

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250324009

引用格式: 刘慧文, 王凯强. 比色-表面增强拉曼散射双信号输出指示标签对凡纳滨对虾新鲜度的实时监测[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(13): 8-17.

LIU HW, WANG KQ. Real-time monitoring of freshness of *Litopenaeus vannamei* by colorimetric-surface-enhanced Raman scattering dual signal output indicator labels [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(13): 8-17. (in Chinese with English abstract).

比色-表面增强拉曼散射双信号输出指示标签对凡纳滨对虾新鲜度的实时监测

刘慧文¹, 王凯强^{1,2*}

(1. 中国海洋大学食品科学与工程学院, 青岛 266000; 2. 海洋食品加工与安全控制全国重点实验室, 青岛 266000)

摘要: **目的** 开发一种灵敏且稳定的双信号输出指示标签, 并实现对凡纳滨对虾(*Litopenaeus vannamei*)新鲜度的实时监测。**方法** 基于聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)/琼脂复合基质, 结合花青素(anthocyanins, ACNs)、银包金纳米颗粒(Au@AgNPs)与金属有机框架材料 UiO-66, 通过浇铸法制备双信号输出指示标签。其次, 通过储藏稳定性、紫外稳定性以及防迁移性实验考察 UiO-66 对标签的增稳作用。以氨气、二甲胺和三甲胺为特征挥发性标志物, 评估标签的气敏响应性能。最终将其应用于凡纳滨对虾的新鲜度实时监测。**结果** 相对于未添加 UiO-66 的标签, UiO-66 的加入有效固定了 ACNs, 提升了标签的紫外稳定性和储藏稳定性。此外, 该标签对氨及胺类气体表现出优异的响应能力。在凡纳滨对虾新鲜度监测应用中, 指示标签的颜色随凡纳滨对虾新鲜度变化从紫红色逐渐变为蓝绿色。基于表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)信号建立的偏小二乘回归(partial least square regression, PLSR)模型对挥发性盐基氮(total volatile base nitrogen, TVB-N)值的预测性能优异, 其中校正集决定系数(calibrated coefficient of determination, R^2_c)为 0.951, 交叉验证集决定系数(cross-validated coefficient of determination, R^2_{CV})为 0.899, 预测集决定系数(predicted coefficient of determination, R^2_p)为 0.966, 残差预测偏差(residual prediction deviation, RPD)为 4.765。**结论** 本研究构建了一种比色-SERS 双信号输出指示标签, 可同步实现凡纳滨对虾新鲜度可视化鉴别与 TVB-N 值的高灵敏度预测, 为新型的食品智能包装的设计提供了参考。

关键词: 比色; 表面增强拉曼散射; 花青素; UiO-66; 新鲜度; 水产品

Real-time monitoring of freshness of *Litopenaeus vannamei* by colorimetric-surface-enhanced Raman scattering dual signal output indicator labels

LIU Hui-Wen¹, WANG Kai-Qiang^{1,2*}

收稿日期: 2025-03-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(32102065); 国家海水鱼产业技术体系项目(CARS-47)

第一作者: 刘慧文(2000—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为食品质量安全检测。E-mail: wen2812135844@163.com

*通信作者: 王凯强(1991—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品光谱学分析方法、人工智能与食品安全。E-mail: wkq@ouc.edu.cn

1. College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266000, China;
2. State Key Laboratory of Marine Food Processing and Safety Control, Qingdao 266000, China)

ABSTRACT: Objective To develop a sensitive and stable dual signal output indicator label and realize real-time monitoring of the freshness of *Litopenaeus vannamei*. **Methods** Based on polyvinyl alcohol (PVA)/agar composite matrix combining anthocyanins (ACNs), silver coated gold nanoparticles (Au@AgNPs) and the metal organic framework material UiO-66, the dual signal output indicator labels were prepared by casting method. Next, the stabilizing effect of UiO-66 on the labels was investigated by storage stability, ultraviolet stability and anti-migration experiments. Ammonia, dimethylamine and trimethylamine were used as characteristic volatile markers to evaluate the gas sensitive response performance of the labels. Ultimately, the label was applied to real-time monitoring of the freshness of *Litopenaeus vannamei*. **Results** Compared to labels without UiO-66, the addition of UiO-66 effectively immobilized the anthocyanins and improved the UV stability and storage stability of the label. In addition, the label showed excellent responsiveness to ammonia and amine gases. In the application of freshness monitoring of *Litopenaeus vannamei*, the color of the indicator label gradually changed from purplish-red to bluish-green with the change of freshness of *Litopenaeus vannamei*. The partial least squares regression (PLSR) model based on the surface-enhanced Raman scattering (SERS) signals showed excellent prediction performance for the total volatile basic nitrogen (TVB-N) values, with a correction set coefficient of calibrated coefficient of determination (R^2_C) of 0.951, cross-validated coefficient of determination (R^2_{CV}) of 0.899, predicted coefficient of determination (R^2_P) of 0.966, and residual prediction deviation (RPD) of 4.765. **Conclusion** A colorimetric-SERS dual-signal output indicator label is developed in this study. The label enable simultaneous visual identification of the freshness of *Litopenaeus vannamei* and high-sensitivity prediction of TVB-N values, providing a reference for the design of novel intelligent food packaging systems.

KEY WORDS: colorimetric; surface-enhanced Raman scattering; anthocyanins; UiO-66; freshness; seafood

0 引言

近年来,随着水产品需求持续攀升,其供给量也相应增长^[1]。然而,水产品因富含蛋白质和水分等营养成分,极易发生腐败变质^[2]。这不仅导致严重的食物浪费,还可能对消费者健康构成威胁。因此,需要在运输、销售、交易、储藏过程中对水产品新鲜度进行快速即时检测,为后续的加工和售卖提供依据。近年来,随着智能监测技术的需求不断提升^[3],食品新鲜度指示标签受到了广泛关注。食品新鲜度指示标签^[4]是指印刷或黏附在包装内含有特定试剂的标签,与生鲜食品在贮藏过程中释放的不同气体或产物作用产生不同的颜色变化,其无需复杂作,即可直接、科学地指示食品的新鲜度。

花青素(anthocyanins, ACNs)是一种多酚类色素,也是广泛存在于植物中的水溶性 pH 敏感型色素^[5],它会随着 pH 的变化而出现颜色的变化,常常作为新鲜度指示剂使用。基于 ACNs 的新鲜度指示标签已被广泛研究^[6-7]。它具有制备工艺简单、可视化以及可持续监测的优点。但也存在着响应灵敏度不足、ACNs 易受温度、湿度、光照等环境因素干扰^[8],或是在高湿度环境中水蒸气会导致 ACNs 迁移^[9]等问题,进而使得检测结果的稳定性降低。

表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering,

SERS)是一种近年来快速发展的振动光谱技术,凭借其极高的灵敏度,在食品安全和生物传感等领域得到了广泛应用^[10-12]。该技术的检测原理基于金属纳米粒子的局部表面等离子体共振效应^[13]。当待测分子靠近这些金属纳米粒子时,会在拉曼热点区域产生显著的信号增强效应。这种增强机制使得 SERS 能够对微弱的分子变化产生明显的信号响应,从而有效解决了传统拉曼检测方法中灵敏度不足的问题。金属有机框架(metal-organic framework, MOF)材料是由金属阳离子或金属簇与有机配体通过配位键结合形成的具有多孔结构的纳米材料^[14]。得益于其高孔隙率和优异稳定性,MOF 材料在指示标签领域得到了广泛应用,尤其在保护 ACNs 方面表现出显著优势。UiO-66 作为一种典型的 MOF 材料,具备出色的热稳定性、化学稳定性以及水稳定性^[15],并且 UiO-66 作为潜在的药物递送纳米材料具有良好的安全性^[16]。通过 UiO-66 对 ACNs 进行封装,不仅能够有效抑制 ACNs 的迁移,还能为其提供一个稳定的微环境,从而显著提升 ACNs 的稳定性^[17-18]。这一特性进一步增强了基于 ACNs 的指示标签的可靠性。

本研究通过 UiO-66 吸附花青素-银包金纳米颗粒(ACNs-Au@AgNPs)聚集体得到 UiO-66@ACNs-Au@AgNPs 材料,并掺入到聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)/琼脂基质中,制备了比色-SERS 双信号输出指示标签。随着 pH 的

升高, 标签中的 ACNs 会发生结构变化, 这种变化一方面引起颜色改变, 从而实现标签的可视化监测; 另一方面导致标签中 ACNs 的特征 SERS 信号变化, 进一步提升监测灵敏度, 最终实现双信号输出。通过引入 MOF 材料 UiO-66, 提高标签的稳定性, 为可视化、高灵敏度和高稳定性的新鲜度指示标签的设计提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

凡纳滨对虾(*Litopenaeus vannamei*, 青岛西海岸大哨头批发市场); 紫甘蓝(山东寿光美邻惠享家旗舰店)。

无水乙醇(分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司); 硝酸银、柠檬酸钠、抗坏血酸(分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); PVA(纯度 30%)、氯金酸、琼脂粉、氯化锆、对苯二甲酸、N,N-二甲基甲酰胺(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

RMS1000 便携式拉曼光谱仪(中国上海如海光电科技有限公司); MS3 control 振荡器(德国 IKA 集团); Hei-VAP 旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司); GZX-9070 MBE 数显鼓风干燥箱(上海博讯实业有限公司医疗设备厂); 101OBS 真空干燥箱(上海力辰邦西仪器科技有限公司); IS 10 傅里叶红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)仪(美国赛默飞世尔科技有限公司); SU8100 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)(日本日立高科株式会社); JEM-1200 EX 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)(日本电子株式会社); UV-2550 紫外分光光度计(中国苏州岛津仪器公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 紫甘蓝 ACNs 的提取

采用溶剂萃取法从紫甘蓝中提取 ACNs^[19]。具体步骤如下: 首先, 将新鲜紫甘蓝置于 40 °C 烘箱中进行脱水处理, 获得干燥紫甘蓝样品。随后, 使用破壁机将干燥紫甘蓝粉碎成细粉。将 30 g 紫甘蓝粉末与 300 mL 60%乙醇混合, 在室温条件下搅拌提取 3 h。提取完成后, 使用 Whatman 滤纸对混合液进行过滤, 去除固体残渣。接着, 利用旋转蒸发仪去除滤液中的乙醇, 得到浓缩提取物, 其浓度(H)为 721.89 mg/L。最后将其避光保存在 4 °C, 直至使用。

1.3.2 Au@AgNPs 材料的制备

采用 FRENS^[20]报道的柠檬酸盐还原法制备金纳米颗粒(AuNPs), 在干净锥形瓶中加入 100 mL 超纯水, 然后加入 1 mL 1%的 HAuCl₄·4H₂O 水溶液, 将锥形瓶置于磁力搅拌器上, 设置转速 1000 r/min, 温度 280 °C, 当沸腾 2 min 后, 快速加入 1.4 mL 1%的柠檬酸三钠溶液, 锥形瓶中的

溶液逐渐由淡黄色变为紫黑色再转变为紫红色, 待颜色稳定后继续加热 5 min, 然后冷却至室温备用。其次通过种子生长法合成银包金纳米颗粒(Au@AgNPs)^[21], 具体步骤如下: 取 3 mL 上述制备的 AuNPs 溶液于 10 mL 无菌离心管中, 加入 60 μL 质量分数 1%的柠檬酸钠, 再加入 125 μL 100 mmol/L 抗坏血酸, 置于振荡器 450 r/min 振荡混匀, 然后以 30 s 一滴的速度加入 10 mmol/L 硝酸银并加够 125 μL, 加入结束后提升转速至 1000 r/min 继续振摇 45 min, 最后得到橙黄色液体即为 Au@AgNPs。

1.3.3 UiO-66 材料的制备

UiO-66 的制备主要参考 LIN 等^[22]的方法。采用溶剂热合成法, 具体步骤如下: 称取 2.9129 g 氯化锆(ZrCl₄)和 2.0761 g 对苯二甲酸溶于 100 mL N,N-二甲基甲酰胺中, 再将上述溶液与 25 mL 醋酸溶液(醋酸:水=23:2, V:V)混合, 倒入反应釜中, 置于真空干燥箱 120 °C 反应 24 h。反应结束后用乙醇多次清洗, 最后烘干除去乙醇, 得到白色粉末, 即为 UiO-66。

1.3.4 双信号输出指示标签的制备

首先, 制备 ACNs-Au@AgNPs 聚集体, 将 0.2 mL ACNs 与 6 mL Au@AgNPs 离心浓缩液混合, 涡旋孵育 30 min, 得到 ACNs-Au@AgNPs 聚集体。后将上述聚集体与 15 mg UiO-66 混合, 室温下振荡吸附 5 h, 吸附结束后离心并清洗, 去除未吸附的 ACNs-Au@AgNPs 聚集体。然后将其分散到 0.4 mL 超纯水中, 得到 UiO-66@ACNs-Au@AgNPs。其次, 制备凝胶成膜液, 称取 0.8 g 琼脂粉和 0.2 g PVA 溶于 50 mL 超纯水中, 于磁力搅拌器上 100 °C 搅拌 1 h, 后将温度降至 50 °C 左右, 从而制备得到凝胶成膜液。将上述 UiO-66@ACNs-Au@AgNPs 与 3 mL 的凝胶成膜液中混合均匀, 后将含材料的凝胶成膜液 2.5 mL 倒入 60 mm 一次性培养皿中, 待其冷却即可得到双信号输出指示标签。

1.4 双信号输出指示标签的表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱分析

采用 FTIR 仪对制备的 UiO-66、UiO-66@ACNs 和 UiO-66@ACNs-Au@AgNPs 进行了表征, 扫描范围为 4000 至 500 cm⁻¹, 获得了各材料的红外光谱。

1.4.2 电镜分析

通过 SEM 对制备的 UiO-66 进行了形貌分析; 同时, 利用 TEM 对 UiO-66@ACNs-Au@AgNPs 进行了表征, 以研究 UiO-66 对 ACNs-Au@AgNPs 的吸附行为。

1.4.3 储藏稳定性

储藏稳定性是衡量标签性能的关键指标之一。为评估其稳定性, 将添加与未添加 UiO-66 的指示标签分别封装于自封袋中, 置于 4 °C 环境下避光保存。每日记录指示标签的颜色变化并采集其 SERS 信号, 以研究标签的颜色稳定性及 SERS 信号的稳定性。

1.4.4 紫外稳定性

指示标签的紫外稳定性是考察指示标签综合稳定性的重要指标。将未添加 UiO-66 的指示标签以及添加 UiO-66 的指示标签同时置于紫外灯下照射, 每隔一段时间取出采集标签的颜色信息和 SERS 信号, 对比两种标签在紫外光下的稳定性。

1.4.5 防迁移性能

天然染料的迁移不仅会影响食品的品质和外观, 还可能影响消费者的选择行为。因此, 为了探究添加 UiO-66 后是否能够有效抑制 ACNs 的迁移, 本研究对其防迁移性能进行了评价。将未添加 UiO-66 的指示标签与添加 UiO-66 的指示标签分别浸泡于 4 种不同的模拟食品液中, 持续 1 d。这些模拟食品液分别代表不同类型的食品: 3%乙酸模拟酸性食品, 去离子水模拟中性食品, 10%乙醇溶液模拟酒精类食品, 95%乙醇溶液模拟脂肪类食品。最后通过紫外-可见光谱(ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis)分析, 评估 ACNs 在模拟食品液中的迁移情况。

1.4.6 指示标签的氨敏感性

选择氨气、二甲胺和三甲胺作为检测的特征气体。将 50 mL 浓度分别为 0、2、5、10、20、40、80 mmol/L 的氨水、二甲胺和三甲胺溶液分别倒入 100 mL 烧杯中, 然后将指示标签置于烧杯上方, 3 h 后采集指示标签的颜色信息及 SERS 信号。

1.5 双信号输出指示标签在实际样品中的检测应用

1.5.1 标签颜色信息及 SERS 信号的采集

为了验证指示标签在实际样品中的应用, 本研究选择凡纳滨对虾作为研究对象。将新鲜的凡纳滨对虾放入培养皿中, 将指示标签置于培养皿的顶盖上, 然后用封口膜密封。装有样品和指示标签的培养皿在 4 °C 下储藏 7 d, 每天用智能手机拍照监测指示标签的颜色, 照片参数为焦距: 5.58 mm, 光圈: f/1.6, ISO: 50; 用便携式拉曼光谱仪采集指示标签的 SERS 信号, 采集激光功率为 60 mW, 积分时间为 2000 ms。

1.5.2 总挥发性盐基氮值的测定

根据 GB 5009.228—2016《食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定》方法, 使用自动凯氏定氮仪测定凡纳滨对虾的总挥发性盐基氮(total volatile base nitrogen, TVB-N)值。

1.5.3 PLSR 定量模型构建

为了快速获得样品的 TVB-N 值, 本研究结合化学计量学方法和拉曼光谱建立定量模型。使用 The Unscrambler X 软件对样品数据进行建模和分析, 并使用 OriginPro 2021 进行绘图。首先, 将 130 个样品的数据按 4:1 的比例分为校准集和预测集。其次, 将校准集的光谱数据和 TVB-N 值输入 The Unscrambler X 软件, 并优化预处理方法, 以建立与 TVB-N 值相对应的定量模型。定量模型通过校正集决定系数(calibrated coefficient of determination, R^2_c)、交叉验证集决定系数(cross-validated coefficient of determination,

R^2_{cv})、校正集均方根误差(root mean square error of calibration, RMSEC)、交叉验证集均方根误差(root mean square error of cross validation, RMSECV)进行评价。最后, 将预测集的数据导入利用校准集数据建立的定量模型中, 进行模型验证。预测效果通过预测集决定系数(predicted coefficient of determination, R^2_p)、预测集均方根误差(root mean square error of prediction, RMSEP)和残差预测偏差(residual prediction deviation, RPD)进行评估^[23]。当 R^2 值最接近 1 且 RMSE 值越小时, 模型的性能最佳。根据 RPD 值的高低, 可以反映模型的预测精度。当 RPD 值低于 1.5 时, 表示模型不合格; 当 RPD 值在 1.5 和 2.0 之间时, 表示模型有可能区分高值和低值; 当 RPD 值在 2.0 和 2.5 之间时, 表示模型可以进行近似的定量预测。当 RPD 值在 2.5 和 3.0 之间以及大于 3.0 时, 预测效果分别为良好和优秀^[24]。

1.6 数据处理

实验数据在 Microsoft Office 365 软件中进行处理, 数据绘图均在 Origin 2021 软件中进行。利用 IBM SPSS Statistics 26 进行显著性分析, 单因素方差分析中不同字母表示显著性差异($P < 0.05$)。指示标签颜色信息提取使用 Adobe Photoshop 2023 软件。定量模型数据归一化在 MATLAB R2023b 软件中进行, 定量模型建立及预测使用 The Unscrambler X 10.4 (64-bit)软件。

2 结果与分析

2.1 双信号输出指示标签工作机制

图 1 展示了比色-SERS 双信号输出指示标签的工作原理。在水产品储存过程中, 微生物和内源性酶会分解蛋白质和氨基酸, 产生挥发性含氮化合物。这些化合物与智能标签接触后, 会改变标签微环境的 pH, 进而引发标签内 pH 敏感型色素 ACNs 的结构变化。ACNs 结构的变化会同时体现在颜色变化和 SERS 信号的变化上^[25], 从而实现双信号输出。通过颜色变化, 可以对水产品的新鲜度进行定性分析, 判断其处于新鲜、次新鲜还是腐败状态; 而通过 SERS 信号的变化, 结合化学计量学方法, 可以对水产品的 TVB-N 值进行预测, 并且 SERS 信号相较于颜色变化更加灵敏, 有望实现水产品更早期的监测。

图 2 展示了 ACNs 的特征拉曼信号, 1287 cm^{-1} (标黑)和 1642 cm^{-1} (标蓝)处的峰归因于羰基 C=O 的伸缩振动 $[\nu(\text{CO})]$ ^[26], 1320 cm^{-1} (标红)处的峰与 ACNs 碳结构中环间键的拉伸振动 $[\nu(\text{CC})]$ 和平面内环的弯曲振动 $[\delta(\text{CH})]$ ^[27]。随着 pH 增加, ACNs 结构逐渐转变产生 C=O, 1287 cm^{-1} 和 1642 cm^{-1} 处的峰是 C=O 的伸缩振动, 这两个峰的强度会逐渐增强。1320 cm^{-1} 处的峰值对应于 ACNs 环之间的键振动, 该峰值的强度随着 ACNs 结构转变呈逐渐减弱的趋势^[25]。因此, 预估标签对碱性挥发性气体具有 SERS 信号响应。

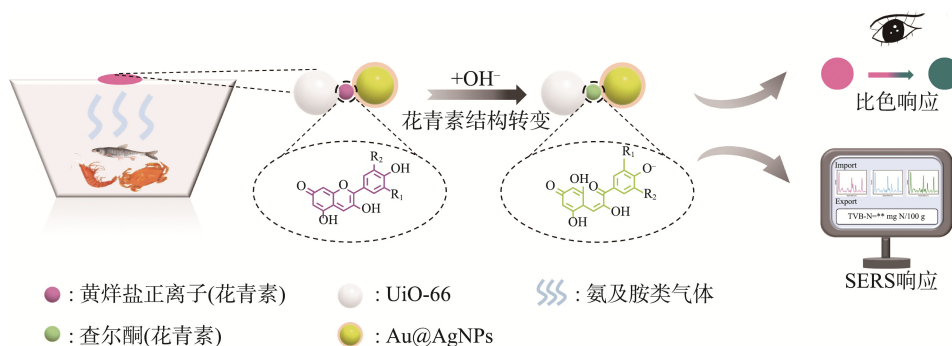


图 1 双信号输出指示标签的工作原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of the working principle of dual-mode signal response smart labels

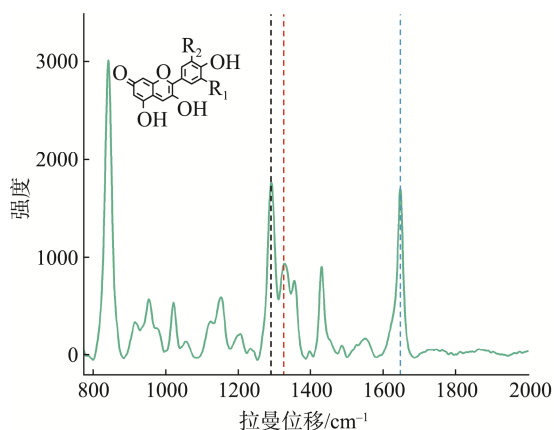


图 2 ACNs 的特征 SERS 信号

Fig.2 Characteristic Raman signatures of ACNs

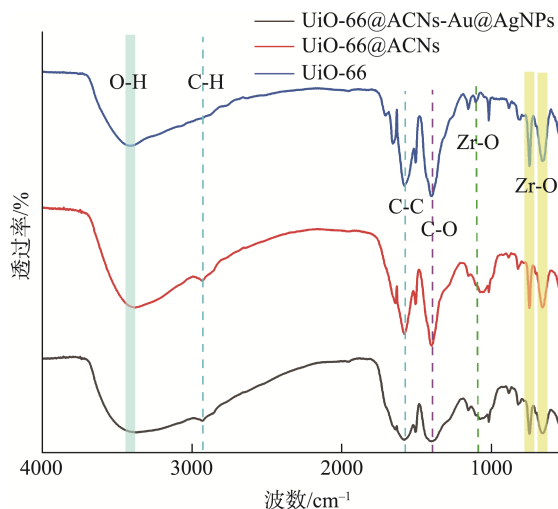


图 3 UiO-66 吸附 ACNs 前后的红外光谱

Fig.3 Infrared spectra of UiO-66 before and after adsorbing ACNs

2.2 FT-IR 分析

图 3 展示了 UiO-66、UiO-66@ACNs 以及 UiO-66@ACNs-Au@AgNPs 的红外光谱图。在红外光谱中, 3400 cm^{-1} 处的宽峰可归因于晶间水和空腔中物理吸附水的存在^[28], 或 ACNs 中 O-H 键的伸缩振动。 1583 cm^{-1} 和 1392 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 -COOH 中 C-O 键的振动以及芳环中 C-C 键的振动^[29]。 1100 cm^{-1} 附近的吸收峰则与 Zr-O 键的伸缩振动相关。在较低频率范围内, 由于 OH 和 CH 振动模式与 Zr-O 模式的耦合, 形成了 742 cm^{-1} 和 651 cm^{-1} 处的谱带。其中, 742 cm^{-1} 和 651 cm^{-1} 处的峰分别归属于 Zr-O₂ 的纵向和横向振动峰^[28], 这表明 UiO-66 的成功合成。此外, -O-H 振动峰向低波数方向的移动表明 UiO-66 与 ACNs 之间形成了分子间氢键。同时, 添加 ACNs 和 Au@AgNPs 后, UiO-66 的特征峰未发生明显变化, 说明其结构在添加后保持稳定。

2.3 电镜分析

通过扫描电镜(图 4A)可以看出合成的 UiO-66 是粒径 50 nm 左右的球形, 呈团簇状态, 且与文献[22]中合成的形貌相同。通过透射电镜(图 4C)可以看出, 合成的 UiO-66@ACNs-Au

@AgNPs 中 UiO-66 的表面存在 Au@AgNPs, 进而说明 UiO-66@ACNs-Au@AgNPs 成功制备(图 4)。

2.4 储藏稳定性

将标签于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下密封避光储藏, 以检验其稳定性。如图 5A 所示, 在 18 d 的储存过程中, 未添加 UiO-66 的指示标签的颜色保持紫红色, 没有明显变化, 与最初制备的指示标签相比, 指示标签的 $\Delta E_{\text{max}}=3.66\pm 0.46<5$, 表明指示标签在储存期间的颜色稳定性良好^[30]。此外, 指示标签的 SERS 信号如图 5B、5C 所示, 计算了 ACNs 在 1287 、 1320 和 1642 cm^{-1} 拉曼特征峰强的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 发现 RSD 均小于 8%。如图 5D 所示, 在 36 d 的储存过程中, 添加 UiO-66 的指示标签的颜色没有明显变化, 且指示标签的 $\Delta E_{\text{max}}=3.23\pm 0.92<5$, 表明指示标签在储存期间的颜色稳定性良好。此外, 指示标签的 SERS 信号如图 5E、5F 所示, 计算了 ACNs 在 1287 、 1320 和 1642 cm^{-1} 拉曼特征峰强度的 RSD, 发现 RSD 均小于 6%, 表明标签的 SERS 信号也具有较好的储存稳定性。

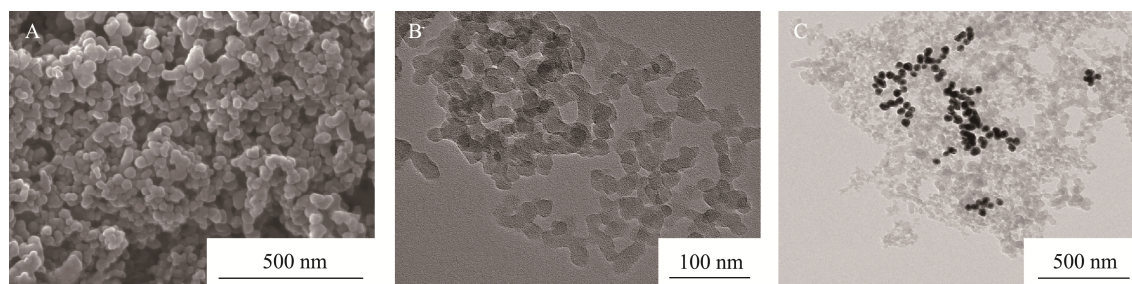
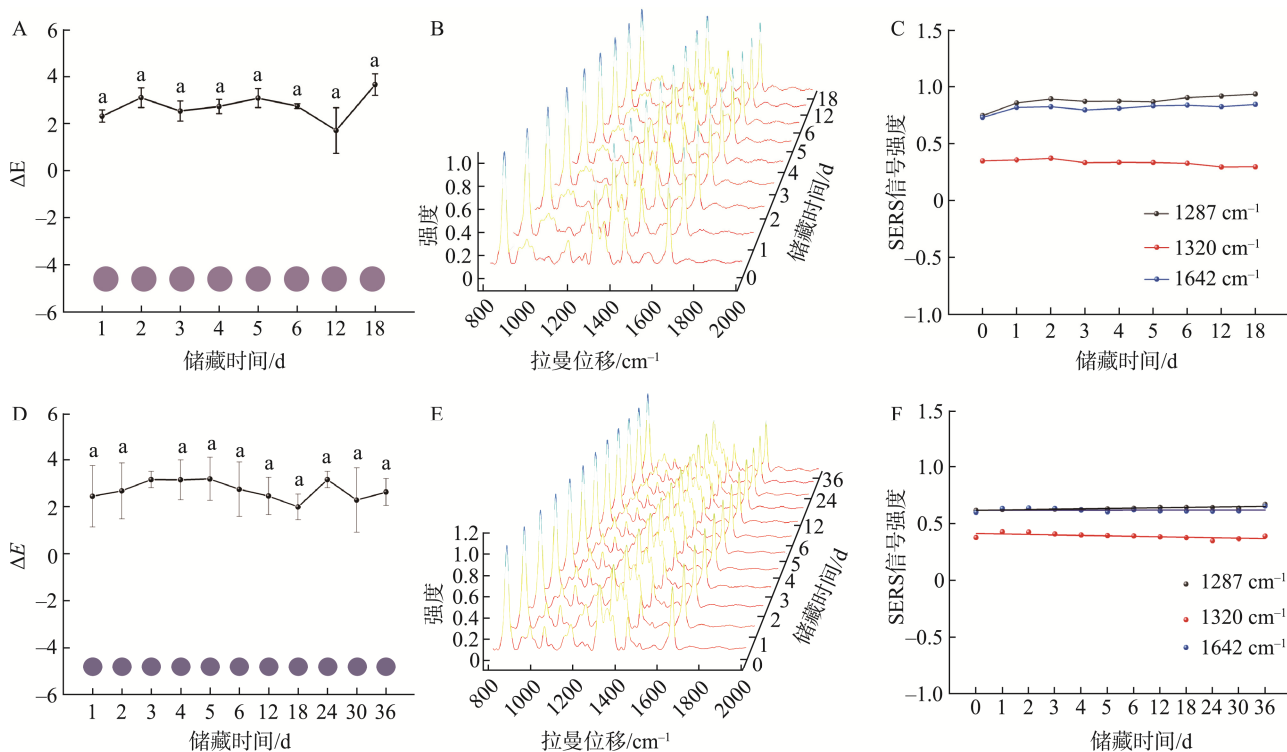


图 4 (A) UiO-66 的 SEM 图谱、(B) UiO-66 的 TEM 图谱和(C) UiO-66@ACNs-Au@AgNPs 的 TEM 图谱
Fig.4 (A) SEM pattern of UiO-66, (B) TEM pattern of UiO-66 and (C) TEM pattern of UiO-66@ACNs-Au@AgNPs



注: A. 未添加 UiO-66 的标签颜色信息稳定性; B. 未添加 UiO-66 的标签 SERS 信号稳定性; C. 未添加 UiO-66 的标签中 ACNs 特征 SERS 信号; D. 添加 UiO-66 的标签颜色信息稳定性; E. 添加 UiO-66 的标签 SERS 信号稳定性; F. 添加 UiO-66 的标签中 ACNs 特征 SERS 信号。图 A、D 中的小写字母不同表示差异显著。

图 5 未添加 UiO-66 和添加 UiO-66 指示标签的储藏稳定性

Fig.5 Storage stabilities without UiO-66 and with UiO-66 indicating labels

与未添加 UiO-66 的标签相比, 引入 UiO-66 的标签在储藏稳定性方面显著提升, 储藏时间从 18 d 延长至 36 d, 稳定性提高了一倍。此外, 其 SERS 信号的均方根误差从 8% 降至 6%, 表明信号稳定性进一步增强。这一现象归因于 UiO-66 的高配位数、无机金属与连接体之间的强键合作用以及 Zr-O 键的高强度, 使其具备优异的热稳定性、化学稳定性和机械稳定性^[31]。一方面, UiO-66 能够将 ACNs 分子封装在其孔隙中, 这种物理屏障作用有效隔绝了外界环境中的光、热、氧气和湿度等因素, 从而减缓了 ACNs 的降解过程。另一方面, UiO-66 的化学性质稳定, 能够在较宽的温度和 pH 范围内保持结构完整性, 为封装

的 ACNs 提供了稳定的微环境, 进一步防止其化学降解。因此, UiO-66 的添加显著提升了智能标签的储藏稳定性。

2.5 紫外稳定性

分别将添加和未添加 UiO-66 的智能标签置于紫外灯下照射, 并每隔一段时间进行拍照以及 SERS 信号的采集。图 6A、6B 为未添加 UiO-66 的标签, 120 min 的紫外照射对颜色信息几乎不产生影响, 但对于 SERS 信号来说, 会使得信号不断降低, 1287、1320 和 1642 cm^{-1} 处拉曼特征峰强度的 RSD 分别为 8.13%、35.38%、2.99%。图 6C、6D 为添加 UiO-66 的标签, 120 min 的紫外照射对颜色信息也几乎没有影响, 对于 SERS 信号来说, 1287、1320 和

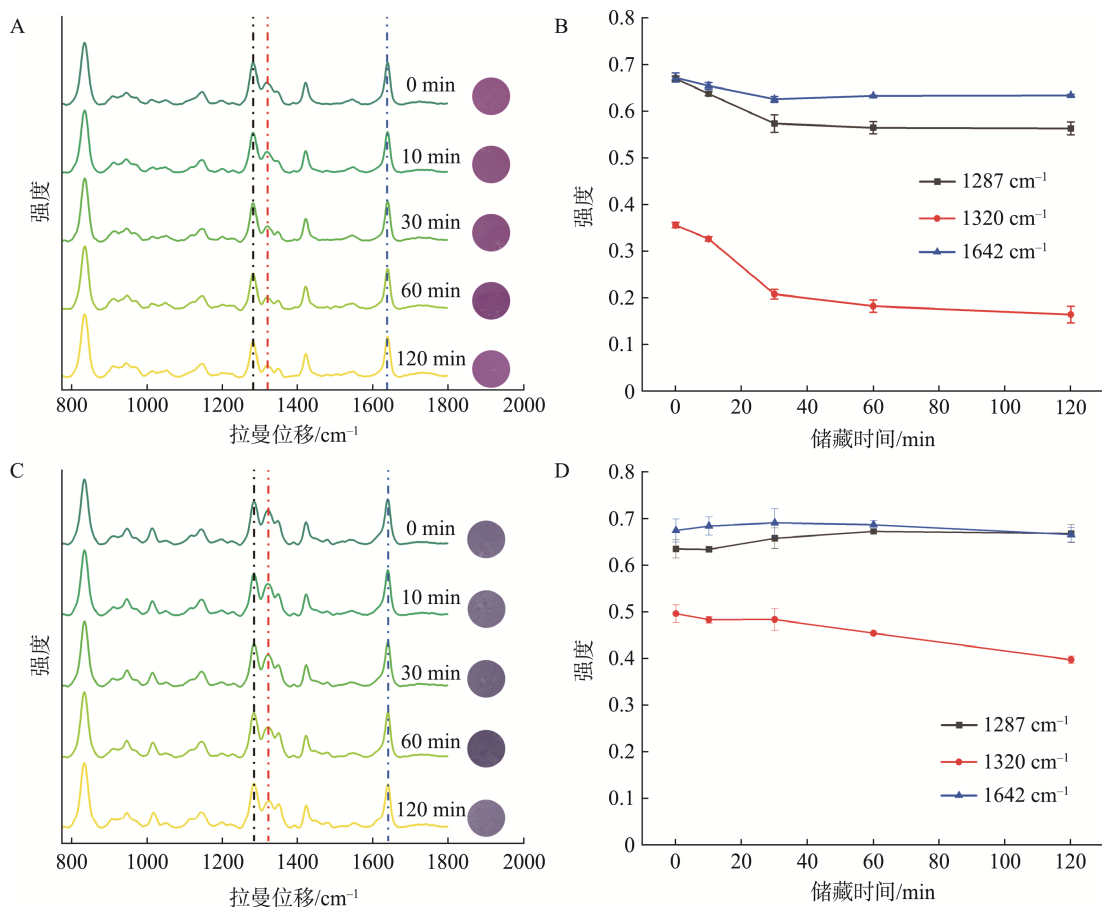


图 6 未添加 UiO-66 (A, B)和添加 UiO-66 (C, D)指示标签的紫外稳定性
Fig.6 UV stabilities of UiO-66 unadded (A, B) and UiO-66 added (C, D) indicator labels

1642 cm⁻¹处拉曼特征峰强度的 RSD 分别为 2.75%、8.54% 和 1.51%。通过对比两种标签 SERS 信号的 RSD 值可以发现, UiO-66 的加入显著增强了标签抵御紫外干扰的能力, 从而提高了标签的稳定性。这归因于 UiO-66 本身具有一定的紫外吸收能力, 其多孔结构能够增加紫外线的传输路径, 从而降低紫外线强度或重新吸收未被吸收的紫外线^[32], 有效屏蔽紫外线对 ACNs 的直接破坏, 进而延长 ACNs 的稳定性。

2.6 防迁移性

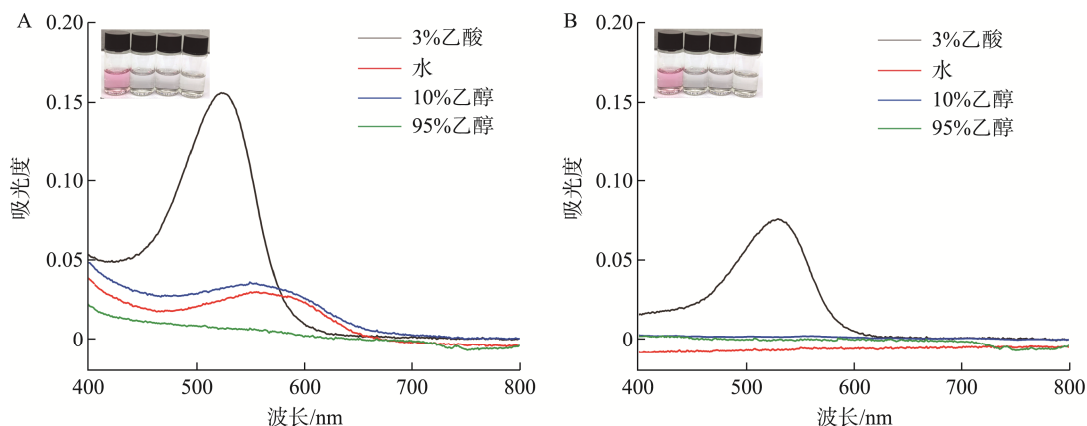
图 7 展示了未添加和添加 UiO-66 的标签在各种模拟食品流体中 1 d 内的染料迁移性能。利用 UV-vis 光谱对 ACNs 在模拟食品液中的迁移进行了分析, 发现添加 UiO-66 后标签在酸性溶液中迁移情况有明显改善, 且在中性、酒精类、脂肪类中未发生迁移。由于 UiO-66 有机配体的苯环与酚类化合物之间的静电吸引和 π - π 相互作用, UiO-66 对酚类化合物表现出很高的吸附性能^[33]。因此, ACNs 可以通过静电吸引和 π - π 相互作用固定在 UiO-66 框架载体上, 从而减少其迁移。综上所述, UiO-66 对 ACNs 的吸附性能可以有效地防止 ACNs 的迁移。

2.7 指示标签的氨敏感性

为考察 UiO-66 材料对氨及胺类气体的传感性能, 分别测试了其不同浓度氨气、二甲胺和三甲胺的响应特性。指示标签对氨、二甲胺和三甲胺的比色和 SERS 响应见下图 8。在颜色变化方面, 由于 ACNs 结构转变, 指示标签从紫红色变为蓝绿色, 然后变为绿色, 最后变为黄绿色(图 8A~C)。此外, 指示标签对氨、二甲胺和三甲胺都有良好的 SERS 响应。如图 8D、8E、8F, 随着胺类气体浓度的增加, ACNs 在 1320 cm⁻¹ 处的拉曼峰逐渐减小。这是因为氨和胺等碱性气体会增加指示标签微环境的 pH, 这种增加会导致 ACNs 结构转变, 从而产生颜色和 SERS 响应。由此可以看出, 标签对氨及胺类气体表现出良好的响应能力。

2.8 指示标签在实际样品中的应用

为了探索添加 UiO-66 的指示标签在实际样品中的应用情况, 本研究将其用于监测凡纳滨对虾在低温贮藏期间的新鲜度变化。据相关研究^[34-35], 当 TVB-N 含量低于 20 mg N/100 g 时, 可判定样品为新鲜状态; 当 TVB-N 值超过 30 mg N/100 g 时, 则表明样品已发生变质。基于此标准, 本研究将 TVB-N 值介于 20~30 mg N/100 g 的样品界定为次新鲜状态。图 9 所示,



注: A. 未添加 UiO-66; B. 添加 UiO-66. 图中左上角插图从左至右分别为标签置于 3%乙酸、水、10%乙醇和 95%乙醇中 1 d 后溶液的状态。

图 7 添加 UiO-66 前后标签中 ACNs 的迁移情况

Fig.7 Migration of anthocyanins in the label before and after addition of UiO-66

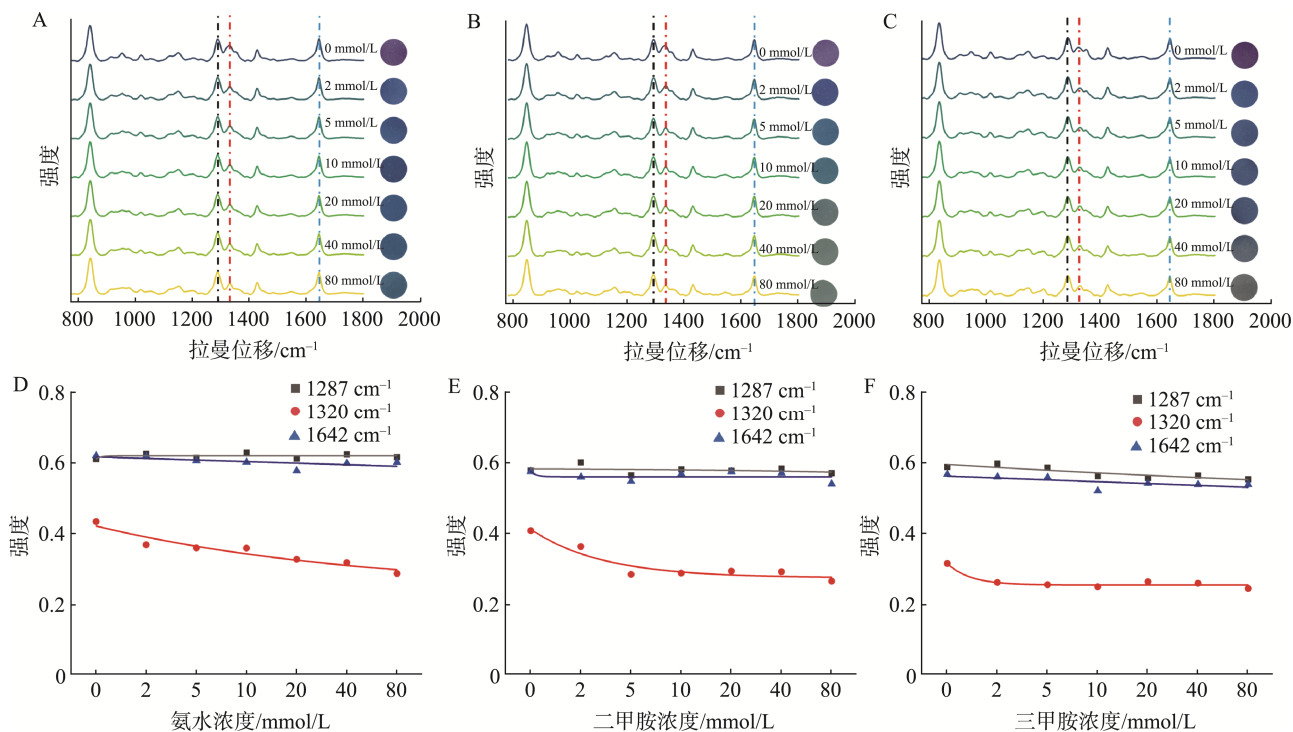


图 8 添加 UiO-66 的智能指示标签对氨气(A, D)、二甲胺(B, E)、三甲胺(C, F)气体的响应

Fig.8 Smart indicator labels with the addition of UiO-66 responds to ammonia (A, D), dimethylamine (B, E) gases, trimethylamine (C, F) gas response

在 4 °C 储藏期间, 凡纳滨对虾的 TVB-N 值在 4 °C 的储存过程中呈上升趋势, 在 3~4 d 之间凡纳滨对虾由新鲜状态转变为次新鲜状态, 大约在第 5 d 时由次新鲜状态转变为腐败变质状态。

随着凡纳滨对虾从新鲜到变质, 指示标签出现了明显的颜色变化, 即从紫红色变为深紫色, 然后变为深蓝色, 最后变为蓝绿色(图 10)。当指示标签的颜色由紫红色到深蓝色转变时, 凡纳滨对虾处于新鲜状态。当指示标签的颜色变由深蓝色向蓝绿色转变时, 凡纳滨对虾处于次新鲜状态。当指示标签的颜色变为蓝绿色时, 凡纳滨对虾处于变质状态。因此, 根据指示标签颜色反应的变化, 可以对凡

纳滨对虾的新鲜度进行定性分析。进一步说明该标签可应用到水产品新鲜度的定性检测。

此外, 指示标签的 SERS 信号如图 11 所示, 随着凡纳滨对虾储存时间的延长, 1287 cm^{-1} 和 1642 cm^{-1} 处的峰值逐渐增大, 1320 cm^{-1} 处的峰值逐渐减小。说明双信号输出指示标签会随着凡纳滨对虾新鲜度的降低产生规律性的 SERS 信号响应。

本研究采用 SERS 光谱技术凡纳滨对虾样品中的 TVB-N 含量进行定量分析。为了建立可靠的 TVB-N 含量预测模型, 本研究对比了不同预处理方法下的偏最小二乘回归 (partial least square regression, PLSR) 和主成分回归 (principal

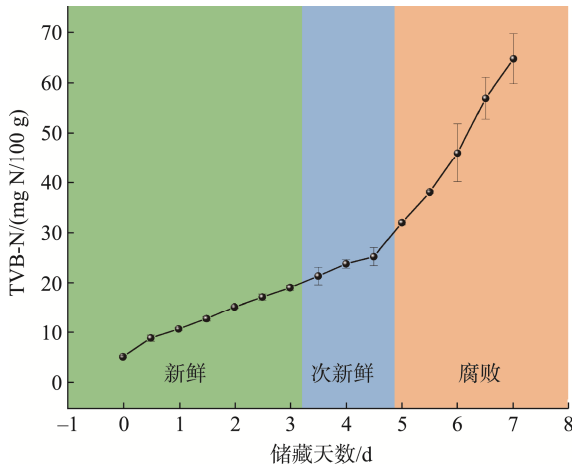


图 9 凡纳滨对虾在 4 °C 储存期间(0~7 d) TVB-N 值的变化
Fig.9 Changes in TVB-N values of *Litopenaeus vannamei* during storage at 4 °C (0~7 d)

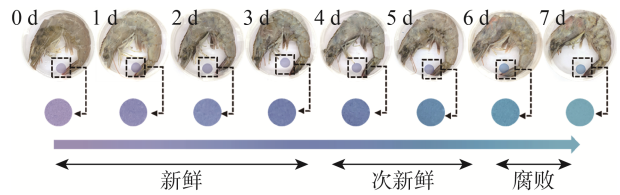


图 10 凡纳滨对虾在 4 °C 储存期间(0~7 d)指示标签的颜色变化
Fig.10 Color change of *Litopenaeus vannamei* during storage at 4 °C (0~7 d) with the addition of UiO-66 indicator labels

component regression, PCR)模型的预测性能。如图 12 所示, 经过标准正态变量法(standard normal variate, SNV)预处理的 PLSR 模型表现出最优的预测性能, 其 R^2_c 达到 0.951, R^2_{cv} 为 0.899, R^2_p 高达 0.966。此外, 该模型的 RPD 值为 4.765, 根据 RPD 评价标准(RPD>3 表示模型具有优秀的预测能力), 证实了该 PLSR 模型具有良好的预测准确性和稳定性。

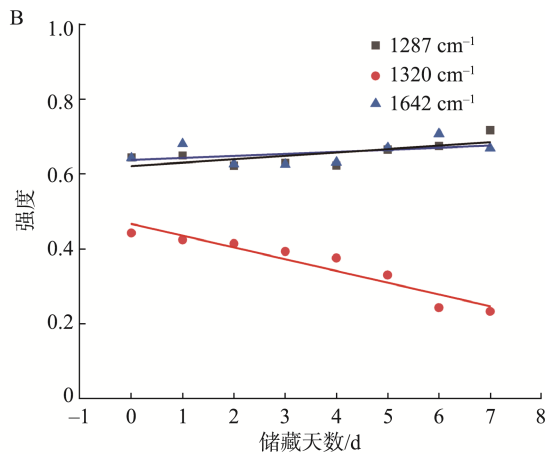
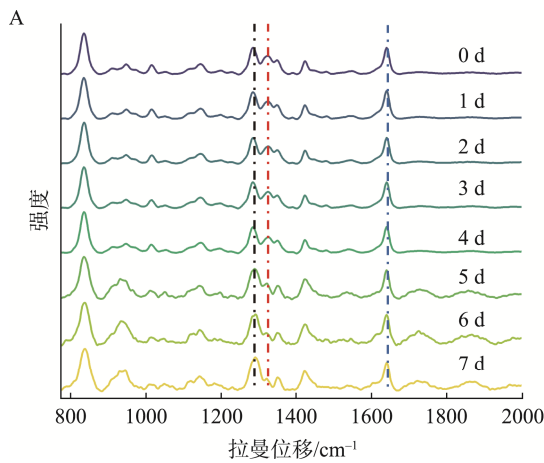
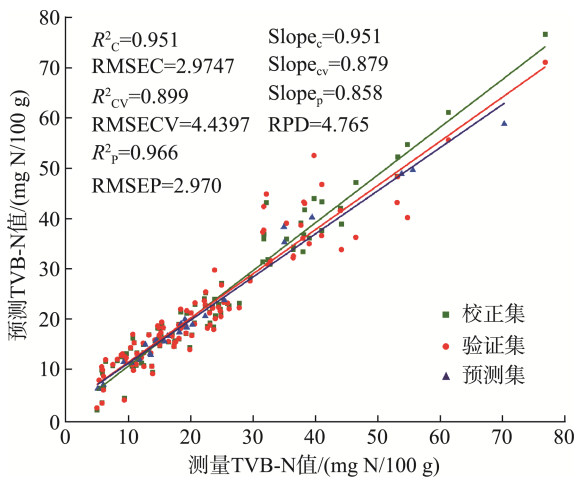


图 11 凡纳滨对虾在 4 °C 储存期间(0~7 d)指示标签 SERS 信号变化

Fig.11 Changes in SERS signals in *Litopenaeus vannamei* during storage at 4 °C (0~7 d) with the addition of UiO-66 indicator labels



注: Slope 指校正曲线的斜率。

图 12 PLSR 定量建模: 基于 SERS 光谱的 TVB-N 值测量值与预测值的散点图

Fig.12 PLSR quantitative modeling: Scatter plot of measured and predicted TVB-N values based on SERS spectra

3 讨论与结论

本研究在传统 ACNs 基指示标签的基础上, 创新性地引入了 SERS 信号响应机制。通过利用 ACNs 随 pH 变化而产生的结构转变特性, 成功开发了一种兼具比色检测和高灵敏度 SERS 信号检测功能的双信号输出指示标签。为进一步提升标签稳定性, 研究引入了 UiO-66 金属有机框架材料, 增强了指示标签的稳定性, 最终制备出具有可视化、高稳定性和高灵敏度的双信号输出型食品新鲜度指示标签。然而, 目前该技术的验证仅限于单一水产品体系。为拓展该技术的应用范围并验证其普适性, 建议后续研究可扩大应用对象范围, 将多种水产品(如鱼类、贝类等)纳入研究体系, 以期开发出具有广泛适用性的食品新鲜度指示标签。

参考文献

[1] YANG W. Dynamic trends in aquatic product supply and consumption in China: Implications for sustainable diets and environmental impact

- reduction [J]. *Foods*, 2025, 14(2): 191.
- [2] AJAYKUMAR VJ, MANDAL PK. Chapter 18-modern concept and detection of spoilage in meat and meat products [M]. Massachusetts: Academic Press, 2020.
- [3] FAN LS, CHEN YH, ZENG YW, *et al.* Application of visual intelligent labels in the assessment of meat freshness [J]. *Food Chemistry*, 2024, 460: 140562.
- [4] 周炳武, 胡谦, 李国萍, 等. 基于新鲜度指示物的水产品新鲜度检测研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 1-12. [2025-06-09]. <https://doi.org/10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241126002>
- ZHOU BW, HU Q, LI GP, *et al.* Research progress on freshness detection of aquatic products based on freshness indicators [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 1-12. [2025-06-09]. <https://doi.org/10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241126002>
- [5] ZHANG PY, ZHU HL. Anthocyanins in plant food: Current status, genetic modification, and future perspectives [J]. *Molecules*, 2023, 28(2): 866.
- [6] LI L, ZHOU CM, XU YJ, *et al.* An intelligent biomass aerogel label loaded with anthocyanin from wasted peanut seed coat for monitoring chilled chicken freshness [J]. *Food Hydrocolloids*, 2025, 160: 110731.
- [7] HUANG XW, DU LZ, LI ZH, *et al.* Fabrication and characterization of colorimetric indicator for Salmon freshness monitoring using agar/polyvinyl alcohol gel and anthocyanin from different plant sources [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 239: 124198.
- [8] LUO XE, WANG RY, WANG JH, *et al.* Acylation of anthocyanins and their applications in the food industry: Mechanisms and recent research advances [J]. *Foods*, 2022, 11(14): 2166.
- [9] 龙吉杨, 张文瑜, 阮长晴. 基于紫薯花青素及明胶构建鸡肉新鲜度智能指示标签[J]. *包装工程*, 2025, 46(1): 97-105.
- LONG JY, ZHANG WY, RUAN CQ. Construction of intelligent label for chicken freshness based on purple sweet potato anthocyanins and gelatin [J]. *Packaging Engineering*, 2025, 46(1): 97-105.
- [10] RIST D, DEPALMA T, STAGNER E, *et al.* Cancer cell targeting, magnetic sorting, and SERS detection through cell surface receptors [J]. *ACS Sensors*, 2023, 8(12): 4636-4645.
- [11] YADAV A, SRIVASTAVA SK. A highly reliable, integration-time and laser-power independent, self-referenced SERS sensor with an extended dynamic range for the detection of melamine in milk [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2023, 396: 134569.
- [12] DING Y, LIU C, SHI Y, *et al.* Dual-mode separation and SERS detection of carbaryl with PA-6/AuNRs@ZIF-8 films [J]. *Analytical Chemistry*, 2024, 96(5): 1941-1947.
- [13] PÉREZ-JIMÉNEZ AI, LYU D, LU ZX, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy: Benefits, trade-offs and future developments [J]. *Chemical Science*, 2020, 11(18): 4563-4577.
- [14] SIMON-YARZA T, MIELCAREK A, COUVREUR P, *et al.* Nanoparticles of metal-organic frameworks: On the road to *in vivo* efficacy in biomedicine [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(37): 1707365.
- [15] 王子杰. UiO-66-NH₂ 复合材料的合成及其对淡化海水中硼的吸附性能研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2020.
- WANG ZJ. Synthesis of UiO-66-NH₂ composite material and its adsorption properties for boron in desalinated seawater [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2020.
- [16] POURMADADI M, ESHAGHI MM, OSTOVAR S, *et al.* UiO-66 metal-organic framework nanoparticles as gifted MOFs to the biomedical application: A comprehensive review [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2022, 76: 103758.
- [17] WU WA, LIU LM, ZHOU Y, *et al.* Highly ammonia-responsive starch/PVA film with gas absorption system as the 'bridge' for visually spoilage monitoring of animal-derived food [J]. *Food Chemistry*, 2024, 430: 137032.
- [18] ZHAO Y, EL-SHERIF DM, CHENG J, *et al.* Carboxymethyl cellulose-based colorimetric sensor array incorporating ionic liquid-tuned anthocyanin and nano-silica coating for pork freshness monitoring [J]. *Food Hydrocolloids*, 2025, 158: 110601.
- [19] ZENG P, CHEN X, QIN YR, *et al.* Preparation and characterization of a novel colorimetric indicator film based on gelatin/polyvinyl alcohol incorporating mulberry anthocyanin extracts for monitoring fish freshness [J]. *Food Research International*, 2019, 126: 108640.
- [20] FRENS G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions [J]. *Nature*, 1973, 241: 20-22.
- [21] 王凯强. 界面自组装纳米阵列基底的构建及其对农药的 SERS 响应研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- WANG KQ. The fabrication of interfacial self-assembled nanoparticle array substrates for SERS detection of pesticides [D]. Gangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [22] LIN Z, YU J, CAO W, *et al.* Separation of similarly structured isoflavones by simultaneous competitive and selective adsorption on UiO-66 metal-organic framework [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 669: 131502.
- [23] HUANG W, FAN DS, LI WF, *et al.* Rapid evaluation of milk acidity and identification of milk adulteration by Raman spectroscopy combined with chemometrics analysis [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2022, 123: 103440.
- [24] LAN W, BAETEN V, JAILLAIS B, *et al.* Comparison of near-infrared, mid-infrared, Raman spectroscopy and near-infrared hyperspectral imaging to determine chemical, structural and rheological properties of apple purees [J]. *Journal of Food Engineering*, 2022, 323: 111002.
- [25] DUAN CC, XIAO XF, YU YH, *et al.* In situ Raman characterization of the stability of blueberry anthocyanins in aqueous solutions under perturbations in temperature, UV, pH [J]. *Food Chemistry*, 2024, 431: 137155.
- [26] BUCHWEITZ M, GUDI G, CARLE R, *et al.* Systematic investigations of anthocyanin-metal interactions by Raman spectroscopy [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43(12): 2001-2007.
- [27] ZAFFINO C, RUSSO B, BRUNI S. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) study of anthocyanidins [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 149: 41-47.
- [28] LIU DF, ZHONG YF, LI XX, *et al.* Indicator films based on anthocyanins loaded on metal-organic framework carriers and BP neural network for monitoring meat freshness [J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 145: 109106.
- [29] LIN ZZ, YU JY, CAO W, *et al.* Separation of similarly structured isoflavones by simultaneous competitive and selective adsorption on UiO-66 metal-organic framework [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 669: 131502.
- [30] ZHANG JN, ZHANG JJ, ZHANG XA, *et al.* 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.
- [31] CHEN CQ, CHEN DZ, XIE SS, *et al.* Adsorption behaviors of organic micropollutants on zirconium metal-organic framework UiO-66: Analysis of surface interactions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(46): 41043-41054.
- [32] CHEN H, OU W, HUANG Y, *et al.* UiO-66 uniformly assembled foldable polyimide films with high transmittance and excellent ultraviolet resistance [J]. *Composites Science and Technology*, 2024, 252: 110590.
- [33] DEMIR H, WALTON KS, SHOLL DS. Computational screening of functionalized UiO-66 materials for selective contaminant removal from air [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(37): 20396-20406.
- [34] LIAO XY, SU Y, LIU DH, *et al.* Application of atmospheric cold plasma-activated water (PAW) ice for preservation of shrimps (*Metapenaeus ensis*) [J]. *Food Control*, 2018, 94: 307-314.
- [35] KIM HJ, ROY S, RHIM JW. Gelatin/agar-based color-indicator film integrated with *Clitoria ternatea* flower anthocyanin and zinc oxide nanoparticles for monitoring freshness of shrimp [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 124: 107294.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)