

基于层次分析和逼近理想解排序法的新胭脂红色素 SERS 快检方法评价

刘志鹏, 韦庆益, 吴蕾蕾, 蒲洪彬

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510641)

摘要: 快速检测方法在食品安全领域现场检测、快速筛查和政府监管等方面起着非常重要的作用, 但是当前食品快速检测的方法还存在着性能评价手段缺乏的问题, 亟需建立多指标综合的评价方法。本研究构建了基于 Au/U_iO-66(NH₂)材料的功能性表面增强拉曼散射 (SERS) 传感器, 实现食品中新胭脂红色素的 SERS 快速检测, 在最优条件下, 新胭脂红色素在 1137 cm⁻¹ 处的拉曼特征峰的强度和浓度在 1.0~50 mg/L 范围内具有良好的线性关系, R² 为 0.9684, 检测限低至 0.40 mg/L。采用层次分析法 (AHP) 结合逼近理想解排序法 (TOPSIS) 对新胭脂红色素的 SERS 快速检测、合成色素速测盒和高效液相色谱 (HPLC) 等三种检测方案进行了评价。从检测方法的适应性、可操作性、经济性和技术性四个方面选取了 18 个指标的基础上, 采用层次分析法确定指标权重, 再结合逼近理想解排序法计算出 3 种新胭脂红色素检测方法的综合评价值分别为: 0.66、0.31、0.58, 结果表明基于 Au/U_iO-66(NH₂)材料的功能性 SERS 快速检测色素方法能够代替合成色素速测盒和高效液相色谱 (HPLC) 法。本研究中的 SERS 检测方法为快速筛查食品中非法添加色素提供了一种新的选择。

关键词: 快速检测方法; 表面增强拉曼散射 (SERS); 色素; 逼近理想解排序法; 层次分析法

文章编号: 1673-9078(2021)07-302-309

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.7.0566

A SERS Rapid Detecting Method for New Coccine Based on the Analytic Hierarchy Process and Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution

LIU Zhi-peng, WEI Qing-yi, WU Lei-lei, PU Hong-bin

(College of Food Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Rapid detection methods play a critical role in on-site detection, rapid screening and government supervision in the field of food safety. However, there is a lack of performance evaluation means in current rapid food detection methods, thus, it is urgent to establish a multi-index comprehensive evaluation method. In this study, a functional surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensor based on Au/U_iO-66(NH₂) material was constructed to achieve SERS rapid detection of food colourants. Under the optimal conditions, the intensity of the characteristic Raman peak of new coccine at 1137 cm⁻¹ had a good linear relationship in the concentration range of 1.0~50 mg/L, with R² as 0.9684 and the detection limit as low as 0.40 mg/L. The Analytic Hierarchy Process (AHP) combined with Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution (TOPSIS) was used to evaluate three detection schemes for new coccine, including rapid detection with SERS sensor, rapid detection box of synthetic colourants and high performance liquid chromatography (HPLC). On the basis of 18 indicators selected from four aspects (adaptability, operability, economy and technology) of the detection methods, the indicator weight was determined by AHP, and

引文格式:

刘志鹏, 韦庆益, 吴蕾蕾, 等. 基于层次分析和逼近理想解排序法的新胭脂红色素 SERS 快检方法评价[J]. 现代食品科技, 2021, 37(7): 302-309, +30

LIU Zhi-peng, WEI Qing-yi, WU Lei-lei, et al. A SERS rapid detecting method for new coccine based on the analytic hierarchy process and technique for order preference by similarity to ideal solution [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(7): 302-309, +30

收稿日期: 2020-06-17

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1603404)

作者简介: 刘志鹏 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品快速检测; 通讯作者: 蒲洪彬 (1979-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品快速检测

then the comprehensive evaluation values of the three detection methods for new coccine (0.66, 0.31 and 0.58, respectively) were calculated through combining with TOPSIS. The results showed that the functional SERS rapid detection method for colourants based on Au/Uio-66 (NH₂) material can replace the rapid detection box of synthetic colourants and HPLC method. The SERS detection method in this study provides a new option for rapid screening of illegal added colourants in food.

Key words: rapid detection methods; surface-enhanced raman scattering; colourants; technique for order preference by similarity to ideal solution; analytic hierarchy process

近年来食品安全事件频频发生, 基于传统分析的检测方法, 通常由于设备庞大、操作复杂、检测速度较慢、成本较高等弊端无法满足及时、快速、现场的食品安全检测需求。为了满足日益增长的食品快速监管的需求, 快速检测方法受到越来越多的重视^[1], 并广泛的运用于食品的生产、加工、流通和销售等各个环节管理与监控。

目前常用于食品安全快速检测的方法主要有比色法、酶联免疫吸附法、胶体金免疫层析法、电化学分析法、生物发光法和光谱分析方法等等^[2]。表面增强拉曼光谱技术 (SERS) 其因具备快速、灵敏和具有分子指纹图谱等优点而备受追捧^[3], 在农产品安全的快速检测中受到广泛关注。金属-有机骨架材料 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 是一类由金属节点与有机配体自组装成的具有规则网络结构的晶态多孔配位聚合物, 金属有机骨架材料通过合理调控可以实现吸附、物质分离、催化、传感等功能的纳米级集成。基于 MOFs 的 SERS 传感器已应用在农药^[4-6]、非法杀菌剂^[7-9]、毒素^[10-12]等方面的检测。

当前市场上基于快检方法的快检产品存在准确度不高、生产厂家研发水平和产品质量参差不齐等问题, 因此建立科学规范的快检评价方法, 具有重要的意义^[1]。而目前快检方法的性能评价大多都比较片面, 局限于对快检方法的单方面性能依次进行比较, 无法做到对不同检测方法进行综合性能比较与评价, 所以亟需建立一种客观合理的多指标综合性能评价方法。

本文首先利用金属有机骨架 (MOFs) 材料对色素的吸附作用, 使色素分子吸附在 MOFs 材料上 Au NPs 附近, 建立了基于 Au/Uio-66(NH₂)材料功能性 SERS 传感器。然后, 从检测方法的适应性、可操作性、经济性和技术性四个方面, 选取了 18 个指标, 利用层次分析法 (AHP) 确定指标权重。最后, 结合逼近理想解排序法 (TOPSIS) 对基于 Au/Uio-66(NH₂)材料的功能性 SERS 传感器、合成色素速测盒和高效液相色谱 (HPLC) 等三种检测新胭脂红色素的方法进行了综合性评价。

1 材料与方法

1.1 试剂与原料

四氯化锆、2-氨基对苯二甲酸、冰乙酸, 上海麦克林生化科技有限公司; 三水合氯金酸、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二水合柠檬酸三钠、甲醇, 上海阿拉丁试剂有限公司; 硼氢化钠, 天津福晨化学试剂厂; 新胭脂红 (HPLC 级), 上海源叶生物科技有限公司。合成色素速测盒, 北京智云达科技股份有限公司。试剂均为分析纯, 无需进一步纯化。实验用水均是超纯水。

1.2 实验仪器

LabRAM HR Evolution 激光共聚焦显微拉曼光谱仪, 日本 HORIBA 公司; SB25-12D 超声波清洗机, 宁波新艺超声设备有限公司; JW-3024HR 高速冷冻离心机, 安徽嘉文仪器设备有限公司; DZF-6050 型真空干燥箱, 上海齐欣科学仪器有限公司; DHG-9035A 电热鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; IKA 微型涡流混合仪, 上海精科实业有限公司; Merlin 场发射扫描电子显微镜, 德国卡尔·蔡司股份公司; WSZ-10A 轨道式振荡器, 上海一恒科技有限公司; CP224C 万分之一分析天平, 梅特勒托利多仪器公司; 聚四氟乙烯水热反应釜, 陕西常仪仪器设备有限公司; DF-101S 磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司。

1.3 实验方法

1.3.1 SERS 快检方法中 MOFs 材料的合成

本文参考 Wang 等^[13]的方法并略作修改, 采用溶剂热合成法制备 MOFs 材料 Uio-66(NH₂)。具体步骤如下: 取 500 mL 烧杯, 加入 209.8 mg ZrCl₄, 163 mg H₂BDC-NH₂ 和 24 mL 冰乙酸, 再加入 200 mL DMF 超声 5 min 溶解固体并混匀。混合溶液转移至四个 100 mL 聚四氟乙烯反应釜后, 放置于 120 °C 鼓风干燥箱中反应 24 h。待反应釜冷却后, 将得到的淡粉色溶液在 10,000 r/min 下离心 5 min, 去除上清液, 用甲醇: DMF (V/V=4:1) 混合溶液重溶再离心, 重复洗 3 次后转移至烧杯中, 置于 90 °C 真空烘箱中干燥 12 h 得到 Uio-66(NH₂)白色粉末, 保存于干燥器中待用。

然后参照 Liu 等^[14]和 Wu 等^[15]方法, 采用原位还原生长的方法在 MOFs 材料表面修饰 Au NPs, 具体步骤如下: 称取合成的 UiO-66(NH₂)粉末 10 mg 于 25 mL 烧杯中, 加入 2 mL 20 mM 的水: 甲醇 (V/V=1:1) 的 HAuCl₄ 溶液, 超声 20 s 溶解 UiO-66(NH₂)粉末。将烧杯置于磁力搅拌器中室温搅拌 4 h 后, 在 4 °C 下冰水浴继续搅拌 1 h。随后逐滴滴加 0.5 mL 0.05 M 的 NaBH₄, 继续冰水浴搅拌 0.5 h 后, 反应液离心 (6000 r/min, 5 min) 水洗三次, 加 10 mL 超纯水溶解沉淀得到紫红色 1 mg/L 的 Au/UiO-66(NH₂)溶液, 保存于 4 °C 冰箱中待用。

1.3.2 SERS 快检方法

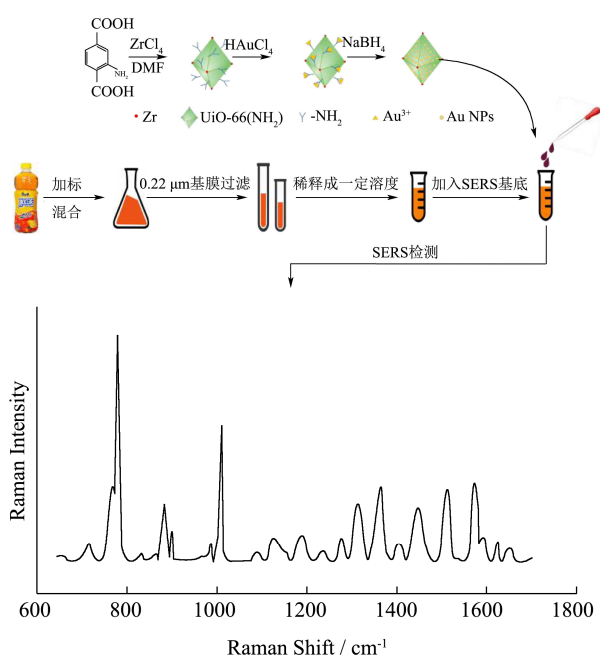


图 1 美年达和辣椒粉中加标新胭脂红的检测流程

Fig.1 The detection process of adding new coccine to Mirinda and chili powder

SERS 检测参考 Wu 等^[15]方法, 首先利用金属有机骨架 MOFs 材料对新胭脂红的强吸附性能制备 Au/UiO-66(NH₂)功能性 SERS 传感器, 然后根据 MOFs 材料对于新胭脂红色素吸附条件设计 SERS 检测性能的优化条件, 在最优的条件下, 分别将不同浓度的新胭脂红溶液 (50、20、10、5、1 mg/L) 与 2 mg/mL 浓度的 Au/UiO-66(NH₂)溶液等体积混合, 利用新胭脂红在 1137 cm⁻¹ 处特征峰的强度和新胭脂红浓度的对数绘制拟合定量标准曲线, 最后对实际样品冰红茶进行加标处理 (如图 1 所示), 将 50 μL 2 mg/mL 浓度的 Au/UiO-66(NH₂)溶液与 50 μL 的加标新胭脂红溶液振荡混合 40 min, 采用 633 nm 氩氦激光器作为激发源的激光共聚焦拉曼光谱仪收集混合溶液的拉曼光谱, 通过标准曲线计算出 SERS 检测的回收率和相对

标准偏差。

合成色素速测盒的检测方法见合成色素速测盒说明书。

HPLC 检测, 采用 C18 色谱柱 (4.6 mm×250 mm, 5 μm) 对加标样品中的色素进行分离, 流动相 A 为 0.02 M 的乙酸铵溶液, 流动相 B 为甲醇, 采用梯度洗脱, 方法见表 1, 进样量为 2 μL, 柱温 30 °C。检测器为二极管阵列检测器, 检测波长为 300~700 nm。

表 1 梯度洗脱方法

Table 1 The method for gradient elution

时间/min	流速/(mL/min)	流动相比例/%	
		A	B
0	1	95	5
3	1	65	35
10	1	100	100

用于综合性能评价的加标冰红茶样品总数为 95 个, 设置 0、2、5、10 mg/L 的新胭脂红浓度水平, 其中 0 mg/L 浓度水平的样品数量为 5、2、5、10 mg/L 浓度水平的样品数量均为 30。分别采用功能性 SERS 传感器、合成色素速测盒及 HPLC 对 95 个加标样品进行检测。

1.4 建立基于 AHP-TOPSIS 的色素 SERS 快检

评价模型

1.4.1 新胭脂红色素检测方法评价指标的确定

评价指标的选取对于色素检测方法的综合评价研究至关重要, 本文参照《食品快速检测方法评价技术规范》的附表“快速检测方法性能指标计算表”, 从检测方法的适应性、可操作性、经济性和技术性这四个方面, 选取 18 个评价指标, 对三种检测方法进行综合性能评价。适应性指标 B₁ 主要包括前处理设备依赖程度 C₁、检测设备依赖程度 C₂、检验环境 C₃、试剂储藏条件 C₄、专业操作人员数量 C₅、专业操作人员培训要求 C₆, 共六个指标; 可操作性指标 B₂ 主要有前处理时间 C₇、检测时间 C₈、检验总步数 C₉、试剂时效性程度 C₁₀、试剂配置难易程度 C₁₁, 共五个指标; 经济性指标 B₃ 主要包括试剂耗材成本 C₁₂、检测设备成本 C₁₃, 共两个指标; 技术性指标 B₄ 主要包括检测限 C₁₄、相对准确度 C₁₅、假阳性率 C₁₆、假阴性率 C₁₇、与参比方法一致性 C₁₈, 共五个指标。总计 18 个指标, 其中定量指标 10 个, 定性指标 8 个, 效益型指标 1 个(相对准确度 C₁₅), 成本型指标 17 个。如图 2 所示。

其中定量指标可以直接通过 AHP-TOPSIS 进行评价, 但是定性指标需要经过量化处理后才能进行评价,

本文三种检测方法综合性能在定性指标的表现采用模糊综合评价法^[16]，通过专家评分的方式进行确定。为了使每种定性指标量化尽量统一，对所有定性指标均

设置为5个评价等级，利用模糊数1、3、5、7、9分别对5个评价等级进行量化处理，其中1代表最优等级，9代表最次等级。

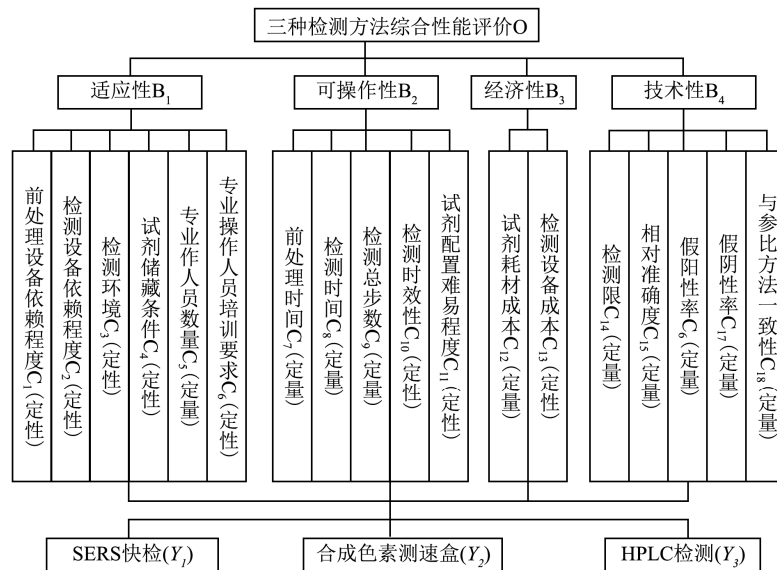


Fig.2 Evaluation index system of new coccine detection method

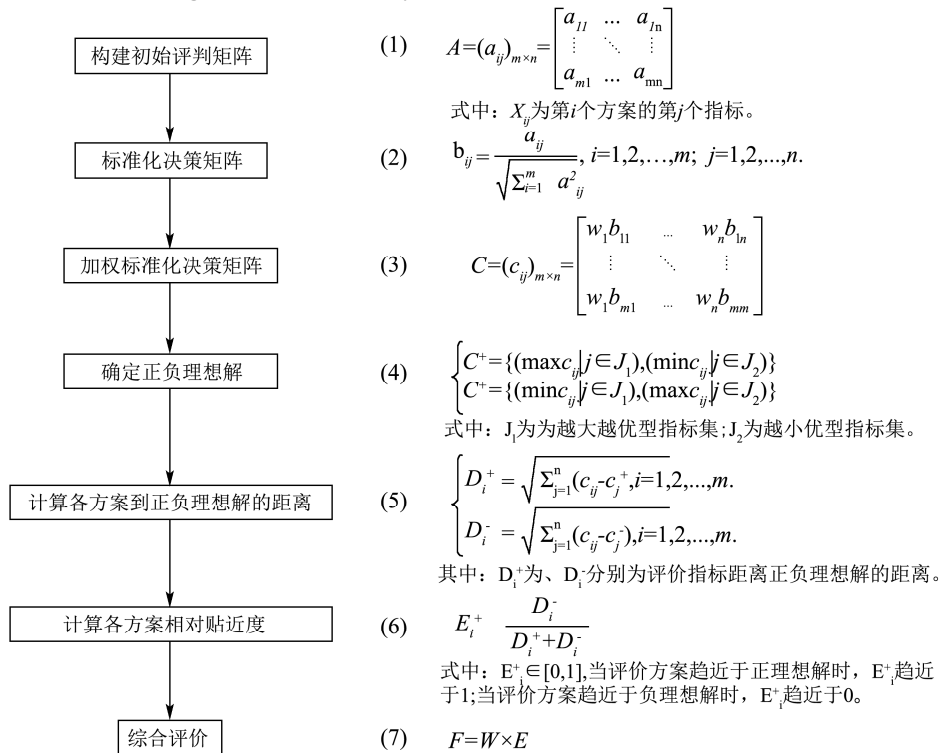


图3 TOPSIS 评价模型的计算流程图

Fig.3 The Calculation process of TOPSIS evaluation model

1.4.2 层次分析法 (AHP) 确定权重

AHP法 (Analytic Hierarchy Process) 是层次分析法，具有将评价指标分门别类、逐级分层等优点，可以由上到下构建出目标层、准则层和指标层组成的评价指标体系。在赋予指标权重时，利用下层指标对相邻上层指标的影响确定各个指标的权重^[17-19]。

AHP 主要包括以下步骤：建立层次结构模型，确定问题所包含的指标，并根据各指标的相互关系将各因素分组、分层，建立反映各指标关联隶属关系的层次结构模型；然后建立判断矩阵，计算判断矩阵 X 的最大特征值 λ_{max} 和特征向量，求出特征向量 W 经过归一化后指标的权重；最后进行一致性检验^[20]。

1.4.3 TOPSIS 评价模型

逼近理想解排序法 TOPSIS 法 (Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution) 通过计算评价对象与最优解、最劣解的距离来进行排序, 若评价对象最靠近最优解同时又最远离最劣解, 则为最好, 否则为最差^[20]。主要步骤如下: 首先构建初始评判矩阵, 设有 M 个待选方案, N 个评价指标, 则待选方案集为 $F=\{Y_1, Y_2, \dots, Y_m\}$, 评价指标集 $a=\{a_1, a_2, \dots, a_n\}$ 。因此, 初始评判矩阵为 A , 如图 3 式 (1) 所示。然后对矩阵进行标准化处理消除指标之间的不可公度性, 得到标准化决策矩阵 $B=(b_{ij})_{m \times n}$ 。将标准化决策矩阵 B 与经归一化后的指标权重向量 $W_i=[w_1, w_2, \dots, w_n]^T$ 相乘, 得到加权标准化决策矩阵 $C=(c_{ij})_{m \times n}$ 。根据图 3 中式 (4) 确定正负理想解, 然后计算出各方案到正负理想解的距离。最终将评价对象到正理想解的贴近度矩阵 E 和相对应的准则层权重向量 W 相乘, 得到综合评价结果。

2 结果与讨论

2.1 SERS 快检方法的检测性能结果

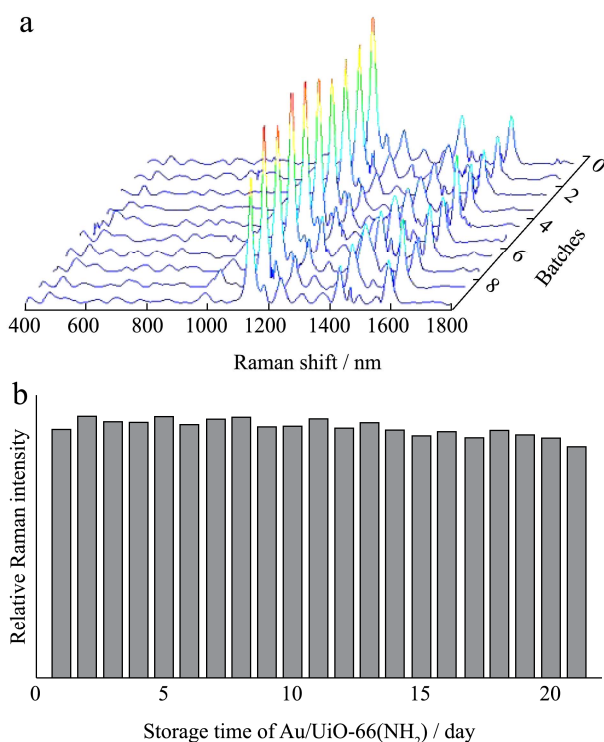


图 4 (a) Au/Uio-66(NH₂) 连续 10 次检测新胭脂红的拉曼光谱; (b) 新胭脂红与储存不同天数的 Au/Uio-66(NH₂) 混合后在特征峰 1137 cm⁻¹ 处的信号强度

Fig.4 (a) SERS spectra of new coccine from 10 different tests by Au/Uio-66(NH₂) and (b) SERS intensities of new coccine at 1137 cm⁻¹ by Au/Uio-66(NH₂) stored for different days

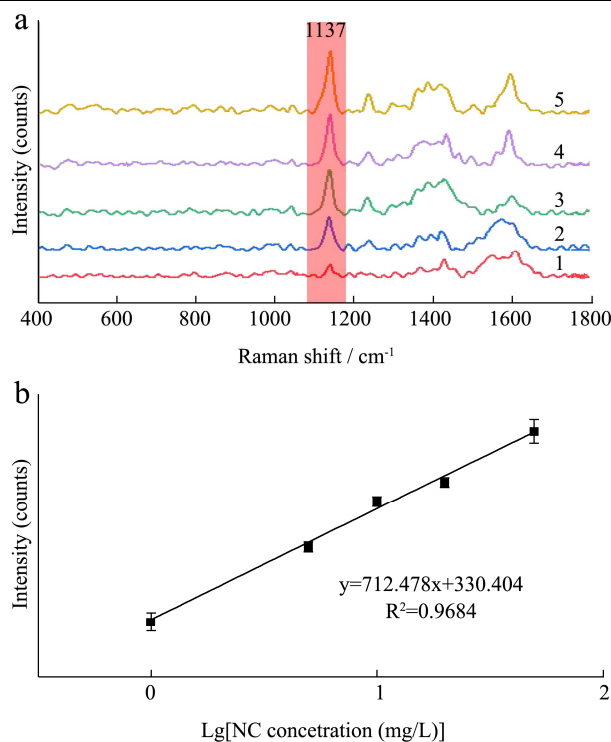


图 5 (a) 不同浓度的新胭脂红与 Au/Uio-66(NH₂) 混合孵育后的拉曼光谱; (b) 对应光谱在 1137 cm⁻¹ 处的拉曼信号强度与新胭脂红浓度的对数间的线性关系图

Fig.5 (a) SERS spectra of new coccine with different concentrations based on the Au/Uio-66(NH₂) and (b) the calibration curve between the logarithmic concentration of new coccine and Raman intensity of new coccine at 1137 cm⁻¹

注: 1~5 新胭脂红浓度依次为 1、5、10、20、50 mg/L。

通过 SEM 对合成的 Uio-66(NH₂), Au/Uio-66(NH₂) 进行表征, 发现 Uio-66(NH₂) 呈八面体晶体结构, 表面光滑, 晶体平均粒径为 230 nm; 从 Au/Uio-66(NH₂) 的扫描电镜图中可以看出 Au NPs 均匀分散在 Uio-66(NH₂) 上, 颗粒大小较为均一, 粒径大约为 32 nm, 说明 Au NPs 成功地生长附着在八面体 Uio-66(NH₂) 材料上。

为了探讨利用该功能性 SERS 传感器检测非法添加新胭脂色素的检测效果, 本文研究了 Au/Uio-66(NH₂) 材料检测新胭脂红的重复性和稳定性, 选择 Au/Uio-66(NH₂) 材料作为基底时, 由于 N-H 的变形振动, 可以观察到有明显的色素特征峰, 其中 1137 cm⁻¹ 处的新胭脂红特征峰被显著增强。图 4a 为利用 Au/Uio-66(NH₂) 材料连续 10 次测试新胭脂红的 SERS 光谱结果, 经计算发现新胭脂红在 1137 cm⁻¹ 特征峰处的相对标准偏差为 10.97%, 小于 20%。图 4b 为新胭脂红的 SERS 光谱特征峰 (新胭脂红为 1137 cm⁻¹ 处特征峰) 信号强度随 Au/Uio-66(NH₂) 材料储存时间变化的情况, 从图中可以看出经过 3 周的储存时间后, 该

SERS 传感器对新胭脂红色素的检测信号仍然保持了很高的强度, 信号强度在初始检测值的 90%以上。以上结果表明这种基底具有良好的重复性和稳定性, 能够有效的对非法添加的新胭脂红色素分子进行定性和定量分析检测。

将不同浓度的新胭脂红溶液 (50、20、10、5、1 mg/L) 与 Au/UiO-66(NH₂)溶液混合, 根据优化条件进行检测。检测结果如图 5 所示, 表明新胭脂红浓度和拉曼信号之间呈现良好的正相关性。同时, 利用新胭脂红在 1137 cm⁻¹ 处特征峰的强度和新胭脂红浓度的对数绘制拟合定量标准曲线, 线性范围为 1 mg/L 至 50 mg/L, 得到回归方程为 $y=712.48x+330.40$, 决定系数 R² 为 0.9684, 计算出检测限为 0.40 mg/L。He 等^[21]利用半胱胺修饰 SERS 底物检测柠檬黄色素的线性范围为 1.0~20 mg/L, 最低可检测浓度为 1 mg/L; Ou 等^[22]利用金纳米棒为底物的 SERS 检测诱惑红和日落黄色素, 线性范围分别为 0.1~5 mg/L, 0.1~10 mg/L。Lu 等^[23]通过合成金银核壳作为 SERS 底物检

测苏丹 I 和苏丹 II 的线性范围分别为 0.4~1.0 mg/L 和 0.6~1.0 mg/L。从检测的线性范围和检测线对比发现, 本文的 Au/UiO-66(NH₂)功能性 SERS 传感器在检测食品中的非法添加色素方面表现出了更优异的性能, 具有更高的灵敏度和更宽的线性范围。

2.2 综合评价体系

通过功能性 SERS 传感器、合成色素速测盒及 HPLC 三种检测方法, 对 0, 2, 5, 10 mg/L 新胭脂红浓度水平的 95 个加标样品进行检测, 功能性 SERS 传感器的回收率为 88.00%~95.61%, 相对标准偏差为 6.55%~24.31%; HPLC 的回收率为 82.57%~99.94%, 相对标准偏差为 0.27%~5.09%, 采用 AHP-TOPSIS 评价方法对基于 Au/UiO-66(NH₂)材料的功能性 SERS 传感器 (Y₁), 合成色素速测盒 (Y₂), 高效液相色谱 HPLC(Y₃)等三种检测新胭脂红色素的方案进行综合性评价。原始结果评价数据如表 2 所示。

表 2 各方案的综合评价体系

Table 2 Synthetic assessment indexes system of schemes

目标层	准则层	指标层	SERS 快检 (Y ₁)	合成色素速测盒 (Y ₂)	HPLC (Y ₃)
三种检测方法 综合性能评价 O	适应性 B ₁	C ₁	3	3	5
		C ₂	7	1	9
		C ₃	1	1	1
		C ₄	5	1	1
		C ₅	1	1	1
		C ₆	5	1	7
	可操作性 B ₂	C ₇	10	2	20
		C ₈	2	10	10
		C ₉	4	4	4
		C ₁₀	3	1	7
		C ₁₁	5	1	3
	经济性 B ₃	C ₁₂	0.2	3	1.5
		C ₁₃	9	1	7
	技术性 B ₄	C ₁₄	0.40	2	0.1
		C ₁₅	94.73	89.47	100
		C ₁₆	0	20	0
		C ₁₇	5.56	10	0
		C ₁₈	3.2	4.9	1

2.3 确定指标权重

首先利用层次分析法构建目标层对于准则层的 O-B 判断矩阵, 如表 3 所示。

检验 O-B 判断矩阵的一致性, 由权重向量可得, $\lambda_{max}=4.0042$, $C_I=0.0014$ 查表知 $R_I=0.96$, $C_R=C_I/R_I=$

$0.0014 < 0.1$, 满足一致性检验标准。因此权重向量 $W=[0.0704 \ 0.1929 \ 0.3683 \ 0.3683]$ 。同理, 可根据指标层的判断矩阵求出各评价指标的权重系数。

$$W_1=[0.2713 \ 0.4005 \ 0.0679 \ 0.0436 \ 0.1488 \ 0.0679]$$

$$W_2=[0.1228 \ 0.2557 \ 0.146 \ 0.3563 \ 0.1193]$$

$$W_3=[0.6667 \ 0.3333]$$

$$W_{\bar{f}}=[0.23680,0.13950,0.21690,0.22740,0.1794]$$

表3 O-B判断矩阵

Table 3 Judge matrix of O-B membership

O	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	归一化权重
B ₁	1	1/3	1/5	1/5	0.0704
B ₂	3	1	1/2	1/2	0.1929
B ₃	5	2	1	1	0.3683
B ₄	5	2	1	1	0.3683

2.4 计算指标贴近度

2.4.1 适应性指标评判

根据表3构建适应性指标的初始评判矩阵:

$$A = \begin{bmatrix} 3 & 7 & 1 & 5 & 1 & 5 \\ 3 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 5 & 9 & 1 & 1 & 1 & 7 \end{bmatrix}$$

根据图3式(2)(3)计算适应性指标的加权标准化矩阵:

$$C = \begin{bmatrix} 0.1241 & 0.2449 & 0.0392 & 0.0420 & 0.0859 & 0.0392 \\ 0.1241 & 0.0350 & 0.0392 & 0.0084 & 0.0859 & 0.0008 \\ 0.2069 & 0.3149 & 0.0392 & 0.0084 & 0.0859 & 0.0549 \end{bmatrix}$$

专用前处理设备依赖程度、专用检测设备依赖程度、检验环境、试剂储藏条件、专业操作人员数量、专业操作人员培训要求均属于成本型指标,由图3式

(4)可知适应性指标的正、负理想解分别为:

$$\begin{cases} C^+ = (0.1241, 0.0350, 0.0392, 0.0084, 0.0859, 0.0008) \\ C^- = (0.2069, 0.3149, 0.0392, 0.0420, 0.0859, 0.0549) \end{cases}$$

计算各待选方案到正负理想解的距离为:

$$\begin{cases} D_1^+ = 0.2149 & D_1^- = 0.1095 \\ D_2^+ = 0.0000 & D_2^- = 0.2976 \\ D_3^+ = 0.2957 & D_3^- = 0.0336 \end{cases}$$

则待选方案到正理想解的贴近度为:

$$\begin{cases} E_{11}^+ = 0.3375 \\ E_{12}^+ = 1.0000 \\ E_{13}^+ = 0.1019 \end{cases}$$

由此可见,在适应性指标中,方案二合成色素速测盒为最优方案,这主要是因为合成色素速测盒相比于其他两种检测手段而言对检测设备依赖程度低,对试剂储存条件及操作人员的专业性要求低。

2.4.2 可操作性指标、经济性指标和技术性指标评判

同理,可以计算出可操作性指标、经济性指标和技术性指标到正理想解的贴近度为:

$$\begin{cases} E_{21}^+ = 0.6484 & E_{31}^+ = 0.7046 & E_{41}^+ = 0.6939 \\ E_{22}^+ = 0.6812 & E_{32}^+ = 0.2954 & E_{42}^+ = 0.0000 \\ E_{23}^+ = 0.1087 & E_{33}^+ = 0.4933 & E_{43}^+ = 1.0000 \end{cases}$$

由此可知,在可操作性指标中,方案二合成色素速测盒为最优方案;在经济性指标中,方案一功能性SERS传感器为最优方案,这是由于SERS传感器检测试剂耗材成本极低,经过层次分析法权重计算,经济性指标的综合评价中功能性SERS传感器为最优方案;在技术性指标中,方案三HPLC检测为最优方案,因为高效液相色谱法检测结果的检测限低、相对准确度高、假阳性率和阴性率均极低。

2.4.3 确定最优新胭脂红色素检测评价方案

由评价指标贴近度构造的矩阵E为:

$$E = \begin{bmatrix} 0.3375 & 0.6484 & 0.7046 & 0.6939 \\ 1.0000 & 0.6812 & 0.2954 & 0.0000 \\ 0.1019 & 0.1087 & 0.4933 & 1.0000 \end{bmatrix}$$

权重向量 $W=[0.0704,0.1929,0.3683,0.3683]$,计算三种检测方案的综合优越度为:

$$F=W \times E=[0.66,0.31,0.58]$$

综上所述,新胭脂红色素的三种检测方案的综合评价值为0.66、0.31、0.58,待选方案的优劣排序为: $Y_1 > Y_3 > Y_2$ 。基于Au/UiO-66(NH₂)材料的功能性SERS快速检测色素方法优于高效液相色谱(HPLC)法和合成色素速测盒。

3 结论

3.1 本文以食品中非法添加色素的快速检测为目的,合成了具有色素吸附性能的金属有机骨架(MOFs)材料UiO-66(NH₂),并在其上原位生长等离子体纳米颗粒(PNPs),建立了基于Au/UiO-66(NH₂)材料的功能性SERS快速检测色素方法。在最优条件下,新胭脂红色素在1137 cm⁻¹处的拉曼特征峰的强度与浓度在1.0 mL~50 mg/L范围内的对数具有良好的线性关系, R²为0.9684,检测限低至0.40 mg/L。

3.2 本研究提出了一种基于AHP-TOPSIS的功能性SERS传感器快速检测色素方法的评价模型,结合检测方案的适应性、可操作性、经济性和技术性四个方面确定了18个评价指标,采用层次分析法确定了指标权重。

3.3 利用TOPSIS评价模型,计算得出每个方案的综合评价价值分别为0.66、0.31、0.58,可知, $Y_1 > Y_3 > Y_2$ 。在方法的适应性和可操作性方面,合成色素速测盒更是一筹,在方法的技术性方面,HPLC法比功能性SERS传感器更为准确,但是在四个方面的综合评价上,功能性SERS传感器综合得分最高,表明方案一基于Au/UiO-66(NH₂)材料的功能性SERS传感器检测色素方法能够代替合成色素速测盒和高效液相色谱(HPLC)法。本研究中的SERS检测方法为快速筛查

食品中非法添加色素提供了一种新的选择,对 SERS 技术在色素检测领域的推广应用具有一定现实意义。

参考文献

- [1] 谢刚,叶金,王松雪.食品安全快速检测方法评价技术研究进展[J].食品科学,2016,37(17):270-274
XIE Gang, YE Jin, WANG Song-xue. Progress in the validation of rapid food safety detection methods [J]. Food Science, 2016, 37(17): 270-274
- [2] 林伟琦.食品安全快速检测技术的应用研究进展[J].食品安全质量检测学报,2020,11(3):961-967
LIN Wei-qi. Research progress on application of rapid food safety detection technology [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(3): 961-967
- [3] 杨盼,丁帅军,陈凡圣,等.表面增强拉曼光谱技术在环境污染物检测中的应用[J].激光与光电子学进展,2014,51(3):24-30
YANG Pan, DING Shuai-jun, CHEN Fan-sheng, et al. Application of surface-enhanced Raman spectrum technology in detecting environment pollutants [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(3): 24-30
- [4] Wang K, Sun D-W, Pu H, et al. A rapid dual-channel readout approach for sensing carbendazim with 4-aminobenzenethiol-functionalized core-shell Au@Ag nanoparticles [J]. Analyst, 2020, 145(5): 1801-1809
- [5] Guselnikova O, Postnikov P, Elashnikov R, et al. Metal-organic framework (MOF-5) coated SERS active gold gratings: a platform for the selective detection of organic contaminants in soil [J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1068: 70-79
- [6] Xuan T, Gao Y, Cai Y, et al. Fabrication and characterization of the stable Ag-Au-metal-organic-frameworks: an application for sensitive detection of thiabendazole [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 293: 289-295
- [7] Hu B, Sun D-W, Pu H, et al. A dynamically optical and highly stable pNIPAM @ Au NRs nanohybrid substrate for sensitive SERS detection of malachite green in fish fillet [J]. Talanta, 2020, 2018: 121188
- [8] Xu N-N, Zhang Q, Guo W, et al. Au @ PVP core-shell nanoparticles used as surface-enhanced raman spectroscopic substrate to detect malachite green [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(9): 1378-1384
- [9] Ogundare S A, Van Zyl W E. Amplification of SERS "hot spots" by silica clustering in a silver-nanoparticle/nanocrystalline-cellulose sensor applied in malachite green detection [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 570: 156-164
- [10] He H, Sun D-W, Pu H, et al. Bridging Fe₃O₄ @ Au nanoflowers and Au @ Ag nanospheres with aptamer for ultrasensitive SERS detection of aflatoxin B1 [J]. Food Chemistry, 2020, 324: 126832
- [11] Hassanain W A, Izake E L, Schmidt M S, et al. Gold nanomaterials for the selective capturing and SERS diagnosis of toxins in aqueous and biological fluids [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 91: 664-672
- [12] Li M, Lin H, Paidi S K, et al. A fluorescence and surface-enhanced raman spectroscopic dual-modal aptasensor for sensitive detection of cyanotoxins [J]. ACS Sensors, 2020, 5(5): 1419-1426
- [13] Wang X, Chen W, Zhang L, et al. Uncoordinated amine groups of metal-organic frameworks to anchor single Ru sites as chemoselective catalysts toward the hydrogenation of quinoline [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(28): 9419-9422
- [14] Liu M, Wang J, Yang Q, et al. Patulin removal from apple juice using a novel cysteine-functionalized metal-organic framework adsorbent [J]. Food Chemistry, 2019, 270: 1-9
- [15] Wu L, Pu H, Huang L, et al. Plasmonic nanoparticles on metal-organic framework: a versatile SERS platform for adsorptive detection of new coccine and orange II dyes in food [J]. Food Chemistry, 2020, 328(20): 127105
- [16] 吴易雯,李莹杰,张列宇,等.基于主客观赋权模糊综合评价法的湖泊水生态系统健康评价[J].湖泊科学,2017,29(5): 1091-1102
WU Yi-wen, LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, et al. Assessment of lakes ecosystem health based on objective and subjective weighting combined with fuzzy comprehensive evaluation [J]. Journal of Lake Sciences, 2017, 29(5): 1091-1102
- [17] 王新民,赵彬,张钦礼.基于层次分析和模糊数学的采矿方法选择[J].中南大学学报(自然科学版),2008,5:875-880
WANG Xin-min, ZHAO Bin, ZHANG Qin-li. Mining method choice based on AHP and fuzzy mathematics [J]. J. Cent. South Univ. (Science and Technology), 2008, 5: 875-880
- [18] Wu X, Hu F. Analysis of ecological carrying capacity using a fuzzy comprehensive evaluation method [J]. Ecological Indicators, 2020, 113: 106243

(下转第 30 页)