

表面增强拉曼光谱法快速测定小麦表面的 脱氧雪腐镰刀菌烯醇

康牧旭¹, 武晓莉², 张宗绵^{3*}, 吕学冲⁴, 张建新¹, 郭华¹, 张红芬¹, 张雪峰¹

(1. 邢台市食品药品检验所, 邢台 054000; 2. 邢台市生态环境局邢东新区分局, 邢台 054000; 3. 江苏大学环境与
安全工程学院, 环境健康与生态安全研究院, 镇江 212013; 4. 保定市产品质量监督检验所, 保定 071000)

摘要: **目的** 基于表面增强拉曼光谱法(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)建立小麦表面脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON)的快速检测方法。**方法** 以银纳米颗粒(silver nanoparticles, AgNPs)为基础, 利用其表面修饰的特殊官能团与 DON 之间的疏水作用, 捕获小麦表面附着的 DON, 然后再以 AgNPs 作为表面增强拉曼基底材料, 在铝箔表面进行自组装并进行 SERS 检测。**结果** 采用 1-硫代硅烷对 AgNPs 进行修饰, 可以更好地捕获 DON 分子, 选择合适浓度的 AgNPs 在铝箔表面进行自组装就可以实现 DON 的快速 SERS 检测。实验结果显示, 在 DON 浓度为 3.3~333.0 mg/L 的范围内具有良好的线性关系。将经过修饰的 AgNPs 分散到小麦表面, 可以捕获附着在其表面的 DON, 回收率实验显示, 在小麦表面 DON 的添加浓度为 12、25 和 50 $\mu\text{g/g}$ 时, 均可以实现 80%以上的回收率。**结论** 本方法操作简单、快速, 结合便携式拉曼光谱仪, 有望用于小麦表面 DON 的快速现场检测。

关键词: 表面增强拉曼光谱法; 纳米银; 小麦; 脱氧雪腐镰刀菌烯醇

Rapid detection of deoxynivalenol in wheat surface based surface enhanced Raman spectroscopy

KANG Mu-Xu¹, WU Xiao-Li², ZHANG Zong-Mian^{3*}, LV Xue-Chong⁴, ZHANG Jian-Xin¹,
GUO Hua¹, ZHANG Hong-Fen¹, ZHANG Xue-Feng¹

(1. Xingtai Institute of Food and Drug Inspection, Xingtai 054000, China; 2. Xingdong New Area of Xingtai Ecological Environment Bureau, Xingtai 054000, China; 3. Institute of Environmental Health and Ecological Security, School of the Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 4. Baoding Institute of Product Quality Inspection, Baoding 071000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid detection method of deoxynivalenol (DON) on wheat surface based on surface enhanced Raman spectroscopy (SERS). **Methods** Based on silver nanoparticles (AgNPs), the special functional groups modified on the surface of AgNPs were used to capture the DON attached to the wheat surface by using the hydrophobic interaction between DON and the special functional groups modified on the surface of AgNPs. Then AgNPs were used as the SERS material to conduct self-assembly on the aluminum foil surface and

基金项目: 河北省市场监督管理局科研计划重点项目(2021ZD41)、江苏大学高级人才科研启动基金项目(16JDG033)

Fund: Supported by the Importantly Research Project of Hebei Administration for Market Regulation (2021ZD41), and the Senior Talents Fund of Jiangsu University (16JDG033)

***通信作者:** 张宗绵, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为环境污染物和食品安全检测。E-mail: yunm998@126.com

***Corresponding author:** ZHANG Zong-Mian, Ph.D, Assistant Professor, Jiangsu University, No.301, Xuefu Road, Zhenjiang 212013, China. E-mail: yunm998@126.com

SERS detection. **Results** The modification of AgNPs with 1-thiosilane could better capture DON molecules, and the self-assembly of AgNPs with appropriate concentration on the aluminum foil surface could achieve fast SERS detection of DON. The experimental results showed that there was a good linear relationship in the range of DON concentration from 3.3 to 333.0 mg/L. Dispersing the modified AgNPs onto the wheat surface could capture the DON attached to the wheat surface. The recovery experiment showed that the recovery rate of more than 80% could be achieved after the addition of DON on wheat surface with the concentrations of 12, 25 and 50 $\mu\text{g/g}$. **Conclusion** This method is simple and fast. Combined with the portable Raman spectrometer, it can be used for rapid field detection of DON on wheat surface.

KEY WORDS: surface enhanced Raman spectroscopy; silver nanoparticles; wheat; deoxynivalenol

0 引言

脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON), 又称呕吐毒素, 是镰刀菌属中一些物种次生代谢产生的一种真菌毒素, 属于 B 族的单端孢霉烯族化合物^[1]。DON 污染经常发生在小麦、玉米、水稻和大麦等谷物的生产场所或储存过程中^[2-4], 其污染地区已经遍布全球^[5-6]。人类和动物食用被 DON 污染的产品后容易引起呕吐、胃部不适、腹泻等消化系统紊乱, 并可能产生神经毒性和免疫抑制等急性和慢性影响^[7-8]。因此, 开发一种简便、灵敏的方法对食品基质中该类真菌毒素进行快速检测对于人类健康和社会经济具有重大意义。

目前对于真菌毒素常用的检测方法包括薄层色谱法^[9-10]、高效液相色谱法^[11]、液相色谱-质谱法^[12-13]、荧光偏振免疫法^[14]、酶联免疫分析法(enzyme linked immunosorbent assay, ELISA)^[15-16]等, 这些方法大多都具有较高的灵敏度或选择性, 具备较好的检测结果, 但操作复杂、耗时, 有的还需昂贵的实验仪器^[17], 在对小麦中该类污染物进行现场快速检测时, 均受到了一定的限制^[18]。鉴于此种问题, 也已经有研究者开发了一些新的检测方法, 用于实现对 DON 等真菌毒素的快速检测, 这些方法包括等离子体共振法^[19]、适配体结合电化学法^[20]、表面增强拉曼光谱法(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)^[21-22]等。在这些方法中, 基于表面增强拉曼散射技术的光谱法不仅具有预处理简单和检测速度快的优势, 还可以提供丰富的指纹信息^[23-26], 在食品中 DON 等真菌毒素的快速现场检测方面显示出了极大的应用潜力^[27-28]。如 YUAN 等^[29]利用银溶胶建立的表面增强拉曼技术不仅可以实现对 DON 的 SERS 检测, 还利用高斯软件通过密度泛函理论计算得到了 DON 的标准拉曼光谱归属; LI 等^[22]则通过构建 3D 纳米花基底实现了多种真菌毒素的同时 SERS 检测。上述对 DON 等真菌毒素的 SERS 研究, 不仅解决了 DON 的拉曼谱峰归属问题, 还在真菌毒素的高灵敏度检测中发挥了重要的作用, 但是这些工作大多离不开复杂的基底制备过程。

由于镰刀菌属于真菌, 是需氧微生物, 一般都在小麦表面附着生长, 所以它分泌的 DON 也会大多存在于小麦表面, 而且已公布的 GB 2761《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》(征求意见稿)编制说明中也指出“谷物中 DON 主要分布在种皮表面”, 因此, 小麦表面分布的 DON 可以极大反映出小麦被该类真菌污染的实际状况。为了简化 SERS 基底的制备过程和满足小麦表面 DON 的快速检测的需要, 本研究拟采用疏水性官能团修饰的银纳米颗粒作为表面增强拉曼的基底材料, 将其分散到小麦表面, 然后通过分散-吸取-再分散-再吸取的方式, 利用疏水性官能团捕获小麦表面附着的 DON 分子; 将小麦表面收集的银纳米颗粒(silver nanoparticles, AgNPs)直接滴加到铝箔表面进行 SERS 检测, 从而建立小麦表面 DON 的快速检测方法, 以期满足小麦表面 DON 的现场快速筛查的需要, 同时也为其他食品表面污染物的快速现场检测方面提供新的检测思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

DON、1-硫代癸烷(分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 七(6-巯基-6-去氧)- β -环糊精[heptakis-(6-mercapto-6-deoxy)- β -cyclodextrin, SH-CD](化学纯, 山东滨州智源生物科技有限公司); 硝酸银(分析纯, 中国上海试剂一厂); 柠檬酸三钠、氯化钠、甲醇、二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

Seed-3000 拉曼光谱仪及其相关配件(上海如海光电科技有限公司); X series II 电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS)(美国赛默飞世尔公司); JEM-2100(HR)透射电子显微镜(日本电子株式会社); UV-2450 紫外可见分光光度计(日本岛津公司); IKA HS4 加热磁力搅拌器(德国 IKA 公司); BSA124S 分析天平(精度 0.1 mg, 德国赛多利斯

公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液的配制和保存

用甲醇溶解脱氧雪腐镰刀菌烯醇,得到 1000 mg/L 的 DON 溶液,然后用超纯水进行逐级稀释,得到质量浓度为 500、250、100、50、20 和 10 mg/L 的 DON 储备液,冰箱 4°C 保存备用。

1-硫代癸烷溶液,先用适量甲醇稀释,再用超纯水逐级稀释至 10^{-5} mol/L,冰箱 4°C 保存备用。

SH-CD 溶液,先用 DMSO 溶解,再用超纯水逐级稀释至 10^{-5} mol/L,冰箱 4°C 保存备用。

1.3.2 AgNPs 的制备与修饰

实验中 AgNPs 的制备采用柠檬酸钠还原法进行^[30]。在 250 mL 锥形瓶中加入 25.5 mg 硝酸银和 150 mL 去离子水,搅拌均匀并加热至沸腾。保持煮沸 5 min 后,在 600 r/min 搅拌下迅速加入 3 mL 1% 柠檬酸三钠水溶液,继续煮沸 15 min。制备完成后放置室温。选择 30 kD 的超滤管对制备的 AgNPs 溶液进行过滤,用 ICP-MS 对溶液中的 AgNPs 进行定量,文中 AgNPs 的浓度均按照溶液中银离子的浓度表示。

1.3.3 铝箔表面 AgNPs 的自组装

将 2 μ L 的 AgNPs 溶液与 2 μ L 不同浓度的 DON 混合,取混合液滴加到铝箔表面,在室温下自然干燥后,置于拉曼光谱仪的显微平台上,通过移动平台选择不同的位置分别对其进行 SERS 检测,每个样品随机测定 5 次。激发波长为 785 nm,激光强度为 300 mW,激发时间 5 s,积分 3 次。

1.3.4 小麦表面 DON 加标含量的计算

首先精准称量 1.0 g(约 20 粒)待测小麦颗粒,将其浸泡到一定浓度的 DON 溶液中,5 min 后取出,称量 DON 溶液在小麦浸泡前后的质量差异。用天平称取 1 mL DON 溶液的质量,算得密度。假设 DON 溶液在小麦颗粒浸泡前后的浓度不会发生变化,且损失的 DON 全部附着在小麦表面,则小麦表面 DON 的含量(χ , μ g/g)按公式(1)计算:

$$\chi/(\mu\text{g/g}) = \frac{\Delta m}{\rho} \times \frac{c}{m_0} \times 1000 \quad (1)$$

式中: χ 代表小麦表面 DON 质量含量, μ g/g;

Δm 代表 DON 溶液在小麦浸泡前后的质量差异, mg;

ρ 代表 DON 溶液的密度, mg/mL;

c 代表 DON 溶液的浓度, mg/mL;

m_0 代表小麦粒质量, g。

1.4 数据处理

实验中所有拉曼图谱均采用仪器自带分析软件(uspectra PLUS)对图谱进行了背景扣除和数据平滑处理,每个拉曼图谱的特征峰通过软件自动识别并计算峰面积;每个样品均在不同位置随机测定 5 次,以 5 次测定结果的

平均值为依据进行定量分析;采用 Origin 对拉曼数据进行处理并作图。

2 结果与分析

2.1 AgNPs 的表征与修饰

按照 1.3.2 所示的方法制备了 AgNPs,并利用透射电子显微镜和紫外可见分光光度计对其进行表征,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,利用此方法所合成的 AgNPs 形貌为圆形,粒径大多分布在 20~40 nm 左右,最大吸收波长位于 395 nm。

AgNPs 的修饰:在 1 mL AgNPs 溶液中分别加入 10 μ L 10^{-5} mol/L 的 1-硫代癸烷和 SH-CD,混合均匀,室温放置 12 h 后,用 30 kD 超滤管离心,将浓缩液重新分散到 1 mL 水溶液中,备用。通过测量超滤液中残余 1-硫代癸烷的含量,计算得到离心后 AgNPs 溶液中 1-硫代癸烷的浓度为 0.73×10^{-8} mol/L;然后根据 AgNPs 的粒径和浓度,计算得到 AgNPs 在溶液中的浓度为 1.589 nmol/L;从而可以得到平均每个 AgNPs 表面连接的 1-硫代癸烷的数量约为 46 个。

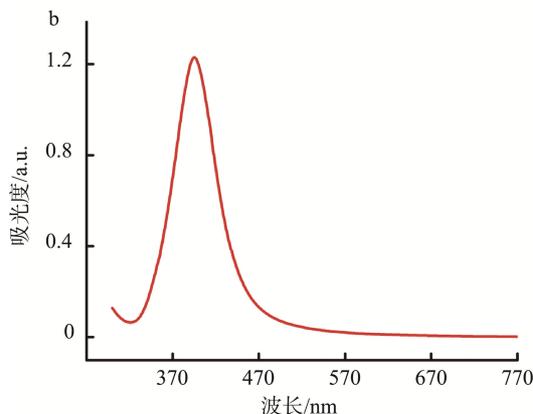
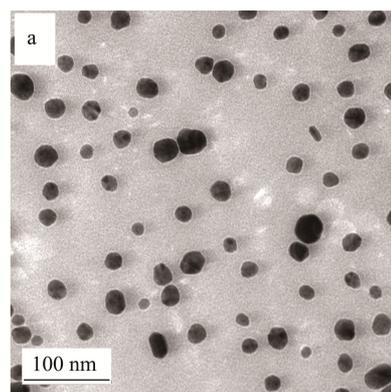
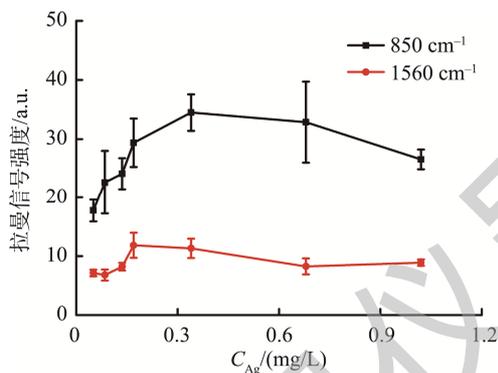


图 1 AgNPs 的透射电子显微镜图(a)和紫外-可见吸收光谱图(b)
Fig.1 TEM image (a) and ultraviolet-visible spectroscopy absorption spectrum (b) of silver nanoparticles

2.2 AgNPs 浓度的选择

为了考察 AgNPs 的浓度对其在铝箔表面形成 SERS 基底均匀性和增强效果的影响, 实验中分别采用不同质量浓度的 AgNPs (0.05、0.09、0.14、0.17、0.34、0.68 和 1.02 mg/L) 在铝箔表面进行自组装, 以此作为增强基底对 DON 进行 SERS 检测, 并以其处于 850 和 1560 cm^{-1} 波数处的特征拉曼谱峰强度为定量依据, 实验结果见图 2。从图 2 中可以看出, 将 AgNPs 在铝箔表面进行自组装后可以直接作为增强基底实现对 DON 的 SERS 检测, 并且在一定的浓度范围内, 增强效果随着 AgNPs 浓度的增加而不断增强, 但是当 AgNPs 浓度继续增加时, 增强效果不再增加反而慢慢开始降低, 主要是由于 AgNPs 浓度过大时, 测定相同浓度的 DON, 附着在每颗 AgNPs 表面的 DON 含量在降低, 利用拉曼光谱仪对其进行 SERS 测定, 在测定的光斑范围内, DON 的量就偏低, 从而导致其 SERS 光谱的信号强度下降。因此, 结合上述结果, 实验中选择了质量浓度为 0.34 mg/L 的 AgNPs 在铝箔表面进行自组装。



注: DON 的质量浓度为 50 mg/L。

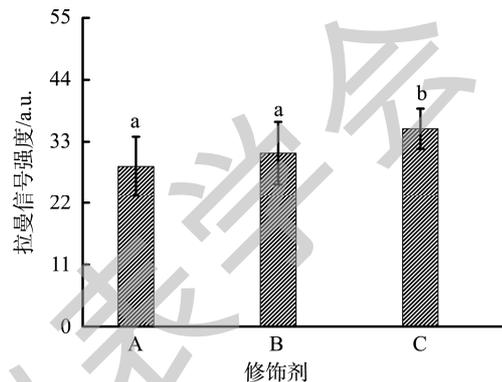
图 2 AgNPs 浓度对 SERS 测定 DON 的影响

Fig.2 Effects of AgNPs concentrations on the SERS determination of DON

2.3 AgNPs 表面修饰剂的选择

为了提高 AgNPs SERS 基底对 DON 进行检测的选择性和灵敏度, 实验中选择了 SH-CD 和 1-硫代癸烷分别对 AgNPs 进行修饰, 捕获 DON 并在铝箔表面进行自组装, 并以此作为 SERS 增强基底对 DON 进行 SERS 检测, 结果见图 3。实验结果显示, 经过修饰的 AgNPs 和没有经过修饰的 AgNPs 均可以在铝箔表面进行自组装形成 SERS 基底, 但是从图 3 中可以看到, 虽然这几种 AgNPs 作为 SERS 基底材料均可以实现对 DON 的检测, 但是利用 1-硫代癸烷对 AgNPs 进行修饰后, 其在铝箔表面所组装的 SERS 基底对 DON 进行检测, 其拉曼信号强度明显高于其他两种 SERS 基底(图 3 中对数据进行方差分析, 并用 Turkey 做了两两事后检验,

其中 a 和 b 分别代表不同的显著水平)。相对于未经修饰的 AgNPs, 选择的两种修饰剂都是通过巯基将其固定到 AgNPs 上, 由于修饰剂上的羟基与 DON 的羟基之间存在氢键作用, DON 更容易在其表面进行富集, 因此采用两种修饰剂的 AgNPs 都可以在一定程度上提高对目标物的捕获能力。另外, AgNPs 经过 1-硫代癸烷修饰后, 外露的烷基链还可以降低 AgNPs 之间的聚集作用, 将其分散到小麦表面可以更好地捕获目标物。所以本实验中选择 1-硫代癸烷对 AgNPs 进行修饰。



注: A: 无修饰的 AgNPs; B: SH-CD 修饰 AgNPs;

C: 1-硫代癸烷修饰 AgNPs; 不同小写字母表示处理组之间差异显著 ($P < 0.05$)。

图 3 不同 AgNPs 表面修饰剂对 SERS 测定 DON 的影响

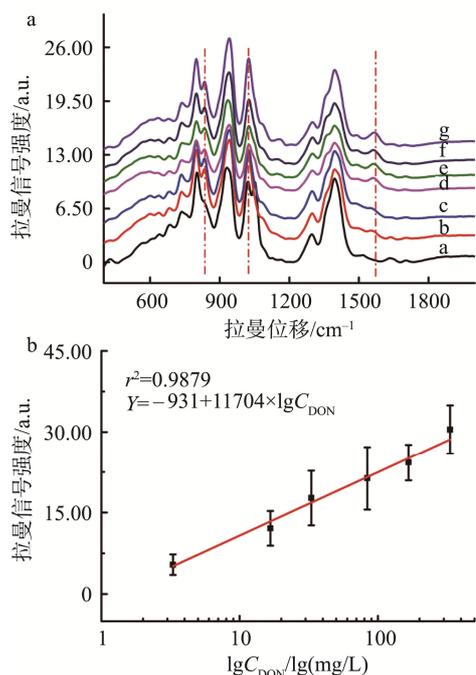
Fig.3 Effects of different AgNPs surface modifier on the SERS determination of DON

2.4 线性范围

为了考察本方法对 DON 测定效果, 在上述选定的实验条件下, 将 1-硫代癸烷修饰的 AgNPs 与一系列不同浓度的 DON 混合, 滴加到铝箔表面, 待其自然干燥后, 利用拉曼光谱仪对其进行 SERS 检测, 结果如图 4 所示。从图 4a 可以清楚地观察到 DON 的 3 组特征谱峰, 其波数分别位于 850、1050 和 1560 cm^{-1} , 并且其信号强度随着 DON 浓度的增加也不断增强。图 4b 是以 DON 位于 1560 cm^{-1} 处的特征谱峰强度为定量依据作图, 从其中可以明显看出, 在 DON 的浓度为 3.3~333.0 mg/mL 范围内, 其 SERS 信号强度 (Y) 与其浓度的对数 [$\lg C_{DON}$, $\lg(\text{mg/L})$] 呈现良好的线性关系, 线性方程为 $Y = -931 + 11704 \times \lg C_{DON}$, 相关系数 $r^2 = 0.9879$, 溶液检出限 ($S/N=3$) 为 1.7 mg/L。以上结果可以看出, 本方法可以用于 DON 溶液的快速 SERS 检测。

2.5 小麦样品中 DON 的检测

从市场上采购了 3 份小麦样品。为保证取样均匀, 采用四分缩分法取 1.0 g (约 20 粒) 小麦置于铝箔纸表面, 对每粒小麦用移液器吸取 5 μL 甲醇/水 (1:1, $V:V$) 混合溶液, 将小麦表面充分浸润, 静置 5 min 后, 再取 5 μL AgNPs 溶液,



注: DON 的质量浓度分别为(mg/L): a: 0、b: 3.3、c: 16.7、d: 33.0、e: 84.0、f: 167.0、g: 333.0。

图 4 利用所制备的 SERS 基底检测不同质量浓度的 DON (a)及其线性关系(b)

Fig.4 SERS spectra of different concentrations of DON on the SERS substrate (a) and its linear relationship (b)

在小麦表面采取分散-吸取-再分散-再吸取的方式,重复 5 次后,吸取每粒小麦表面的 AgNPs 溶液混合,取其中 4 μL 并将其滴加到干净的铝箔表面,晾干,利用拉曼光谱仪对其进行检测。结果并未在所采购的小麦样品中检测到 DON 的 SERS 信号。同时利用 GB 5009.111—2016《食品安全国家标准 食品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇及其乙酰化衍生物的测定》对上述 3 份小麦样品进行检测,在其中一份样品中检测到了 DON 的存在,其含量为 121.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

对小麦样品进行了 DON 添加回收实验。将小麦样品浸泡到含有不同浓度 DON 的溶液中(DON 质量浓度分别是 250、100 和 50 mg/L),5 min 后取出小麦置于铝箔表面并晾干,然后在每粒小麦表面取 5 μL AgNPs 溶液进行分散-吸取-再分散-再吸取,重复 5 次,吸取每粒小麦表面的 AgNPs 溶液混合,取其中 4 μL 并将其滴加到干净的铝箔表面,晾干,利用拉曼光谱仪对其进行 SERS 检测。小麦表面 DON 的加标含量按照 1.3.4 所示的方法进行计算,其加标浓度分别为 50、25 和 12 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。从图 5 和表 1 的实验结果可以看出,在 3 种不同添加量的小麦表面都检测到了 DON 的拉曼信号,其回收率均大于 80%,RSDs 均小于 6%,表明本方法检测小麦表面的 DON 具有较高的准确性,证实了该方法是一种快速有效的检测手段。

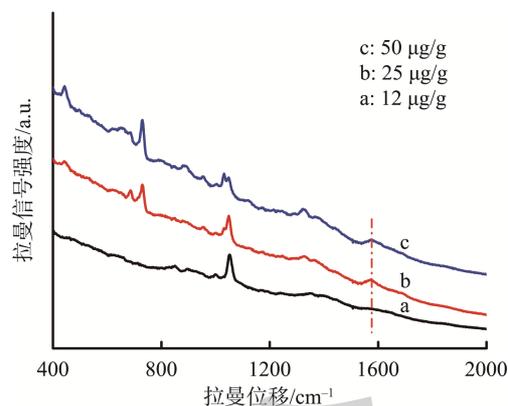


图 5 对不同添加量 DON 小麦颗粒进行 SERS 检测的光谱
Fig.5 SERS spectra of DON on wheat surface after addition of different concentrations of DON

表 1 小麦中 DON 的添加回收实验结果
Table 1 Experimental results of DON addition and recoveries in wheat

添加浓度 /($\mu\text{g}/\text{g}$)	拉曼检测		国家标准方法	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
12	84.2	5.2	96.4	0.2
25	91.1	4.6	100.8	2.3
50	87.5	5.1	98.1	0.8

同时使用 GB 5009.111—2016 对上述添加了 DON 的小麦进行测试,实验数据见表 1。对实验结果进行分析,可以看出,两种实验方法均可以对小麦中添加的 DON 进行检测,虽然国家标准方法具有更好的准确度和重复性,但是利用拉曼检测可以大大简化实验操作步骤,避免了复杂的提取操作,便携的仪器更适用于污染物的快速现场检测;对于拉曼检测的灵敏度和重复性,可以通过进一步筛选更合适的修饰剂,增加对目标污染物的提取效率;通过调整纳米材料的结构,提高纳米基底的均匀性,进而改善本方法的重复性。

3 结 论

本研究将 1-硫代癸烷修饰的 AgNPs 分散到小麦表面,实现了 AgNPs 溶液对小麦表面 DON 的快速提取,减少了烦琐的前处理过程;同时 AgNPs 还可以作为 SERS 增强基底材料,将其滴加到铝箔表面就可以实现对小麦表面 DON 的快速 SERS 测定,无需额外制备 SERS 基底。该方法操作简单、快速,根据各物质的特征拉曼指纹图谱,采用便携式拉曼光谱仪,本方法还有望用于其他粮食和蔬果表面污染物的快速现场检测。

参考文献

- [1] 朱海华, 张梦雪, 胡晓飞, 等. 食品中呕吐毒素检测方法的研究进展[J]. 食品科技, 2021, 46(11): 314–320.
ZHU HH, ZHANG MX, HU XF, *et al.* Research progress in the detection of deoxynivalenol in food [J]. Food Sci Technol, 2021, 46(11): 314–320.
- [2] JAMES A, ZIKANKUBA VL. Mycotoxins contamination in maize alarms food safety in sub-Saharan Africa [J]. Food Control, 2018, (90): 372–381.
- [3] 李依玲, 刘佳琳, 黄娇, 等. 中国不同地区居民经小麦及其制品摄入脱氧雪腐镰刀菌烯醇暴露评估[J]. 卫生研究, 2022, 51(5): 815–822, 843.
LI YL, LIU JL, HUANG J, *et al.* Exposure assessment of deoxynivalenol in wheat and its products among residents in different regions of China [J]. J Hyg Res, 2022, 51(5): 815–822, 843.
- [4] 段鸿渐, 李文霞, 郝得隆, 等. 2020年我国粮食及其产品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇毒素污染情况与分布特征[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(22): 8948–8953.
DUAN HJ, LI WX, HAO DL, *et al.* Pollution situation and distribution characteristics of deoxynivalenol toxin in grains and their products in China in 2020 [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(22): 8948–8953.
- [5] TAMAKA K, SAGO Y, ZHENG Y, *et al.* Mycotoxins in rice [J]. Int J Food Microbiol, 2007, (119): 59–66.
- [6] NAKAMURA A, AOYAGI M, FUKAYAM A, *et al.* Determination of deoxynivalenol in wheat, barley, corn meal, and wheat-based products by simultaneous multisample fluorescence polarization immunoassay using a portable analyzer [J]. ACS Food Sci Technol, 2021, (1): 1623–1628.
- [7] PIACENTINI KC, SAVI GD, OLIVO G, *et al.* Quality and occurrence of deoxynivalenol and fumonisins in craft beer [J]. Food Control, 2015, (50): 925–929.
- [8] VALERA E, GARCIA-FEBRERO R, ELLIOTT CT, *et al.* Electrochemical nanoprobe-based immunosensor for deoxynivalenol mycotoxin residues analysis in wheat samples [J]. Anal Bioanal Chem, 2019, (411): 1915–1926.
- [9] 张莉莉. 小麦中 DON 的薄层色谱测定[J]. 中国国境卫生检疫杂志, 1994, 17(2): 86–89.
ZHANG LL. Determination of DON in wheat [J]. Chin J Front Health Quarant, 1994, 17(2): 86–89.
- [10] 魏润蕴, 李文艳. 小麦中雪腐镰刀菌烯醇(NIV)和脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON)的薄层色谱测定方法[J]. 中国食品卫生杂志, 1994, (1): 19–23.
WEI RY, LI WY. Determination of nivalenol (NIV) and deoxynivalenol (DON) in wheat by thin layer chromatography [J]. Chin J Food Hyg, 1994, (1): 19–23.
- [11] KARAMI-OSBOO R, MIRI R. Evaluation of dispersive liquid–liquid microextraction–HPLC–UV for determination of deoxynivalenol (DON) in wheat flour [J]. Food Anal Method, 2013, 6(1): 176–180.
- [12] ZHAO X, LIU D, ZHANG L, *et al.* Development and optimization of a method based on QuEChERS–dSPE followed by UPLC–MS/MS for the simultaneous determination of 21 mycotoxins in nutmeg and related products [J]. Microchem J, 2021, 168(1): 106499.
- [13] QIU N, SUN D, ZHOU S, *et al.* Rapid and sensitive UHPLC–MS/MS methods for dietary sample analysis of 43 mycotoxins in China total diet study [J]. J Adv Res, 2022, 39: 15–47.
- [14] NALAMURA A, AOYAGI M, MAO F, *et al.* Determination of deoxynivalenol in wheat, barley, corn meal, and wheat-based products by simultaneous multisample fluorescence polarization immunoassay using a portable analyzer [J]. ACS Food Sci Technol, 2021, 1(9): 1623–1628.
- [15] SUN ZC, LV JE, LIU X, *et al.* Development of a nanobody–AviTag fusion protein and its application in a streptavidin–biotin–amplified enzyme-linked immunosorbent assay for ochratoxin A in cereal [J]. Anal Chem, 2018, 90(17): 10628–10634.
- [16] 韩丽, 张文学, 王自良, 等. 脱氧雪腐镰刀菌烯醇间接竞争酶联免疫吸附测定试剂盒的研制及初步应用[J]. 动物营养学报, 2019, 31(11): 5229–5237.
HAN L, ZHANG WJ, WANG ZL, *et al.* Development and preliminary application of an indirect competitive ELISA kit for detecting deoxynivalenol [J]. Chin J Anim Nutr, 2019, 31(11): 5229–5237.
- [17] WAN D, HUANG L, PAN Y, *et al.* Metabolism, distribution, and excretion of deoxynivalenol with combined techniques of radiotracing, high-performance liquid chromatography ion trap time-of-flight mass spectrometry, and online radiometric detection [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(1): 288–296.
- [18] 李妍, 赵长梅, 闫蕊. 脱氧雪腐镰刀菌烯醇的前处理及检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(1): 94–102.
LI Y, ZHAO CM, YAN R. Research progress on pretreatment and detection methods of deoxynivalenol [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(1): 94–102.
- [19] DALY SJ, KEATING GJ, DILLON PP, *et al.* Development of surface plasmon resonance-based immunoassay for aflatoxin B₁ [J]. J Agric Food Chem, 2000, 48(11): 5097–5104.
- [20] KUANG H, CHEN W, XU D, *et al.* Fabricated aptamer-based electrochemical “signal-Off” sensor of ochratoxin A [J]. Biosens Bioelectron, 2010, 26(2): 710–716.
- [21] TEGEGNE WA, MEKONNEN ML, BEYENE AB, *et al.* Sensitive and reliable detection of deoxynivalenol mycotoxin in pig feed by surface enhanced Raman spectroscopy on silver nanocubes@polydopamine substrate [J]. Spectrochim Acta A, 2020, 229: 117940.

- [22] LI J, YAN H, TAN X, *et al.* Cauliflower-inspired 3D SERS substrate for multiple mycotoxins detection [J]. *Anal Chem*, 2019, 91(6): 3885–3892.
- [23] WU H, NIU G, REN W, *et al.* Highly sensitive label-free detection of analytes at different scales using uniform graphene-nanopyramids hybrid SERS system [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2022, (354): 131205.
- [24] ZHU D, LI AR, DI YS, *et al.* Interference-free SERS nanoprobe for labeling and imaging of MT1-MMP in breast cancer cells [J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(11): 115702.
- [25] LIU W, ZHOU S, LIU J, *et al.* Quantitative detection of 6-thioguanine in body fluids based on a free-standing liquid membrane SERS substrate [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2022, 414(4): 1663–1670.
- [26] FENG L, LI C, WANG L, *et al.* Self-referenced surface-enhanced Raman scattering nanosubstrate for the quantitative detection of neurotransmitters [J]. *ACS Appl Bio Mater*, 2022, 5(5): 2403–2410.
- [27] CHEN R, SUN Y, HUO B, *et al.* Development of Fe₃O₄@Au nanoparticles coupled to Au@Ag core-shell nanoparticles for the sensitive detection of zearalenone [J]. *Anal Chim Acta*, 2021, 1180: 338888.
- [28] WENG S, HU X, WANG J, *et al.* Advanced application of Raman spectroscopy and surface-enhanced Raman spectroscopy in plant disease diagnostics: A review [J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(10): 2950–2964.
- [29] YUAN J, SUN CW, GUO XY, *et al.* A rapid Raman detection of deoxynivalenol in agricultural products [J]. *Food Chem*, 2017, 221: 797–802.
- [30] WANG Y, LI D, LI P, *et al.* Surface enhanced Raman scattering of brilliant green on Ag nanoparticles and applications in living cells as optical probes [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(45): 16833–16839.

(责任编辑: 黄周梅 张晓寒)

作者简介



康牧旭, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测技术。
E-mail: kfw58585@163.com



张宗绵, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为环境污染物和食品安全检测。
E-mail: yunm998@126.com

中国仪器仪表学会