

孙朋媛, 曹传爱, 刘 骞, 等. 基于壳聚糖的智能指示包装及其在食品贮藏中应用的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(10): 416-422. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022070144

SUN Pengyuan, CAO Chuan'ai, LIU Qian, et al. Research Progress of Intelligent Indication Packaging Based on Chitosan and its Application in Food Storage: A Review[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(10): 416-422. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022070144

· 专题综述 ·

基于壳聚糖的智能指示包装及其在食品贮藏中应用的研究进展

孙朋媛, 曹传爱, 刘 骞, 孔保华, 王 辉*
(东北农业大学食品学院, 黑龙江哈尔滨 150030)

摘 要: 壳聚糖作为一种生物可降解聚合物因具有优良的包装特性和独特的抗菌性能而成为可替代传统石油基塑料的理想食品包装材料之一。同时, 借鉴智能包装可以监测包装食品性状和食品周围环境的特点, 使得壳聚糖基智能食品包装引起广泛的关注。本文首先简要介绍了壳聚糖的结构与来源, 然后详述了壳聚糖作为食品包装材料所具备的包装性能和功能特性, 最后重点阐述了指示型壳聚糖基智能食品包装在食品贮藏中的研究进展, 尤其是在指示水产品、肉和肉制品及乳制品等易腐败食品新鲜度方面的应用, 并对壳聚糖基智能指示包装材料的发展方向 and 趋势进行了展望, 为基于壳聚糖的智能指示型食品包装的研发和应用提供参考。

关键词: 壳聚糖, 薄膜, 智能包装, 食品贮藏

中图分类号: TS206.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)10-0416-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022070144



本文网刊:

Research Progress of Intelligent Indication Packaging Based on Chitosan and its Application in Food Storage: A Review

SUN Pengyuan, CAO Chuan'ai, LIU Qian, KONG Baohua, WANG Hui*

(College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: Chitosan, as one of biodegradable polymers, has demonstrated various attractive packaging and antimicrobial properties, which make chitosan as a better candidate over other biopolymers and traditional petroleum-based plastics in food packaging area. Intelligent packaging is used to convey information about food quality and the environment in the packaging. Thus, intelligent indication packaging based on chitosan has been gained much attention on food preservation industry in recent years. In this study, the structure and the source of chitosan are discussed briefly. This study specifically research the packaging and functional properties of chitosan based food packaging material. Moreover, the progress of intelligent indication packaging based on chitosan in food preservation is illustrated in detail, such as sea food, meat, and dairy product. Finally, the development of intelligent indication packaging based on chitosan is described. This study would provide a reference for the development and application of intelligent indication food packaging based on chitosan.

Key words: chitosan; films; intelligent packaging; food preservation

壳聚糖是由甲壳素经脱乙酰化反应合成的一种重要的天然多糖, 广泛地存在于自然界中的低等动物, 如节肢动物(虾、蟹)的外壳, 因此壳聚糖来源广泛、价格低廉^[1]。壳聚糖及其衍生物是可生物降解的多糖, 无毒、相容性好, 并具有抗菌、抗真菌和螯合

金属等特性^[2], 因此壳聚糖在食品、生物医学和化学领域应用广泛^[3]。

随着食品需求、工业生产趋势(新鲜、美味、更长保质期和质量控制产品)、零售业和消费者生活方式(购物和烹饪时间有限)的变化, 新包装技术也在不

收稿日期: 2022-07-14

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(LH2021C048); 黑龙江省博士后面上资助(LBH-Z21007)。

作者简介: 孙朋媛(1997-) (ORCID: 0000-0001-9527-3690), 女, 硕士研究生, 研究方向: 畜产品加工工程, E-mail: sunpengyuan@neau.edu.cn。

* 通信作者: 王辉(1989-) (ORCID: 0000-0003-4809-5638), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 食品保鲜与加工技术, E-mail: huiwang@neau.edu.cn。

断发展^[4]。智能包装(Intelligent Packaging, IP),是指通过检测包装食品的环境条件,提供在流通和储存期间食品品质的信息,即利用包装系统的通信功能辅助消费者决策,在食品质量和安全增强方面实现预期效益^[5]。指示型智能食品包装是智能包装的一种,其所含的智能指示剂可以与食品在贮藏过程中由于成分的改变而产生的化合物发生变色反应,且不会与食物相互作用,从而达到监测食品新鲜程度的目的。这种从食品生产到销售的永久性监测不仅可以最大程度地减少不必要的食品浪费,还可以保护消费者免受食物中毒^[6]。对于壳聚糖在食品包装中的应用研究有很多,但是在智能食品包装中的应用却鲜有报道。本文旨在对基于壳聚糖智能食品包装的最新发展进行简要评估,重点在于指示型智能壳聚糖基薄膜在食品贮藏中的应用。在分析壳聚糖作为食品包装膜所具备的性能的基础上详细阐述了其在水产品、肉及肉制品、乳及乳制品贮藏中的应用。

1 壳聚糖概述

壳聚糖是一种以粉末、溶液或白色半透明的薄片形式存在的天然阳离子多糖,是从甲壳类动物外部结构的几丁质经脱乙酰基反应得到的(图 1)^[7],表现出良好的生物相容性,广泛应用于食品包装领域。壳聚糖理化性质取决于甲壳动物种类、反应时间和脱乙酰度。由于疏水性乙酰基的存在使得壳聚糖的溶解度很差,导致壳聚糖几乎不溶于大部分有机溶剂,而易溶于醋酸和甲酸等稀有机酸溶液^[8]。脱乙酰度和分子量也会影响壳聚糖的溶解度,脱乙酰度越高,质子化氨基的数量越多,正电荷就越多,越有利于壳聚糖的溶解。高分子量的壳聚糖可以在壳聚糖链之间形成大量的分子间和分子内氢键,导致形成高度缠结的分子链,因此难以溶解^[9]。因此,低分子量的壳聚糖更易降解,溶解后成膜性好,抗菌能力较强,而高分子量的壳聚糖强度和疏水性更高,可根据不同的需

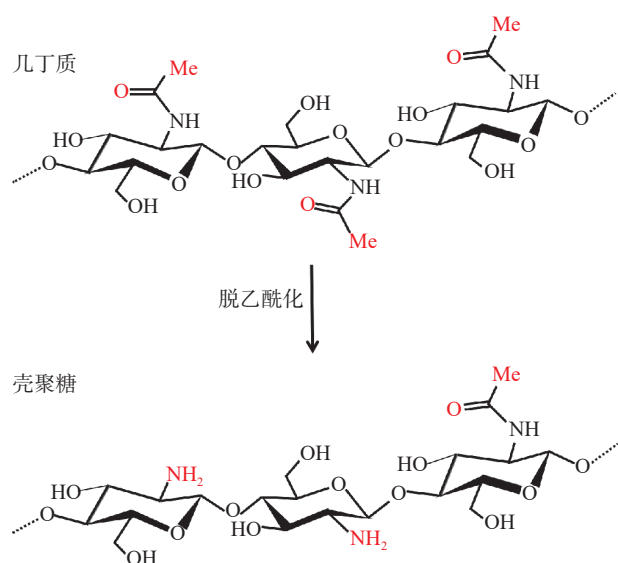


图 1 几丁质和壳聚糖的结构^[10]

Fig.1 Chitin and chitosan structures^[10]

求选择相应分子量的壳聚糖原料制备包装材料。

2 壳聚糖作为食品包装膜所具备的性能

2.1 抑菌性

壳聚糖基食品包装膜具有一定抑菌活性,一方面是因为其可为食品提供一个良好的微环境,阻隔内外物质的交换,微生物因缺乏营养物质枯竭而死亡^[11];另一方面壳聚糖具有广谱抑菌作用,可有效抑制大肠杆菌、酵母菌、金黄色葡萄球菌等繁殖。其中,抑菌活性受壳聚糖分子量的影响较大。赵雯宇等^[12]探究了分子量分别为 50、200 和 500 kDa 壳聚糖涂膜对冷藏鱼片保鲜效果的影响,结果发现 200 kDa 分子量壳聚糖涂膜鱼片贮藏期间的感官品质保持最佳,能更好的延长货架期。

No 等^[13]指出低分子量的壳聚糖比分子量更低的壳寡糖表现出更强的抗菌性能: 分子量为 28 kDa 的壳寡糖的抗菌性比分子量为 470 kDa 的壳聚糖的

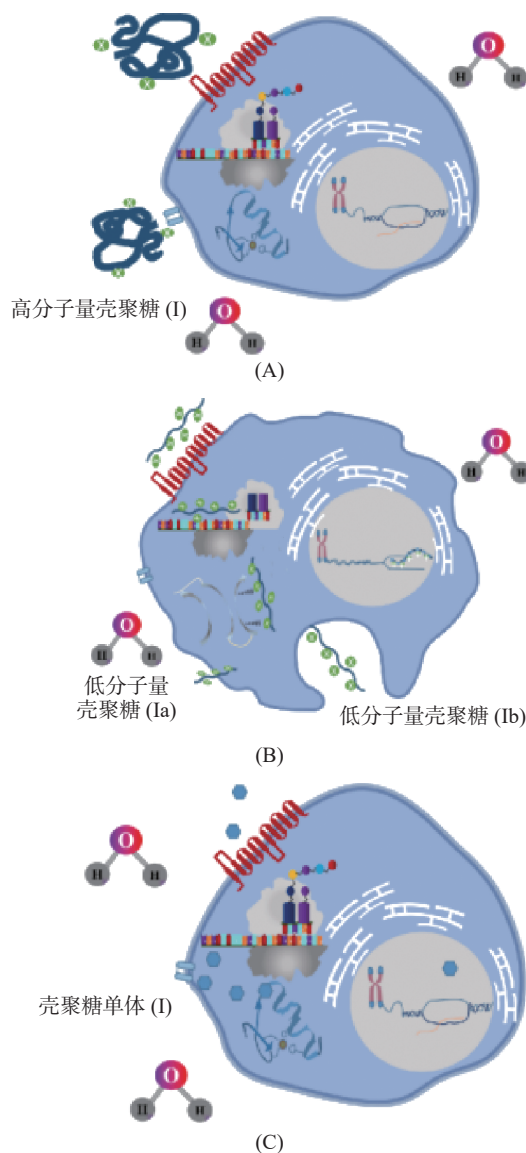


图 2 目标生物体与具有不同聚合物链结构的壳聚糖之间的相互作用机制^[18]

Fig.2 Mechanisms of interaction between the target organism and chitosan with different polymer chain configuration^[18]

抗菌性弱。这可以通过如图2所示的“分子链构型”模型来解释:图2中(A)为较高分子量壳聚糖,(B)为低分子量壳聚糖,(C)为壳聚糖单体。从图2(A)中可以看出,高分子量的壳聚糖体积较大,不能进入细胞。而图2(B)中低分子量壳聚糖可以进入细胞,并在细胞内发生相互作用^[14]。图2(C)中的壳聚糖单体没有分子链,尽管能够进入细胞,但不能作为聚阳离子与细胞相互作用^[15]。说明当分子量从470 kDa进一步降低时,分子链逐渐变得更短,无法表现出为聚合物/聚阳离子构型,因此低分子量的壳聚糖的抗菌性能要高于分子量更低的壳寡糖^[16]。马海宾等^[17]研究了5种不同分子量壳聚糖的抑菌效果,发现分子量大小居中的壳聚糖对茄青枯拉尔氏菌和桉树青枯病原菌抑制效果最好。进一步说明低分子量的壳聚糖的抑菌效果优于高分子量的壳聚糖,也优于分子量更低的壳寡糖。

2.2 抗氧化性

脂肪氧化是食品在加工、配送和储存过程中发生腐败的主要原因之一。壳聚糖膜的抗氧化活性相对于抑菌作用较低。为了增强壳聚糖膜的抗氧化性,防止食物腐败,Qin等^[19]将AgNPs或紫玉米天然植物提取物(Purple corn, PE)引入壳聚糖膜中,提高了壳聚糖薄膜的DPPH自由基清除活性,壳聚糖膜主链中存在的活性羟基和氨基可以去除过量的活性氧化物(Reactive oxygen species, ROS),从而抑制氧化反应,进而显示出优异的抗氧化特性。同时,在壳聚糖膜中掺入或接枝抗氧化剂也可以增强其抗氧化活性。黄宸等^[20]制备了酚酸接枝壳聚糖膜,提高了壳聚糖膜的抗氧化性,同时发现酚羟基在3和4位的接枝共聚物的DPPH自由基清除能力最好。因此,可通过引入其他抗氧化剂的方法提高壳聚糖基食品包装膜的抗氧化性。

2.3 光学性能

颜色、透明度和紫外线吸收率等是包装材料重要的光学特性。壳聚糖具有良好的生物相容性,因此在壳聚糖中添加其他物质不会显著改变其性能。李国倩等^[21]制备了壳聚糖-琼脂糖复合膜,发现该复合膜对可见光的透光率没有产生很大的影响,说明壳聚糖与琼脂糖具有很好的相容性。Su等^[22]研究了含有光敏核黄素的壳聚糖膜的光学性质,结果显示添加核黄素不会对壳聚糖膜的 L^* 值产生负面影响,表明壳聚糖膜具有较高的透明度。

2.4 机械性能

基于壳聚糖的生物塑料由于脆性大、力学性能不理想,在实际应用中遇到了重大挑战。为了克服这个问题,可以将壳聚糖与聚合物、精油、纳米颗粒、植物提取物等材料共混,以改善其结构特性和机械强度。Han等^[23]制备了纳米氧化石墨烯壳聚糖基复合薄膜,结果表明由于氧化石墨烯与壳聚糖基质具有的良好界面相互作用促进了氧化石墨烯和壳聚糖之间界面上的应力传递,使得该纳米复合膜的拉伸强度

(Tensile strength, TS)和杨氏模量(Young's modulus, YM)显著升高。

3 指示型壳聚糖智能包装简述

目前,消费者对食物的质量要求越来越严格,也越来越渴望直接获得想购买食品的详细信息,这些信息必须通过包装(不破坏其完整性)或者食品本身向消费者传递^[24]。智能包装旨在评估食品质量特征和安全特性,向消费者传递食品信息,并在不打开包装的情况下使消费者直接了解要购买的食物(图3)^[25]。智能食品包装系统通常分为三类:a.指示型智能包装,这些薄膜可通过指示pH变化或监测温度和食品新鲜程度使消费者能够轻松评估食品的品质,“智能”涉及包装上的“开/关”功能,以响应不断变化的外部/内部刺激,从而向消费者或最终用户传达产品状态^[26];b.数据载体,如条形码和射频识别标签,专门用于存储、分发和可追溯性等目的,而不提供任何关于食品质量状态的信息;c.传感器,通过发出信号来检测设备响应的物理或化学性质,可快速且明确地量化食品中的分析物^[27]。其中,指示型智能食品包装通过指示剂或指示器颜色的变化就可以展示食品的品质信息,经济、便捷,因而被广泛研究。



图3 智能食品包装可以实现食品质量的可视化监控^[28]
Fig.3 Intelligent food packaging can realize visual monitoring of food quality^[28]

鉴于壳聚糖具有抗菌性、成膜性、生物相容性等优点,将其作为基体并引入指示剂制得壳聚糖基指示型智能食品包装,抑菌的同时还可以监测所包装食品的品质,达到智能包装的目的。基于壳聚糖的指示型智能包装可分为三类(表1)^[27]: a.pH指示器:通过食品在贮藏过程中pH的变化使指示剂颜色发生改变,从而指示食品的新鲜程度;b.时间-温度指示器:基于时间和温度依赖性地检测食品的机械、化学、酶或微生物的不可逆变化,通常以机械变形、颜色变化表现为可见的响应;c.新鲜度指示器:基于监测代谢产物或与代谢产物反应后发生可见的颜色变化,从而向消费者传递包装内食品质量的信息。常见的代谢产物主要有葡萄糖、有机酸、乙醇、挥发性氮化合物、生物胺、二氧化碳、ATP降解产物和硫化物等,它们通常被用于评估食物产品的新鲜度^[29]。

4 壳聚糖基智能指示包装在食品中的应用

4.1 壳聚糖智能指示包装在水产品中的应用

壳聚糖基智能pH指示薄膜在水产品中的应用

表 1 指示型智能壳聚糖基薄膜的应用^[30]
Table 1 Applications of intelligent chitosan-based films^[30]

活性成分	功能	食品	参考文献
茜草色素	pH指示器	鱼类	[26]
蝴蝶布丁提取物	pH指示器	鱼类	[31]
红甘蓝提取物	pH指示器	鱼类	[32]
洋紫荆	pH指示器	猪肉和鱼类	[33]
黑米提取物	pH指示器	猪肉	[34]
胡萝卜花青素	pH指示器	巴氏杀菌牛乳	[35]
梅丽莎香精和石榴皮提取物	pH指示器	奶油奶酪	[36]
红甘蓝花青素	pH指示器	猪肚	[37]
蒲桃花青素	时间-温度指示器	虾	[38]
巴西葡萄和紫色甘薯花色苷	时间-温度指示器	肉类	[39]
红甘蓝花青素	时间-温度指示器	巴氏杀菌牛乳	[40]
玫瑰茄花色苷	新鲜度指示器	猪肉	[41]
紫色番茄花青素	新鲜度指示器	牛乳和鱼类	[42]
黑米糠花青素	新鲜度指示器	鲷鱼虾	[43]

已被广泛研究。鱼肉由于易受微生物污染,加快微生物和生化反应促进的代谢反应进程,因此极易腐烂^[34]。水产品的变质会产生大量的挥发性盐基氮(TVB-N),如氨、二甲胺和三甲胺^[38]。这些化合物在包装中释放,最终导致产品气氛中的 pH 升高,导致薄膜的颜色发生变化^[36]。

Li 等^[42]将紫番茄花青素添加到壳聚糖基质中,制备了一种新鲜度指示器薄膜,通过考察鱼肉在贮藏中 TVB-N 和生物胺的含量的变化来监测鱼的腐败程度。新鲜鱼肉的 TVB-N 含量为 7.1 mg/100 g,当贮藏 48 h 时鱼体的 TVB-N 含量高达 38.8 mg/100 g,指示膜的颜色从深绿色变为浅绿色,此时鱼体已经腐败。此外,Yan 等^[31]开发了一种含有蝴蝶布丁提取物的壳聚糖薄膜并用于监测鱼类的新鲜程度,壳聚糖膜的颜色随着贮藏时间的增加从紫蓝色变为深绿色,同时蝴蝶布丁提取物的适当添加也改善了壳聚糖薄膜的机械性能。Silva-Pereira 等^[32]研究了基于壳聚糖、玉米淀粉和红甘蓝提取物的 pH 指示膜,作为鱼类腐败的传感器使用,该体系具有对 pH 变化非常敏感,在室温下,指示膜上从 16 h 后开始变为蓝色,表明鱼的 pH 增加并开始腐败,72 h 后全变为黄色,表明鱼肉已经完全腐败。在冷藏条件下,72 h 内未观察到明显的颜色变化,但在 7 d 后变为浅蓝色和黄色,表明鱼类已完全变质。因此,该薄膜可以通过检测到鱼肉 pH 的变化指示产品的腐败。Zhang 等^[33]从紫荆花中提取活性物质并用于指示鱼片的新鲜度,结果显示鱼片在储存 7 d 后颜色从浅蓝色变为黄色,预示着鱼片贮藏品质的下降。因此,在壳聚糖薄膜中添加具有 pH 敏感性的活性物质可以作为指示膜来监测鱼肉在贮藏过程中的新鲜程度。

虾类等海鲜产品作为高蛋白食物,随着贮藏时间的延长,虾蛋白被微生物分解产生挥发性含氮化合物,这些化合物 pH 呈碱性,可以与智能包装中的指示剂发生反应,改变薄膜颜色,消费者可直接获得产

品的品质信息。含花青素的智能薄膜的颜色变化机制是由于密封包装中 TVB-N 扩散到膜中,然后水解产生羟基离子,导致膜处于碱性环境,羟基离子诱导花青素的颜色变化。因此,所研制的指示膜可作为监测水产品腐败的智能食品包装材料。虾类贮藏过程中的新鲜程度与贮藏温度与贮藏时间有关,在不适宜的温度下贮藏时间越久腐败程度越深。因此,Merz 等^[38]从龙葵果实中提取花青素,与壳聚糖、聚乙烯醇共混制备了一种时间-温度指示器膜,将虾分别置于-20、4、20 ℃ 的环境中,观察其贮藏期间新鲜程度的变化。在虾的上方贴上含有 0.3% 花青素提取物的比色指示膜,在-20 ℃ 贮藏过程中没有发生变色,在 4 ℃ 下贮藏 48 h 后薄膜由红色变为蓝色,说明此时虾已经腐败变质,而在 20 ℃ 贮藏 24 h 薄膜就已经变为蓝色。这说明贮藏温度越高,虾的腐败速度越快。由于虾在贮藏过程中薄膜的颜色会发生变化,因此该壳聚糖基包装膜可以作为告知虾新鲜度的时间-温度比色指标。Wu 等^[43]将黑米糠花青素固定在壳聚糖基质中制成含氧化甲壳素纳米晶体的新鲜度指示器薄膜,可以通过 TVB-N 含量变化导致的颜色变化来监测鱼虾在贮藏过程中的新鲜程度。该研究团队还发现智能指示薄膜颜色的变化与其含量高度相关,环境中 TVB-N 含量随着贮藏时间的增加而逐渐升高,含 1% 花青素的指示膜未观察到颜色变化,含 3% 花青素的指示膜由紫色变为灰蓝色,而含 5% 花青素的指示膜由紫色变为棕色。此外,壳聚糖基指示膜的抗氧化作用会抑制贮藏过程中挥发性含氮物质的形成,进而可以降低水产品的 TVB-N 水平。

4.2 壳聚糖智能包装在肉及肉制品中的应用

肉制品中的蛋白质分子很容易受细菌和真菌污染而腐败。新鲜猪肉呈弱酸性,随着贮藏时间的增加,腐败微生物可以将蛋白质和脂肪分解成多肽、氨基酸、脂肪酸等具有特征气味的化合物,如硫化氢、吲哚、粪臭素、丁酸等。这些挥发性化合物的浓度随着肉中蛋白质腐败程度的增加而增加,指示剂与其接触后颜色发生改变,从而揭示指示器与肉类产品新鲜度的关系。Papuc 等^[44]的研究也证实了新鲜猪肉中的蛋白质和脂质等在恒温贮藏过程中会被微生物分解成各种挥发性化合物,导致贮藏品质下降,甚至不能食用。贾秀春等^[45]将新鲜瘦猪肉用不同浓度的壳聚糖保鲜液处理后在 4 ℃ 贮藏,发现经 2% 壳聚糖保鲜液处理的猪肉的腐败速度较慢,说明壳聚糖能够改善肉类贮藏品质,且其效果与壳聚糖浓度相关。

Zhang 等^[41]以玫瑰茄花青素为指示剂,以淀粉、聚乙烯醇和壳聚糖为成膜基质制备了一种新鲜度指示器,用于猪肉新鲜度的监测。猪肉在室温下贮藏 48 h 后猪肉中的蛋白质开始分解并产生有机胺,指示膜由紫色逐渐变为棕色,60 h 后指示膜的颜色持续变黄,此时猪肉已进入腐烂期。Capello 等^[39]用从

紫甘薯果皮中提取的花青素制作壳聚糖基薄膜,作为一种时间-温度指示器研究薄膜在受控可见光下的颜色变化及其在三种温度下监测牛肉新鲜度,在-20℃贮藏期间,冷冻肉的TVB-N保持在10.10 mg/100 g,在4℃贮藏72 h和20℃贮藏24 h后的牛肉其TVB-N值开始明显升高,当TVB-N含量达到一定程度时,指示膜从红色变为蓝色。因此,可根据肉类贮藏过程中指示膜的颜色变化,判断产品的新鲜度。

Vo等^[37]采用壳聚糖/聚乙烯醇与花青素混合溶液制备的水凝胶,通过溶液铸造法合成pH指示膜,部分包裹五花肉片,并在空气中暴露12和24 h。12 h后包裹肉片的薄膜就会变成粉红色,表明肉片表面的酸性条件接近pH5~6。在该环境条件下再暴露8 h,猪肉变成深棕色,pH指示膜变为浅黄色和浅绿色,显示在微碱性范围内。Pirsa等^[36]从红卷心菜中提取的花青素和壳聚糖、聚乙烯醇制成猪肚片的包装材料。当处于弱碱性范围时,膜会变黄,并呈现淡绿色。因此,从紫米、玫瑰茄、紫薯果皮、红卷心菜等产品中提取的花青素不仅可以作为指示剂指示猪肉的新鲜程度,也可以指示肉制品在贮藏过程中的腐败程度。这些植物果皮中的提取物既能提高农副产品的综合利用率,还可以作为指示剂添加到壳聚糖薄膜中,制得的指示型智能包装改善肉或肉制品贮藏品质的同时达到监测产品新鲜度的目的。

4.3 壳聚糖智能包装在乳制品中的应用

新鲜的牛乳pH为弱酸性,牛乳在高于冷却温度(7℃)的温度下储存时易分解。随后由于微生物污染导致的乳酸积累降低了牛乳的pH。壳聚糖基指示薄膜可以通过pH的变化使颜色发生改变,从而指示牛乳在贮藏过程中的新鲜程度。Raji等^[46]红甘蓝花青素分子和海泡石矿物纳米粘土为功能添加剂,研制了一种壳聚糖基pH敏感膜,当pH低于6时薄膜呈粉红色,高于6时呈黄色,可通过颜色的变化来监测牛乳的变质情况。此外,Pereira等^[40]开发了一种基于花青素掺杂的壳聚糖/聚乙烯醇聚合物的时间-温度指示器,提供了牛乳在贮藏期间的温度波动信息,并通过其颜色的变化告知消费者食物是否变质。正常牛乳在7℃时较稳定,将指示膜在25℃下浸泡在牛乳中4 d,指示膜逐渐由深灰色变为深粉色,此时牛乳已经发生变质。除鲜乳外,壳聚糖基智能指示包装还可用于乳制品的贮藏保鲜。Pirsa等^[36]还对奶油奶酪进行了评估,其中壳聚糖/梅丽莎香精/石榴皮提取物复合膜随着贮藏时间和温度的增加,样品变酸,这种pH变化导致指示膜从蓝色变为红色。综上所述,pH指示器、时间-温度指示器以及新鲜度指示器都可以监测乳及乳制品在贮藏过程中的新鲜程度,并通过指示膜颜色的改变来传达食品变质的信息。

5 结论与展望

壳聚糖及其衍生物作为一种可生物降解的多

糖,具有无毒、生物相容,并且具有抗菌、抗真菌特性,因而在食品包装制造中的应用越来越广泛。同时智能包装可以传感、检测、记录产品外部或内部的变化,向消费者传递食品状态的信息。因此基于壳聚糖的智能包装可应用于水产品、肉制品、乳制品及其他食品中,用于检测产品的品质变化。然而需要进行更多的研究才能创造出符合实际标准的壳聚糖基智能包装。主要包括:a.进一步研究壳聚糖与其他材料的结合,以更好的融合智能包装,满足实际生产需要;b.对壳聚糖智能包装膜进行研究,使食品包装既具备指示性能又具有抗菌性能,以延长食品货架期;c.探究在研制壳聚糖智能包装膜时如何不影响或较少影响食品的感官属性。

参考文献

- [1] CAZON P, VAZQUEZ M. Applications of Chitosan as food packaging materials[M]. Sustainable Agriculture Reviews, 2019, 36(3): 81-123.
- [2] AIDER M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry[J]. LWT-Food Science and Technology, 2010, 43(6): 837-842.
- [3] SIRIPATRAWAN U, HARTE B R. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract[J]. Food Hydrocolloids, 2010, 24(8): 770-775.
- [4] DAINELLI D, GONTARD N, SPYROPOULOS D, et al. Active and intelligent food packaging: Legal aspects and safety concerns[J]. Trends in Food Science & Technology, 2008, 19(1): S103-S112.
- [5] 王静伊,岳崇泽,王之强,等.时间-温度指示器在食品智能包装中的应用研究进展[J].食品与发酵工业,2023,49(4): 328-334.
- [6] WANG J Y, YUE C Z, WANG Z Q, et al. Research progress of time-temperature indicator (TTI) in intelligent food packaging[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(4): 328-334.
- [7] MULLER P, SCHMID M. Intelligent packaging in the food sector: A brief overview[J]. Foods, 2019, 8(1): 16.
- [8] ATTA O M, MANAN S, SHAHZAD A, et al. Biobased materials for active food packaging: A review[J]. Food Hydrocolloids, 2021: 125.
- [9] WANG Y, CEN C, CHEN J, et al. MgO/carboxymethyl chitosan nanocomposite improves thermal stability, waterproof and antibacterial performance for food packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 32(3): 389-393.
- [10] MORAN HBT, TURLEY J L, ANDERSSON M, et al. Immunomodulatory properties of chitosan polymers[J]. Biomaterials, 2018, 184: 1-9.
- [11] KHAJAVIAN M, VATANPOUR V, CASTRO-MUNOZ R, et al. Chitin and derivative chitosan-based structures-preparation strategies aided by deep eutectic solvents: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 275: 118702.
- [12] 张棋,王春红.壳聚糖与植物提取物复配在食品保鲜中的应用研究进展[J].现代食品,2021(24): 78-81, 94.
- [13] ZHANG Q, WANG C H. Research progress in the application of chitosan-plant extracts compound in food preservation[J]. Xiandaishipin, 2021(24): 78-81, 94.
- [14] 赵雯宇,余达威,董俊丽,等.不同分子量壳聚糖涂膜对冷藏

- 鱼片保鲜效果的影响[J]. 南方水产科学, 2022, 2(18): 151–156.
- [ZHAO W Y, YU D W, DONG J L, et al. Effect of different molecular weight chitosan coating on preservation of fish fillets during refrigerated storage[J]. South China Fisheries Science, 2022, 2(18): 151–156.]
- [13] NO H K, PARK N Y, LEE S H, et al. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights[J]. International Journal of Food Microbiology, 2002, 74 (1–2): 65–72.
- [14] CHEN J, HESSLER J A, PUTCHAKAYALA K, et al. Cationic nanoparticles induce nanoscale disruption in living cell plasma membranes[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(32): 11179–11185.
- [15] PAVINATTO A, PAVINATTO F J, DELEZUK J A D M, et al. Low molecular-weight chitosans are stronger biomembrane model perturbants[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 104: 48–53.
- [16] CHOKRADJAROEN C, THEERAMUNKONG S, YUI H, et al. Cytotoxicity against cancer cells of chitosan oligosaccharides prepared from chitosan powder degraded by electrical discharge plasma[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 201: 20–30.
- [17] 马海宾, 翟海斌, 王胜坤, 等. 不同分子量壳聚糖抑菌作用的研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(31): 267–271. [MA H B, ZHAI C C, WANG S K, et al. The antibacterial effect of different molecular weight of chitosan on four bacteria[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2014, 30(31): 267–271.]
- [18] KOU S, PETERS L, MUCALO M. Chitosan: A review of molecular structure, bioactivities and interactions with the human body and micro-organisms[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 282: 119132.
- [19] QIN Y, LIU Y, YUAN L, et al. Preparation and characterization of antioxidant, antimicrobial and pH-sensitive films based on chitosan, silver nanoparticles and purple corn extract[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 96: 102–111.
- [20] 黄宸, 刘伟佳, 谢晶, 等. 酚酸接枝壳聚糖对壳聚糖膜性能及其保鲜应用的影响[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(19): 162–168. [HUANG C, LIU W J, XIE J, et al. Effects of phenolic acid-grafted-chitosan on the properties and preservation of chitosan film[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(19): 162–168.]
- [21] 李国倩, 邱诗波, 杜桂涛, 等. 可降解壳聚糖-琼脂糖食品包装膜的制备与性能[J]. 包装工程, 2021, 42(21): 49–57. [LI G Q, QIU S B, DU G T, et al. Preparation and properties of degradable chitosan-agarose food packaging film[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(21): 49–57.]
- [22] SU L, HUANG J, LI H, et al. Chitosan-riboflavin composite film based on photodynamic inactivation technology for antibacterial food packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 172: 231–240.
- [23] HAN LYN F, TAN C P, ZAWAWI R M, et al. Physicochemical properties of chitosan/graphene oxide composite films and their effects on storage stability of palm-oil based margarine[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 117: 106707.
- [24] WILLIAMS P. Consumer understanding and use of health claims for foods[J]. Nutrition Reviews, 2005, 63(7): 256–264.
- [25] JIANG G, HOU X, ZENG X, et al. Preparation and characterization of indicator films from carboxymethyl-cellulose/starch and purple sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam) anthocyanins for monitoring fish freshness[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 143: 359–372.
- [26] EZATI P, RHIM J W. pH-responsive chitosan-based film incorporated with alizarin for intelligent packaging applications[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 102: 105629.
- [27] KALPANA S, PRIYADARSHINI S R, MARIA LEENA M, et al. Intelligent packaging: Trends and applications in food systems[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 93: 145–157.
- [28] CHENG H, XU H, JULIAN M, et al. Recent advances in intelligent food packaging materials: Principles, preparation and applications[J]. Food Chemistry, 2022, 375: 131738.
- [29] MACIEL V B V, YOSHIDA C M P, FRANCO T T. Development of a prototype of a colourimetric temperature indicator for monitoring food quality[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111 (1): 21–27.
- [30] FLOREZ M, GUERRA R E, CAZON P, et al. Chitosan for food packaging: Recent advances in active and intelligent films[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107328.
- [31] YAN J, CUI R, QIN Y, et al. A pH indicator film based on chitosan and butterfly pudding extract for monitoring fish freshness[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 177: 328–336.
- [32] SILVA-PEREIRA M C, TEIXEIRA J A, PEREIRA-JUNIOR V A, et al. Chitosan/corn starch blend films with extract from *Brassica oleraceae* (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration[J]. Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie, 2015, 61(1): 258–262.
- [33] ZHANG X, LU S, CHEN X. A visual pH sensing film using natural dyes from *Bauhinia blakeana* Dunn[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 198: 268–273.
- [34] YONG H, LIU J, QIN Y, et al. Antioxidant and pH-sensitive films developed by incorporating purple and black rice extracts into chitosan matrix[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 137: 307–316.
- [35] EBRAHIMI T F, MORADI M, TAJIK H, et al. Cellulose/chitosan pH-responsive indicator incorporated with carrot anthocyanins for intelligent food packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 136: 920–926.
- [36] PIRSA S, KARIMI S I, PIROUZIFARD M K, et al. Smart film based on chitosan/Melissa officinalis essences/pomegranate peel extract to detect cream cheeses spoilage[J]. Food Additives & Contaminants Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment, 2020, 37(4): 634–648.
- [37] VO T, DANG T. Chitosan/poly (vinyl alcohol)/anthocyanin extracted from red cabbage[J]. Polymers, 2019, 11(1088): 1–12.
- [38] MERZ B, CAPELLO C, LEANDRO G C, et al. A novel colorimetric indicator film based on chitosan, polyvinyl alcohol and anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit for monitoring shrimp freshness[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 153: 625–632.
- [39] CAPELLO C, TREVISOL T C, PELICOLI J, et al. Preparation and characterization of colorimetric indicator films based on chitosan/polyvinyl alcohol and anthocyanins from agri-food wastes[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 29(5): 1616–1629.

- [40] PEREIRA V A, ARRUDA I N Q, STEFANI R. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from *Brassica oleraceae* (Red Cabbage) as Time-Temperature Indicators for application in intelligent food packaging[J]. [Food Hydrocolloids](#), 2015, 43: 180–188.
- [41] ZHANG J, ZOU X, ZHAI X, et al. Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness[J]. [Food Chemistry](#), 2019, 272: 306–312.
- [42] LI Y, WU K, WANG B, et al. Colorimetric indicator based on purple tomato anthocyanins and chitosan for application in intelligent packaging[J]. [International Journal of Biological Macromolecules](#), 2021, 174: 370–376.
- [43] WU C, SUN J, ZHENG P, et al. Preparation of an intelligent film based on chitosan/oxidized chitin nanocrystals incorporating black rice bran anthocyanins for seafood spoilage monitoring[J]. [Carbohydrate Polymers](#), 2019, 222: 115006.
- [44] PAPUC C, GORAN G V, PREDESCU C N, et al. Mechanisms of oxidative processes in meat and toxicity induced by postprandial degradation products: A review[J]. [Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety](#), 2017, 16(1): 96–123.
- [45] 贾秀春, 吴凤娜, 李迎秋, 等. 壳聚糖在冷却肉保鲜中的应用[J]. 山东轻工业学院学报, 2012, 26(1): 9–12. [JIA X C, WU F N, LI H Q, et al. Application of chitosan in the preservation of fresh pork[J]. Journal of Shandong Polytechnic University, 2012, 26(1): 9–12.]
- [46] RAJI M, EL FOUJJI L, MEKHZOUM M E, et al. pH-indicative films based on chitosan-PVA/sepiolite and anthocyanin from red cabbage: Application in milk packaging[J]. [Bionic Engineering](#), 2022, 19(3): 837–851.