位于 288.16 eV (C=O)、286.48 eV (C-O/C-OH) 和 284.82 eV ($-\text{CH}_2-$ /C-NH₂) (图 2-4 B)。加入 Thy@ZIF-8 后, 这些峰分别略微移动至 288.29、286.52 和 284.80 eV (图 2-4 G), 表明 Thy@ZIF-8 的加入改变了 Kc 与 Zein 之间的键合特性。在 N 1s 光谱中, Kc/Zein 显示出位于 401.63 和 399.02 eV 的两个峰, 分别对应于 N-H 和 N-C, 而在 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 中, 这两个峰分别移动至 401.43 和 399.09 eV (图 4 C 和 H)。Kc/Zein 的 O 1s 谱图在 533.58、532.96 和 532.19 eV 处显示三个峰, 分配给 $-\text{OSO}_3-$ 、C-O-C /O-H 和 C=O 分别为 (图 2-4 D)。在 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 中, 这些峰分别略微移动到 533.51、532.68 和 531.72 eV (图 2-4 I)。Kc/Zein 的高分辨率光谱显示 S 2p 在 170.16 和 168.59 eV 处出现峰 S 2p 1/2 和 S 2p 3/2, 而在 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 中, 这些峰分别移动到 169.70 和 168.76 eV (图 2-4 E 和 J)。这些变化表明, 氢键和静电相互作用在复合膜的形成中起着重要作用。此外, 在 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜中, Zn 2p 有两个峰值 Zn 2p 1/2 和 Zn 2p 3/2, 分别在 1045.10 和 1021.90 eV 处观察到 (图 2-4 K)。值得注意的是, 复合膜的高分辨率 N 1s 和 O 1s 光谱在 400.70 和 530.78 eV 处显示出峰, 分别对应于 N-Zn

和 O-Zn 键。这些结果进一步证实了复合膜的成功合成以及 ZIF-8 中的 Zn^{2+} 与 Kc 的 -OH 基团和 Zein 的 -NH₂/-OH/-COOH 基团的配位。

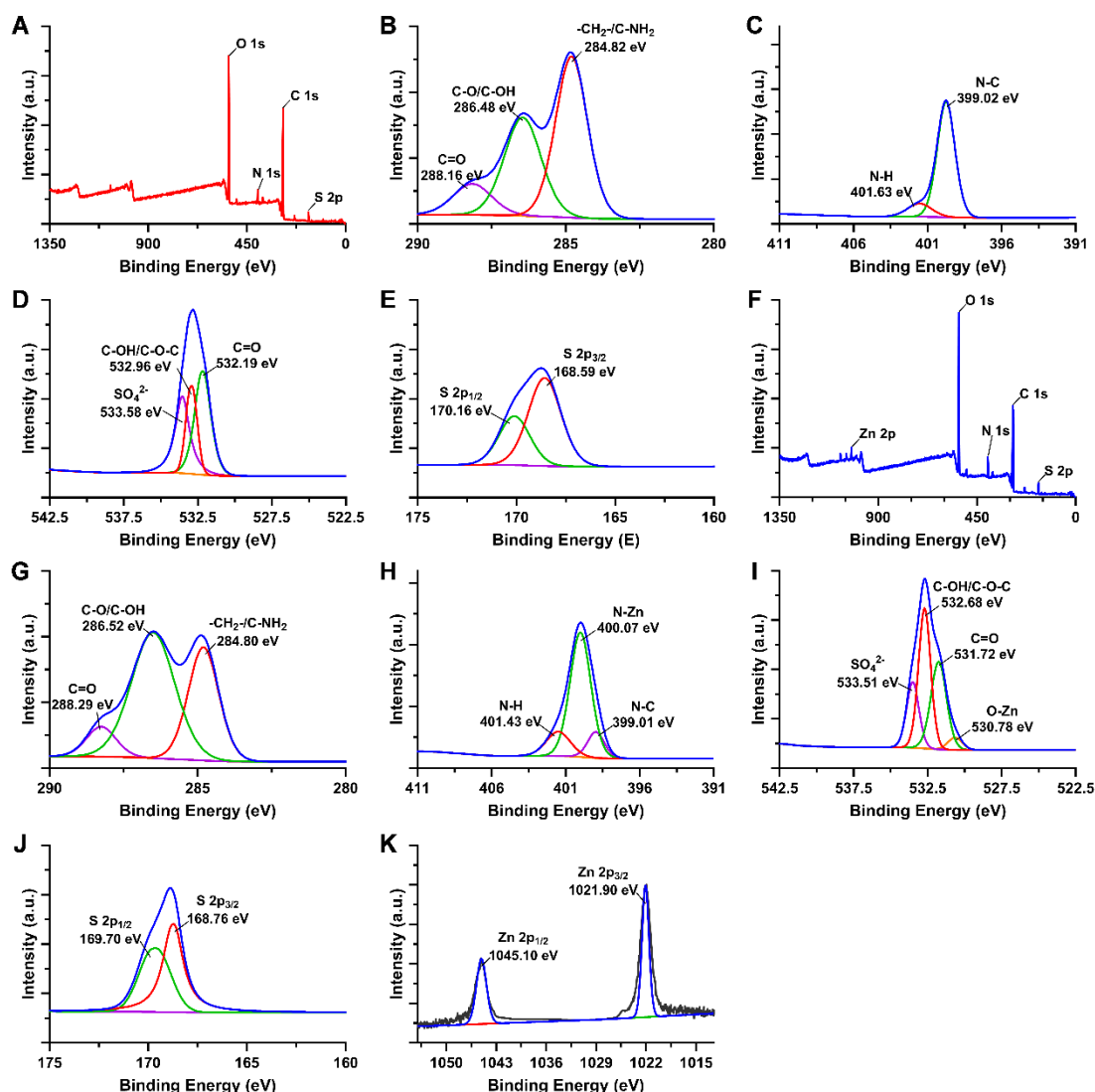


图 2-4. Kc/Zein (A) 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein (F) 的 XPS 谱图。Kc/Zein 的高分辨率 XPS 谱图: (B) C 1s, (C) N 1s, (D) O 1s 和 (E) S 2p; Thy@ZIF-8/Kc/Zein 的高分辨率 XPS 谱图: (G) C 1s, (H) N 1s, (I) O 1s, (J) S 2p 和 (K) Zn 2p

Fig.2-4. XPS survey spectra of Kc/Zein (A) and Thy@ZIF-8/Kc/Zein (F). High-resolution XPS spectra for Kc/Zein: (B) C 1s, (C) N 1s, (D) O 1s, and (E) S 2p; for Thy@ZIF-8/Kc/Zein: (G) C 1s, (H) N 1s, (I) O 1s, (J) S 2p, and (K) Zn 2p

2.4.2.4 FT-IR 红外光谱

通过傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 测量来探究各组分之间的相互作用 (图 2-5 A、B 及插图 1)。Thy 的光谱在 3162.5、2962.1、1750.2、1246.5 和 539.5 cm^{-1} 处显示出特征峰。ZIF-8 在 3140.2、2935.5 和 1586.5 cm^{-1} 处出现峰, 分别对应

芳香族 C-H、脂肪族 C-H 和 C-N 键的伸缩振动。 422.7 cm^{-1} 处的峰归因于 Zn-N 配位键的伸缩振动,表明 ZIF-8 框架的完整性^[116]。在 Thy@ZIF-8 的光谱中, Thy 的特征峰消失, Zn-N 键从 422.7 cm^{-1} 移至 410.2 cm^{-1} , 表明 Thy 成功地通过 Zn^{2+} 与 Cy 的羟基之间的相互作用被封装在 ZIF-8 中。Kc 的光谱在 3455.4 、 2956.6 和 1227.7 cm^{-1} 处出现峰, 分别对应 O-H、C-H 和 S=O 的伸缩振动^[122]。Zein 在 3315.5 cm^{-1} 处显示出一个宽吸收峰 (O-H 伸缩振动), 以及在 1645.3 和 1539.2 cm^{-1} 处的酰胺 I 和 II 带, 分别对应于 C=O 和 C-N/C-C 伸缩振动。在 Kc/Zein 光谱中, Kc 的 O-H 峰从 3455.4 cm^{-1} 移至 3681.5 cm^{-1} , Kc 的 S=O 键从 1227.7 cm^{-1} 移至 1223.5 cm^{-1} , Zein 的酰胺 I 带从 1645.3 cm^{-1} 移至 1653.3 cm^{-1} , 酰胺 II 带从 1539.2 cm^{-1} 移至 1543.7 cm^{-1} 。这些位移表明 Kc 与 Zein 之间存在氢键和静电相互作用。当将 Thy@ZIF-8 加入到 Kc/Zein 基质中时, Thy@ZIF-8/Kc/Zein 光谱显示 Kc 的 S=O 键 (从 1227.7 cm^{-1} 移至 1225.5 cm^{-1}) 和 Zein 的 C=O 键 (从 1645.3 cm^{-1} 移至 1649.5 cm^{-1}) 发生位移。ZIF-8 的特征峰 410.2 cm^{-1} 也移至更高的波数 (431.9 cm^{-1})。这些变化表明各组分之间形成了化学和非共价相互作用, 例如 ZIF-8 中的 Zn^{2+} 、Thy 中的 -OH 基团、Kc 中的 S=O/-OH 基团以及 Zein 中的 C=O/-OH/-NH₂ 基团。这些相互作用提高了 Kc 和 Zein 之间的界面相容性, 而 ZIF-8 则起到了桥接组分的作用。

2.4.2.5 XRD

XRD 光谱用于检查材料的晶体结构 (图 2-5 C 和插图 2)。Thy 的 XRD 图谱在 2θ 值处表现出特征衍射峰, 分别为 7.67° 、 16.91° 、 18.82° 、 23.32° 、 24.14° 、 25.42° 、 26.75° 和 28.20° 。对于 ZIF-8, 峰值出现在 7.22° 、 10.25° 、 12.69° 、 17.92° 、 26.55° 和 29.67° , 这之前报道的值相匹配^[123]。有趣的是, Thy@ZIF-8 的 XRD 图谱显示出与 ZIF-8 相似的峰, 没有来自 Thy 的峰, 这表明 Thy 的添加不会影响 ZIF-8 的晶体结构。这表明 Thy 成功封装在 ZIF-8 腔内^[124]。这些结果与 SEM 和 FT-IR 分析一致。Zein 的 XRD 光谱在 9.72° 和 20.05° 处显示出两个宽峰, 表明其为无定形结构。同样, Kc 在 19.74° 处有一个宽峰, 表明它也是无定形的。在 Kc/Zein 的 XRD 图谱中, 峰移至 21.61° , 来自 Zein 的 9.72° 峰消失, 在 29.33° 处出现新的峰。当 ZIF-8 和 Thy@ZIF-8 添加到 Kc/Zein 基质中时, 峰分别从 21.61°

进一步移动到 22.33° 和 25.11° , 在 29.33° 处的峰逐渐消失。Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜与 Thy 和 ZIF-8 没有明显的衍射峰。这可以用几个因素来解释: (1) Thy 和 ZIF-8 的掺入可能使它们无定形或高度分散, 导致它们的衍射峰消失^[125]。(2) 如果 Thy 和 ZIF-8 均匀分散, 粒径小, 它们的峰可能难以检测或可能被 Kc 和 Zein 等其他成分掩盖。(3) 由于成分的质量比和负载能力, 复合膜中 Thy 的低浓度可能会使其衍射峰更难检测^[126]。(4) 复合膜中的成分 (Kc 和 Zein) 与 ZIF-8 之间的相互作用会影响 ZIF-8 原始结构和结晶度的保持, 尤其是在存在氢键或静电相互作用等强相互作用的情况下^[127]。这些结果表明, ZIF-8 和 Thy@ZIF-8 都以无定形形式整合到生物聚合物基质中。峰偏移意味着 Thy@ZIF-8 会影响组分之间的分子间相互作用。

2.4.2.6 TGA

进行 TGA 以评估复合膜的热行为 (图 2-5 D)。Thy 在 50°C 和 150°C 之间表现出热蒸发。ZIF-8 和 Thy@ZIF-8 在加热时都经历了三个不同的失重阶段。与 ZIF-8 相比, Thy@ZIF-8 在每个阶段都表现出更明显的体重减轻。在第一阶段 (20°C - 185°C), 重量损失是由于水分蒸发造成的。Thy@ZIF-8 的较高失重是因为 Thy 被物理吸附在 ZIF-8 框架内, 并在热上分解。Gao 等人也发现了类似的结果^[128]。在第二阶段 (185°C - 450°C), 重量损失主要是由于 ZIF-8 中有机配体的碳化。对于 Thy@ZIF-8, 由于封装的 Thy 在第三阶段 (450°C - 780°C), ZIF-8 和 Thy@ZIF-8 都表现出重量减轻, 主要是由于 ZIF-8 结构中有机化学键的断裂^[129]。Thy@ZIF-8 在 680°C 稳定, 表明完全分解。对于玉米醇溶蛋白, 第一次重量损失 (20°C - 270°C) 是由于水分蒸发。随后在第二阶段 (270°C - 400°C) 快速失重, 并在 400°C 至 770°C 之间进一步分解, 这是由于化学键的分解和碳化^[130]。对于 Kc, 由于水分蒸发, 第一次重量损失发生在 20°C 和 150°C 之间。在 140°C 至 240°C 之间, 糖苷键断裂, 释放出小分子。在第三阶段 (190°C - 500°C), Kc 的碳主链分解^[131]。在 580°C 以上没有观察到进一步的重量损失, 表明挥发性成分完全蒸发。在 Kc/Zein 复合膜中, 重量稳定在 670°C 时发生, 与单个组分相比, 热稳定性有所提高。ZIF-8/Kc/Zein 在 755°C 下稳定, 而 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜表现出更好的稳定性, 在 860°C 下稳定。这些结果表明, 添加 Thy@ZIF-8 大

大提高了 Kc/Zein 聚合物复合膜的热稳定性。

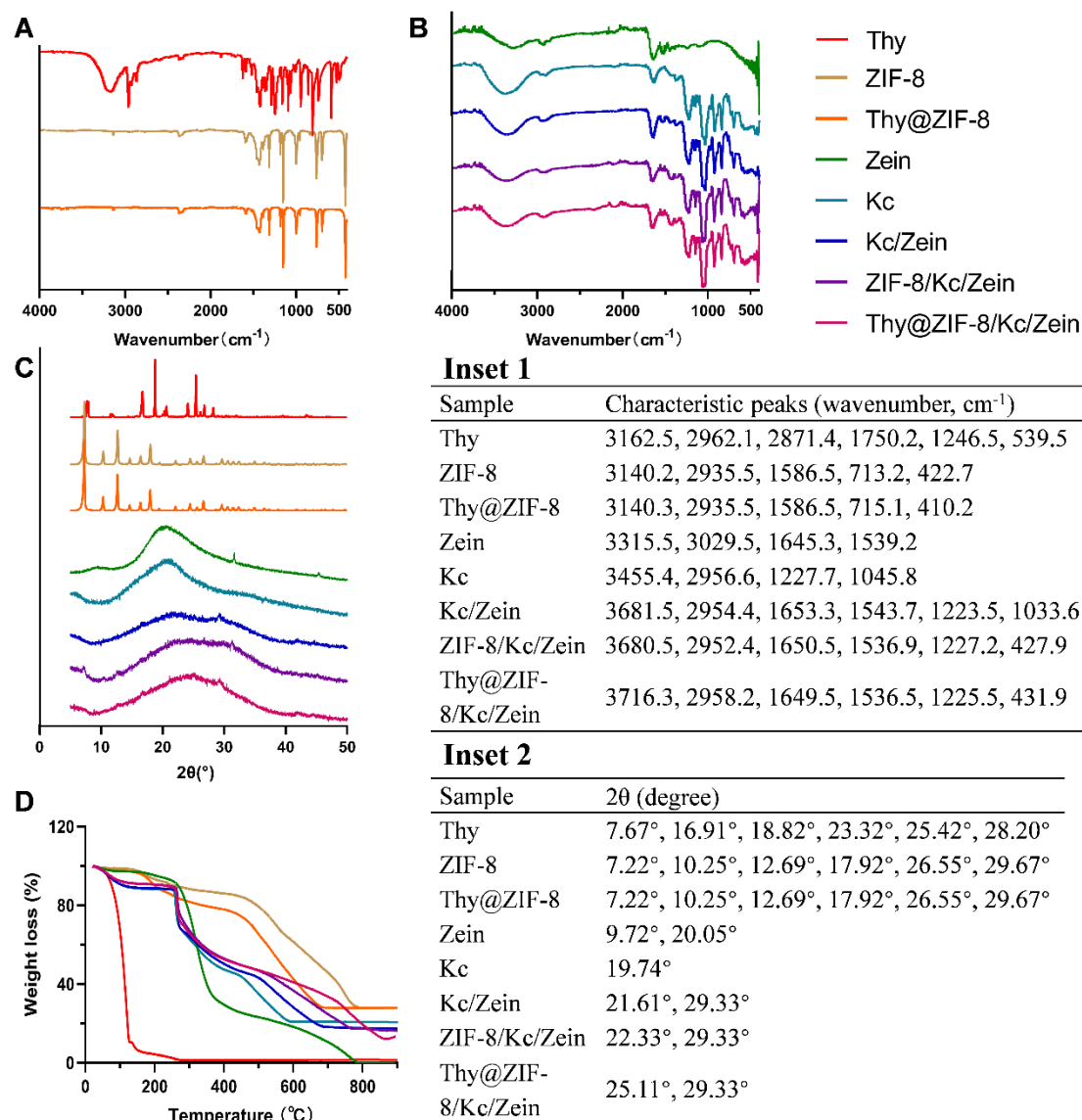


图 2-5. Thy、ZIF-8、Thy@ZIF-8、Zein、Kc、Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 的傅里叶变换红外光谱 (A、B)、X 射线衍射 (C) 和热重分析 (D) 光谱。插图 1 和 2 分别突出显示了傅里叶变换红外光谱和 X 射线衍射光谱中的主要特征峰位置。

Fig. 2-5. FT-IR (A, B), XRD (C), and TGA (D) spectra of Thy, ZIF-8, Thy@ZIF-8, Zein, Kc, Kc/Zein, ZIF-8/Kc/Zein, and Thy@ZIF-8/Kc/Zein. Insets 1 and 2 highlight the main characteristic peak positions in FT-IR and XRD spectra, respectively.

2.4.3 复合膜的物理性能

2.4.3.1 厚度和机械性能

评价了 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的物理性质 (图 2-6)。Kc/Zein 的复合膜

厚度为 0.053 ± 0.0004 mm, ZIF-8/Kc/Zein 为 0.052 ± 0.0002 mm, Thy@ZIF-8/Kc/Zein 为 0.052 ± 0.0001 mm (图 2-6 A)。这些结果表明, ZIF-8 和 Thy@ZIF-8 的加入不会显著影响复合膜厚度。机械强度和柔韧性对于生物膜在处理和运输过程中抵抗外部压力非常重要^[132]。Kc/Zein 复合膜的应力为 32.612 ± 1.369 MPa, 应变为 $13.937 \pm 1.455\%$ 。ZIF-8/Kc/Zein 的应力增加到 34.253 ± 1.634 MPa, 应变为 $19.707 \pm 1.320\%$ (图 2-6 B)。Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜具有最高的拉伸强度 (应力, 40.631 ± 1.527 MPa) 和最高的断裂伸长率 (应变, $21.223 \pm 1.018\%$)。这些机械性能与水果包装中使用的一些天然和合成塑料复合膜和虫胶复合材料相似甚至更好^[118]。这些结果表明, 添加 Thy@ZIF-8 可以改善 Kc/Zein 复合膜的机械性能。这种改进可能是由于 ZIF-8 高度有序的金属有机框架结构, 它通过增强氢和配位键等相互作用来增强复合膜。

2.4.3.2 水蒸气透过率 (WVP)

WVP 是评估包装材料控制食品与其周围环境之间水分转移能力的重要因素。Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的 WVP 值分别为 2.270 ± 0.102 、 1.115 ± 0.760 和 $0.764 \pm 0.166 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ (图 2-6 C)。WVP 的降低是由于 Kc/Zein 复合膜中存在孔隙, 允许水蒸气通过。然而, Thy@ZIF-8 的加入大大改善了复合膜的水蒸气阻隔性能。在以前的研究中也报道了类似的结果, 例如负载香芹酚的魔芋葡甘露聚糖/聚乳酸纳米纤维膜^[117]。Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜中较低的 WVP 可能是由分子间非共价相互作用引起的, 这些相互作用产生了更致密、更紧凑的网络结构。此外, Thy 的疏水性增强了复合膜的耐水性, 而 Thy@ZIF-8 对水蒸气的弱亲和力进一步降低了 WVP。

2.4.3.3 溶胀率 (SR)

Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的溶胀率分别为 $2265.143 \pm 10.041\%$ 、 $1963.707 \pm 11.139\%$ 和 $1936.797 \pm 7.836\%$ (图 2-6 D)。高溶胀行为主要是由于 Kc 在复合膜中的亲水性。ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的溶胀速率低于 Kc/Zein 复合膜, 这可能是由于 ZIF-8 和 Kc/Zein 之间的氢键, FT-IR 分析证实了这一点。Thy@ZIF-8/Kc/Zein 膜的溶胀率略低于 ZIF-8/Kc/Zein, 这可能是

由于 Thy 的疏水性，这减少了复合膜和水分子间的相互作用^[133]。

2.4.3.4 水接触角 (WCA)

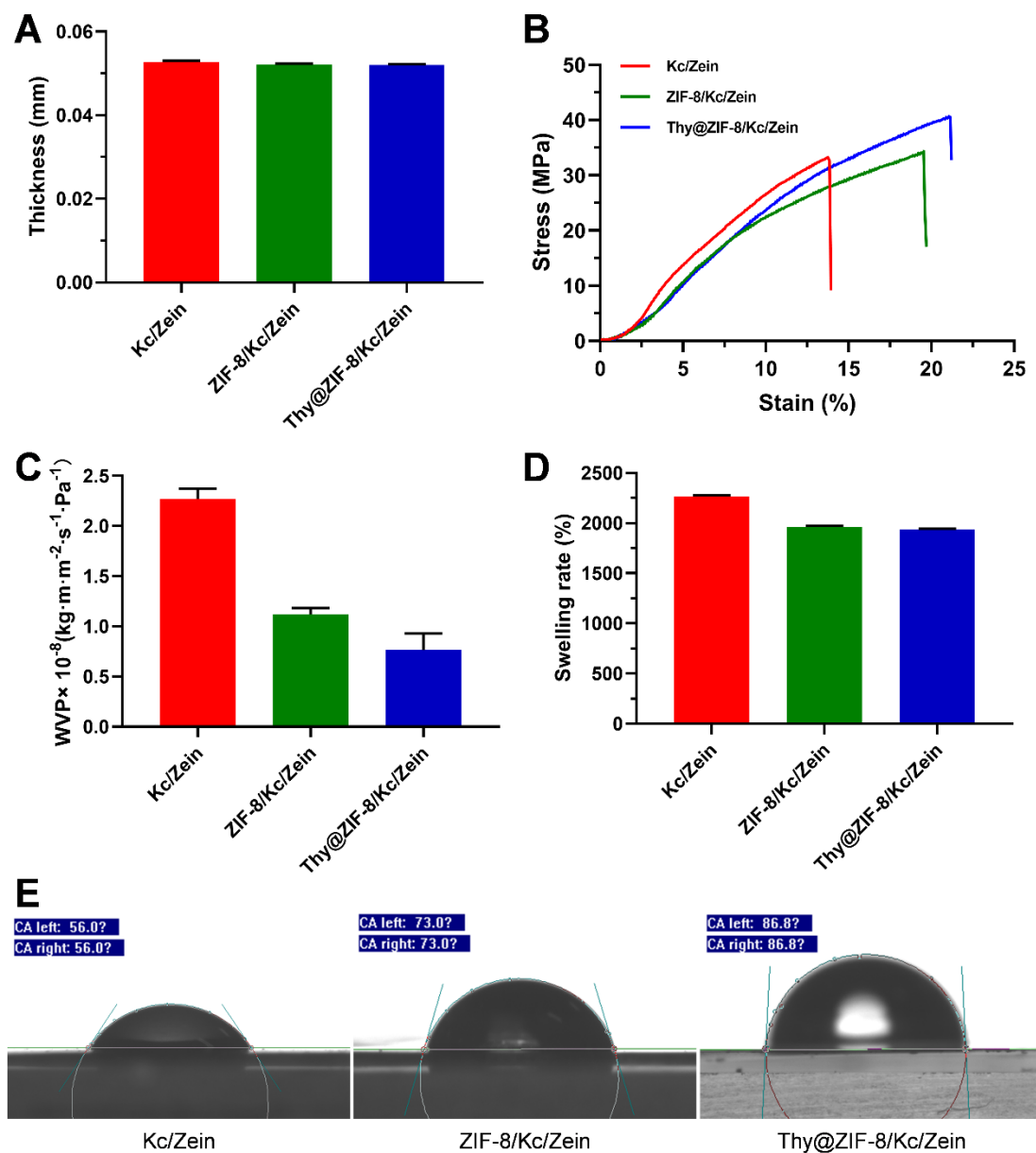


图 2-6. Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的厚度 (A)、应力 (B)、水蒸气透过率 (C)、溶胀率 (D) 和水接触角 (E)。

Fig. 2-6. Thicknesses (A), stress (B), WVP (C), swelling rate (D), and water contact angle (E) of Kc/Zein, ZIF-8/Kc/Zein, and Thy@ZIF-8/Kc/Zein films.

水接触角可以反应出复合膜对水的亲和力。Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的水接触角分别为 46.0°、73.0° 和 86.8° (图 2-6 E)。Kc/Zein 值较低的原因可能是成膜过程中 Kc 和 Zein 之间的界面相容性差，这会

导致更粗糙和更多的液体吸收。相比之下，疏水性 Thy 和 ZIF-8 的添加增加了水接触角，表明在复合膜中的相容性更好。这些相互作用改善了组件之间的结合，减少了相分离，并创造了更光滑、更疏水的表面。

2.4.4 复合膜中 Thy 的释放

在不同 pH 条件下，在 PBS 中评估 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 膜中释放的 Thy（图 2-7 A）。在 pH = 7.4 时，Thy 释放缓慢，但在 pH = 4.5 时其释放显著增加。在前 5 h 内，pH = 7.4 的累积释放量为 $29.523 \pm 0.687\%$ ，pH = 4.5 的累积释放量为 $74.547 \pm 0.947\%$ 。36 h 后，累计释放量分别达到 $39.330 \pm 1.995\%$ 和 $91.959 \pm 0.454\%$ 。这些结果表明，复合膜中的 ZIF-8 金属框架在酸性条件下会分解，证实了其 pH 响应释放特性。这种行为与之前的研究一致，表明 ZIF-8 在酸性环境中降解，这有助于释放封装的生物活性剂^[134]。会发生降解的原因是 ZIF-8 的有机配体在酸性条件下被质子化，破坏了 Zn^{2+} 和咪唑环之间的化学键，导致 ZIF-8 结构崩溃^[135]。随着 ZIF-8 的降解，它会在 36 h 内释放 Thy，提供持续的抗菌活性。

2.4.5 生物相容性测试

使用 CCK-8 测定法测试复合膜的生物安全性（图 2-7 B）。在浓度为 0-400 $\mu\text{g/mL}$ 时，Kc/Zein 膜的细胞活力高于 100%，这可能是因为天然多糖（Kc）和蛋白质（Zein）作为营养物质促进了细胞生长。对于 ZIF-8/Kc/Zein 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 膜，当浓度从 0 增加到 400 $\mu\text{g/mL}$ 时，细胞活力略有下降。然而，细胞活力保持在 90% 以上，表明较高浓度的 ZIF-8 的细胞毒性不会显著影响细胞健康^[136]。这些结果表明，Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜具有良好的生物相容性，使其适合用作食品工业中的活性包装材料。

2.4.6 复合膜的抗氧化活性

使用 DPPH 和 ABTS 清除测定法评估复合膜的抗氧化活性（图 2-7 C 和 E）。Kc/Zein 和 ZIF-8/Kc/Zein 膜都表现出最小的抗氧化活性，因为多糖、蛋白质和 ZIF-8 不具有固有的抗氧化特性。然而，Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的 DPPH 和

ABTS 清除能力均显著增加。这种改善可归因于 ZIF-8 中 Thy 的受控释放。对于载有没食子酸的 γ -环糊精金属有机框架也发现了类似的结果^[137]。Thy@ZIF-8/Kc/Zein 的 DPPH 和 ABTS 清除活性随浓度从 1.25 增加到 7.5 mg/mL 而增加。在最高浓度 (7.5 mg/mL) 下, DPPH 的清除率达到 $75.60 \pm 0.53\%$, ABTS 的清除率达到 $61.49 \pm 1.19\%$ 。此外, 保存 3、6 和 10 天的复合膜的 DPPH 清除率分别为 $75.11 \pm 0.53\%$ 、 $74.87 \pm 0.81\%$ 和 $74.85 \pm 0.49\%$ (图 2-7 D 和 F)。复合膜贮藏 3 天、6 天、10 天后的 ABTS 清除率分别为 $61.80 \pm 1.05\%$ 、 $60.70 \pm 1.96\%$ 和 $60.30 \pm 0.85\%$ 。这些结果表明, Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜具有稳定和持续的抗氧化活性, 使其成为食品包装应用防止变质和延长保质期的有前途的材料。

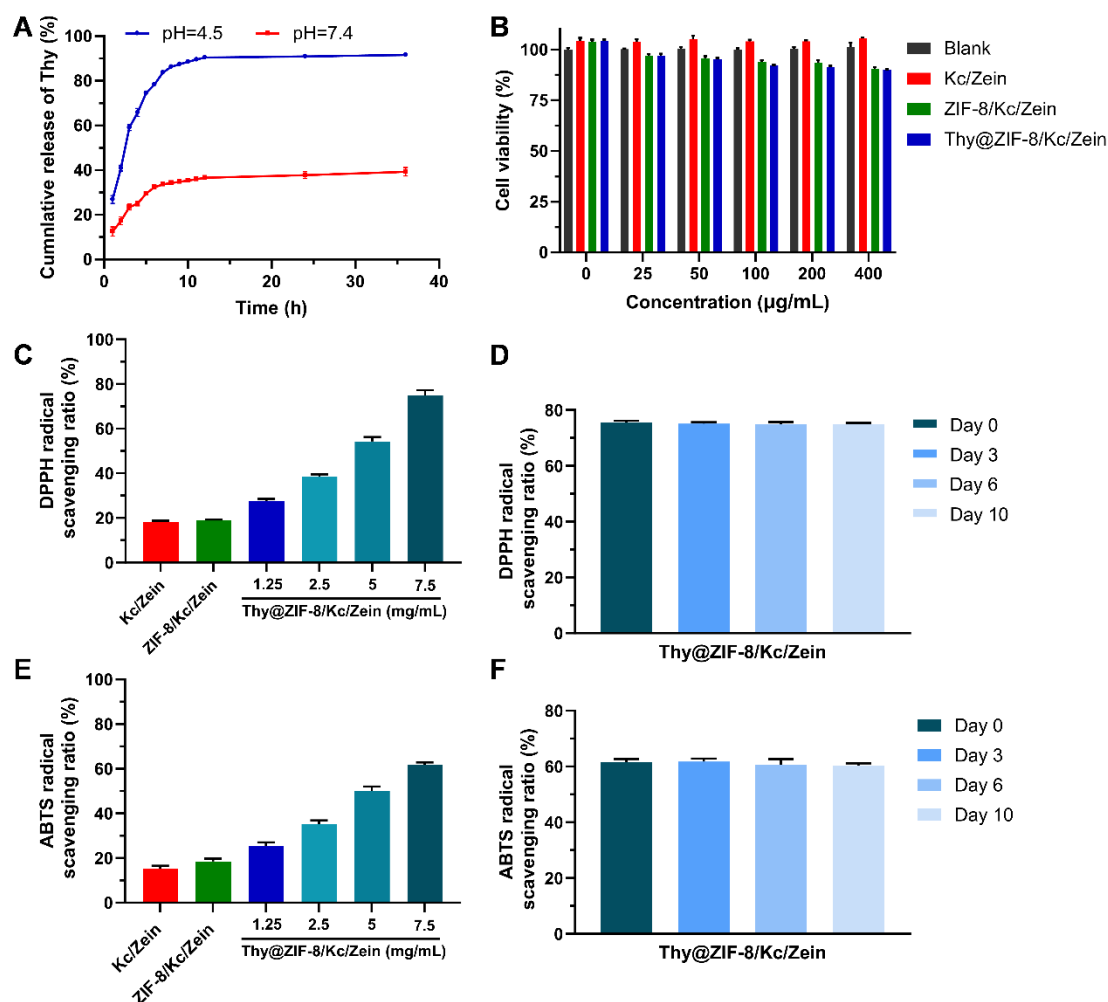


图 2-7. (A) 在 pH 值为 4.5 和 7.4 时, Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜中 Thy 的释放曲线; (B) 复合膜的生物相容性评估: Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein、Thy@ZIF-8/Kc/Zein; (C) 复合膜的 DPPH 清除活性; (D) Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜在第 0、3、6 和 10 天的 DPPH 清除活性随时间的变化; (E) 复合膜的 ABTS 清除活性; (F) Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜在第 0、3、6 和 10 天的 ABTS 清除活性随时间的变化。

Fig. 2-7. (A) Release profile of Thy from Thy@ZIF-8/Kc/Zein film at pH 4.5 and 7.4; (B) Biocompatibility evaluation of the films: Kc/Zein, ZIF-8/Kc/Zein, Thy@ZIF-8/Kc/Zein; (C) DPPH scavenging activity of the films; (D) Time-dependent DPPH scavenging activity of Thy@ZIF-8/Kc/Zein on days 0, 3, 6, and 10; (E) ABTS scavenging activity of the films; (F) Time-dependent ABTS scavenging activity of Thy@ZIF-8/Kc/Zein on days 0, 3, 6, and 10.

2.4.7 复合膜的抗菌活性

如图 2-8 所示评估了复合膜对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抗菌活性。由多糖和蛋白质制成的 Kc/Zein 复合膜没有显示出抗菌作用,因为其细菌计数与对照组相似。然而, ZIF-8/Kc/Zein 复合膜对 *S. aureus* 和 *E. coli* 均表现出很强的抗菌活性,细菌存活率分别为 $24.543 \pm 1.162\%$ 和 $69.330 \pm 1.048\%$ 。Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜表现出更强的抗菌效果, *S. aureus* 的存活率为 $5.973 \pm 0.307\%$, *E. coli* 的存活率为 $17.817 \pm 0.590\%$ 。当 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 浓度从 3.75 mg/mL 增加到 11.25 mg/mL 时,细菌存活率逐渐降低,表明具有浓度依赖性抗菌作用。ZIF-8/Kc/Zein 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜增强的抗菌活性是由于 ZIF-8 带正电的 Zn^{2+} 和细菌细胞壁中带负电荷的离子之间的静电相互作用。这种相互作用破坏了细胞结构,导致细胞质内容物泄漏和细胞死亡^[138]。此外, Thy 是一种天然抗菌剂,会破坏微生物外膜,导致脂多糖的释放并改变脂肪酸和磷脂的组成。这些变化会影响细菌膜的通透性,导致去极化和细菌死亡^[139]。Thy 与 Zn^{2+} 的组合在 ZIF-8 中产生协同抗菌作用,提高复合膜的整体抗菌性能^[140]。因此, Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜显示出更好的抗菌效果,尤其是与 *E. coli* 相比,对 *S. aureus* 的抗菌效果更好。这些结果支持了它在抗菌食品包装中的潜在用途。

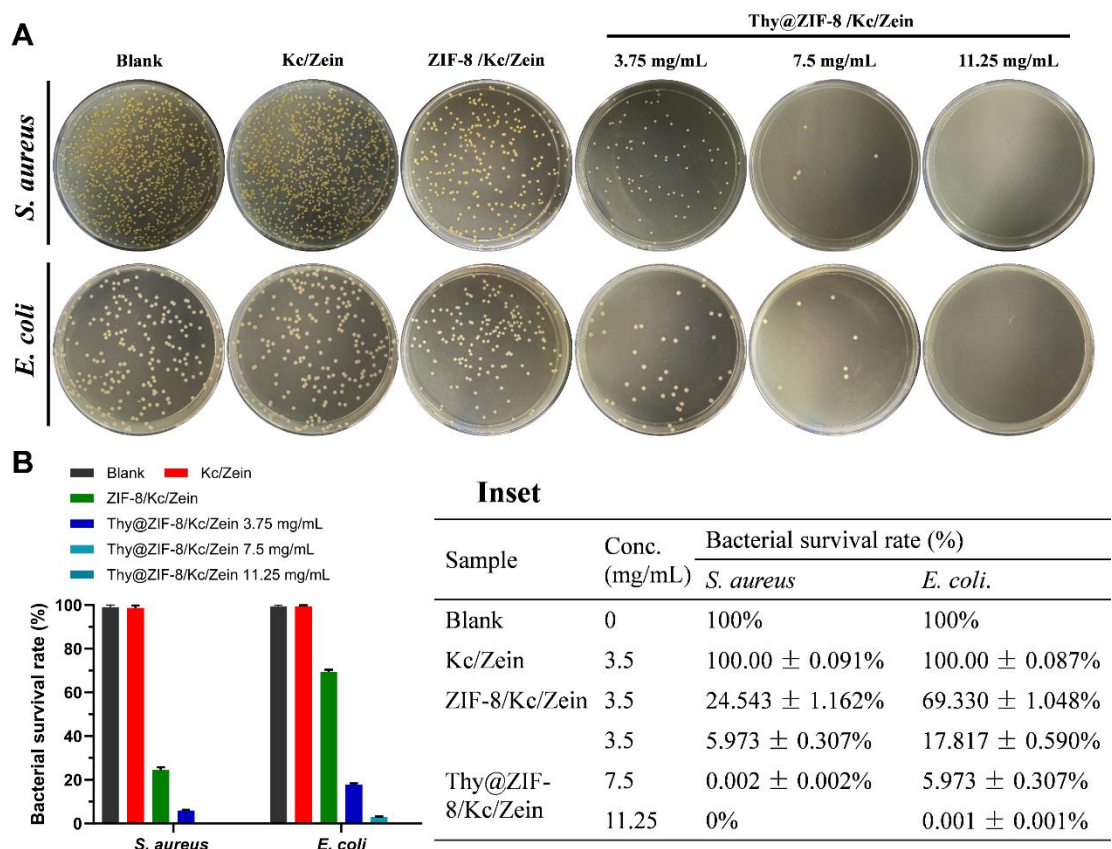


图 2-8. Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌活性 (A) 和细菌存活率 (B)。插图提供了每个样品的详细存活率。

Fig. 2-8. Antibacterial activity (A) and bacterial survival rate (B) of Kc/Zein, ZIF-8/Kc/Zein, and Thy@ZIF-8/Kc/Zein films against *S. aureus* and *E. coli*. The inset provides the detailed survival rate of each sample.

为了进一步确认这些复合膜的抗菌活性,进行了 Live-Dead 细菌染色试验(图 2-9)。在对照组中,细菌显示绿色荧光,表明它们是活的。经 Kc/Zein 膜处理后,细菌仍显示绿色荧光,表明 Kc/Zein 膜无显著抗菌作用。相比之下,用 ZIF-8/Kc/Zein 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 膜处理的细菌表现出明显的红色荧光,表明细菌死亡^[141]。当 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 浓度从 3.75 mg/mL 增加到 11.25 mg/mL 时,更多的细菌表现出红色荧光,证实了浓度依赖性的抗菌作用。在较高浓度下,Thy@ZIF-8/Kc/Zein 杀死了几乎所有细菌,对 *S. aureus* 的作用比 *E. coli* 强。该染色测定进一步支持 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 膜的强大抗菌特性,突出了其细菌控制的潜力。

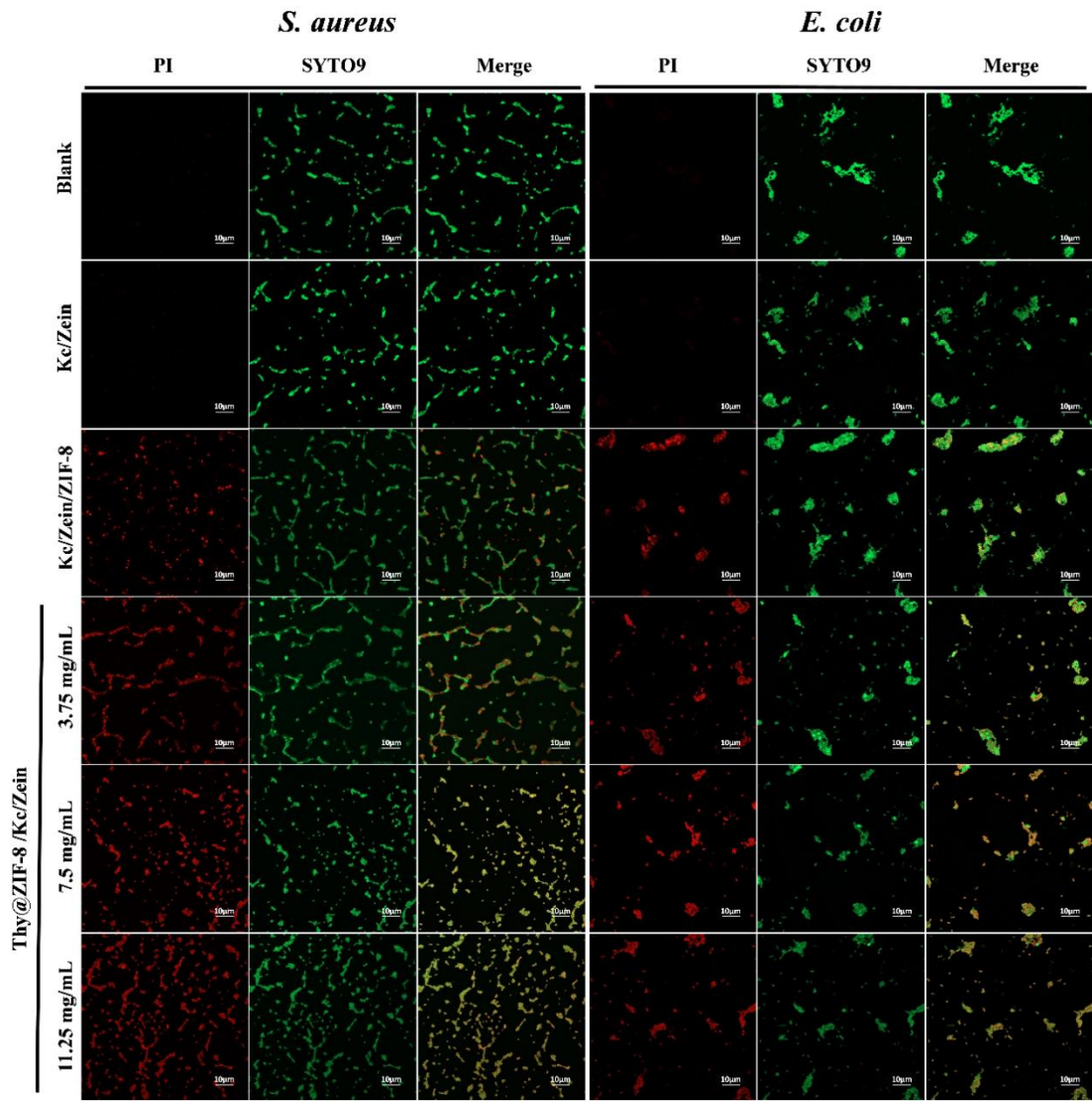


图 2-9. Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的 Live-Dead 细菌染色试验图。

Figure 2-9. Live-Dead bacterial staining test images of Kc/Zein, ZIF-8/Kc/Zein and Thy@ZIF-8/Kc/Zein films.

2.4.8 蓝莓保鲜测试

2.4.8.1 蓝莓的失重率

无包装的水果在储存过程中容易因呼吸和蒸腾而失去水分。为了测试复合膜减少水分流失的能力，测量了蓝莓的重量损失（图 2-10 A）。非包装对照组的重量损失最高，储存 9 天后下降了 $8.964 \pm 0.923\%$ 。Kc/Zein 和 ZIF-8/Kc/Zein 复合

膜包裹的蓝莓失重较少，分别下降 $7.787 \pm 0.272\%$ 和 $7.125 \pm 0.134\%$ 。Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的失重率最低，为 $5.067 \pm 0.267\%$ 。这些结果表明，复合膜通过将水分保持在水果内部并创造稳定的湿度环境来帮助减少水分流失。这有助于防止因周围空气变化而引起的水分快速流失。在其他水果中也发现了类似的结果，如草莓^[142]和樱桃番茄^[143]。因此，Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜具有出色的保湿性，可减缓储存过程中的水分流失。

2.4.8.2 蓝莓的表皮颜色变化

蓝莓的表皮颜色随着成熟而逐渐变暗，从绿色变为红色，然后变为深蓝色^[144]。评价了不同复合膜处理的蓝莓的皮色变化（图 2-10 B-E）。在非包装对照组中，L*值从 35.933 ± 1.537 下降到 26.267 ± 0.709 ，而 a*和 b*值分别从 -5.900 ± 0.173 和 0.267 ± 0.115 增加到 -3.833 ± 0.473 和 3.133 ± 0.306 。包裹在 Kc/Zein 和 ZIF-8/Kc/Zein 复合膜中的蓝莓 L*值下降幅度较小，a*和 b*值增加幅度较小。用 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜处理的蓝莓的 L*值降低最小，从 36.500 ± 1.039 降低到 31.833 ± 0.058 。a*和 b*值也表现出最小的增幅，分别从 -5.867 ± 0.058 和 0.333 ± 0.153 增加到 -5.233 ± 0.153 和 1.800 ± 0.300 。此外，用 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 包裹的蓝莓的 ΔE^* 变化（从 1.469 ± 0.874 到 1.122 ± 0.688 ）显著小于其他组。这些结果表明，Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜可减缓颜色变化，并有助于在储存过程中保持蓝莓的外观和新鲜度。

2.4.8.3 蓝莓的硬度变化

硬度是水果质量和保质期的重要指标^[145]。测量了不同包装处理下蓝莓硬度的变化（图 2-10 F）。在非包装对照组中，蓝莓的硬度从 2629.000 ± 95.922 g 显著降低到 649.000 ± 270.607 g。这种硬度的损失主要是由于细胞壁成分（纤维素、半纤维素和果胶）的分解和水分流失^[146]。然而，包裹在 Kc/Zein 和 ZIF-8/Kc/Zein 复合膜中的蓝莓的硬度降低幅度较小，分别从 2790.333 ± 192.074 g 和 2726.333 ± 243.701 g 下降到 1096.333 ± 145.005 g 和 1341.667 ± 87.752 g。Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜包裹的蓝莓硬度降低最小，从 2696.667 ± 173.14 g 降至 1856.667 ± 50.063 g。随着储存时间的增加，未包装的蓝莓的果皮开始起皱，尤其是在第 9

天。有趣的是，包裹在 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜中的蓝莓果皮没有出现明显的皱纹（图 2-11）。这些结果表明，Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜有助于维持蓝莓中的水分，保持其细胞弹性，减缓软化，并保持水果的质地和质量。这支持 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜作为一种有效的食品包装材料的潜力，可以延长新鲜水果的保质期。

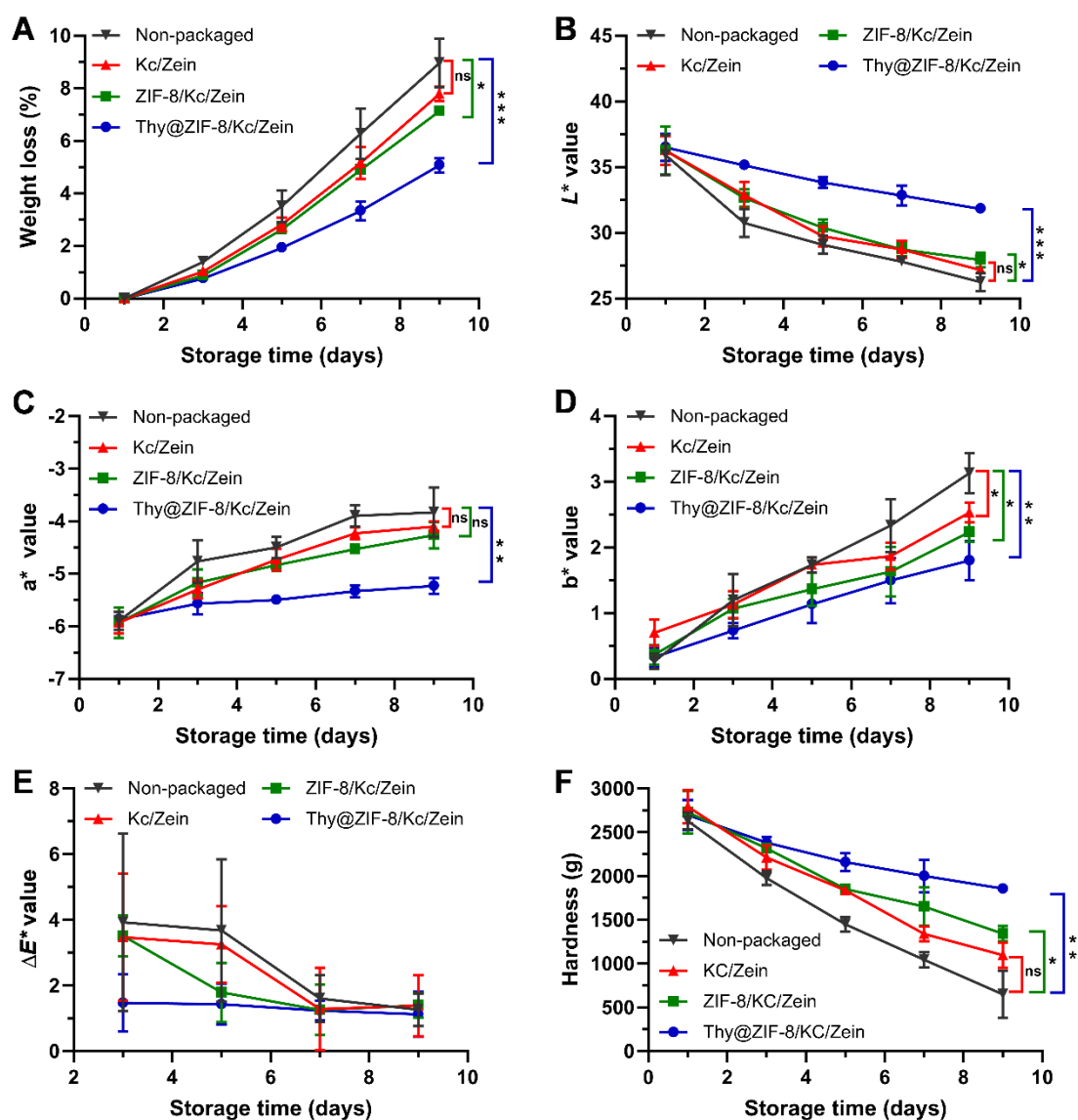


图 2-10. (A) 重量损失率, (B) 表皮颜色变化 L^* 、(C) a^* 、(D) b^* 、(E) ΔE^* 以及 (F) 新鲜蓝莓在不同处理条件下储存期间的硬度变化: 未包装组, 以及用 Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜包装的组。统计学显著性: ns, $P > 0.05$; *, $P < 0.05$; **, $P < 0.01$; ***, $P < 0.001$ 。

Fig. 2-10. (A) Weight loss rate, (B) skin color change L^* , (C) a^* , (D) b^* , (E) ΔE^* , and (F) hardness change of fresh blueberries during storage under different treatment conditions: non-packaged group, and groups packaged with Kc/Zein, ZIF-8/Kc/Zein, and Thy@ZIF-8/Kc/Zein films.

Statistical significance: ns, $P > 0.05$; *, $P < 0.05$; **, $P < 0.01$; ***, $P < 0.001$.

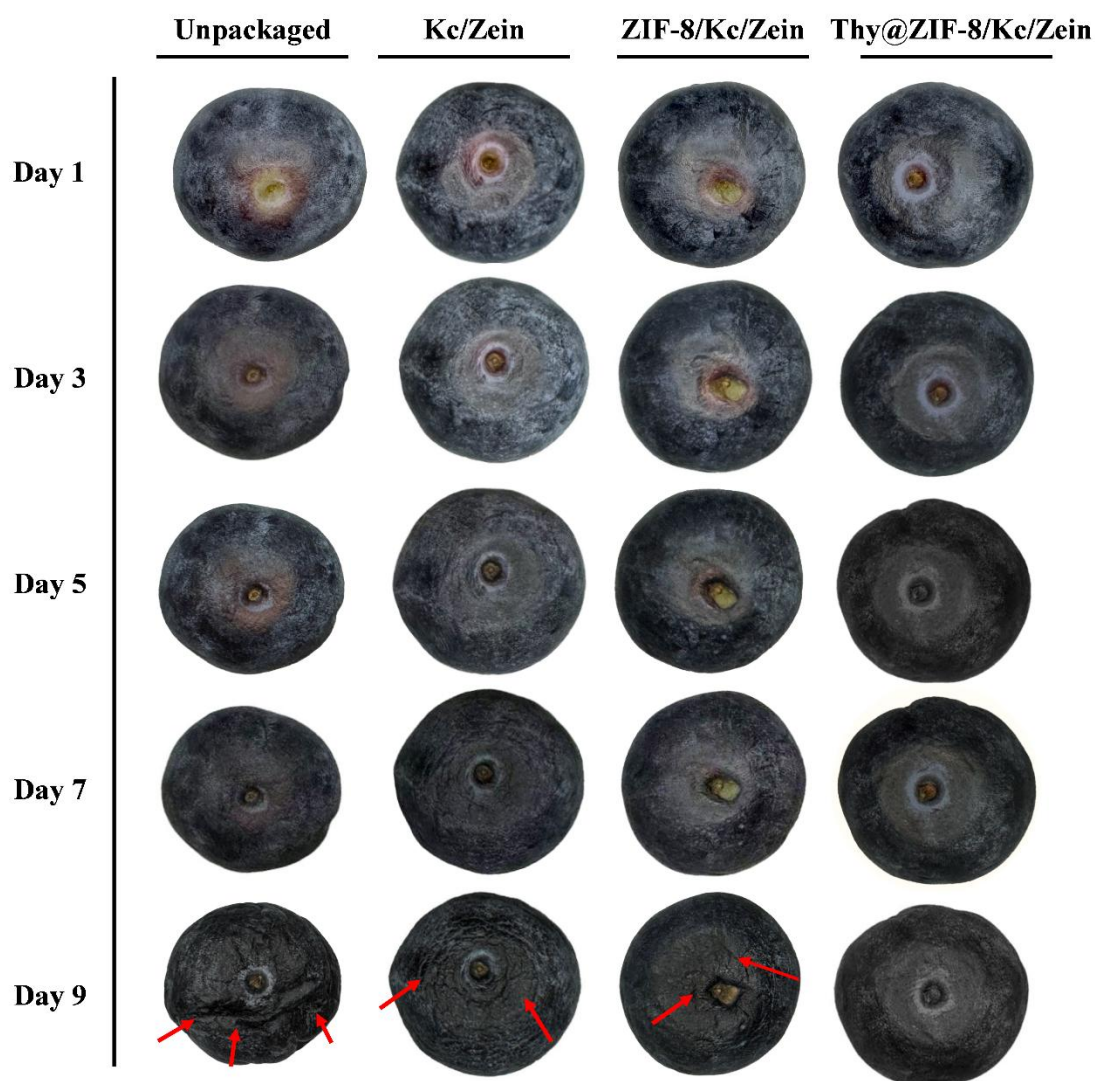


图 2-11. 不同处理条件下新鲜蓝莓在贮藏期间外观变化：未包装组，以及用 Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜包装的组。红色箭头指示显著起皱的外观。

Fig. 2-11. Appearance changes of fresh blueberries during storage under different treatment conditions: non-packaged group, and groups packaged with Kc/Zein, ZIF-8/Kc/Zein, and Thy@ZIF-8/Kc/Zein films. The red arrow indicates the appearance of significant wrinkling.

2.4.9 复合膜的室内模拟降解分析

通过照片观察复合膜的降解过程（图 2-12）。随着 Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜在土壤中埋藏的时间更长，它们的外观从规则结构转变为更不规则和半透明的形式。第一天，这些复合膜仍然与土壤有明确的界限。然而，第 19 天出现了腐烂迹象，到第 26 天，降解情况很明显。值得注意的是，Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜显示出最完全的生物降解，如它们在第

33 天更降解的外观所示。这些观察结果证实，复合膜具有良好的可生物降解性，并且随着时间的推移降解更多。

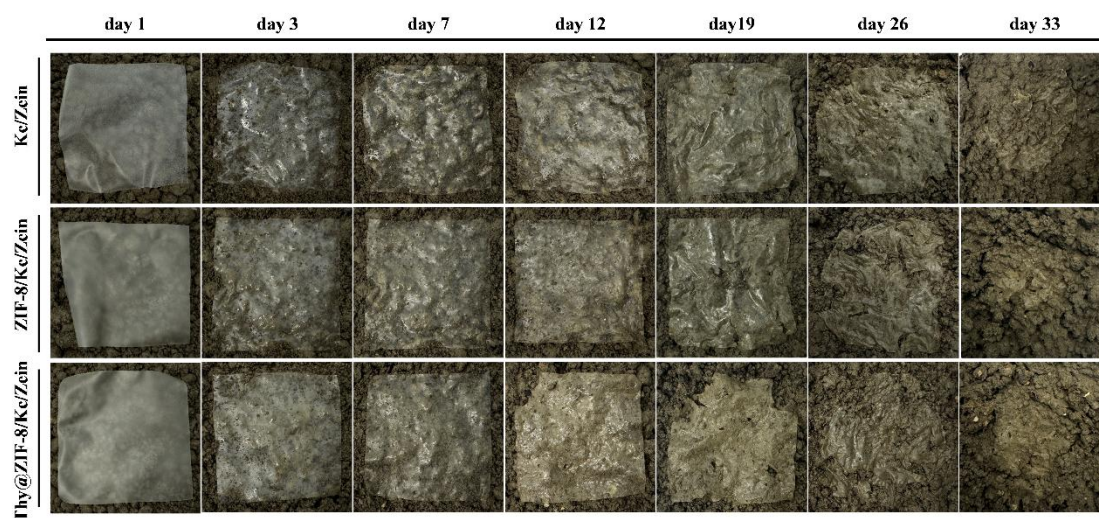


图 2-12. Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein、Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的室内生物降解分析。

Fig. 2-12. Indoor biodegradation analysis of Kc/Zein, ZIF-8/Kc/Zein, Thy@ZIF-8/Kc/Zein films.

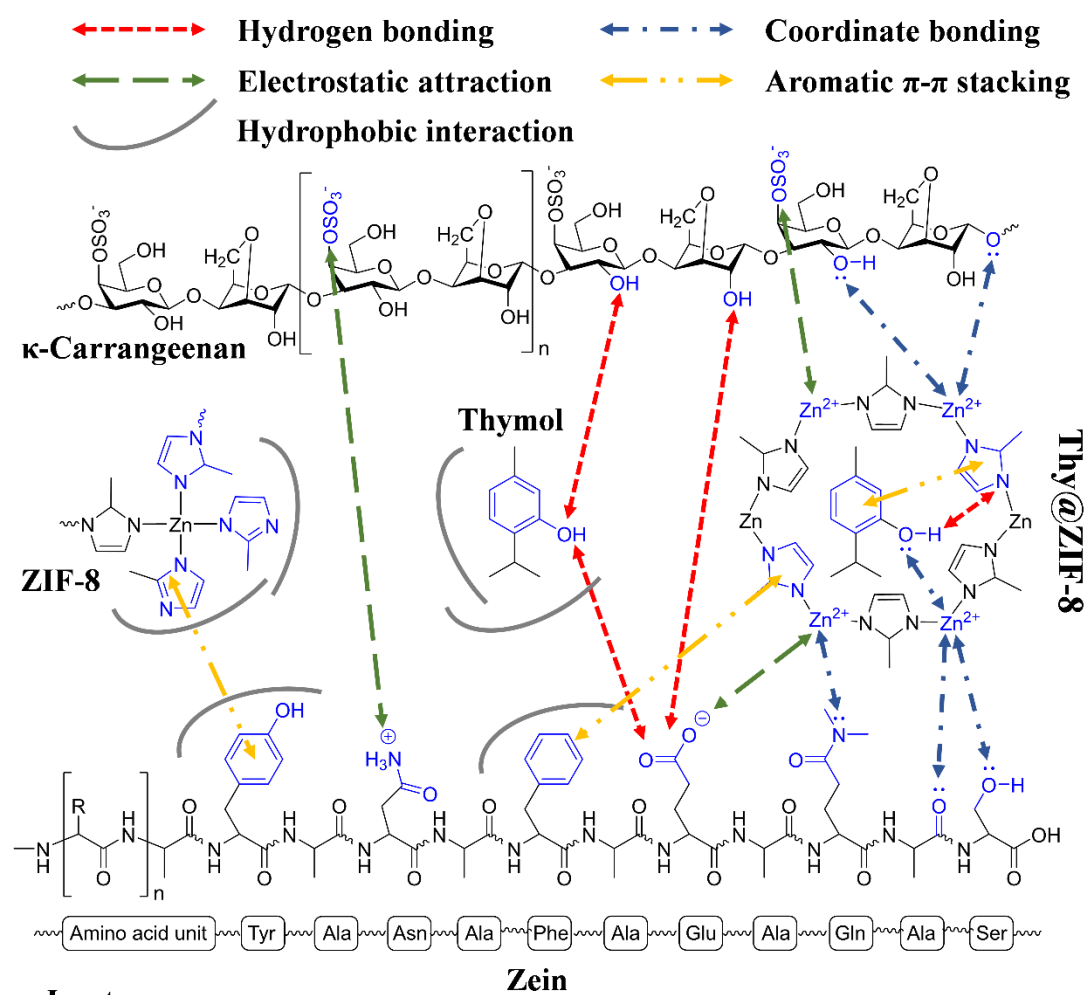
2.4.10 提出的相互作用机制及其对复合膜界面相容性和功能特性的影响

基于上述结果，所提出的复合膜组分之间的相互作用机制可以总结如下（图 2-13）：（1）氢键：官能团与氢键供体和受体之间发生非共价相互作用。这些相互作用涉及 Thy（-OH）、ZIF-8（-N-）、Kc（-OSO₃⁻、-OH）和 Zein（-CONH₂、-NH₂、-COOH、-OH）。（2）配位键（金属-配体相互作用）：Zn²⁺与 Thy、Zein 和 Kc 中官能团的氮原子或氧原子（-N:、-O:）形成配位键，尤其是在有利于配位的溶剂条件下。（3）静电相互作用：带电物质之间发生静电相互作用。ZIF-8 含有的 Zn²⁺与带负电荷的羧基和羟基（-COOH⁻、-OH⁻）以及硫酸盐基团（-OSO₃⁻）中，带正电荷的基团（-CONH₃⁺）和 ZIF-8 中的金属离子。（4）疏水相互作用：Thy 是一种疏水分子，通过疏水力与 Zein 的疏水区域（主要是非极性的）和 ZIF-8 结构相互作用。（5） π - π 堆叠/阳离子- π 相互作用：Thy 的芳香环结构与 Zein 中的芳香族或阳离子基团（如 Tyr 和 Phe 残基、-CONH₃⁺）和 ZIF-8 的咪唑环通过 π - π 堆叠或阳离子- π 相互作用。（6）范德华相互作用：由于临时偶极子，成分（Thy、ZIF-8、Kc 和 Zein）之间会产生弱范德华力。

将 ZIF-8 添加到 Kc/Zein 基质中可显著提高其界面相容性和功能特性。Kc 具有丰富的羟基和磺酸盐基团，具有高度亲水性，使其能够吸收水分并膨胀。另一

方面, Zein 是一种疏水蛋白,可调节水分吸收并防止过度膨胀和水解。Kc 和 Zein 之间的相互作用会影响复合膜的整体润湿性。ZIF-8 具有高度有序的孔隙结构和大表面积,通过非共价相互作用增强界面相容性,减少缺陷并提高稳定性。主要改进是:(1)物理性质(外观和形态): ZIF-8 纳米颗粒均匀分散在生物膜基质内,提高了均匀性和微观结构。SEM 分析表明, ZIF-8 分布均匀,对基质结构产生积极影响。(2)晶体结构变化: ZIF-8 会诱导自身和复合基体的晶体结构发生变化。其微孔笼状结构通过将 Kc 和 Zein 链“锁定”成更有组织的配置来增强聚合物基质。(3)增强的机械性能: ZIF-8 通过与 Kc 和 Zein 相互作用来提高复合材料的机械强度,从而提高拉伸强度和更好的抗拉伸性。(4)改进的 WVP: ZIF-8 的多孔结构和大表面积形成致密的网络,减少了水蒸气的传递。Kc 和 Zein 之间的相容性也有助于平衡渗透性。(5)受控的 Thy 释放速率: ZIF-8 的孔隙率和表面积,以及它与 Thy 的相互作用,有助于控制释放速率。负载 Thy 的 ZIF-8 在 Kc/Zein 基质中的均匀分散确保了持续释放。

总体而言,ZIF-8 与 Kc 和 Zein 的非共价相互作用提高了复合膜的机械强度、水蒸气阻隔性能、稳定性和缓释性能。Kc 和 Zein 之间的协同作用优化了亲水性和疏水性之间的平衡,确保了复合膜在潮湿环境中的结构完整性和功能。通过调整每个成分的比例和相互作用,复合膜的性能可以针对药物输送和食品包装中的应用进行定制。



Intermolecular interaction type	Biofilm component
Hydrogen bonding	Zein ($-\text{CONH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) $\rightarrow$ Kc ($-\text{OSO}_3^-$, $-\text{OH}$); Thy ($-\text{OH}$) $\rightarrow$ Zein ($-\text{CONH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$); Thy ($-\text{OH}$) $\rightarrow$ Kc ($-\text{OSO}_3^-$, $-\text{OH}$)
Coordinate bonding	ZIF-8 (Zn^{2+}) $\rightarrow$ Zein ($-\text{N}:$, $-\text{O}:$); ZIF-8 (Zn^{2+}) $\rightarrow$ Kc ($-\text{O}:$)
Electrostatic attraction	ZIF-8 (Zn^{2+}) $\rightarrow$ Kc ($-\text{OSO}_3^-$); Kc ($-\text{OSO}_3^-$) $\rightarrow$ Zein ($-\text{CONH}_3^+$, $-\text{NH}_3^+$); ZIF-8 (Zn^{2+}) $\rightarrow$ Zein ($-\text{COO}^-$, $-\text{O}^-$)
Hydrophobic interaction	Zein (hydrophobic regions/residues) $\rightarrow$ Thy (hydrophobic molecule); Zein (hydrophobic regions/residues) $\rightarrow$ ZIF-8
Aromatic π - π stacking Cation- π interaction	Thy (phenyl) $\rightarrow$ Zein (phenyl-Tyr/Phe residues, $-\text{CONH}_3^+$); Thy (phenyl) $\rightarrow$ ZIF-8 (imidazole ring)
Van der Waals force	Weak interactions between all molecules due to temporary dipoles.

图 2-13. 复合膜各组分 (Thy、ZIF-8、Kc 和 Zein) 之间相互作用机制的示意图。插图列出了这些组分之间可能存在的分子间相互作用类型。

Fig. 2-13. Proposed interaction mechanism between the components of the composite films (Thy, ZIF-8, Kc, and Zein). The inset lists the potential types of intermolecular interactions between these components.

2.5 本章小结

1.成功开发了一种新的 Thy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜，作为蓝莓保鲜的创新食品包装材料。与生物聚合物基质（Kc/Zein）相比，该复合膜表现出优异的物理性能，包括增强的机械强度、更低的 WVP、受控的溶胀行为和改进的疏水性。ZIF-8 的加入有效地解决了亲水性 Kc 和疏水性 Zein 之间的界面不相容性，形成了更紧凑和稳定的结构。

2.该复合膜表现出 pH 依赖性持续释放机制，确保 Thy 的受控和持久释放。该膜显示出很强的抗氧化和抗菌性能，从而延长了蓝莓的保质期。本研究的关键科学创新在于 ZIF-8 与多糖-蛋白质基质的成功整合，这种方法在食品包装中尚未得到广泛探索。ZIF-8 不仅增强了复合膜作为载体的功能，还提高了亲水性多糖和疏水性蛋白质之间的相容性。这种双重功能标志着传统 MOF 复合膜的重大进步，为活性食品包装提供了新的可能性。

第3章 指示型 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的制备及应用 于食物新鲜度检测的研究

3.1 引言

随着全球食品消费需求的增长与可持续发展目标的推进,智能食品包装技术因其在延长食品保质期、减少浪费及保障安全方面的潜力,成为食品科学与材料工程领域的研究热点。在此背景下,基于天然成分的智能包装技术通过整合感知、抗菌、抗氧化及环境友好特性,展现出颠覆性创新价值^[147,148]。在食品储存期间,由于微生物的作用以及自身酶的催化、细胞呼吸、脂质氧化等因素,会产生一系列代谢产物,如 TVB-N、NH₃ 和 CO₂。当这些代谢产物积累到一定浓度时,会改变食品的 pH 值^[149]。现有研究表明,天然色素与纳米材料的协同应用是此类技术发展的核心方向。到目前为止,包括花青素、姜黄素、甜菜素和紫草素在内的各种天然色素已被用作复合膜中的 pH 指示剂^[150]。例如, Cy 因其 pH 响应特性被广泛用于食品新鲜度可视化监测,在酸性至碱性环境中可呈现从红色到蓝色的渐变,为消费者提供直观的质量判断依据。加之具有强抗氧化活性及抗菌效果在食品中应用为营养强化剂、食品防腐剂、食品着色剂等,符合人们对食品添加剂天然、安全、健康的总要求^[151]。

因此,本研究旨在设计一种具有气体敏感性,即可以通过生物传感-颜色变化的智能响应型复合膜体系 (Cy@ZIF-8/Kc/Zein),为食品质量无损检测方法提供新的方法学参考。

3.2 实验材料及仪器

3.2.1 实验材料

表 3-1 主要实验药品
Table 3-1 Main experimental drugs

试剂名称	规格	生产厂家
2-甲基咪唑	AR	阿拉丁

六水合硝酸锌	AR	国药集团
花青素 (Cy)	AR	阿拉丁
甲醇	AR	麦克林
无水乙醇	AR	泰坦
去离子水	-	-
Kc	AR	阿拉丁
玉米醇溶蛋白 (Zein)	-	Sigma-Aldrich
溴化钾 (KBr)	SP	阿拉丁
DPPH	AR	阿拉丁
ABTS	AR	阿拉丁
酪大豆胨液体培养基 (TSB)	BR	海博生物
琼脂粉	BR	百思

3.2.2 实验仪器

表 3-2 主要仪器
Table 3-2 Main Instruments

仪器名称	型号	生产厂家
pH 计	PHS-3E	上海雷磁
磁力搅拌器	DF-101S	上海力辰邦西
旋转蒸发仪	RE-52AA	上海亚荣
离心机	Velocity 18R	英国达美柯
Zeta 电位粒度仪	Zetasizer Nano	英国马尔文
真空冷冻干燥机	LABCONCO	美国
紫外可见分光光度计	UV-5500PC	上海元析
傅里叶变换红外光谱	IR Prestige-21	日本岛津
X 射线衍射仪	Nexsa G2X	美国赛默飞
酶标仪	AINFINITE M NANO	瑞士帝肯
立式压力蒸汽灭菌器	YXQ-100A	上海博迅
振荡培养箱	ZQZT-78BN	上海知楚
场发射扫描电子显微	S-4800/S-8600	日本日立/
热重分析仪	DTG-60H	日本岛津
精密鼓风干燥箱	THZ-98AB	上海一恒

3.3 实验方案

3.3.1 Cy@ZIF-8 纳米颗粒的制备

ZIF-8 是在去离子水中合成的。根据的方法稍作修改。简言之，将 1.18 g 2-甲基咪唑和 0.15 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 10 mL、4 mL 纯水中，使用磁力搅拌器（500 rpm）搅拌 20 min；然后将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液缓慢滴加到 2-甲基咪唑溶液中，再搅拌 15 min（1600 rpm）。通过离心（12,000 rpm，15 min）收集合成的 ZIF-8 纳米颗粒。用纯水洗涤 3 次，使用冻干机在真空下干燥 24 h，即可获得 ZIF-8 纳米颗粒粉末。

Cy@ZIF-8 纳米颗粒的制备使用了原位合成法。将 1.18 g 2-甲基咪唑完全溶于 10 mL 去纯水后，再加入 20 mg 的 Cy 粉末使其完全溶解，同时将 0.15 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 4 mL 纯水中，用磁力搅拌器（500 rpm）搅拌 20 min。后续工作与合成 ZIF-8 的过程相同。

3.3.2 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的制备

采用溶液流延法制备智能复合膜。首先，将 Kc 溶于 50 mL 水中，在 60 °C 下持续搅拌（pH = 7.0，用 0.1 mol/L NaOH 调节）2 h。将玉米醇溶蛋白溶于 85% 乙醇水溶液（v/v）中制备 Zein 溶液，缓慢加入 Kc 溶液中，搅拌 1 h。采用超声波处理成膜液。然后将成膜液倒入 12 cm × 12 cm 的平板中，并在 30-40 °C 下干燥 24 h，以获得 Kc/Zein 复合膜。对于 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜，将 Cy 或 Cy@ZIF-8 粉末溶于去离子水中并加入 Kc 溶液中，以 300 rpm 搅拌 1 h。接下来的步骤与用于 Kc/Zein 复合膜制备的步骤相同，从而得到 Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜。复合膜中成分的最终质量比为 Kc: Zein = 1: 0.25, Kc: Zein: Cy@ZIF-8 = 1: 0.25: 0.1。

3.3.3 ZIF-8 纳米颗粒对 Cy 包封率及载药率测定

使用紫外分光光度计测定 ZIF-8 纳米粒子中 Cy 的包封率 (EE) 和载药量 (LE)。首先, 在 278 nm 处建立 Cy 的标准曲线。将新制备的 Cy@ZIF-8 纳米粒子溶解于 pH 值为 4.0 的水中, 并稀释至所需浓度。测量吸光度 (Y), 并计算 ZIF-8 纳米粒子中 Cy 的浓度 (X)。EE 和 LE 通过公式计算得出。

$$EE(\%) = \frac{Cy_{in\ ZIF-8} \text{ (mg)}}{Cy_{all} \text{ (mg)}} \times 100\% \quad (3-1)$$

$$LE \text{ (}\%) = \frac{Cy_{in\ ZIF-8} \text{ (mg)}}{Cy@ZIF-8 \text{ (mg)}} \times 100\% \quad (3-2)$$

3.3.4 扫描电子显微镜 (SEM)

测试方法同 2.3.6

3.3.5 X 射线衍射 (XRD)

测试方法同 2.3.10

3.3.6 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)

测量方法同 2.3.9

3.3.7 X 射线光电子能谱 (XPS)

测试方法同 2.3.8

3.3.8 热重分析 (TGA)

测试方法同 2.3.11, 温度范围设置为 25-800 °C。

3.3.9 复合膜表征

该部分主要评估了 Kc/Zein、Cy/Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein、Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的特征。

3.3.9.1 厚度

测试方法同 2.3.12.1

3.3.9.2 溶胀率 (SR)

测试方法同 2.3.12.3

3.3.9.3 吸湿率 (MA)

将复合膜裁剪成 30 mm × 30 mm 大小，放置在 50 °C 烘箱中，完全干燥后称重，放置在恒温恒湿的干燥器中，隔 24 h 取出样品称重。MA 由以下公式计算获得：

$$MA = \left(\frac{W_b}{W_a} - 1 \right) \times 100\% \quad (3-3)$$

其中， W_b 表示复合膜在吸湿后的重量， W_a 表示复合膜的初始干燥质量。

3.3.9.4 水蒸气渗透率 (WVP)

测试方法同 2.3.12.2

3.3.9.5 复合膜溶液的流变测试

不同复合膜溶液的粘度由旋转流变仪测量。简而言之，将成膜溶液均匀涂布在 60 mm 板上，并使用直径为 60 mm 的钢板作为探针。采用对数扫描法测量 25 °C 成膜溶液的粘度，板稳定时间为 5 min。记录成膜溶液在 400-1000 s⁻¹ 剪切速率下的粘度变化。

3.3.10 抗氧化活性 (DPPH/ABTS)

使用两种抗氧化测定法评估复合膜 Kc/Zein、Cy/Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein、Cy@ZIF-8/Kc/Zein 的抗氧化能力，即 DPPH 自由基和 ABTS 自由基。在这里，我们分别评估了新鲜制备好的复合膜和常温常压下储存了 3 周后的复合膜的抗氧化能力。

DPPH 测定：测试方法同 2.3.15.1

ABTS 测定：测试方法同 2.3.15.2

3.3.11 抗菌效果评估

测试方法同 2.3.16.1

3.3.12 生物相容性测试及溶血测试

生物相容性测试：测试方法同 2.3.14.2

溶血测试：用 EDTA 和不同浓度的 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜溶液（0、50、25、50、100、200 和 400 $\mu\text{g/mL}$ ）处理大鼠新鲜血液，以 H_2O 为阳性对照，PBS 为阴性对照。将红细胞溶液与处理后的红细胞混合，在 37°C 下 1000 rpm 离心 5 min。96 孔板离心后，每孔提取 200 μL ，孵育 1、6、12 h，在 540 nm 波长下检测。溶血率（HR）计算公式为：

$$\text{Hemolysis Rate} = \frac{A_s - A_{nc}}{A_{pc} - A_{nc}} \times 100\% \quad (3-3)$$

其中， A_s 表示测试样品的吸光度， A_{np} 表示加有 PBS 的阴性对照组， A_{pc} 表示加了纯水的阳性对照组。

3.3.13 Cy 和 Cy@ZIF-8 pH 敏感性测试

将 2 mg 的 Cy 和 Cy@ZIF-8 溶解 pH 值在 2.0-12.0 的去离子水中（20 mL）来评估 Cy 和 Cy@ZIF-8 pH 敏感性。然后取出 5 mL 上述溶液置于样品瓶中观察并拍照。使用紫外分光光度计记录 Cy 和 Cy@ZIF-8 在不同 pH 值缓冲液中的吸收光谱，设置测试波长为 $300-700 \text{ cm}^{-1}$ 。

3.3.14 复合膜对氨和乙酸敏感性测试

将 Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜对氨和乙酸的比色响应测试。分别将膜悬空放置在不同浓度的装有 10 mL 氨溶液和乙酸的锥形瓶（50 mL）的杯口上 20 min。浓度设置为 10 %、20 %、30 %、40 %、50 %、60 %、70 %、80 %

和 90 %。使用色度计记录复合膜的颜色参数 (L、a 和 b)，并使用智能手机记录复合膜色彩参数，色度计测量其 L 值、a 值、b 值并以原始复合膜的颜色作为对照，计算总色差 ΔE 。

复合膜色度变化测试方法同 2.3.17.2

3.3.15 复合膜的应用

3.3.15.1 香蕉的新鲜度监测

参考文献的方法^[36]对香蕉在保藏过程中发生的变化使用复合膜进行色度测试。将复合膜裁切成相同尺寸，与形态均一的香蕉样品通过无菌密封膜封装构建测试体系。将香蕉放置在常温常压下储存 6 天。在此期间，使用智能手机拍下香蕉在保藏过程中发生的变化，色度仪记录复合膜的颜色变化。

复合膜色度变化测试方法同 2.3.17.2

3.3.15.2 新鲜鱼类的新鲜度监测

实验使用新鲜基围虾作为测试样品。将基围虾放置在圆形平板中，将测试复合膜贴在平板内部。为了模拟保藏条件的不同，我们设置了 4 °C、20 °C、30 °C 分别模拟不同的保藏条件，随后将平板放置在上述条件下储存。智能手机和色度仪记录 60 h 内基围虾形态和复合膜颜色的改变。在每隔 12 h 记录一次。

复合膜色度变化测试方法同 2.3.17.2

3.3.16 复合膜的室内模拟降解

将复合膜埋藏在泥土中来模拟评估其在自然条件下的降解性。塑料圆形托盘（直径 10 cm，高 2 cm）预先穿孔以便透气。将复合膜（Cy/Kc/Zein、Cy@ZIF-8/Kc/Zein，4.0 cm × 4.0 cm）埋在盛有 120 g 有机盆栽土塑料圆形托盘中。在第 1、5、10、15、20 天时观察复合膜降解情况并拍照记录。

3.4 结果与讨论

3.4.1 ZIF-8 和 Cy@ZIF-8 的制备

ZIF-8 和 Cy@ZIF-8 纳米颗粒的粒径、PDI、和 zeta 电位分别为 179.79 ± 25.477 nm 和 281.457 ± 4.031 nm、 0.153 ± 0.042 和 0.139 ± 0.038 、 $+25.477 \pm 1.801$ mV 和 -11.117 ± 1.04 mV (图 3-1 D、E、F)。从这些数字可以看出 ZIF-8 纳米颗粒的粒径增加, 电位减小。这主要是因为 Cy@ZIF-8 纳米颗粒的合成, 可能是由于 ZIF-8 的合成过程中产生的 pH 调控的静电作用主导^[152], 辅以氢键作用。电位减小, 也证明了 Cy 被有效的加载到内部^[153]。低的 PDI 值表明纳米颗粒在溶液中是稳定且均匀的。ZIF-8 负载 Cy 的标准曲线 (图 3-1 C) 所示, Cy@ZIF-8 纳米颗粒中 Cy 的 EE 和 LE 分别为 $92 \pm 2.37\%$ 和 $15.46 \pm 2.26\%$ 。

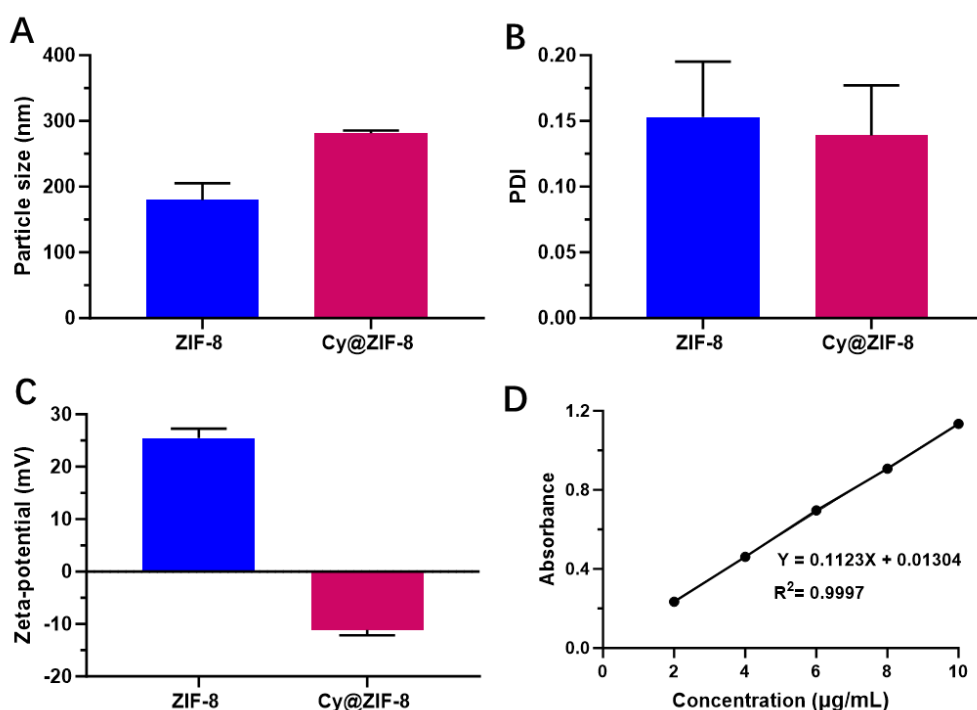


图 3-1 (A)、(B)、(C) ZIF-8 和 Cy@ZIF-8 纳米粒子的粒径、PDI 和电位; (D) 纯 Cy 在 278 nm 波长下浓度范围为 2 – 10 $\mu\text{g/mL}$ 时浓度与吸光度关系的回归方程。

Figure 3-1 (A), (B), (C) Particle size, PDI, and zeta potential of ZIF-8 and Cy@ZIF-8 nanoparticles; (D) Regression equation of the relationship between concentration and absorbance of pure Cy in the concentration range of 2 - 10 $\mu\text{g/mL}$ at a wavelength of 278 nm.

3.4.2 SEM

通过扫描电镜分析了 ZIF-8 和 Cy@ZIF-8 及复合膜的微观形貌（图 3 - 2 A、B），ZIF-8 和 Cy@ZIF-8 都呈现出均匀的多面立体结构。正如粒径显示的，SEM 图像显示 Cy@ZIF-8 的体积比 ZIF-8 略大，这说明 Cy 可能与 Zn^{2+} 或配体（来源于 2-甲基咪唑）发生配位，延长晶体生长，促进颗粒尺寸增大^[154]。复合膜的表面图像（图 3 - 2）显示，Kc/Zein 复合膜表现出粗糙、不均匀、表面平整度不高的表面结构。其横截面图比较松散，具有较大的孔隙。Cy/Kc/Zein 复合膜显示出较 Kc/Zein 复合膜更为光滑的表面，但随着镜头的放大，其表面依然显示出不均匀的表面，其截面显示有小气泡在复合膜内部。而 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜显示出明显更光滑的表面和更均匀的横截面图。这些结果表明，Cy 和 Cy@ZIF-8 有助于改善 Kc 与 Zein 之间的界面相容性，提高两者之间的结构稳定性。这也为 Cy 和 Cy@ZIF-8 提供了稳定的递送载体，提高了其稳定性和生物利用度，为增强复合膜的抗氧化性、抗菌效果及对气体的敏感性提供了更多可能。

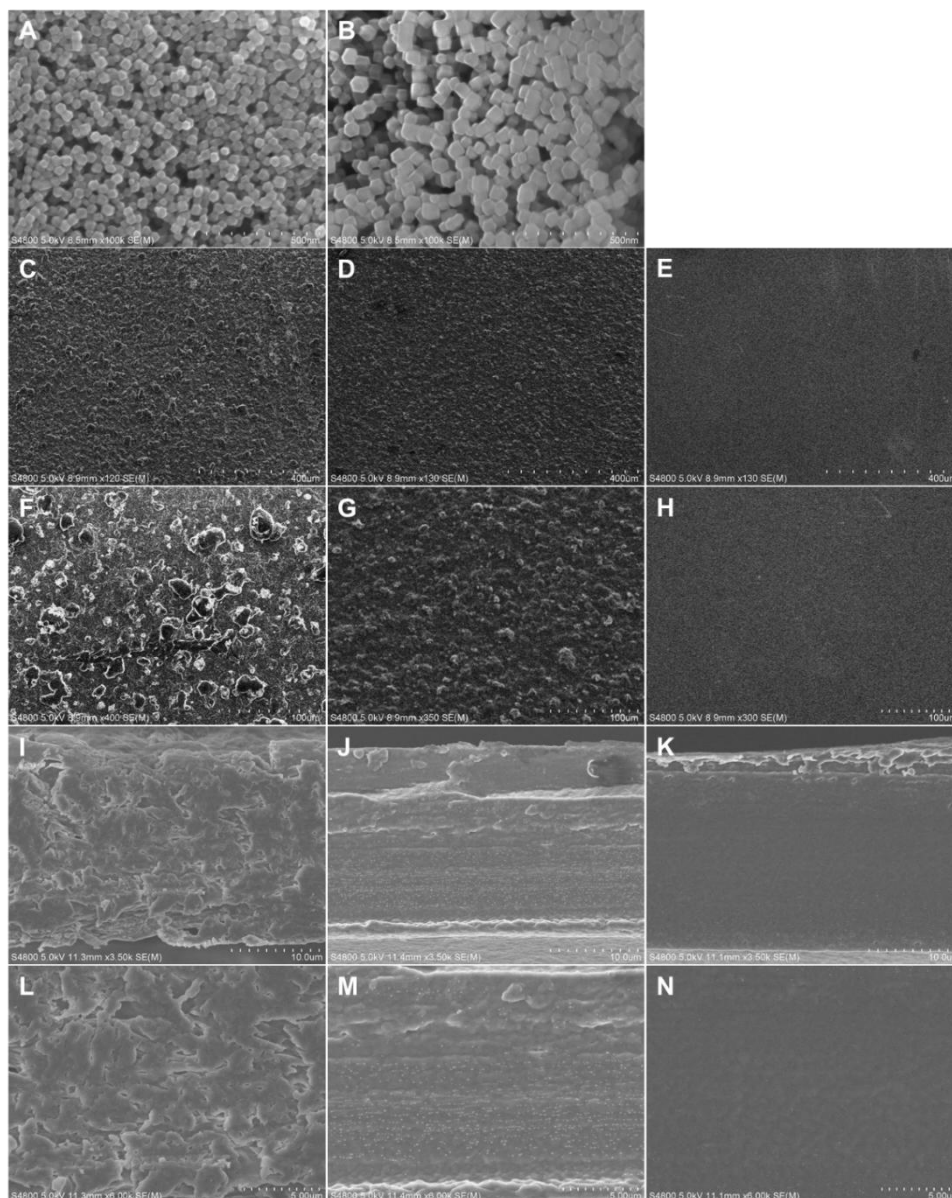


图 3-2 样品的扫描电子显微镜 (SEM) 图像: (A) ZIF-8 纳米粒子; (B) Cy@ZIF-8 纳米粒子; (C) Kc/Zein 复合膜的表面形貌; (D) Cy/Kc/Zein 复合膜的表面形貌; (E) Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的表面形貌; (F) Kc/Zein 复合膜的放大表面形貌; (G) Cy/Kc/Zein 复合膜的放大表面形貌; (H) Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的放大表面形貌; (I) Kc/Zein 复合膜的横截面视图; (J) Cy/Kc/Zein 复合膜的横截面视图; (K) Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的横截面视图; (L) Kc/Zein 复合膜的放大横截面视图; (M) Cy/Kc/Zein 复合膜的放大横截面视图; (N) Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的放大横截面视图。

Figure 3-2 Scanning electron microscope (SEM) images of the samples: (A) ZIF-8 nanoparticles; (B) Cy@ZIF-8 nanoparticles; (C) Surface morphology of Kc/Zein film; (D) Surface morphology of Cy/Kc/Zein film; (E) Surface morphology of Cy@ZIF-8/Kc/Zein film; (F) Magnified surface morphology of Kc/Zein film; (G) Magnified surface morphology of Cy/Kc/Zein film; (H) Magnified surface morphology of Cy@ZIF-8/Kc/Zein film; (I) Cross-sectional view of Kc/Zein film; (J) Cross-sectional view of Cy/Kc/Zein film; (K) Cross-sectional view of Cy@ZIF-8/Kc/Zein film; (L) Magnified cross-sectional view of Kc/Zein film; (M) Magnified cross-sectional view of Cy/Kc/Zein film; (N) Magnified cross-sectional view of Cy@ZIF-8/Kc/Zein film.

3.4.3 XRD

使用了 XRD 对复合膜材料的结构进行了全面的分析（图 3 - 3）。Cy 表现出宽泛的非晶体形态。ZIF-8 在 2θ 处的特征峰为 7.44° 、 10.41° 、 12.55° 、 15.0° 、 16.4° 、 17.9° ，这是由于有序的金属-咪唑框架结构导致尖锐的衍射峰。而 Cy@ZIF-8 的图谱显示出 ZIF-8 的特征峰从 15.0° 、 12.55° 轻微偏移至 15.13° 、 12.75° 的现象，这可能是因为 Cy 与 Zn^{2+} 配位导致的局部结构畸变，Arkaprava Das 在 $\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 复合膜的拉曼光谱中发现了类似情况^[155]，从而引起了峰位置偏移。Zein 的 XRD 光谱在 9.72° 和 20.05° 处显示出两个宽峰，表明其为无定形结构。同样，Kc 在 19.74° 处有一个宽峰，表明它也是无定形的。在 Kc/Zein 的 XRD 图谱中，峰移至 21.61° ，来自 Zein 的 9.72° 峰消失，在 29.33° 处出现新的峰，这是因为合膜中分子链缠结增强，形成更均匀的非晶相。当 Cy 加入到 Kc/Zein 中时，Kc/Zein 在 29.33° 处的峰被减弱，这是因为 Cy 的嵌入干扰分子间有序的排列^[156]。当 ZIF-8 加入到 Kc/Zein 中，Kc/Zein 峰位置从 21.61° 、 29.33° 分别位移至 22.72° 和 28.28° 附近，在 11.41° 处出现了尖锐的小峰。这可能是因为 ZIF-8 纳米颗粒均匀的分散于复合膜中，并且完整性得以保持。Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的整体表现为宽泛的无定型结构，在 10.56° 和 11.41° 处仅保留极弱 ZIF-8 峰。这些结果表明，ZIF-8 和 Cy@ZIF-8 都均匀的整合到生物聚合物基质中，并保持着晶体的完整性^[126]。峰偏移意味着 Thy@ZIF-8 会影响组分之间的分子间相互作用，这些变化为复合膜提供了结构基础。

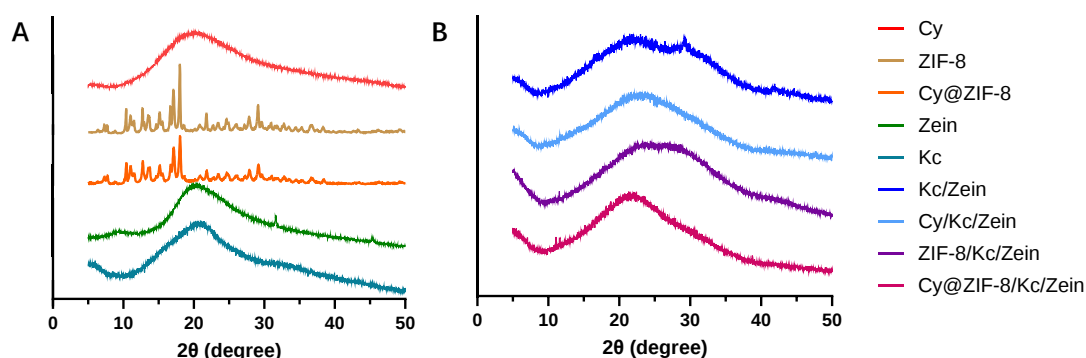


图 3-3 复合膜 Cy、ZIF-8、Cy@ZIF-8、Zein、Kc、Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 的 X 射线衍射光谱。

Figure 3-3 XRD spectra of the composite films Cy, ZIF-8, Cy@ZIF-8, Zein, Kc, Kc/Zein, ZIF-8/Kc/Zein and Cy@ZIF-8/Kc/Zein.

3.4.4 FT-IR

红外光谱显示了复合膜各组分之间的相互作用。Cy 在 1070 cm^{-1} 处的峰是糖苷键 (C-O-C)，在 1600 cm^{-1} 处的峰是芳香环 C=C 伸缩震动，在 3263.5 cm^{-1} 处的峰是 O-H 的伸缩振动，在 1250 cm^{-1} 处的峰归因酚羟基的 C-O 伸缩，这些峰构成了 Cy 的特征峰 (图 3-4) [37]。ZIF-8 和 Cy@ZIF-8 在 420 cm^{-1} 处的峰归因于 Zn-N 振动，在 690 cm^{-1} 和 755 cm^{-1} 处的特征峰是由于咪唑环上 C-H 的面外弯曲。在 1140 cm^{-1} 处的峰是由于咪唑环 C-N 伸缩，在 1577.98 cm^{-1} 处的强峰是由于咪唑环 C=N 伸缩[157]。除此之外，Cy@ZIF-8 在 2801.26 cm^{-1} 处出现了新的峰，这可能是由于少量 Cy 因为静电吸附在 ZIF-8 的表面。Zein 在 3315.5 cm^{-1} 处显示出较宽的吸收峰 (-OH 拉伸振动)，以及 1645.3 cm^{-1} 和 1539.2 cm^{-1} 处的酰胺 I 和 II 带，分别对应于 C=O 和 C-C/C-N 拉伸振动。在 Kc/Zein 光谱中，Kc 的 -OH 峰从 3455.40 cm^{-1} 偏移至 3681.52 cm^{-1} ，Kc 的 S=O 从 1227.70 cm^{-1} 偏移至 1223.5 cm^{-1} ，这是由于与 Zein 氨基之间发生静电作用，Zein 的酰胺 I 带从 1645.3 cm^{-1} 移动至 1653.33 cm^{-1} ，酰胺 II 条带从 1539.21 cm^{-1} 移动至 1543.7 cm^{-1} 。这些变化表明 Kc 和 Zein 之间的氢键和静电相互作用。当 Cy 加入到 Kc/Zein 中时，在 1227.72 cm^{-1} 处硫酸酯的峰位发生位移，这可能因 Cy 的酚羟基氢键作用。加入了 ZIF-8 之后的 Kc/Zein 复合膜，酰胺 I 带由 1653.33 cm^{-1} 偏移到 1657.24 cm^{-1} ，可能是 ZIF-8 与蛋白质发生协同作用[158]。加入了 Cy@ZIF-8 的 Kc/Zein 酰胺 I 带偏移到 1659.34 cm^{-1} ，可能因 ZIF-8 和 Cy 与组分产生的静电作用和氢键协同作用影响了峰的显著偏移。

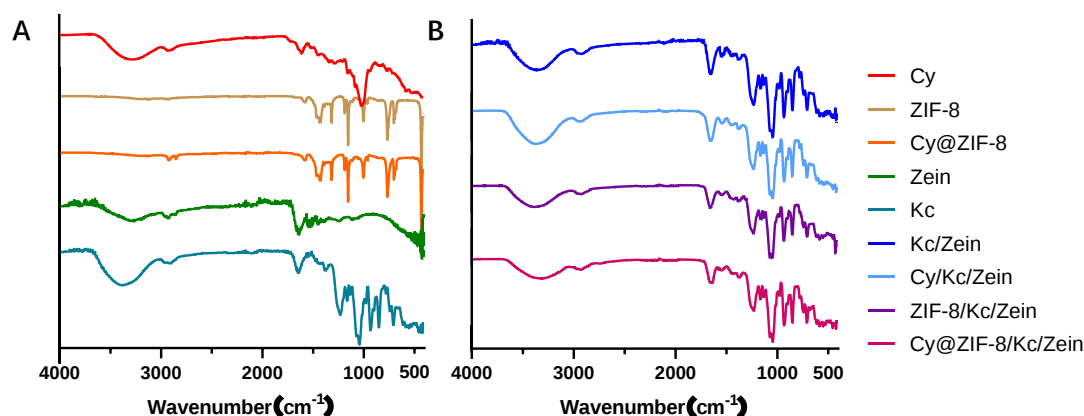


图 3-4 复合膜 Cy、ZIF-8、Cy@ZIF-8、Zein、Kc、Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 的傅里叶变换红外光谱。

Figure 3-4 Fourier transform infrared spectra of the composite films Cy, ZIF-8, Cy@ZIF-8, Zein, Kc, Kc/Zein, ZIF-8/Kc/Zein and Cy@ZIF-8/Kc/Zein.

3.4.5 XPS

使用 XPS 光谱分析进一步揭示了 Kc/Zein、Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜内部组分间的相互作用。Kc/Zein 的全谱图（图 3-5 A）显示了 C、N、O 和 S 元素的特征峰，结合能分别位于 284.50 eV (C 1s)、401.25 eV (N 1s)、534.75 eV (O 1s) 和 171.75 eV (S 2p)。其中，N 元素源自 Zein 中的氨基，而 S 元素则归因于 Kc 中的硫酸根基团。在 Cy/Kc/Zein 体系（图 3-5 F）中，C、N、O 和 S 的结合能分别调整至 284.82 eV、400.01 eV、532.97 eV 和 170.25 eV，表明花青素的加入对电子环境产生了一定影响。进一步地，在 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 体系（图 3-5 K）中，C、N、O 和 S 的结合能分别为 284.82 eV、399.94 eV、535.50 eV 和 170.25 eV，同时，Zn 的特征峰出现在 1022.84 eV，证实了 ZIF-8 结构成功整合至 Kc/Zein 基质中，从而确保了复合膜的完整性。结合能的细微变化表明 Cy@ZIF-8 的掺入调节了体系内的化学环境，可能涉及氢键作用、配位键形成或电子相互作用，进一步证实了复合膜内部的分子相互作用。

为了进一步分析化学环境，对 C 1s、N 1s、O 1s、S 2p 和 Zn 2p 的高分辨率光谱进行了检测。在 Kc/Zein 的 C 1s 光谱中，观察到了三个峰，分别位于 288.16 eV (C=O)、286.48 eV (C-O/C-OH) 和 284.82 eV (-CH₂-/C-NH₂)（图 3-5 B）。加入 Cy 后，这些峰位移至 288.43、286.53 和 284.82 eV 处，说明 Cy 的掺入改变了物质间的结合方式，可能是由于 Cy 的加入增强了组分之间的氢键作用。加入 Cy@ZIF-8 后，这些峰分别略微移动至 287.77、286.47 和 284.82 eV（图 3-5 G），表明 Cy@ZIF-8 的加入改变了 Kc 与 Zein 之间的键合特性。在 N 1s 光谱中，Kc/Zein 显示出位于 401.63 和 399.02 eV 的两个峰，分别对应于 N-H 和 N-C，在 Cy/Kc/Zein 显示峰分别位移到 402.17 和 400.01 eV 处，而在 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 中，这两个峰分别移动至 401.83 和 399.0 eV 处（图 3-5 C 和 H），在 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 可以看到位于 399.83 eV 处 N-Zn 的峰，这是属于 ZIF-8 的独特结构，因为 ZIF-8 结构中 Zn²⁺与氮配位的典型信号，进一步证实了 ZIF-8 在复合膜中的成功整合（图 3-5 M）。Kc/Zein 的 O 1s 谱图在 533.58、532.96 和 532.19 eV 处

显示三个峰，分配给 $-\text{OSO}_3^-$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}/\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 分别为（图 3 - 5 D）。在 Cy/Kc/Zein 中， $\text{C}-\text{O}-\text{C}/\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 峰分别略微移动到 532.97 和 531.71 eV 处（图 3 - 5 I）。在 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 中， $\text{C}-\text{O}-\text{C}/\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 峰分别略微移动到 533.11 和 531.72 eV 处。（图 3 - 4 N）Kc/Zein 的光谱显示 S 2p 在 170.16 和 168.59 eV 处出现峰 S 2p 1/2 和 S 2p 3/2，而在 Cy/Kc/Zein 中，这些峰分别移动到 170.31 和 166.04 eV，在 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 中，这些峰分别略微移动到 170.11 和 168.90 eV 处（图 3 - 5 E、J 和 O）。这些变化表明，氢键和静电相互作用在复合膜的形成中起着重要作用。此外，在 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜中，Zn 2p 有两个峰值 Zn 2p 1/2 和 Zn 2p 3/2，分别在 1045.07 和 1022.01 eV 处（图 3 - 5 P）。这表明 ZIF-8 在复合膜的合成过程中结构保持稳定， Zn^{2+} 仍然处 MOF 骨架中的配位环境中，进一步证实了复合膜的成功构建。

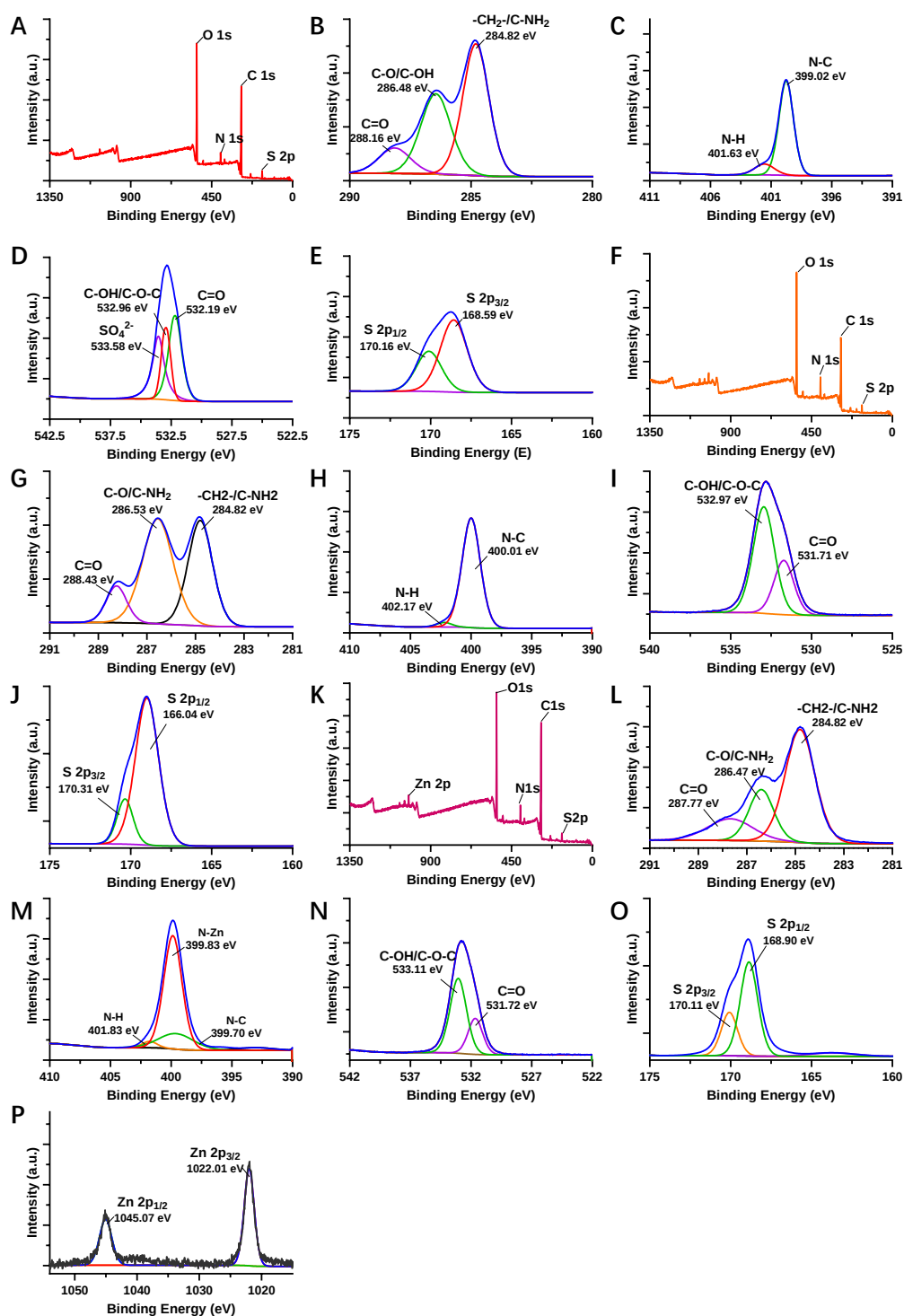


图 3-5. Kc/Zein (A) Cy/Kc/Zein (F) 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein (K) 的 XPS 谱图。Kc/Zein 的高分辨率 XPS 谱图: (B) C 1s、(C) N 1s、(D) O 1s 和 (E) S 2p; Cy/Kc/Zein 的高分辨率 XPS 谱图: (G) C 1s、(H) N 1s、(I) O 1s、(J) S 2p; Cy@ZIF-8/Kc/Zein 的高分辨率 XPS 谱图: (L) C 1s、(M) N 1s、(N) O 1s、(O) S 2p、(P) Zn 2p。

Figure 3-5. XPS spectra of Kc/Zein (A), Cy/Kc/Zein (F), and Cy@ZIF-8/Kc/Zein (K). High-resolution XPS spectra of Kc/Zein: (B) C 1s, (C) N 1s, (D) O 1s, and (E) S 2p; High-resolution XPS spectra of Cy/Kc/Zein: (G) C 1s, (H) N 1s, (I) O 1s, (J) S 2p; High-resolution XPS spectra of Cy@ZIF-8/Kc/Zein: (L) C 1s, (M) N 1s, (N) O 1s, (O) S 2p, (P) Zn 2p.

3.4.6 TGA

进行 TGA 以评估复合膜的热行为 (图 3-6)。Cy 在花青素在 100 - 150 °C 之间失重, 在 200 - 300 °C 之间糖苷键断裂发生热降解, 质量迅速下降, 在 535 °C 左右基本分解完全并无残留物。ZIF-8 在热重分析中表现出显著的热稳定性, 其主降解阶段位于 400 - 600 °C 范围内, 质量损失缓慢, 这归因于其刚性多孔骨架结构对高温的耐受性。而 Cy@ZIF-8 的热分解行为相较于 Cy 明显改善, 分解温度范围扩展至 250 - 600 °C, 且残留物显著增加。这一现象表明, ZIF-8 框架通过物理包封作用为 Cy 提供了有效保护: 一方面, 其多孔结构限制了 Cy 分子的热运动并阻隔氧气接触, 延缓了 Cy 的氧化降解; 另一方面, ZIF-8 自身高温分解后生成的金属氧化物进一步提高了体系残余量。这些结果说明 Cy 加载到 ZIF-8 中并实现了热的稳定性增强^[159]。对于 Zein, 第一次重量损失 (20 - 270 °C) 是由于水分蒸发。随后在第二阶段 (270 - 400 °C) 快速失重, 并在 400 °C 至 770 °C 之间进一步分解, 这是由于化学键的分解和碳化。对于 Kc, 主要分解范围在 20 - 500 °C 之间。且在 580 °C 以上没有观察到进一步的重量损失, 可能由于其分子中含有较多的羟基, 挥发性成分完全蒸发。在 Kc/Zein 复合膜中, 在 670 °C 时失重率稳定, 与单个组分相比, 热稳定性有所提高, 说明 Kc 和 Zein 相互作用增强了材料的热稳定性。在 Cy/Kc/Zein 复合膜中, 热稳定性比单独 Kc 和 Zein 稍好, 可能是花青素与 Kc 和 Zein 之间的相互作用增强了结构稳定性。在 ZIF-8/Kc/Zein 复合膜中的分解温度为 250 - 660 °C, 相较于 Kc/Zein 复合膜有提升。Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜表现出最高的热稳定性, 重量在 780 °C 时稳定。说明 Cy@ZIF-8 的加入显著影响了 Kc/Zein 的热稳定性。

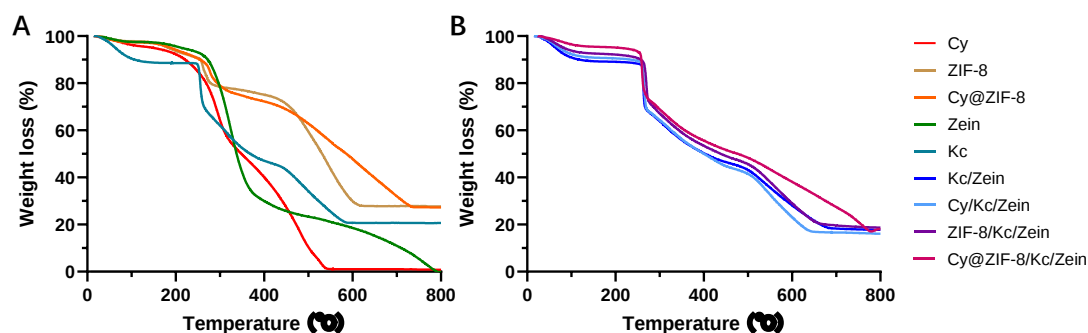


图 3-6 复合膜 Cy、ZIF-8、Cy@ZIF-8、Zein、Kc、Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 的热重分析图谱。

Figure 3-5 Thermogravimetric analysis (TGA) curves of the composite films Cy, ZIF-8, Cy@ZIF-8, Zein, Kc, Kc/Zein, ZIF-8/Kc/Zein and Cy@ZIF-8/Kc/Zein.

3.4.7 复合膜表征

3.4.7.1 厚度

如图 3-7 A 所示, 显示了四种复合膜的厚度。其中 Kc/Zein 的复合膜厚度为 0.052 ± 0.0004 mm, Cy/Kc/Zein 为 0.052 ± 0.0003 mm, ZIF-8/Kc/Zein 为 0.052 ± 0.0002 mm, Cy@ZIF-8/Kc/Zein 为 0.052 ± 0.0003 mm。这些结果表明, ZIF-8 和 Cy@ZIF-8 的加入不会显著影响复合膜厚度。

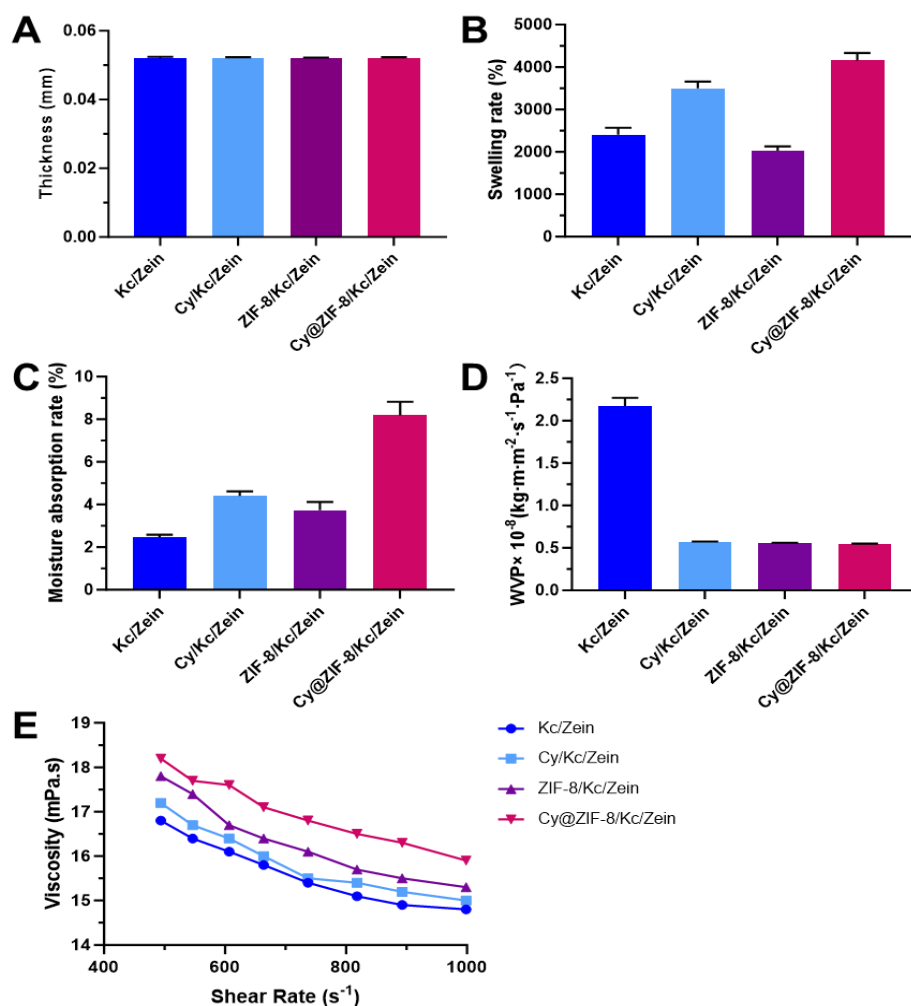


图 3-7 复合膜 Kc/Zein、Cy/Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 的厚度 (A)、溶胀率 (B)、吸湿率 (C) 和水蒸气透过率 (D)。

Figure 3-7 Thickness (A), swelling ratio (B), moisture absorption rate (C), and water vapor transmission rate (D) of the composite films Kc/Zein, Cy/Kc/Zein, ZIF-8/Kc/Zein, and Cy@ZIF-8/Kc/Zein.

3.4.7.2 溶胀率 (SR)

如图 3 - 7 B 显示了四种复合膜的溶胀率。Kc/Zein、Cy/Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的溶胀率分别为 $2404.09 \pm 161.43 \%$ 、 $3499.50 \pm 158.25 \%$ 、 $2029.35 \pm 101.91 \%$ 、 $4154.62 \pm 175.55 \%$ 。高溶胀行为主要是由于 Kc 在的亲水性，它会吸引水分子能够吸水并形成凝胶网络^[161]。ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的溶胀速率低于 Kc/Zein 复合膜，这可能是由于 ZIF-8 和 Kc/Zein 之间的氢键，红外光谱的分析证实了这一点。而 Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜都具有较高的溶胀率，这是因为 Cy 含有多个羟基，可以与水分子形成氢键，从而增强了复合膜的亲水性。而 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜具有最高的溶胀率，这是因为复合膜中 Cy@ZIF-8 结合了 Cy 的亲水性和 ZIF-8 的孔隙结构，增强了复合膜对水的吸附能力。

3.4.7.3 吸湿率 (MA)

复合膜的吸湿能力可归因于其亲水性和保持其三维结构^[162]。采用吸湿率测试复合膜对空气中水蒸气的亲和力。如图 3 - 7 C 显示了四种复合膜的吸湿率。其中，复合膜 Kc/Zein 的吸湿率为 $2.47 \pm 0.11 \%$ ，而 Cy/Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 的吸湿率分别是 $4.40 \pm 0.22 \%$ 、 $3.73 \pm 0.39 \%$ 和 $8.19 \pm 0.63 \%$ 。与其他的复合膜相比，Kc/Zein 的吸湿能力明显要小，这是因为 Kc 具有硫酸酯基 ($-\text{OSO}_3-$)，能增强膜的亲水性，但 Zein 主要由疏水性氨基酸组成，因此吸湿能力有限。加入 Cy 的复合膜吸湿率有所提升是因为 Cy 中含有多个羟基 ($-\text{OH}$)，可形成氢键，提高膜的亲水性。加入 ZIF-8 的复合膜因 ZIF-8 本身具有较大的比表面积和孔隙结构，能够吸附一定量的水分子，所以吸湿能力有所提升。但由于 ZIF-8 主要是由 Zn^{2+} 和咪唑有机配体组成，整体疏水性较强，因此其增强吸湿能力的作用有限。和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜吸湿率提高的最为明显，可能是因为加入其中的 Cy@ZIF-8 结合了 Cy 的亲水性和 ZIF-8 的微孔结构，而 Cy@ZIF-8 增加了复合膜的孔隙率，因此形成更好的水分子吸附能力。高的吸湿率可以使复合膜吸收混合着挥发性气体的水蒸气，从而达到更灵敏的色度变化效果^[163]。

3.4.7.4 水蒸气透过率 (WVP)

水蒸气透过率是评估食品包装材料控制食品与其周围环境之间水分转移能力的重要因素。如图 3-7D 显示了四种复合膜的水蒸气透过率。其中 Kc/Zein 的水蒸气透过率为 $2.17 \pm 0.10 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。而 Cy/Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 的水蒸气透过率分别是 0.573 ± 0.003 、 0.558 ± 0.004 、 $0.549 \pm 0.003 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。这是因为 Kc/Zein 复合膜的不平整,使其内部存在较大的空隙可以让水蒸气通过。而 Cy 和 ZIF-8 的加入改善了 Kc/Zein 复合膜的松散的结构,使水蒸气透过率有明显的减少。加入了 Cy@ZIF-8 的复合膜与前两者相比,水蒸气透过率变化幅度很小,这是因为 Cy@ZIF-8 使 Kc/Zein 复合膜内部结构变得紧致,但水溶性的 Cy 结合水的能力比较强,而 ZIF-8 的多孔结构增加了交换气体的能力。这些变化使 Kc/Zein 对气体和气体中的水分子结合能力增强,更加有利于提供使复合膜的颜色变化的条件。

3.4.7.5 流变测试

如图 3-7E 所示,四种成膜溶液的粘度随剪切速率的增加而降低,表现出剪切变稀的流变特性。这是一种典型的非牛顿行为,说明溶液中存在多糖大分子中大量羟基形成的交织网络,剪切稀化行为的主要原因是在快速剪切过程中破坏了这样的网络,使粘度降低^[160]。Kc/Zein 成膜液具有最低粘度,在整个剪切速率范围内,粘度变化较平稳。这说明 Kc 和 Zein 形成的复合溶液内部相互作用较弱。而加入了 Cy 的成膜液,相对 Kc/Zein 而言,粘度略高,说明 Cy 的加入增加了分子间的相互作用,如氢键或疏水作用,增强了溶液的内部结构,使其粘度提升,这与红外光谱得到的结果类似。ZIF-8/Kc/Zein 成膜液粘度明显高于 Kc/Zein 和 Cy/Kc/Zein,表明 ZIF-8 的引入增加了溶液的结构稳定性。可能是由于 ZIF-8 与 Kc/Zein 基质形成一定的网络结构,提高了分子间作用力,使得溶液更加粘稠。Cy@ZIF-8/Kc/Zein 具有最高的粘度,在整个剪切速率范围内均明显高于其他三种溶液。这可能是由于 Cy@ZIF-8 的加入进一步增强了溶液的网络结构,使得流体更加粘稠,并且由于 Cy 的亲水性使体系内的氢键、静电作用增强。XRD 峰位置的变化也证明了这一点。

3.4.8 抗氧化活性 (DPPH/ABTS)

通过实验研究了 Kc/Zein、Cy/Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜在使用前在干燥环境中及储存 3 周后的抗氧化活性 (图 3-8)。Kc/Zein 和 ZIF-8/Kc/Zein 膜都表现出很小的抗氧化活性, 因为多糖、蛋白质和 ZIF-8 不具有固有的抗氧化特性。然而, Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的 DPPH 和 ABTS 清除能力均显著增加。这种提升归因于复合膜中的强抗氧化剂 Cy 及 Cy@ZIF-8 的受控释放。随着 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜浓度的增加, 其对 DPPH 和 ABTS 清除能力也在逐步增加, 这说明复合膜的抗氧化性能对复合膜中 Cy@ZIF-8 具有依赖性。储存 3 周后的复合膜与新鲜制备复合膜的抗氧化性相比, 略有不同。对于清除 DPPH 自由基来说, Cy/Kc/Zein 复合膜的清除率高达 $88.07 \pm 0.94\%$, Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的清除率为 $86.61 \pm 0.79\%$ 。储存 3 周后, Cy/Kc/Zein 复合膜对 DPPH 自由基的清除率下降到 $79.65 \pm 0.72\%$, Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的清除率为 $85.00 \pm 0.41\%$ 。与新鲜制备的复合膜相比, Cy/Kc/Zein 复合膜抗氧化活性有明显下降, Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的抗氧化活性基本没有下降, 在 ABTS 自由基清除率也观察到了类似的结果: Cy/Kc/Zein 复合膜对 ABTS 自由基清除率为 $91.52 \pm 0.90\%$, 储存 3 周后的清除率为 $84.65 \pm 0.87\%$; Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜对 ABTS 自由基清除率为 $90.13 \pm 0.93\%$, 储存 3 周后的清除率为 $88.82 \pm 0.70\%$ 。这说明自然存储的 Cy/Kc/Zein 复合膜中的 Cy 因为光照或者空气的原因可能发生了降解和氧化, 而 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜中的 Cy 因为 ZIF-8 包埋, 如热重实验的结果所示提高了其稳定性, 从而使其具有稳定的抗氧化性能。这些结果也表明, Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜具备在长期储存中依然可以有颜色变化的能力。

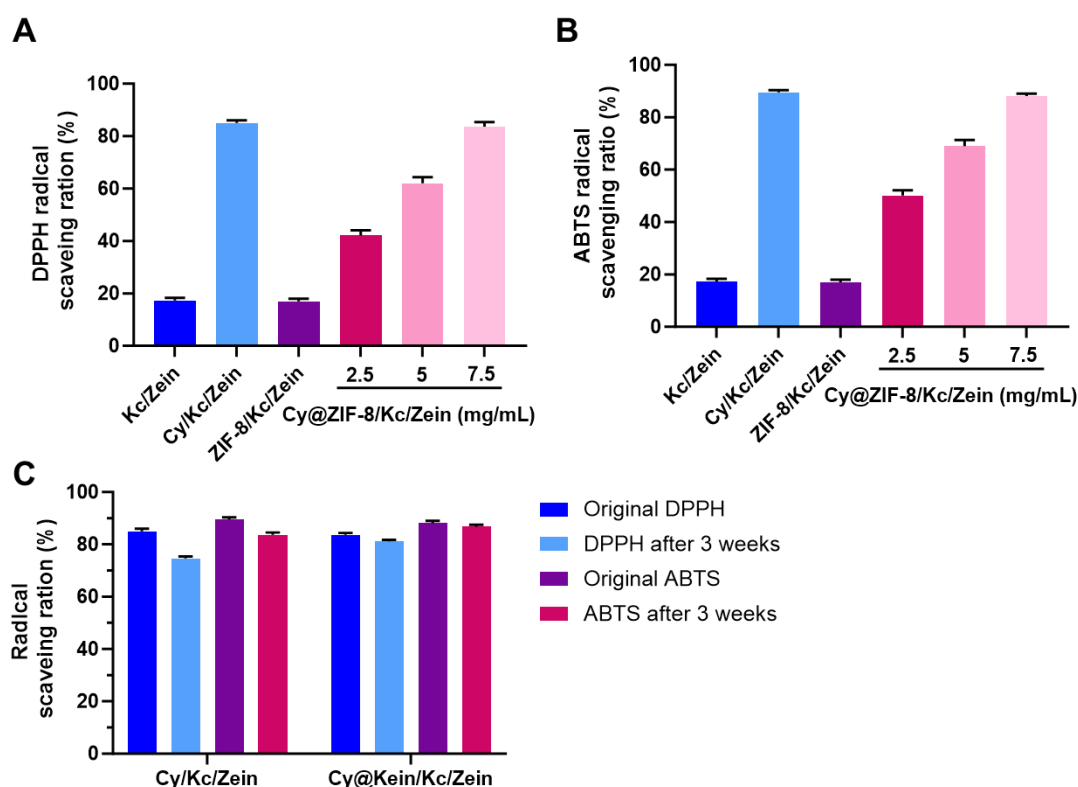


图 3-8 新鲜制备复合膜 Kc/Zein、Cy/Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 的 DPPH 清除活性 (A) ABTS 清除活性 (B); (C) 储存 3 周后的复合膜对 DPPH 清除活性和 ABTS 清除活性。

Figure 3-8 (A) DPPH scavenging activity of Kc/Zein, Cy/Kc/Zein, ZIF-8/Kc/Zein, and Cy@ZIF-8/Kc/Zein; (B) ABTS scavenging activity of Kc/Zein, Cy/Kc/Zein, ZIF-8/Kc/Zein, and Cy@ZIF-8/Kc/Zein; (C) DPPH and ABTS scavenging activity of composite films after 3 weeks of storage.

3.4.9 抗菌效果评估

针对复合膜的抗菌活性, 以大肠杆菌 (*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 为对象进行了评估。由多糖和蛋白质制成的 Kc/Zein 复合膜未展现出抗菌效果, 其细菌数量与对照组相近 (图 3 - 9 A、B)。其中, Cy/Kc/Zein 和 ZIF-8/Kc/Zein 复合膜针对两者都呈现出显著的抗菌活性。其中 *E. coli* 存活率分别为 $22.60 \pm 0.48\%$ 和 $71.90 \pm 1.32\%$, *S. aureus* 存活率分别为 $4.88 \pm 0.35\%$ 和 $10.88 \pm 0.46\%$ 。Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的抗菌作用更强, *E. coli* 和 *S. aureus* 的存活率分别为 $15.29 \pm 0.50\%$ 和 $1.42 \pm 0.31\%$ 。ZIF-8/Kc/Zein 以及 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜抗菌活性的主要归因于 ZIF-8 中带正电荷的 Zn^{2+} 与带负电荷的细菌细胞壁之间发生静电相互作用。这种相互作用破坏了细胞结构, 致细胞质内容物泄漏以

及细胞死亡。另外,作为天然抗菌剂的 Cy 会损伤微生物外膜,引发脂多糖释放,并改变脂肪酸和磷脂的组成。这些变化影响了细菌膜的通透性^[165],导致去极化和细菌死亡。Cy 与 ZIF-8 中的 Zn^{2+} 相结合产生了协同抗菌效应,提升了复合膜的整体抗菌性能。因此, Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜展现出更加出色的抗菌效果,特别是对 *S. aureus* 的抑制效果优于 *E. coli*。以上结果说明复合膜的抗菌作用不仅可以保护其本身不被细菌污染,也为食品、药品行业提供了另外一种应用思路。

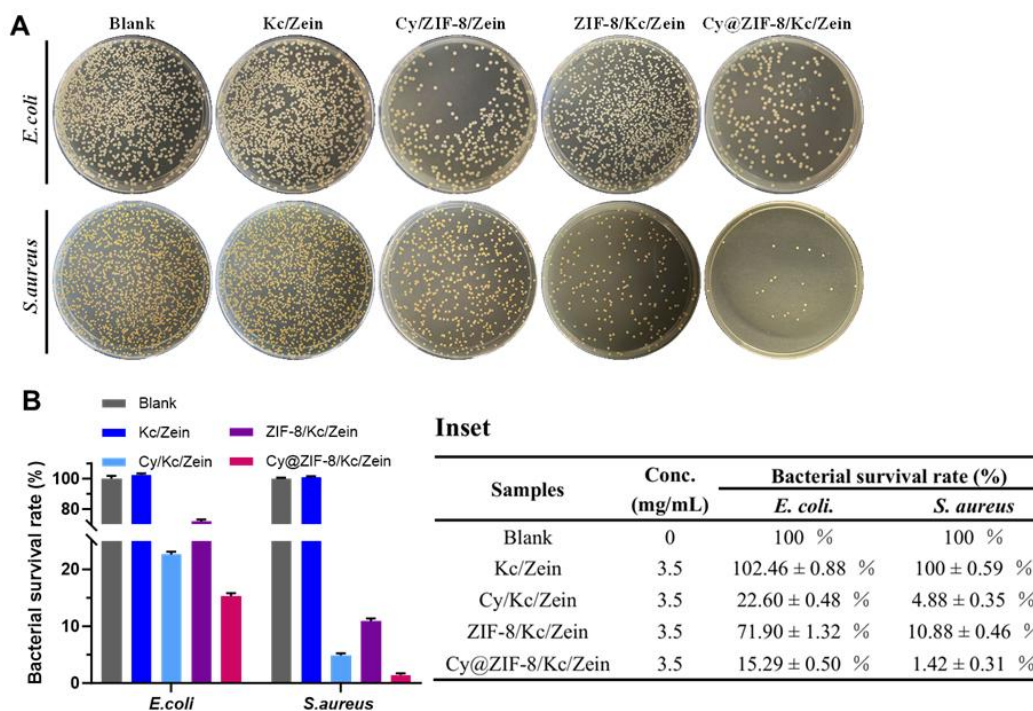


图 3-9 Kc/Zein、Cy/Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抗菌活性和细胞活力图。(A) 抗菌活性图; (B) 细菌存活率;

Figure 3-9 Antibacterial activity and cell viability of *E. coli* and *S. aureus* against Kc/Zein, Cy/Kc/Zein, ZIF-8/Kc/Zein and Cy@ZIF-8/Kc/Zein composite films. (A) Antibacterial activity; (B) Bacterial survival rate;

3.4.10 生物相容性测试及溶血测试

使用 CCK-8 测定法测试复合膜的生物相容性。在 0 - 400 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度下, Kc/Zein 复合膜的细胞活力高于 100 % (图 3 - 10 A), 这可能是因为 Kc 和 Zein 作为营养物质促进了细胞生长。而对于 Cy/Kc/Zein 来说, 细胞活力甚至超过 Kc/Zein 复合膜, 这是因为 Cy 的抗氧化性可以修复细胞的损伤, 延缓了细胞的衰老。对于 ZIF-8/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜, 当浓度从 0 增加到 400 $\mu\text{g/mL}$ 时, 细胞活力略有下降。然而, 细胞活力保持在 95 % 以上, 表明即使较高

浓度的 Cy、ZIF-8 和 Thy@ZIF-8 也不会显著影响细胞健康。

如图 3 - 10 B、C 显示了不同浓度的 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜溶解物在 1、12 和 24 h 后的溶血状态和溶血率。可以观察到 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜在 400 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度下孵育 24 h 后的没有超过 5 %。同样，在 800 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度下孵育 12 h 后的溶血率虽然接近但依然低于 5 %。这进一步证明了 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的生物安全性^[164]。

以上，Kc/Zein、Cy/Kc/Zein、ZIF-8/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜具有良好的生物相容性和安全性，是适合用作食品工业中的活性包装或指示材料。

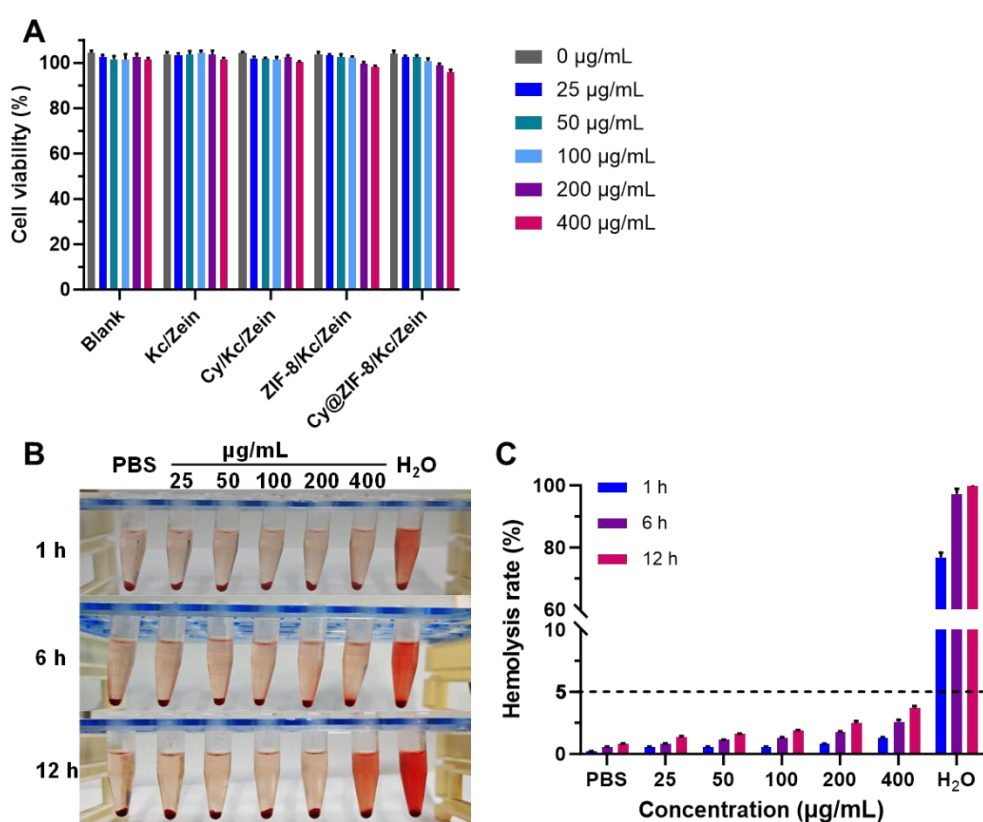


图 3-10 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜在 1、12 和 24 h 后的溶血状态 (A) 和溶血率 (B), (C) 细胞活力图。

Figure 3-10 Hemolysis status(A) and hemolysis rate (B)of Cy@ZIF-8/Kc/Zein composite film after 1, 12 and 24 hours; (C) Cell viability.

3.4.11 Cy 和 Cy@ZIF-8 pH 敏感性测试

Cy 和 Cy@ZIF-8 在不同 pH 溶液的紫外光谱 (图 3 - 11 A、B)。Cy 在 278 nm 源于苯环共轭体系的电子跃迁，在 520 nm 处的吸收峰对应其黄烺盐阳离子形式

的发色团 $\pi \rightarrow \pi$ 跃迁。随着 pH 的升高, 在 278 nm 处的吸收光谱不断出现红移, 由 278 nm 逐渐偏移至 291 nm 左右。在 520 nm 处的吸收峰渐渐蓝移并消失不见。有趣的是在 359 nm 处出现一个新的矮峰, 这是因为在强碱环境下, Cy 可能转变为查尔酮结构或酮式衍生物^[148]。而在 Cy@ZIF-8 的紫外光谱中, 紫外光谱的整体吸收强度随着 pH 增加而增强, 光谱线条整体上移。且其特征吸收峰的位置随着 pH 变化, 特别是在 pH > 7.0 发生明显的蓝移。这可能是因为 pH 升高促进 Cy 去质子化^[36], 使共轭体系发生变化, 同时 ZIF-8 增强了 Cy 的稳定性, 提高紫外光谱整体的吸收强度。

因 Cy 分子结构在不同 pH 条件下会发生变化, 导致吸收光谱的变化, 从而呈现不同颜色变化。图 3-11 C 为 Cy 的变色原理图。Cy 和 Cy@ZIF-8 在不同 pH 溶液颜色变化 (图 3-11 D、E)。这些颜色变化是肉眼可见的。Cy 在 pH = 2.0 - 4.0 时呈现出粉红色, 在 pH = 5.0 - 7.0 时呈现淡紫色, 在 pH = 8.0 - 9.0 时呈现灰蓝色, 在 pH = 10.0 - 12.0 时呈现黄褐色, 但是 pH = 12.0 时黄褐色明显更深。Cy@ZIF-8 在 pH = 2.0 - 3.0 时呈现出粉红色, 在 pH = 4.0 时, 颜色变化为灰蓝色, 这是因为 Cy@ZIF-8 在酸性条件下裂解, 产生的 2-甲基咪唑配体在水溶液中呈现碱性, pH 的改变使 Cy 产生变色现象。随着 pH 的继续升高, Cy@ZIF-8 不再裂解, 此时水溶液呈现浑浊的灰蓝色现象, 在 pH = 10.0 - 12.0 时呈现更明显的黄褐色。因此, Cy 和 Cy@ZIF-8 都具有相似的 pH 响应特性, 其颜色变化是肉眼可见的, 这为合成智能传感的复合膜提供了理论基础。

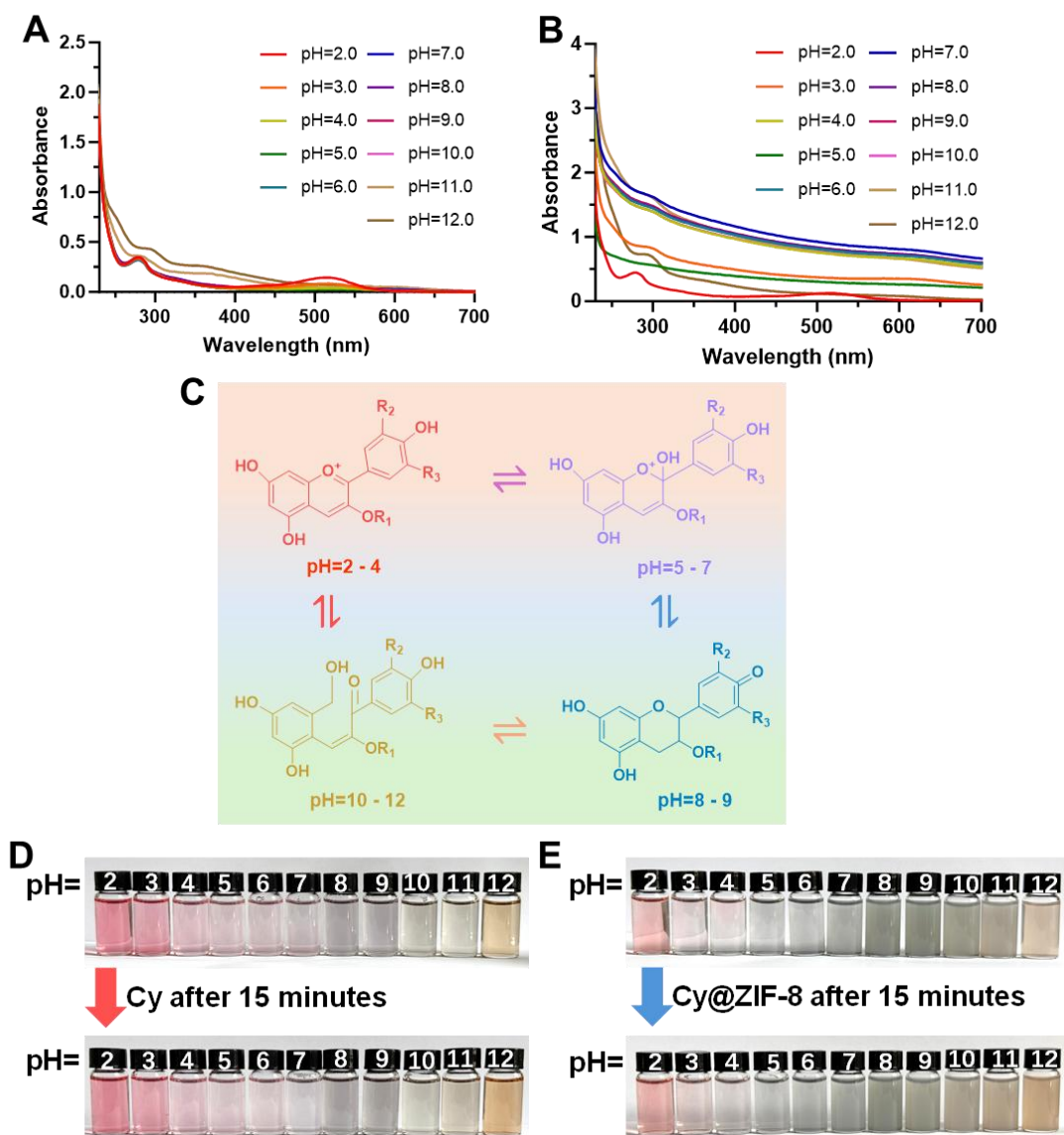


图 3-11 (A) Cy 在不同 pH 溶液中的紫外光谱图; (B) Cy@ZIF-8 在不同 pH 溶液中的紫外光谱图; (C) Cy 在不同 pH 下的结构变化; (D) Cy 在不同 pH 溶液中颜色变化图; (E) Cy@ZIF-8 在不同 pH 溶液中的颜色变化图。

Figure 3-11 (A) UV spectra of Cy in solutions with different pH values; (B) UV spectra of Cy@ZIF-8 in solutions with different pH values; (C) Structural changes of Cy at different pH values; (D) Color change diagram of Cy in solutions with different pH values; (E) Color change diagram of Cy@ZIF-8 in solutions with different pH values.

3.4.12 氨和乙酸敏感性测试

以下显示了 Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜悬空放置在不同浓度的乙酸和氨水溶液 20 分钟后的外观和色度 ΔE 变化。Cy/Kc/Zein 与 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜均表现出 pH 依赖性颜色变化 (图 3-12 A、B), 但响应灵敏度

差异显著。其中 Cy/Kc/Zein 复合膜在乙酸条件下，由灰蓝色向粉红色渐变，其总色差 ΔE 由 7.89 ± 0.87 变成 21.71 ± 0.29 ；在氨水条件下，由于花青素核心结构黄烺盐转变成查尔酮，膜颜色由灰蓝色变成黄色，相应的其总色差 ΔE 由 3.72 ± 0.39 变成 16.31 ± 0.12 。相比之下，Cy@ZIF-8/Kc/Zein 膜的颜色变化更为显著：在 10% 乙酸浓度下即呈现肉眼可见的灰蓝至粉红转变 ($\Delta E = 8.69 \pm 0.16$)，且随乙酸浓度增至 90%， ΔE 进一步提升至 15.90 ± 0.52 ；在氨水环境中，复合膜由灰蓝色变为黄褐色，总色差 ΔE 由 10.16 ± 1.59 变为 19.53 ± 0.21 。这种增强的响应性可能是由于 ZIF-8 在碱性条件（如氨水）中虽然保持稳定，但表面负电荷增加，这种动态行为放大了花青素的 pH 响应信号。

为深入探究 Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜对酸/碱的响应特性，我们对颜色变化数据进行方程拟合（如图 3 - 12 F）。结果显示：在乙酸环境中，Cy/Kc/Zein 膜的 L^* 值逐渐降低， a^* 值保持稳定， b^* 值轻微下降， ΔE 则持续上升；氨水环境中，随着浓度增加， L^* 值同样降低， a^* 值稳定， b^* 值基本维持不变， ΔE 呈上升趋势。这表明 Cy/Kc/Zein 膜的颜色变化与酸/碱浓度具有显著相关性。对于 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜，在乙酸环境中，随浓度递增， L^* 值下降， a^* 值显著上升， b^* 值稳定， ΔE 持续升高；氨水环境中， L^* 值降低， a^* 、 b^* 值同步上升， ΔE 亦呈增长趋势，表明其颜色变化与酸/碱浓度高度相关。相较于 Cy/Kc/Zein 膜（ a^* 值稳定），Cy@ZIF-8Kc/Zein 膜中 a^* 、 b^* 值的协同变化主导了更显著的颜色差异，印证 ZIF-8 负载对色度参数的调控作用。

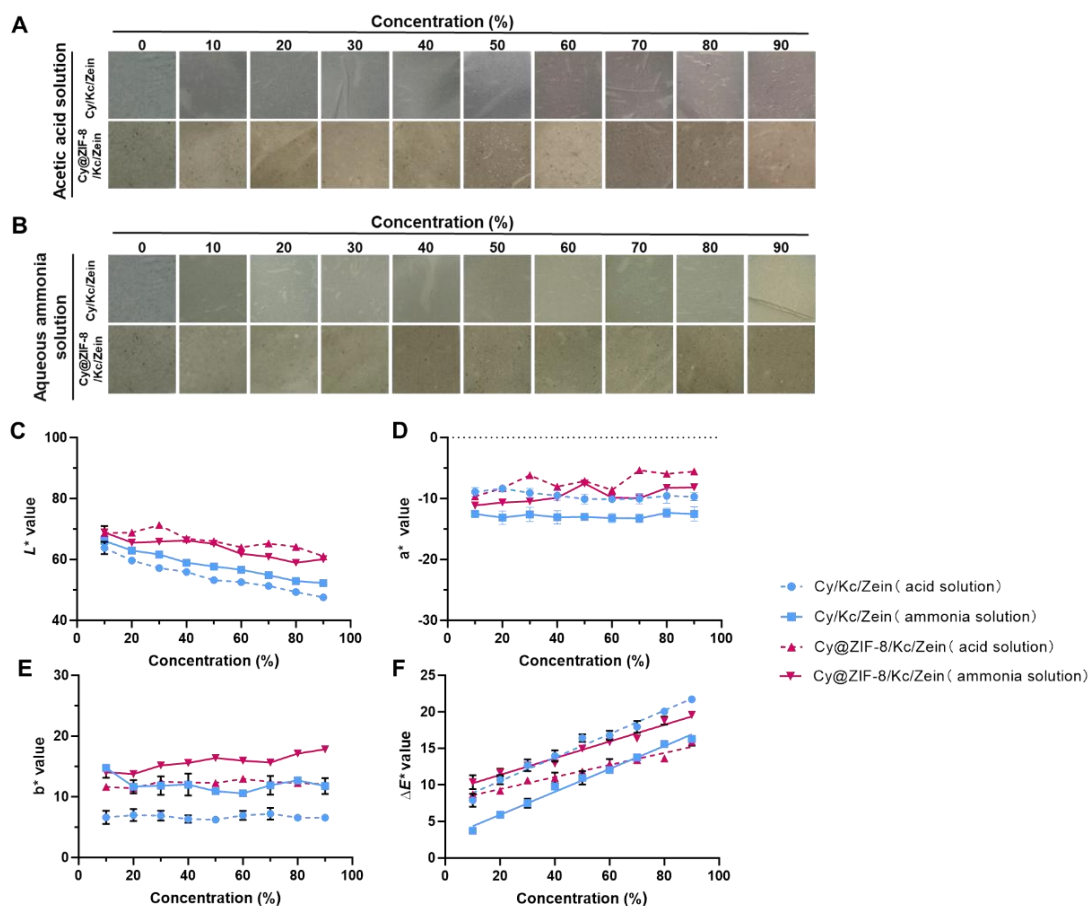


图 3-12 Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 在不同浓度乙酸溶液 (A) 和氨水溶液 (B) 中的颜色变化; 复合膜的 L* 值变化 (C)、a* 值变化 (D)、b* 值变化 (E) 和 ΔE^* 变化 (F)。
 Figure 3-12 Color changes of Cy/Kc/Zein and Cy@ZIF-8/Kc/Zein in (A) acetic acid solutions and (B) ammonia solutions at different concentrations; Changes in the composite films' (C) L* value, (D) a* value, (E) b* value, and (F) ΔE^* value.

3.4.13 复合膜的应用

3.4.13.1 香蕉的新鲜度监测

水果, 尤其是榴莲、芒果、香蕉等热带水果在运输过程中会释放大量的 CO_2 和乙烯, 潮湿的运输环境也会使细菌大量繁殖, 这会使其在运输过程中腐烂、变质。为验证 Cy/Kc/Zein 与 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜对水果腐败的监测效能, 本研究以香蕉为模型开展 6 天贮藏实验。如图 3-13 A 所示, 我们观察到贮藏初期 (第 1-2 天), 香蕉表皮保持完整黄色, 贮藏中期 (第 3-4 天), 香蕉表面出现离散褐斑, 指示腐败进程启动; 贮藏末期 (第 5-6 天), 样品表面形成密集霉变

斑块。在香蕉贮藏模型中，两种复合膜的显色响应呈现显著差异：Cy/Kc/Zein 膜在整个实验周期内未表现出显著颜色响应，其色差 (ΔE^*) 由初始 0.68 ± 0.46 仅增至 4.41 ± 1.11 (第 6 天)。而 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 膜在贮藏第 3 天即发生明显显色转变 ($\Delta E^* = 7.34 \pm 0.17$)，后续实验阶段 ΔE 持续升高至第 6 天的 19.14 ± 0.66 (第 4 - 5 天分别为 11.22 ± 0.23 、 15.06 ± 0.312)。以上数据表明，Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的显色响应阈值提前至腐败早期 (第 3 天)，且色差累积速率与 Cy/Kc/Zein 相比提升约 3.3 倍。这可能是因为 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜中的 ZIF-8 微孔结构对香蕉产生的挥发性物质进行吸附，缩短挥发性物质从环境到活性位点的扩散路径，提升响应速度。加之香蕉在第 3 天开始腐败释放的微量胺类物质被 ZIF-8 捕获，触发 Cy 分子向查尔酮转变。Cy/Kc/Zein 因其吸附能力弱，需更高浓度才能达到显色阈值。

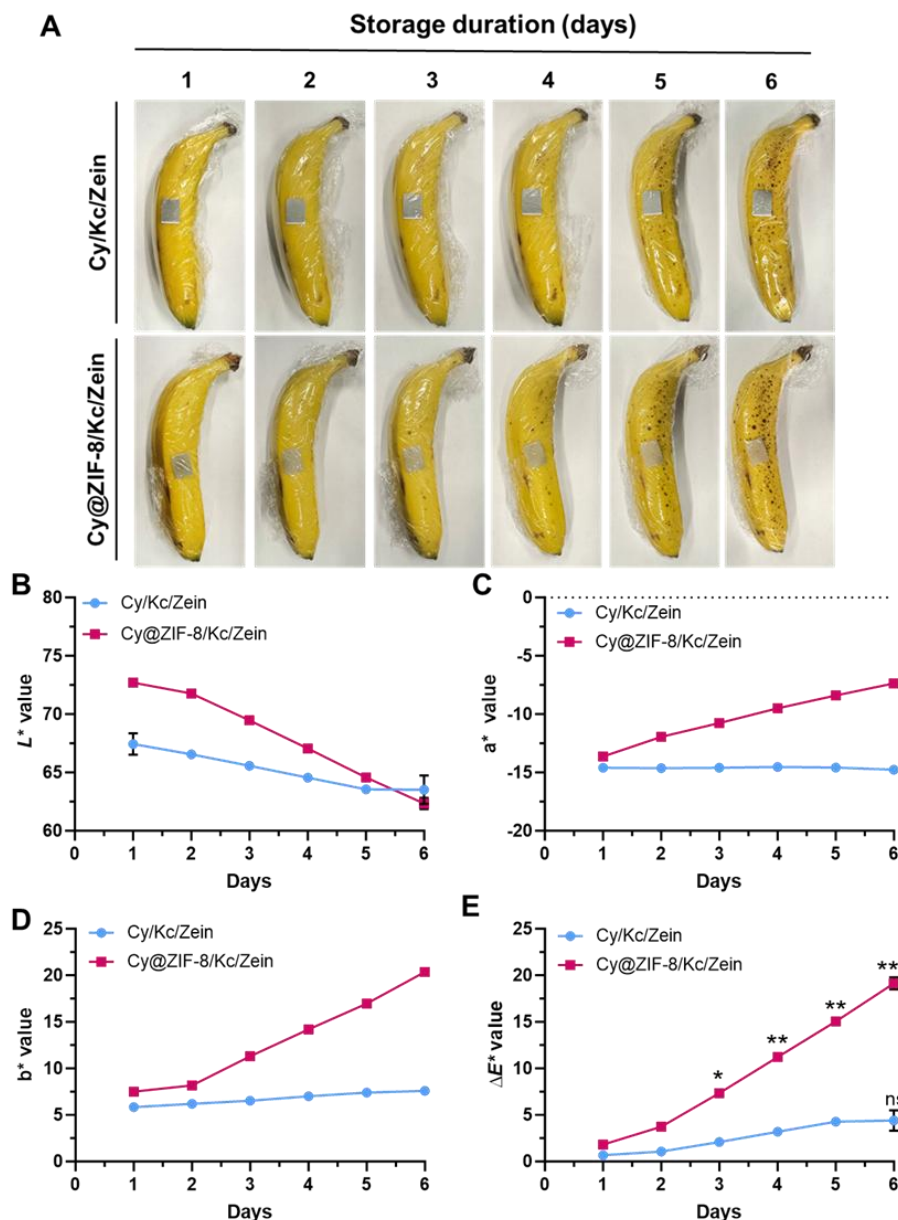


图 3-13 (A) 香蕉在储藏时的变化和用于监测的 Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的颜色变化。Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的 L^* 值变化 (B)、 a^* 值变化 (C)、 b^* 值变化 (D) 和 ΔE^* 变化 (E)。

Figure 3-13 (A) Changes in bananas during storage and corresponding color variations of Cy/Kc/Zein and Cy@ZIF-8/Kc/Zein composite films used for monitoring. (B) L^* value, (C) a^* value, (D) b^* value, and (E) ΔE^* value changes of Cy/Kc/Zein and Cy@ZIF-8/Kc/Zein composite films.

3.4.13.2 新鲜基围虾的新鲜度监测

在水产品运输过程中，鱼虾等高水分食品易发生腐败，其机制主要涉及三方面：含硫氨基酸降解产生硫化氢 (H_2S)；蛋白质水解导致总挥发性盐基氮 (TVB-

N) 升高; 内源酶反应生成有机酸、核苷酸代谢物及醛类等代谢产物。这些生化指标共同表征了水产品腐败进程。因此, 在鲜虾保藏实验中, 我们设置了 4 °C、20 °C、30 °C 分别模拟不同的保藏条件 (图 3 - 14)。在鲜虾贮藏实验中, 两种复合膜的色差 (ΔE^*) 变化表现出显著的温度依赖性 (图 3 - 15)。实验观察到 Cy/Kc/Zein 膜在 4 °C 贮藏 60 h 后 ΔE 仅从 0.17 ± 0.05 升至 4.55 ± 0.18 , 并没有发生显著变化; 20 °C 时 ΔE 增至 11.34 ± 0.23 并伴随轻微灰蓝色褪色; 而在 30 °C 下复合膜则在 36 h 即发生灰蓝至灰绿转变 ($\Delta E^* = 8.86 \pm 0.13$), 60 h ΔE 达 15.19 ± 0.31 。相比之下, Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜表现出更强的响应灵敏度: 4 °C 时 ΔE 在 36 h 即达 5.11 ± 0.08 灰绿色变浅, 60 h 后 ΔE 增加到 6.97 ± 0.22 。在 20 °C 时, 复合膜颜色显示出由灰绿色变为黄色, 在 12 h 时可以观察到明显变化, 此时的 ΔE^* 为 6.19 ± 0.10 , 保藏 60 h 后颜色变化更加明显, ΔE^* 也增加到 15.32 ± 0.13 。30 °C 时响应最为迅速, 12 h ΔE 即达 8.30 ± 0.11 , 随后 24、36、48、60 h 分别递增至 12.79 ± 0.12 、 15.87 ± 0.16 、 18.68 ± 0.09 和 19.77 ± 0.10 。结果表明, 在温度为 30 °C 时, Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的显色触发时间从 Cy/Kc/Zein 膜的 36 h 提前至 12 h, 还通过增强色差累积效应实现了更灵敏的新鲜度可视化监测。此外, 对于 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的快速响应特性可能源于其高亲水特性。通过优先吸附环境水分, 复合膜加速了基围虾腐败释放的挥发性生物胺 (如氨类物质) 的扩散与界面富集, 进而通过动态响应机制触发显色反应。随着鲜虾逐渐变质, 湿润的复合膜与挥发性生物胺发生结合和相互作用, 导致颜色变化。Zhang 等人使用负载姜黄素的水性聚氨酯 (WPU) 复合膜在螃蟹保鲜实验中发现了类似的复合膜变色情况^[166]。研究结果表明, Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜在作为海鲜 (如虾类) 新鲜度指示材料方面具有良好的应用潜力。但是 Cy/Kc/Zein 复合膜与 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜相比不够敏感, 因此 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜更加适合应用于实时新鲜度监测。

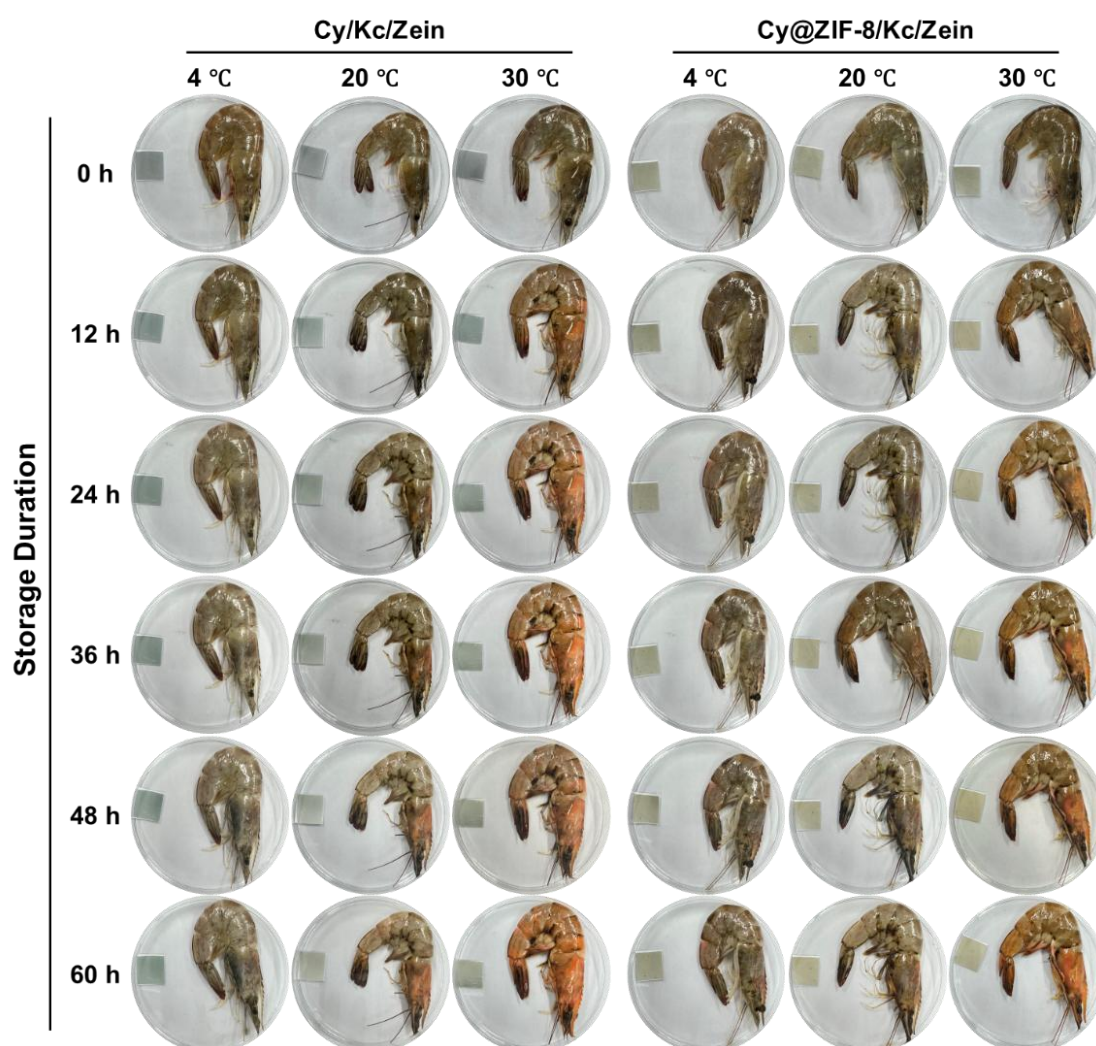


图 3-14 鲜虾在储藏时的变化和用于监测的 Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的颜色变化。

Figure 3-14 Changes in shrimp during storage and corresponding color variations of the monitoring Cy/Kc/Zein and Cy@ZIF-8/Kc/Zein composite films.

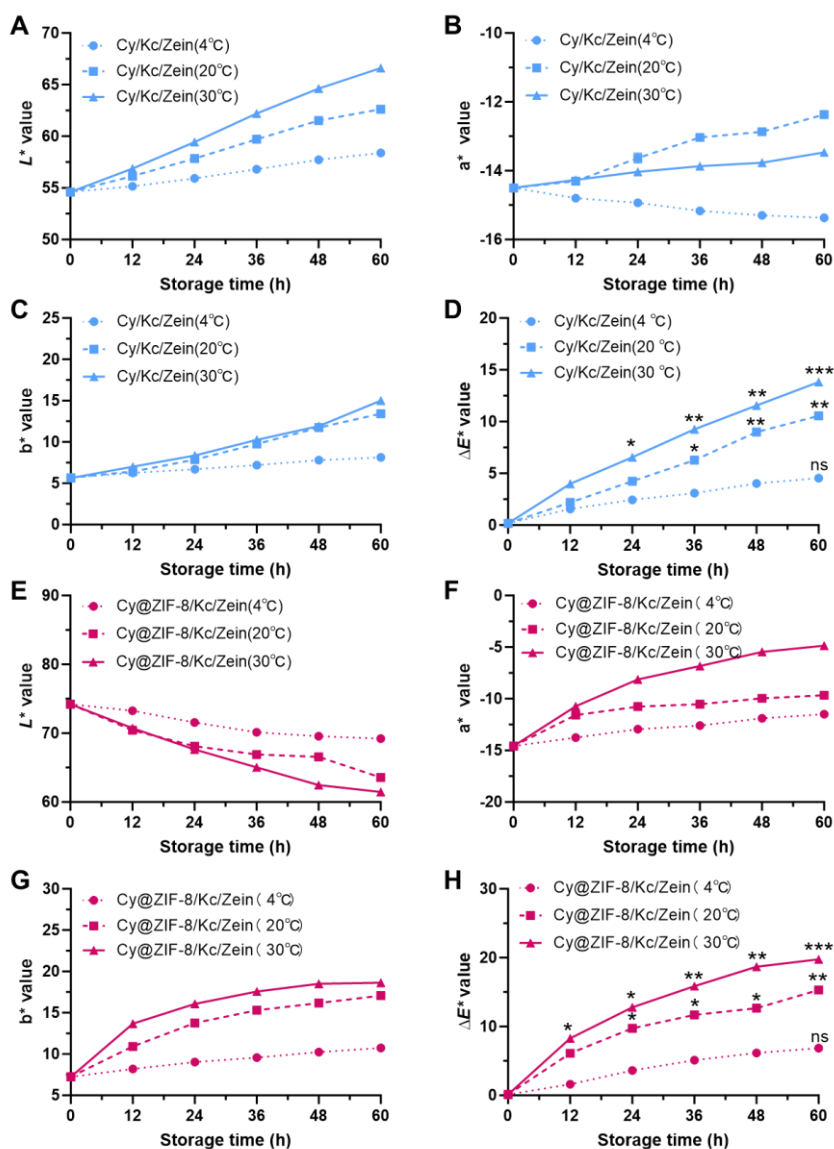


图 3-15 Cy/Kc/Zein 复合膜的 L^* 值变化 (A)、 a^* 值变化 (B)、 b^* 值变化 (C) 和 ΔE^* 变化 (D); Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的 L^* 值变化 (E)、 a^* 值变化 (F)、 b^* 值变化 (G) 和 ΔE^* 变化 (H)。

Figure 3-15 (A) L^* value, (B) a^* value, (C) b^* value, and (D) ΔE^* value changes of Cy/Kc/Zein composite film; (E) L^* value, (F) a^* value, (G) b^* value, and (H) ΔE^* value changes of Cy@ZIF-8/Kc/Zein composite film.

3.4.14 复合膜的室内模拟降解

通过土壤埋藏实验对 Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的降解行为进行宏观形貌观察 (图 3-16)。实验结果表明, 随埋藏时间延长, 两类复合膜均呈现典型的生物降解特征。其表观形貌由初始的规则致密结构逐步转变为不规则半透明状态, 最终实现完全崩解。具体而言, 在埋藏第 1 天, 两组试样均保持完整

的三维结构特征。第 5 天，膜材料透明度显著增加，至第 12 天，试样边缘开始出现裂隙结构，表明降解反应进入加速阶段。随着实验周期延长至 21 天，膜基体结构完整性逐步丧失。最终在第 30 天完成降解周期时，两组试样均已完全解离。这些结果证明，所制备的复合膜材料具有优异的生物降解特性，其降解程度与土壤接触时间呈显著正相关。这一特性为其作为环境友好型包装材料的实际应用提供了重要实验依据。

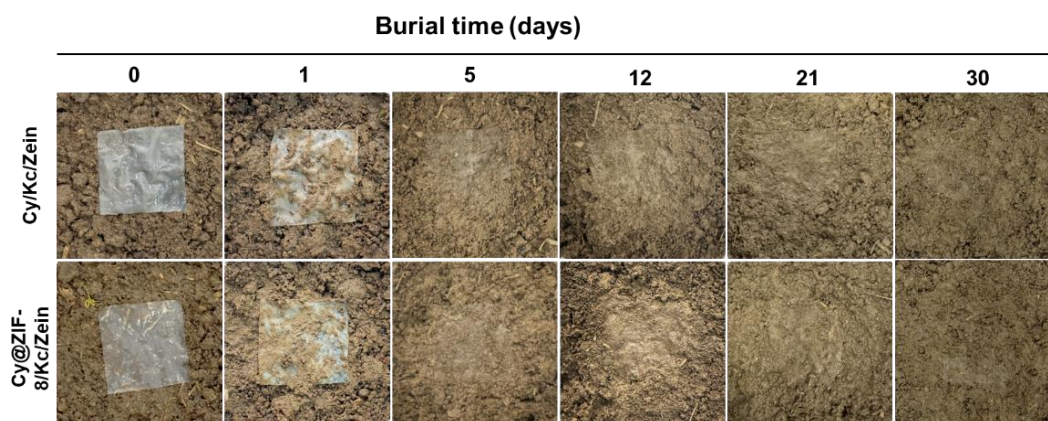


图 3-16. Cy/Kc/Zein、Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的室内生物降解分析。

Fig. 3-16. Indoor biodegradation analysis of Cy/Kc/Zein, Cy@ZIF-8/Kc/Zein films.

3.5 本章小结

1.根据 Cy 的性质结合 ZIF-8 制备出 Cy@ZIF-8 纳米颗粒，并测试了 Cy 和 Cy@ZIF-8 在不同 pH 的溶液中色度变化行为。结果证明 Cy 和 Cy@ZIF-8 都表现出 pH 响应性颜色变化。

2.制备出多功能生物传感 Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜。由于 Cy 的掺入，Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜也显示出良好的抗氧化能力。并且储存 3 周后，Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜依然表现出良好的环境稳定性。

3.氨和乙酸敏感性测试表明，Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜的颜色变化与酸/碱浓度具有显著相关性，其中 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 膜中 a^* 、 b^* 值的协同变化主导了更显著的颜色差异。在水果和鲜虾的实验中，Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜显示出更优异的实时新鲜度监测性能。

第 4 章 结论与展望

4.1 结论

本研究成功制备了两种实用型复合膜。其中开发了一种负载 Thy 的 ZIF-8/Kc/Zein 复合膜。该复合膜结合了 Thy@ZIF-8, 提高了亲水性多糖 Kc 与疏水性蛋白 Zein 膜的机械性能和界面相容性。测试结果表明, 该复合膜具有优异的综合性能, 包括较高的拉伸强度、良好的延展性及较低的水蒸气透过率。此外, 复合膜具备 pH 依赖性缓释特性, 使其具有持久的抗菌和抗氧化能力, 对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的存活率有显著抑制作用, 对 DPPH 和 ABTS 自由基有较强清除率。在蓝莓保鲜实验中, 复合膜有效延缓水分流失, 维持果实硬度的同时抑制了果实表皮皱缩。此外, 该复合膜在土壤中 33 天内可显著降解, 展现良好的生物降解性。本研究为可降解食品包装材料的开发提供了新思路。

本研究进一步构建了负载 Cy 的 ZIF-8/Kc/Zein 复合膜, 该膜具备气体 pH 敏感特性, 可通过颜色变化实现食品新鲜度的可视化检测。ZIF-8 的多孔结构赋予复合膜优异的气体吸附能力, 同时增强了 Kc 和 Zein 蛋白之间的协同作用, 提高了膜的机械性能和稳定性。研究采用 SEM、XRD 及 FTIR 等手段对复合膜的形貌、结构及化学组成进行了表征, 并评估了其在不同环境条件下的抗氧化稳定性和气体敏感特性。结果表明, 该复合膜具有良好的抗氧化作用, 存放 3 周后对 DPPH 和 ABTS 自由基的清除率没有显著性降低。此外, 该复合膜展现出良好的生物相容性和安全性。抗菌实验进一步验证了 Cy/Kc/Zein 和 Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的有效抑制能力。在水果和鲜虾的实验中, Cy@ZIF-8/Kc/Zein 复合膜显示出更优异的实时新鲜度监测性能, 其色度变化可直观反映食品腐败程度, 实现无损、快速的食物新鲜度检测。这一研究为智能食品无损检测材料的开发提供了新思路, 有助于提升食品安全监测技术的应用前景。

4.2 展望

尽管以上构建的复合膜具有巨大潜力，但可能在长期稳定性、重现性、抗菌谱和与其他生物活性化合物的相容性方面需要进一步优化。未来的研究可以集中在优化复合膜配方、调整 ZIF-8 和药物的浓度以提高性能。此外，将其他生物活性化合物封装在复合膜的基质中可以进一步扩大其在食品或生物材料中的潜在应用。但是，本文对复合膜的探究工作未涉及复合膜在生物体内抗氧化实验及在动物体内的药物代谢动力学，后续仍需设计相关实验进行验证。另外本文构建的复合膜仅是提高天然药物活性成分利用度的一种方式，后续可以将材料制备成纳米颗粒或水凝胶形式，并扩展到生物医用材料领域。

参考文献

- [1] Wang W, Li H, Shi Y, *etc.* Targeted intervention of natural medicinal active ingredients and traditional Chinese medicine on epigenetic modification: Possible strategies for prevention and treatment of atherosclerosis[J]. *Phytomedicine*, 2024, 122, 155139.
- [2] Zhang Y, Li X-L, Li H-Y, *etc.* Application and prospect of natural active ingredients of traditional Chinese medicine in immunological adjuvant for influenza vaccine[J]. *China journal of Chinese materia medica*, 2023, 48 (22): 5985-5992.
- [3] Zhang Y-B, Wang J-F, Wang M-X, *etc.* Nano-based drug delivery systems for active ingredients from traditional Chinese medicine: Harnessing the power of nanotechnology[J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2024, 15.1405252.
- [4] Devnarain N, Osman N, Fasiku V O, *etc.* Intrinsicstimuli-responsivenanocarriers for smart drug delivery of antibacterial agents-Anin-depthreview of the last two decades[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2021, 13 (1): e1664.
- [5] Liu Z-S, Wen J, Huang C-Y, *etc.* Nanomedicines Based on Responsive Nanocarriers for Cancer Therapy[J]. *Advanced Therapeutics*, 2024, 7 (2): 2300223.
- [6] Cao Z, Li D, Wang J, *etc.* Reactive oxygen species-sensitive polymeric nanocarriers for synergistic cancer therapy[J]. *Acta Biomaterialia*, 2021, 130: 17-31.
- [7] Chen X, Lei S, Lin J, *etc.* Stimuli-responsive image-guided nanocarriers as smart drug delivery platforms[J]. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2022, 19 (11): 1487-1504.
- [8] Yang S, Lue F, Wang L, *etc.* pH-Responsive Metal-Organic Framework for Targeted Delivery of Fungicide, Release Behavior, and Sustainable Plant Protection[J]. *Molecules*, 2024, 29 (22): 29225330.
- [9] Hajibonabi A, Yekani M, Sharifi S, *etc.* Antimicrobial activity of nanoformulations of carvacrol and thymol: New trend and applications[J]. *OpenNano*, 2023, 13: 100170.
- [10] Aktar M A, Bhuia M S, Chowdhury R, *etc.* Anticancer activity of *Nigella sativa* and its bioactive compounds: An update[J]. *Pharmacological Research - Natural Products*, 2024, 5: 100100.
- [11] Yu L, Pan Y, Meng Q, *etc.* Thymol@pro-phytomicelles as an antibiotic alternative in livestock and poultry farming: preparation, characterization, and in vitro and in vivo antimicrobial activity evaluation[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2025, 208: 114664.
- [12] Zhao X, Zhang Y, Chen L, *etc.* Chitosan-thymol nanoparticle with pH responsiveness as a potential intelligent botanical fungicide against *Botrytis cinerea*[J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2023, 195: 105571.
- [13] Amiri A, Sourestani M, Mortazavi S, *etc.* Efficiency of chemical composition of

- some essential oils against *Botrytis cinerea*, the pathogen of post-harvest strawberry fruits[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2021, 16 : 66-75.
- [14] Hakima M, Bouchra El O, Hanane C, *etc.* Action of thymol, carvacrol and eugenol on *Penicillium* and *Geotrichum* isolates resistant to commercial fungicides and causing postharvest citrus decay[J]. *Canadian Journal of Plant Pathology*, 2020,43: 26-34.
- [15] Min T, Zhou L, Sun X, *etc.* Enzyme-responsive food packaging system based on pectin-coated poly (lactic acid) nanofiber films for controlled release of thymol[J]. *Food Research International*, 2022,157: 111256.
- [16] Li Z, Sun Y, Pan X, *etc.* Controlled Release of Thymol by Cyclodextrin Metal-Organic Frameworks for Preservation of Cherry Tomatoes[J]. *Foods*, 2022,11: 3818.
- [17] Chen Q, Han D, Qu X, *etc.* Self-enhanced multifunctional composite membranes based on metal-organic frameworks embedded with thymol nanoparticles for post-harvest preservation of fruits[J]. *Food Hydrocolloids*, 2025, 164: 111208.
- [18] Dai J, Hu W, Yang H, *etc.* Controlled release and antibacterial properties of PEO/casein nanofibers loaded with Thymol/ β -cyclodextrin inclusion complexes in beef preservation[J]. *Food Chemistry*, 2022,382: 132369.
- [19] Wu X, Liu Z, Liu J, *etc.* Development of novel intelligent and edible dual-functional electrospun nanofiber films for shrimp preservation and freshness monitoring in real-time[J]. *Food Bioscience*, 2024,60: 104828.
- [20] Cui Z, Zhang X, Zhou L, *etc.* A carrier-free injectable hydrogel self-assembled using natural thymol and glycyrrhizin for MRSA-infected wound healing in rats[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024,489: 151418.
- [21] Chen L, Zhao X, Li R, *etc.* Integrated metabolomics and transcriptomics reveal the adaptive responses of *Salmonella enterica* serovar Typhimurium to thyme and cinnamon oils[J]. *Food Research International*, 2022, 157: 111241.
- [22] Wang Y, Su P, Lin Z, *etc.* A Tribo/Piezoelectric Nanogenerator Based on Bio-MOFs for Energy Harvesting and Antibacterial Wearable Device[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37 (9): 2418207.
- [23] Juthi Z T, Jabeen M, Islam M R, *etc.* Biopolymer-based coating materials for antiviral and antifungal applications: Recent advances in formulations and characterization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155000.
- [24] Schlemmer K B, Jesus F P K, Tondolo J S M, *etc.* In vitro activity of carvacrol, cinnamaldehyde and thymol combined with antifungals against *Malassezia pachydermatis*[J]. *Journal de Mycologie Médicale*, 2019, 29 (4): 375-377.
- [25] Abdelgawad F E, Abd El-Rahman G I, Behairy A, *etc.* Thymol's modulation of cellular macromolecules, oxidative stress, DNA damage, and NF- κ B/caspase-3 signaling in the liver of imidacloprid-exposed rats[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2024, 109: 104492.
- [26] Gopalsamy R G, Antony P J, Athesh K, *etc.* Dietary essential oil components: A systematic review of preclinical studies on the management of gastrointestinal diseases[J]. *Phytomedicine*, 2025, 140: 156630.

- [27] López de Dicastillo C, Torres A, Heras-Mozos R, *etc.* Chapter 48 - Thymol: Use in Antimicrobial Packaging [M]//BARROS-VELÁZQUEZ J. Antimicrobial Food Packaging (Second Edition). San Diego; Academic Press. 2025: 759-772.
- [28] Bartošová L, Janalíková M, Sedlaříková J, *etc.* Antibacterial and biodegradable PLA-based nanofibers loaded with natural phenolic monoterpenes for sustainable biomedical or food application[J]. New Biotechnology, 2025,87: 1-11.
- [29] Sun M, Miao J, Zhang Y, *etc.* Antioxidant activity analysis of new interspecific hybrid germplasm thyme and oregano essential oils with different chemotypes[J]. BMC Plant Biology, 2025,25: 33 (2025).
- [30] Nazdar N, Imani A, Abtahi Froushani S M, *etc.* Antioxidative properties, phenolic compounds, and in vitro protective efficacy of multi - herbal hydro - alcoholic extracts of ginger, turmeric, and thyme against the toxicity of aflatoxin B1 on mouse macrophage RAW264.7 cell line[J]. Food Science & Nutrition, 2024,12 (10): 8013-8029.
- [31] Sreelekshmi P J, Devika V, Sreejaya M M, *etc.* Chapter 2 - Biomaterials and biomimetics [M]//KUMAR A, BEHERA A, NGUYEN T A, *etc.* Antiviral and Antimicrobial Smart Coatings. Elsevier. 2023: 23-69.
- [32] Yuan C, Chen S, Sun R, *etc.* Frontiers | Thymol improves the growth performance of blue foxes by regulating the gut microbiota[J]. Frontiers in Microbiology, 2024,15: 1368293.
- [33] de Souza Á C, Geraldi M V, Marostica Junior M R. Jaboticaba berry: Metabolic benefits, bioactive compounds, and opportunities for commercialization[J]. Trends in Food Science & Technology, 2025, 157: 104894.
- [34] Mattioli R, Francioso A, Mosca L, *etc.* Anthocyanins: A Comprehensive Review of Their Chemical Properties and Health Effects on Cardiovascular and Neurodegenerative Diseases[J]. Molecules, 2020,17: 3809.
- [35] Alappat B, Alappat J. Anthocyanin Pigments: Beyond Aesthetics[J]. Molecules, 2020,15 (23): 25235500.
- [36] Li N, Liu C, Niu L, *etc.* Freshness monitoring of some food products using pH-responsive smart films containing cyanidin cation[J]. Food Control, 2025, 171: 111047.
- [37] Wang J, Zhao W, Qin D, *etc.* Incorporation of anthocyanin into zein nanofibrous films by electrospinning: Structural characterization, functional properties, and ammonia color-responsiveness[J]. Food Chemistry: X, 2025, 25: 102163.
- [38] Liu J, Zhou H, Song L, *etc.* Anthocyanins: Promising Natural Products with Diverse Pharmacological Activities[J]. Molecules, 2021, 2613: 3807.
- [39] Ren L, Dong Q, Liu Z, *etc.* Optimization of subcritical water extraction, UPLC–triple–TOF–MS/MS analysis, antioxidant and α -glucosidase inhibitory activities of anthocyanins from *Nitraria sibirica* Pall. fruits[J]. Food Chemistry: X, 2024, 23: 101626.
- [40] Li H, Zhang C, Deng Z, *etc.* Antioxidant activity of delphinidin and pelargonidin: Theory and practice[J]. Journal of Food Biochemistry, 2022: 14192.
- [41] Strugała-Danak P, Spiegel M, Hurynowicz K, *etc.* Interference of malvidin and its mono- and di-glucosides on the membrane-Combined in vitro and computational

- chemistry study[J]. *Journal of Functional Foods*, 2022, 99: 105340.
- [42] Qi Y, Xie L, Deng Z, *etc.* Stability and antioxidant activity of 10 isoflavones and anthocyanidins during in vitro digestion[J]. *Food Bioscience*, 2023, 56: 103189.
- [43] de Moura C, Vieira do Carmo M A, Xu Y-Q, *etc.* Anthocyanin-rich extract from purple tea: Chemical stability, cellular antioxidant activity, and protection of human plasma[J]. *Current Research in Food Science*, 2024, 8: 100701.
- [44] Zhang J, Liu W, Cui F, *etc.* Exploring the potential protective role of anthocyanins in mitigating micro/nanoplastic-induced reproductive toxicity: A steroid receptor perspective[J]. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2025, 15(2): 101148.
- [45] Du G, Xie L, Zhang M, *etc.* A comprehensive review on the potential health effects of anthocyanins in modulating autoimmune disease[J]. *Food Bioscience*, 2025, 66: 106245.
- [46] Yan Y, Li J. Association of dietary anthocyanidins intake with all-cause mortality and cardiovascular diseases mortality in USA adults: a prospective cohort study[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14: 26595.
- [47] Liu F, Xu J, Wang X, *etc.* Dietary flavonoid intake and risk of hormone-related cancers: A population-based prospective cohort study[J]. *Phytomedicine*, 2024, 133: 155950.
- [48] Zhu J, Cao J, Zhao S. Association between dietary anthocyanin intake and chronic obstructive pulmonary disease in US adults: A public database survey[J]. *Heart & Lung*, 2024, 67: 108-113.
- [49] Safdar M A, Aslam R M N, Shakeel A, *etc.* Cyanidin as potential anticancer agent targeting various proliferative pathways[J]. *Chemical Biology & Drug Design*, 2022, 14173.
- [50] Chang J, Xiao G. Cyanidin-3-O-glucoside inhibits the malignant progression of colorectal cancer by regulating Kruppel-like factor 4-mediated ERK/p38 signaling pathway[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2025, 497: 117268.
- [51] Wu C-F, Wu C-Y, Lin C-F, *etc.* The anticancer effects of cyanidin 3-O-glucoside combined with 5-fluorouracil on lung large-cell carcinoma in nude mice[J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2022, 151: 113128.
- [52] Jantip P A, Singh C K, Klu Y A K, *etc.* Peanut skin polyphenols inhibit proliferation of leukemia cells in vitro, and its A - type procyanidins selectively pass through a Caco-2 intestinal barrier[J]. *Journal of Food Science*, 2025, 90: e70018.
- [53] Assaf L, Makyiama E N, Almeida B, *etc.* Cyanidin-3-glucoside reduces cell migration and inflammatory profile of acute leukemia cells[J]. *Natural product research*, 2025, 2462116.
- [54] Zhang X, Liu W, Li C. A double-sided coating paper antibacterial indicator card based on polyvinyl alcohol/sodium carboxymethyl cellulose-anthocyanins and chitosan-halloysite nanotubes loaded essential oil to monitor fish freshness[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 278: 134716.
- [55] Deng H, Kong Y, Zhu J, *etc.* Proteomic analyses revealed the antibacterial mechanism of Aronia melanocarpa isolated anthocyanins against Escherichia coli O157: H7[J]. *Current Research in Food Science*, 2022, 5: 1559-1569.

- [56] Yang Z, Wu M, Qin Z, *etc.* Multi-functional pH-sensing/antioxidant/antibacterial bioaerogels with long-term activity of loaded anthocyanin for the smart packaging of food[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 279: 135389.
- [57] Abdelrahman K N, Abdel Ghany A G A, Saber R A, *etc.* Anthocyanins from pomegranate peel (*Punica granatum*), chili pepper fruit (*Capsicum annuum*), and bougainvillea flowers (*Bougainvillea spectabilis*) with multiple biofunctions: Antibacterial, antioxidant, and anticancer[J]. *Heliyon*, 2024, 10 (11): e32222.
- [58] Qin Y, Zhai Q, Li Y, *etc.* Cyanidin-3-O-glucoside ameliorates diabetic nephropathy through regulation of glutathione pool[J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2018, 103: 1223-1230.
- [59] Xin M, Xu A, Tian J, *etc.* Anthocyanins as natural bioactives with anti-hypertensive and atherosclerotic potential: Health benefits and recent advances[J]. *Phytomedicine*, 2024, 132: 155889.
- [60] Wei D, Tan S, Pang S, *etc.* Protective effects of anthocyanins on the nervous system injury caused by fluoride-induced endoplasmic reticulum stress in rats[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2025, 200: 115386.
- [61] Ma X, Liu Y, Ding B, *etc.* Anthocyanins from blueberry ameliorated arsenic-induced memory impairment, oxidative stress, and mitochondrial-biosynthesis imbalance in rat hippocampal neurons[J]. *Cellular Signalling*, 2024, 119: 111177.
- [62] Deokar G S, Shinde P A, Kshirsagar S J, *etc.* Chapter 11 - Functional foods and immune support: strengthening the body's defense [M]//SARKAR T, SMAOUI S, PETKOSKA A T. *Unleashing the Power of Functional Foods and Novel Bioactives*. Academic Press. 2025: 199-232.
- [63] Xue H, Zhao J, Wang Y, *etc.* Factors affecting the stability of anthocyanins and strategies for improving their stability: A review[J]. *Food Chemistry: X*, 2024, 24: 101883.
- [64] Cheng Y, Liu J, Li L, *etc.* Advances in embedding techniques of anthocyanins: Improving stability, bioactivity and bioavailability[J]. *Food Chemistry: X*, 2023, 20: 100983.
- [65] Chenxi Z, Hemmat A, Thi N H, *etc.* Nanoparticle-enhanced drug delivery systems: An up-to-date review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2025, 424: 126999.
- [66] Singh I, Kumar S, Singh S, *etc.* Overcoming resistance: Chitosan-modified liposomes as targeted drug carriers in the fight against multidrug resistant bacteria-a review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 278: 135022.
- [67] Yi X, Chen Y, Gao X, *etc.* Enhancement of digestive stability in curcumin-loaded liposomes via glycolipids: An analysis in vitro and in vivo[J]. *Food Research International*, 2025, 208: 116255.
- [68] Zhao N, Shi Y, Liu P, *etc.* pH-responsive carbohydrate polymer-based nanoparticles in cancer therapy[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 306: 141236.
- [69] Chen J, Zhang Z, Li H, *etc.* Preparation, structural characterization, and functional

- attributes of zein-lysozyme- κ -carrageenan ternary nanocomposites for curcumin encapsulation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 270: 132264.
- [70] Cui R, Liu F-Y, Wu H. Enhancement of antibacterial activity of cinnamaldehyde against *Bacillus cereus* by nanoemulsion and its application in milk[J]. *Food Bioscience*, 2025, 64: 105931.
- [71] Zhu C-Y, Li K, Wang Y, *etc.* Antioxidant and antimicrobial PSE-like chicken protein isolate films loaded with oregano essential oil nanoemulsion for pork preservation[J]. *Food Chemistry*, 2025, 475: 143355.
- [72] Abbasi R, Alamdari-Mahd G, Maleki-Kakelar H, *etc.* Recent advances in the application of engineered exosomes from mesenchymal stem cells for regenerative medicine[J]. *European Journal of Pharmacology*, 2025, 989: 177236.
- [73] Li J, Wang X, Guo Y, *etc.* Ginsenoside Rg3-engineered exosomes as effective delivery platform for potentiated chemotherapy and photoimmunotherapy of glioblastoma[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144692.
- [74] Azarian M, Ramezani Farani M, C. Cho W, *etc.* Advancements in colorectal cancer treatment: The role of metal-based and inorganic nanoparticles in modern therapeutic approaches[J]. *Pathology - Research and Practice*, 2024, 264: 155706.
- [75] Meng Y, Zhang J, Liu Y, *etc.* The biomedical application of inorganic metal nanoparticles in aging and aging-associated diseases[J]. *Journal of Advanced Research*, doi.org/10.1016/j.jare.2024.05.023.
- [76] Fu Y, Liu T, Wang H, *etc.* Applications of nanomaterial technology in biosensing[J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2024, 9 (2): 100694.
- [77] Motsoene F, Abrahamse H, Dhilip Kumar S S. Multifunctional lipid-based nanoparticles for wound healing and antibacterial applications: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, 321: 103002.
- [78] Qi Y, Wang P, Lu Q, *etc.* Preparation and properties of Baicalein loaded sodium alginate/polyvinyl alcohol nanofiber antibacterial wound dressing[J]. *Materials Letters*, 2025, 389: 138408.
- [79] Gao J, Yang H, Deng C, *etc.* Cyclodextrin-activated porphyrin-DNA nanofibers with AS1411/Hemin toehold for enhanced and targeted photodynamic therapy[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 220: 113466.
- [80] Wang F, Xu G, Shen W, *etc.* High-performance electro-responsive ionic soft actuators based on polypyrrole coated functional carboxylated bacterial cellulose nanofibers for bioinspired applications[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2023, 363: 114734.
- [81] Abedi-Firoozjah R, Bahramian B, Tavassoli M, *etc.* A comprehensive review of gum-based electrospun nanofibers for food packaging: Preparation, developments, and potential applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 288: 138717.
- [82] Tadele D T, Islam M S, Mekonnen T H. Zein-based nanoparticles and nanofibers: Co-encapsulation, characterization, and application in food and biomedicine[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2025, 155: 104809.

- [83] Rui X-Y, Jia B-Z, Wen P, *etc.* Applications of electrospun nanofibers in food safety and quality analysis: A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2024, 152: 104686.
- [84] Jurić M, Donsì F, Maslov Bandić L, *etc.* Natural-based electrospun nanofibers: Challenges and potential applications in agri-food sector[J]. Food Bioscience, 2023, 56: 103372.
- [85] Wen M, Yang W-Y, Zhao Z-P. Advancements in nanoscale MOFs-based catalytic materials: Synthesis strategies and applications[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13 (2): 115613.
- [86] Akmal M, Iqbal M A, Mawat T H, *etc.* Synthesis of metal organic frameworks (MOFs) mechanochemically[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2025, 175: 114105.
- [87] Xu R, Ooi H S, Bian L, *etc.* Dynamic Hydrogels for Biofabrication: A Review[J]. Biomaterials, 2025,320: 123266.
- [88] Rahman Khan M M, Rumon M M H. Synthesis of PVA-Based Hydrogels for Biomedical Applications: Recent Trends and Advances[J]. Gels, 2025,11 (2): 11020088.
- [89] Liu Z, Ma X, Liu J, *etc.* Advances in the application of natural/synthetic hybrid hydrogels in tissue engineering and delivery systems: A comprehensive review[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2025, 672: 125323.
- [90] Jiang L, Sha Z, Zheng Y, *etc.* Bioinspired hydrogels thriving in harsh conditions: Where soft materials conquer hard challenges[J]. Progress in Materials Science, 2025, 152: 101459.
- [91] Santos T F, Santos C M, Rao H J, *etc.* Progress in bio-fibers, bio-films, bio-polymers, and bio-composites for biobased food packaging via bibliometric approach[J]. Food Chemistry Advances, 2025, 6: 100936.
- [92] Bahramian B, Abedi-Firoozjah R, Kiani-Salmi N, *etc.* Multifunctional performance of gallic acid in biodegradable food packaging films and coatings: Mechanisms, developments, applications, and horizons[J]. European Polymer Journal, 2024, 221: 113559.
- [93] Liu Z, Wang S, Liang H, *etc.* A review of advancements in chitosan-essential oil composite films: Better and sustainable food preservation with biodegradable packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 274: 133242.
- [94] Tammina S K, Priyadarshi R, Khan A, *etc.* Recent developments in alginate-based nanocomposite coatings and films for biodegradable food packaging applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 295: 139480.
- [95] Ruan P, Zhang K, Zhang W, *etc.* Polyphenolic truxillic acid crosslinked sodium alginate film with notable antimicrobial and biodegradable properties for food packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 279: 135184.
- [96] Ge J, Lu W, Zhang H, *etc.* Exploring sustainable food packaging: Nanocellulose composite films with enhanced mechanical strength, antibacterial performance,

- and biodegradability[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 259: 129200.
- [97] Zeng J, Ma Y, Li P, *etc.* Development of high-barrier composite films for sustainable reduction of non-biodegradable materials in food packaging application[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 330: 121824.
- [98] Chen Y, Guo J, Alamri A S, *etc.* Recent research progress on locust bean gum (LBG)-based composite films for food packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2025, 348: 122815.
- [99] Zhuang K, Shu X, Xie W. Konjac glucomannan-based composite materials: Construction, biomedical applications, and prospects[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 344: 122503.
- [100] Yin M, Li J, Wang H, *etc.* Development of anti-bacterial adhesion and antibacterial sulfobetaines modified chitosan/polyvinyl alcohol composite films as packaging materials[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 260: 129465.
- [101] Jasenská D, Kašpárková V, Radaszkiewicz K A, *etc.* Conducting composite films based on chitosan or sodium hyaluronate. Properties and cytocompatibility with human induced pluripotent stem cells[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 253: 117244.
- [102] Wu Z, Lu D, Sun S, *etc.* Material Design, Fabrication Strategies, and the Development of Multifunctional Hydrogel Composites Dressings for Skin Wound Management[J]. *Biomacromolecules*, 2025, 26 (3): 1419–1460.
- [103] Geng C, Liu X, Ma J, *etc.* High strength, controlled release of curcumin-loaded ZIF-8/chitosan/zein film with excellence gas barrier and antibacterial activity for litchi preservation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 306: 120612.
- [104] Liu Y, Kang S, Bushra R, *etc.* Strong and ductile cellulose film improved by the in situ incorporation of a genetically engineered protein conjugated synthetic polymer during bacterial cellulose growth[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 282: 137385.
- [105] Lu F, Liu Y, Dai Y, *etc.* Preparation of nanosilver/polymer composites and evaluation of their antimicrobial and antitumor effect[J]. *RSC Advances*, 2025, 15 (8): 6357-6369.
- [106] Yemenicioğlu A. Chapter 44 - Developments in Antimicrobial Food Packaging from Zein Incorporating Natural Active Agents [M]//BARROS-VELÁZQUEZ J. *Antimicrobial Food Packaging* (Second Edition). San Diego; Academic Press. 2025: 705-718.
- [107] Pleva P, Bartošová L, Janalíková M, *etc.* Biodegradable Zein/PEG Nanofibers Incorporated with Natural Antimicrobial Compounds for Eco-Friendly Food Packaging[J]. *New Biotechnology*, doi.org/10.1016/j.nbt.2025.03.005.
- [108] Ghasempour A, Naderi Allaf M R, Charoghdozi K, *etc.* Stimuli-responsive carrageenan-based biomaterials for biomedical applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 291: 138920.
- [109] P A, P A, M R J, *etc.* Developmental prospects of carrageenan-based wound dressing films: Unveiling techno-functional properties and freeze-drying

- technology for the development of absorbent films — A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 276: 133668.
- [110] Udo T, Mummaleti G, Mohan A, *etc.* Current and emerging applications of carrageenan in the food industry[J]. *Food Research International*, 2023, 173: 113369.
- [111] Suliman M, Altalbawy F M A, Kaur M, *etc.* Exploring green synthesis and characterization of ZIF-8 and recent developments in anti-infective applications[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 170: 113333.
- [112] Sahu K P, Singh S, Singh A K, *etc.* Nanomaterials via ZIF-8: Preparations, catalytic and drug delivery applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 508: 160663.
- [113] Thulasisingh A, Kumar K, Yamunadevi B, *etc.* Biodegradable packaging materials[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 79: 4467-4496.
- [114] Li Y, Shan P, Yu F, *etc.* Fabrication and characterization of waste fish scale-derived gelatin/sodium alginate/carvacrol loaded ZIF-8 nanoparticles composite films with sustained antibacterial activity for active food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 230: 123192.
- [115] Geng C, Jiang Y, Bian H, *etc.* Selective gas-permeation films with nanoMOFs as gas “Switches” for mango preservation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148757.
- [116] Zhang Q, Zou Y, Tang L, *etc.* Stage-controlled antibacterial surgical sutures based on curcumin@ZIF-8 functional coating for improved wound healing[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 184: 107829.
- [117] Zhou L, Zhang D, Bu N, *etc.* Robust construction of konjac glucomannan/polylactic acid nanofibrous films incorporated with carvacrol via microfluidic blow spinning for food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 266: 131250.
- [118] Zhang W, Ma H, Zhan J, *etc.* Surface modification of polyacrylonitrile nanofiber membrane by Bimetallic organic frameworks for enhanced antibacterial properties[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 51: 104698.
- [119] Chen H, Wang Q, Deng Y, *etc.* Experimental and theoretical studies on antioxidant and antibacterial properties of chitosan-gelatin functional composite films loaded with flavonoids[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 282: 137449.
- [120] de la Calle I, Soto-Gómez D, Pérez-Rodríguez P, *etc.* Particle Size Characterization of Sepia Ink Eumelanin Biopolymers by SEM, DLS, and AF4-MALLS: a Comparative Study[J]. *Food Analytical Methods*, 2019, 12 (5): 1140-1151.
- [121] Geng C, Liu X, Ma J, *etc.* High strength, controlled release of curcumin-loaded ZIF-8/chitosan/zein film with excellence gas barrier and antibacterial activity for litchi preservation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 306: 120612.
- [122] Abdillah A A, Lee R-C, Charles A L. Improving physicomechanical properties of arrowroot starch films incorporated with kappa-carrageenan: Sweet cherry coating application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*,

- 2024, 277: 133938.
- [123] Chen Q, Yang X, Fu X, *etc.* Fabrication of a novel Ag₂S-ZnS/ZIF-8 hollow heterojunction by in-situ formation of Ag₂S and ZnS on ZIF-8 with enhanced tetracycline degradation performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 499: 156242.
- [124] Wang W, Liang J, Wu Y, *etc.* Fish freshness monitoring based on bilayer cellulose acetate/polyvinylidene fluoride membranes containing ZIF-8 loaded curcumin[J]. Food Chemistry, 2024, 463: 141054.
- [125] Kang L, Liang Q, Abdul Q, *etc.* Preparation technology and preservation mechanism of γ -CD-MOFs biological packaging film loaded with curcumin[J]. Food Chemistry, 2023, 420: 136142.
- [126] Zhang J, Zhang J, Zhang X, *etc.* Ammonia-Responsive Colorimetric Film of Phytochemical Formulation (Alizarin) Grafted onto ZIF-8 Carrier with Poly (vinyl alcohol) and Sodium Alginate for Beef Freshness Monitoring[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2024, 72 (20): 11706–11715.
- [127] Lin W, Zhang Y, Huang J, *etc.* pH-responsive double-layer film based on chitosan/curcumin- β -cyclodextrin complex/cinnamaldehyde and zein/alizarin for pork freshness monitoring and maintaining[J]. Food Research International, 2023, 173 (2): 113460.
- [128] Gao Q, Zheng J, Van der Meeren P, *etc.* A comparative study on stabilizing and releasing thymol by pre-formed V-type starch and β -cyclodextrin[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 156: 110233.
- [129] Khan I U, Othman M H D, Jilani A, *etc.* Economical, environmental friendly synthesis, characterization for the production of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles with enhanced CO₂ adsorption[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2018, 11 (7): 1072-1083.
- [130] Li H, Zhang Z, Chen J, *etc.* Effect of Cu²⁺ on the binding of catechins to zein through multi-spectral and in silico analyses[J]. Food Chemistry, 2024, 463 (4): 141547.
- [131] Zhai H, Qiao C, Xia Y, *etc.* Flame retardant properties of Viscose/Carrageenan fibers blend papers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 212: 110348.
- [132] Priyadarshi R, Kim S-M, Rhim J-W. Pectin/pullulan blend films for food packaging: Effect of blending ratio[J]. Food Chemistry, 2021, 347: 129022.
- [133] Dordevic D, Gablo N, Dordevic S, *etc.* Development of active pH-sensitive biodegradable films based on chitosan and κ -carrageenan biopolymers enriched in beluga black lentil additives[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 156: 110255.
- [134] Min T, Yue J, Cheng C, *etc.* ZIF-8/TOCNF carrier coated with pectin “gatekeeper” for pH/enzyme dual-responsive releasing of carvacrol and its preservation effect on fruits[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 496: 153686.
- [135] Reshmi R, Jiju K R, Suma S, *etc.* Folic acid grafted aminated zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) as pH responsive drug carrier for targeted delivery of curcumin[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2022, 79: 04098.
- [136] Zhu W, Huang W, Ye L, *etc.* Facile Preparation of Succinylated-Zein-ZIF-8 Hybrid for Enhanced Stability and pH-responsive Drug Delivery[J]. Chemical

- Engineering Science, 2020,1228: 115981.
- [137] Zhang S, Yi J, Zhang Z, *etc.* Preparation of zein active films with antimicrobial and antioxidant properties by incorporating gallic acid loaded γ -CD-MOF for pork preservation[J]. Food Control, 2024,167: 110822.
- [138] Al-Musawi M H, Mahmoudi E, Mohammadzadeh V, *etc.* Electrospun Polyvinylpyrrolidone/Soy protein nanofibers enriched with curcumin-loaded ZIF-8 nanoparticles: Synthesis and evaluation for wound healing application[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023,676 (A): 132131.
- [139] Tian L, Wang X, Liu R, *etc.* Antibacterial mechanism of thymol against *Enterobacter sakazakii*[J]. Food Control, 2021,123: 107716.
- [140] Wang L, Cheng S, Qin K, *etc.* Apigenin@ZIF-8 with pH-responsive sustained release function added to propolis-gelatin films achieved an outstanding antibacterial effect[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023,40: 101191.
- [141] Min T, Sun X, Zhou L, *etc.* Electrospun pullulan/PVA nanofibers integrated with thymol-loaded porphyrin metal-organic framework for antibacterial food packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2021,270: 118391.
- [142] Shankar S, Khodaei D, Lacroix M. Effect of chitosan/essential oils/silver nanoparticles composite films packaging and gamma irradiation on shelf life of strawberries[J]. Food Hydrocolloids, 2021,117: 106750.
- [143] Xiang F, Xia Y, Wang Y, *etc.* Preparation of konjac glucomannan based films reinforced with nanoparticles and its effect on cherry tomatoes preservation[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021,29: 100701.
- [144] Shi J, Xiao Y, Jia C, *etc.* Physiological and biochemical changes during fruit maturation and ripening in highbush blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.)[J]. Food Chemistry, 2022,410: 135299.
- [145] Lobos G A, Bravo C, Valdés M, *etc.* Within-plant variability in blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.): maturity at harvest and position within the canopy influence fruit firmness at harvest and postharvest[J]. Postharvest Biology and Technology, 2018,146: 26-35.
- [146] Li Y, Wang J, Yang L, *etc.* Transcriptomics revealed terpinen-4-ol mediated sucrose metabolism and delayed cell wall degradation to maintain blueberry quality[J]. Postharvest Biology and Technology, 2024, 219: 113273.
- [147] Wang W, Zhao X, Xia Y, *etc.* Sugarcane-derived Bio - Amine - Responsive Colorimetric Films for real-time visual monitoring of the seafood freshness[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 199: 116784.
- [148] Xiang H, Chen X, Gao X, *etc.* Fabrication of ammonia and acetic acid-responsive intelligent films based on grape skin anthocyanin via adjusting the pH of film-forming solution[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 258: 128787.
- [149] Noiwan D, Suppakul P, Rachtanapun P. Preparation of Methylcellulose Film-Based CO₂ Indicator for Monitoring the Ripeness Quality of Mango Fruit cv. Nam Dok Mai Si Thong[J]. Polymers, 2022, 114 (17): 14173616.
- [150] Guo C, Li Y, Zhang H, *etc.* A review on improving the sensitivity and color

- p>stability of naturally sourced pH - sensitive indicator films[J].
- Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*
- , 2024, 23 (24): E13390.
- [151] Zhao Y, Jiang C, Lu J, *etc.* Research progress of proanthocyanidins and anthocyanidins[J]. *Phytotherapy Research*, 2023, 37: 2552-2577.
- [152] Emam H E, Abdelhameed R M. Separation of anthocyanin from roselle extract by cationic nano-rod ZIF-8 constructed using removable template[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1267: 133607.
- [153] Zhang J, Zhang J, Zhang R, *etc.* Preparation of photodynamic-controlled release packaging for pork preservation and its visualization[J]. *Food Chemistry*, 2025, 473: 143005.
- [154] Guo B, Sun Y, Guan Q, *etc.* Fabrication and characterization of sodium alginate/blueberry anthocyanins/hinokitiol loaded ZIF-8 nanoparticles composite films with antibacterial activity for monitoring pork freshness[J]. *Food Chemistry*, 2024, 440: 138200.
- [155] Das A, Singh D, Saini C P, *etc.* Orbital hybridization-induced band offset phenomena in NixCd1-xO thin films[J]. *Nanoscale*, 2020, 12: 669-686.
- [156] He C, Ji Y, Pei D. Influence of Platinum on Ablation Behavior of Silicone Rubber[J]. *Materials Letters*, 2022, 328: 133204.
- [157] Wang W, Liang J, Wu Y, *etc.* Fish freshness monitoring based on bilayer cellulose acetate/polyvinylidene fluoride membranes containing ZIF-8 loaded curcumin[J]. *Food Chemistry*, 2025, 463: 141054.
- [158] Li H, Wang S, Chen J, *etc.* Preparation and characterization of thymol-loaded ZIF-8/ κ -carrageenan/Zein composite film as active food packaging with enhanced functional properties for blueberry preservation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2025, 356: 123406.
- [159] Li Y, Shan P, Yu F, *etc.* Fabrication and characterization of waste fish scale-derived gelatin/sodium alginate/carvacrol loaded ZIF-8 nanoparticles composite films with sustained antibacterial activity for active food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 230: 123192.
- [160] Ma Q, Du L, Yang Y, *etc.* Rheology of film-forming solutions and physical properties of tara gum film reinforced with polyvinyl alcohol (PVA)[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 63: 677-684.
- [161] Wu P, Fu Y, Xu J, *etc.* The preparation of edible water-soluble films comprising κ -carrageenan/carboxymethyl starch/gum ghatti and their application in instant coffee powder packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 277 (2): 133574.
- [162] Yang L, Yang J, Qin X, *etc.* Ternary composite films with simultaneously enhanced strength and ductility: Effects of sodium alginate-gelatin weight ratio and graphene oxide content[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 156: 494-503.
- [163] Guo S, De Wolf S, Sitti M, *etc.* Hygroscopic Materials[J]. *Advanced Materials*, 2023, 36 (12): 2311445.
- [164] Ahmed M M, Ameen M S M, Abazari M, *etc.* Chitosan-decorated and tripolyphosphate-crosslinked pH-sensitive niosomal nanogels for Controlled

- release of fluoropyrimidine 5-fluorouracil[J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2023, 164: 114943.
- [165] Guo H, Yue Z, Shao C, *etc.* Intelligent carboxymethyl cellulose composite films containing *Garcinia mangostana* shell anthocyanin with improved antioxidant and antibacterial properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 263: 130362.
- [166] Zhang Y, Yi C, Wu D, *etc.* Waterborne polyurethane with curcumin moieties for rapid responsive warnings and emergency antimicrobial action: Application in crab freshness preservation[J]. *Food Chemistry*, 2025, 463: 141430.

攻读学位期间发表的学术论文、专利

论文

- [1] **Huihui Li**, Shunchang Wang, Jin Chen, Mengchu Sun, Hongjin Tang, Preparation and characterization of thymol-loaded ZIF-8/ κ -carrageenan/Zein composite film as active food packaging with enhanced functional properties for blueberry preservation, Carbohydrate Polymers, 2025, 356, 123406. (中科院 1 区 TOP 期刊, **IF:10.3**)
- [2] **Huihui Li**, Zhuangwei Zhang, Jin Chen, Mengchu Sun, Hongjin Tang, Effect of Cu^{2+} on the binding of catechins to zein through multi-spectral and in silico analyses, Food Chemistry, 2025, 463, Part 4, 141547. (中科院 1 区 TOP 期刊, **IF: 8.5**)
- [3] Jin Chen, Zhuangwei Zhang, **Huihui Li**, Mengchu Sun, Hongjin Tang, Preparation, structural characterization, and functional attributes of zein-lysozyme- κ -carrageenan ternary nanocomposites for curcumin encapsulation, International Journal of Biological Macromolecules, Volume 270, Part 1, 2024, 132264, ISSN 0141-8130
- [4] Jin Chen, Zhuangwei Zhang, Renjie Li, **Huihui Li**, Hongjin Tang, Investigating the interaction mechanism between gliadin and lysozyme through multispectroscopic analysis and molecular dynamic simulations, Food Research International, Volume 180, 2024, 114081, ISSN 0963-9969,
- [5] Renjie Li, Jin Chen, **Huihui Li**, Zhuangwei Zhang, Hongjin Tang, Effects of calcium ions on the particle performance of luteolin-loaded zein-gum arabic-tea polyphenols ternary complex nanoparticles, LWT, Volume 184, 2023, 115057, ISSN 0023-6438,
- [6] Renjie Li, Zhuangwei Zhang, Jin Chen, **Huihui Li**, Hongjin Tang, Investigating of zein-gum arabic-tea polyphenols ternary complex nanoparticles for luteolin encapsulation: Fabrication, characterization, and functional performance, International Journal of Biological Macromolecules, Volume 242, Part 3, 2023, 125059, ISSN 0141-8130,

另有文章 Fabrication of a pH-Responsive Cy@ZIF-8/Kc/Zein Colorimetric

Sensing Composite Film for *In Situ Monitoring* of Food Freshness (在投)

专利

[1] 发明专利：唐红进，李会会，黄贤君，孙梦楚，姚鹏。一种 κ -卡拉胶/Zein/ZIF-8@Thy 复合膜及其制备方法与应用。(实审中；申请号：2024113213673)

致谢

“我从来都不优秀，但从来不曾放弃”。行文至此，感悟良多，目之所及，于我皆是馈赠。

桃李不言，下自成蹊；片语只赐，皆我师也。感谢我的指导老师唐红进教授。本论文的研究工作，从课题的选定、实验方案的实施，到论文的撰写与完善，都离不开唐老师的悉心指导。他教会我如何用严谨的学术思维抽丝剥茧，让我明白科研工作者应有的担当。成为唐老师的学生，我深感荣幸，唐老师的谆谆教诲，是我人生旅途中弥足珍贵的财富。在此向唐老师表示最深的敬意与感谢。

萍水相逢，共度时光。感谢李仁杰师兄、陈锦师兄、张成龙师弟，你们的热情帮助和真诚建议是我前行路上的重要助力，因为有你们，这段充满挑战的研究生生涯多了一份温暖和力量。感谢图北楼每一位曾经帮助过我的同学和老师，与你们每一次的讨论都劈开我固化的思维茧房，此刻都化作记忆里闪烁的晶粒。

初见惊欢，久处仍怦然。感谢我的爱人王舜常同学一路以来的理解与支持，你是我生活中最坚实的后盾。如今你也开始自己的科研，祝愿科研顺利。

父母之爱，为之深远。感谢我的父母对我无私的爱护，感恩你们为我筑起遮风挡雨的屋檐。生活中平凡却深刻的点滴，成为我面对世界的勇气。纸短情长愿时光慢行。

最后，敬严谨治学的学术品格，敬相濡以沫的同窗情谊，敬永不言弃的科研初心。此去星辰大海，愿我们都能在各自领域绽放微光，让这点点星光终成璀璨银河。