

# 粮食中脱氧雪腐镰刀菌烯醇检测方法研究进展

戴煌<sup>1,2</sup>, 武旭悦<sup>1,3</sup>, 黄金发<sup>4</sup>, 毕洁<sup>1,3</sup>, 王加华<sup>1,2</sup>, 舒在习<sup>1</sup>, 肖安红<sup>1,2\*</sup>

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 湖北武汉 430023) (2. 大宗粮油精深加工教育部重点实验室, 武汉轻工大学, 湖北武汉 430023) (3. 湖北省农产品加工与转化重点实验室, 湖北武汉 430023)  
(4. 山东新希望六和集团有限公司, 山东青岛 266100)

**摘要:** 脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (deoxynivalenol, DON) 具有免疫毒性、器官毒性、蛋白质合成抑制和致畸性。粮食在不当的储藏条件下, 容易受真菌污染而产生 DON, DON 被人体或动物摄入后, 会引起严重的健康问题。DON 性质稳定, 在加工过程中难以被破坏和除去, 是粮食生产加工过程中的重要安全隐患。我国粮食中 DON 含量超标问题突出, 因此, 准确、高效的 DON 检测方法对保障粮食安全, 保证人体安全健康至关重要。该研究总结了近年来粮食中 DON 的主要检测方法, 主要包括薄层色谱法、高效液相色谱-质谱法、酶联免疫法、侧流免疫层析法、光谱法、电化学法和表面等离子共振法等。通过探讨这些检测方法的优缺点, 对各种方法进行了对比和总结, 并对 DON 检测方法的发展趋势进行展望, 为开发新型的检测方法提供理论支持, 有利于推动准确快速检测方法在粮食安全检测中的应用。

**关键词:** 脱氧雪腐镰刀菌烯醇; 检测方法; 免疫法; 电化学法

文章编号: 1673-9078(2021)12-319-328

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.12.0337

## Progress on the Detection Methods of Deoxynivalenol in Grain

DAI Huang<sup>1,2</sup>, WU Xuyue<sup>1,3</sup>, HUANG Jinfa<sup>4</sup>, BI Jie<sup>1,3</sup>, WANG Jiahua<sup>1,2</sup>, SHU Zaixi<sup>1</sup>, XIAO Anhong<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

(2. The Key Laboratory for Deep Processing of Major Grain and Oil, Wuhan Polytechnic University Ministry of Education, Wuhan 430023, China) (3. Hubei Provincial Key Laboratory of Agricultural Products Processing and Transformation, Wuhan 430023, China) (4. Shandong New Hope Liuhe Group Co. Ltd., Qingdao 266100, China)

**Abstract:** It is known that deoxynivalenol (DON) has immunotoxicity, organotoxicity, inhibition of protein synthesis and teratogenicity. Grain under improper storage conditions is easily contaminated by mold which produces DON. DON can cause serious health problems after ingested by humans or animals. DON is stable and difficult to be destroyed and removed in the processing process, which is an important and potential safety hazard in the grain production and processing. There is a serious problem that DON exceeds the maximum residue limit in grain in China. Therefore, accurate and efficient DON detection methods are of great importance to ensure grain safety and human health. In this paper, the main methods for the detection of DON in cereals in recent years were summarized, including thin layer chromatography, high performance liquid chromatography-mass spectrometry, enzyme-linked immunoassay, lateral flow immunoassay strips, Raman spectroscopy, electrochemical method, surface plasmon resonance method, etc. The advantages and disadvantages of these detection methods were discussed and compared. At last the development trend of DON detection methods was prospected. It could provide theoretical support for the development of new detection methods, and is conducive to promoting the application of accurate and rapid detection methods in food safety detection.

**Key words:** deoxynivalenol; detection method; immunoassay; electrochemical method

引文格式:

戴煌,武旭悦,黄金发,等.粮食中脱氧雪腐镰刀菌烯醇检测方法研究进展[J].现代食品科技,2021,37(12):319-328

DAI Huang, WU Xuyue, HUANG Jinfa, et al. Progress on the detection methods of deoxynivalenol in grain [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(12): 319-328

收稿日期: 2021-03-28

基金项目: 大宗粮油精深加工教育部重点实验室(武汉轻工大学)开放基金项目(2019YBGQDKFA01; 2020JYBQDKFB10)

作者简介: 戴煌(1987-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 粮油储藏与检验, E-mail: huangdai9@126.com

通讯作者: 肖安红(1963-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 粮食加工, E-mail: 1090106395@qq.com

脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (deoxynivalenol, DON), 化学名为 3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,15-三羟基草镰孢菌-9-烯-8-酮, 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, 相对分子量为 296.32, 其化学结构式如图 1 所示。DON 属单端孢霉烯族化合物, 主要由禾谷镰刀菌、尖孢镰刀菌、串珠镰刀菌、拟枝孢镰刀菌、粉红镰刀菌、雪腐镰刀菌等镰刀菌产生<sup>[1]</sup>, 其熔点为 151~153 °C, 易溶于水、乙醇等溶剂, 化学性质稳定, 具有耐热、耐压、耐酸、耐储存等稳定性能<sup>[2]</sup>, 在加工过程中很难被破坏, 一直是粮食生产加工过程中的重要隐患。

DON 具有细胞毒性和致癌性, 易引起呕吐、不想进食、胃肠炎、腹泻、免疫抑制和血液病<sup>[3-6]</sup>, 也称为呕吐毒素, 被国际癌症研究机构 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 列为第 3 类致癌物<sup>[7]</sup>。DON 广泛存在于食品和环境, 主要污染小麦、大麦、玉米等粮食作物, 人和动物在误食被 DON 污染的食物后会产生广泛的毒性效应。DON 常与其它的真菌毒素, 如黄曲霉毒素, 共同污染农作物, 进入人体后可以相互影响<sup>[8]</sup>。国家和各省市市场监督管理局在 2015~2020 年面粉的质量抽查数据显示, 小麦粉不合格原因主要为真菌毒素超标, 其中 DON 含量超标最突出, 占比高达 76.60%<sup>[9]</sup>。DON 超标成为粮食, 特别是小麦安全生产、消费和产业链发展的限制因素, 对人类健康构成很大威胁, 并引发巨大经济损失<sup>[10-11]</sup>。

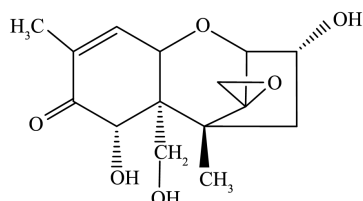


图 1 DON 化学结构式

Fig.1 Chemical structure of DON

DON 对粮食的严重污染引起了各国的高度重视, 我国 GB 2761-2017《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》、美国食品药品监督管理局 (FDA) 和联合国粮农组织 (FAO) 均规定 DON 的最大限量值为 1000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 欧盟规定 DON 的浓度不得超过 750  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[11]</sup>。为保障食品安全、维护消费者权益, 准确检测粮食中 DON 含量对确定 DON 污染程度至关重要。各国政府、企业、消费者以及相关专家迫切需要使用最经济、最有效的手段来提高粮食中 DON 的可检测性。因此, 为了有效降低 DON 污染, 保障食品安全, 需要开发准确、快速的现场检测技术来监控粮食在种植、生产加工、流通等环节中的 DON 污染水平。近年来, 消费者对食品安全越来越关注, 市场对现场快速检测技术需求也日益旺盛。随着检测技术的不断发

展和进步, 针对粮食中 DON 的检测方法也越来越多样<sup>[12-13]</sup>。2017 年国家食品药品监管总局组织制定了《食品快速检测方法评价技术规范》, 为开发 DON 快速检测方法提供了标准和依据。本文对常见的定性定量检测方法进行系统阐述, 着重概述国内外 DON 的快速检测方法, 尤其是近年来发展的现场快速检测技术和方法, 主要包括: 薄层色谱法 (thin layer chromatography, TLC)、液相色谱-质谱法 (liquid chromatography-mass spectrography, LC-MS)、高效液相色谱-质谱法 (high performance liquid chromatography-mass spectrography, HPLC-MS)、超高效液相色谱-质谱法 (ultra-performance liquid chromatography-mass spectrometry, UPLC-MS)、酶联免疫法 (enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)、侧流免疫层析法 (lateral flow immunoassay strips, LFIA)、拉曼光谱法、电化学法、表面等离子共振法 (surface plasmon resonance, SPR) 等。通过对各种检测方法的基本原理、检测效果和应用价值进行对比, 综述国内外研究情况, 分析各方法存在的问题, 指出现场快速检测发展方向, 为开发出具有灵敏度高、准确度高、便捷式、快速检测的方法提供新思路, 以期开发出满足粮食中 DON 检测需求的新方法。

## 1 色谱法

### 1.1 薄层色谱法

薄层色谱法 (thin layer chromatography, TLC) 系将固定相涂布于玻璃板、塑料或铝基片上成均匀薄层。根据待测样展开后的比移值 ( $R_f$ ) 与标准物色谱图的  $R_f$  相对比进行测定。该方法适用于粮食 (小麦、玉米、大麦等) 及其制品中 DON 的测定。DON 在波长 365 nm 紫外光下显蓝色荧光, 与标准品比较, 计算其含量<sup>[14]</sup>。TLC 法的优点为所需设备简单、操作方便, 检测成本低; 缺点在于样品前处理复杂、操作繁琐、费时费力、测定时受周围环境影响, 所得结果的准确性差、误差较大。该方法在基层粮食企业中的应用存在局限性, 难适用于粮食及饲料中 DON 的快速筛查和精准检测, 故此方法使用较少。

### 1.2 液相色谱法

高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC) 是以液体为流动相, 采用高压输液系统, 将具不同极性的单一溶剂或不同比例的混合溶剂、缓冲液等流动相泵入装有固定相的色谱柱, 在柱内各成分被分离后, 进入检测器 (紫外检测器、

质谱检测器等)进行检测,是DON检测的国标采用方法。采用HPLC法检测粮食中的DON需要对样品进行前处理,去除基质干扰物,降低离子抑制,富集目标分析物来提高分析性能。传统HPLC法对含DON的样品前处理一般采用液/液萃取法,目前研究人员尝试开发新型富集方法来提升检测性能,如Karami等<sup>[15]</sup>使用Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性纳米粒子(magnetic nanoparticles, MNPs)对DON进行富集,并采用HPLC-紫外检测法对其进行分析,该方法简便、快速、经济,检测限(limit of detection, LOD)低至45 μg/kg,可用于小麦样品中DON的分析检测。罗颖鹏等人<sup>[16]</sup>使用固相萃取-高效液相色谱法对小麦中的DON进行了测定,结果表明该检测方法的DON回收率达到90.12%~106.25%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为4.51%。但该方法的提取、净化需要根据不同极性的真菌毒素采用不同的方法,操作复杂、时间长、成本高。未来需要结合DON的性质,针对粮食基质复杂特点,开发高效、特异性强的萃取和净化材料,以提高HPLC法的检测性能。

超高效液相色谱(UHPLC)克服了传统HPLC分离能力差、分析速度慢的缺陷,UHPLC使用更小粒径(<2 μm)的包装材料来提高分辨率和灵敏度,以及支持更高压力(>13000 bar)<sup>[17-18]</sup>。而串联质谱仪

具备的高灵敏度、高选择性以及UHPLC的高分辨率,所以UHPLC与质谱检测器的结合显示出明显的优势,使得在较短的分析时间内能同时分析多种真菌毒素,并达到较低的LOD和定量限<sup>[17-18]</sup>。HPLC/UHPLC-MS/MS检测灵敏度高,但该方法前处理操作繁琐、成本高、时间长、效率低,亟需开发适合我国粮食真菌毒素污染特点,便于在基层实验室推广的简便、快速、高效的检测方法。

## 2 免疫法

### 2.1 酶联免疫法

酶联免疫吸附法(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)是把抗原-抗体的免疫反应和酶的高效催化作用有机结合起来检测技术。简而言之,即为抗原被附着在微孔板上的特异性抗体捕获,形成抗原-抗体复合物,然后添加显色底物,底物被酶催化产生有色产物,如图2b所示。此方法易于检测,提供了灵敏、可量化的比色信号,可用于推断靶标的存在与否及浓度的定量。由于所有的DON都是半抗原,为了得到特异性好的抗体,需要将DON与蛋白质连接形成DON-蛋白复合物来制备抗体。在抗体浓度固定时,免疫法检测DON主要有直接竞争和间接竞争模式,如图2所示。

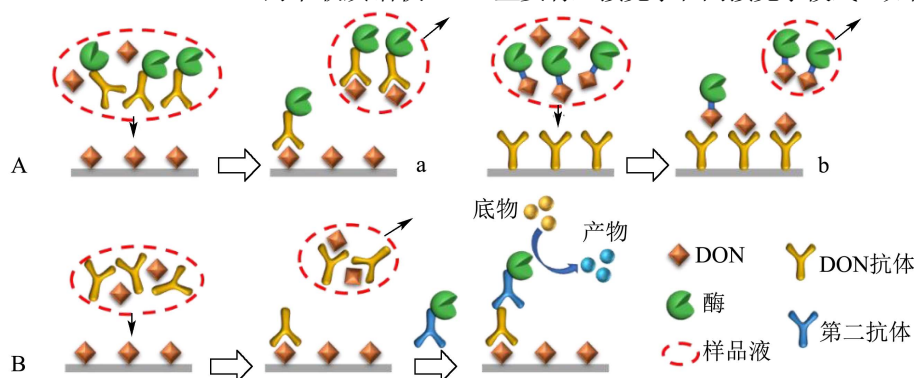


图2 DON的主要免疫测定模式:直接竞争(A)和间接竞争(B)

Fig.2 Main immunoassay models: direct competitive (A) and indirect competitive (B)

目前对粮食中DON的检测多数使用直接竞争酶联免疫法(competitive direct enzyme-linked immunosorbent assay, cd-ELISA),如图2A所示,和间接竞争酶联免疫法(competitive indirect enzyme-linked immunosorbent assay, ci-ELISA),如图2B所示。cd-ELISA具有稳定性好、特异性强、灵敏度高优点,能充分评价基质效应,适合作为粮食中DON残留检测的方法。Han等<sup>[19]</sup>建立了cd-ELISA检测食品和饲料DON的试剂盒,其线性范围为1.00~113.24 ng/mL,LOD为0.62 ng/mL,半数最大抑制浓度(IC<sub>50</sub>)为6.61 ng/mL,平均回收率为

77.10%~107.00%,RSD为4.20%~11.90%。该试剂盒具有特异性高、稳定性好、有效期长、样品基质干扰小等优点,适用于粮食中DON的快速筛选。目前部分商业ELISA试剂盒已在全球市场上得到优化和应用,但多数试剂盒在基质效应、有效样品预处理或对DON高交叉反应性等方面评估有限,限制了其实际应用<sup>[20]</sup>。为了克服这一缺点,Zhang等<sup>[21]</sup>研究开发了一种cd-ELISA来检测DON,样品的检出限在0.15~0.48 mg/kg之间,低于DON在我国的最大残留限量标准。ci-ELISA具有快速、半定量检测的优点,Li等<sup>[22]</sup>建立了ci-ELISA快速、灵敏测定粮食中的DON。该方法

的 IC<sub>50</sub> 为 61.10 ng/mL, LOD 为 6.12 ng/mL, 表明 ci-ELISA 法测定粮食样品的可靠性。事实上, 目前用于 DON 检测的 ELISA 试剂盒对 3-乙酰基-脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (3-Acetyl-DON, 3-AcDON)、15-乙酰基-脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (15-Acetyl-DON, 15-AcDON)、葡萄糖苷化脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (DON-3-glucoside, DON-3-G) 的交叉反应性高, 当用准确的 LC-MS/MS 作为参考对天然污染粮食中的 DON 进行分析时, ELISA 试剂盒的回收率通常超过 100%, 使 DON 难以准确定量检测<sup>[23]</sup>。此外, 由于粮食在加工过程中 DON 会转化成其衍生物形式 (3-AcDON, 15-AcDON 等), 这些衍生物具有毒性, 而以往的检测常常忽略这类衍生物, 目前 ELISA 法中未针对这类衍生物特异性地开发抗体来定量检测其含量<sup>[24-25]</sup>。当在不确定区域的法律限制范围使用时, ELISA 法容易造成 DON 类毒素的低估, 引起错误判断。因此, DON 商业化试剂盒应该通过监管机构进行严格检查, 针对 DON 及衍生物分别开发方法进行准确检测, 综合评判 DON 类毒素含量。

ELISA 灵敏度高、特异性强、成本低、设备简单, 不需要专业的人员操作, 可以用于实验室、企业、其他部门等的现场快速检测。目前, 市场上已有许多商业化的 ELISA 试剂盒<sup>[24,26]</sup>, 其准确性、检测范围等方面都已较为成熟, 可为现场快速筛查提供支持, 特别是对满足发展中国家和不发达国家检测需求具有重要意义。但 ELISA 法也存在不足之处, 由于 ELISA 是通过抗原和抗体的特异性结合进行检测, ELISA 的性能与抗体特异性强弱直接相关, DON 需要与牛血清蛋白等大分子蛋白质进行偶联后才会产生免疫原性, 然而并不是所有的小分子物质都能够制造出相应的抗体。当前抗体制作繁琐、成本昂贵、稳定差, 导致使用成本高。需要发展或合成具有高亲力的亲和配体, 特别是需要开发特异性强、稳定好、成本低的亲和配体, 如适配体、重组抗体通过新突破来克服生物识别单元中特异性的限制, 着眼于开发更灵敏的抗体/人工抗体, 以及更廉价的抗体制备方法。

## 2.2 侧流免疫层析法

侧流免疫层析法 (lateral flow immunoassay strips, LFIA) 是将特异抗体先固定于硝酸纤维素膜的某一区带, 当该干燥的硝酸纤维素一端浸入样品溶液后, 由于毛细管虹吸作用, 样品沿着硝酸纤维素膜向前移动, 当移动至固定有抗体的区域时, 样品中相应的抗原即与该抗体发生特异性结合, 若用免疫胶体金或免疫酶染色可使该区域显示一定的颜色, 从而实现特异性的

免疫诊断, 信号带可用肉眼定性和半定量估计, 也可使用信号读取装置进行量化读取。为了保证抗体活性和有效性, 在对照线上固定 IgG 来捕获抗体-标记物, 产生对照线信号带来确认, 如图 3 所示。

在大多数情况下, LFIA 的敏感性通常低于 ELISA<sup>[27]</sup>。为了提高 LFIA 的灵敏度, 学者将目光集中于纳米材料的引入, 与微粒和块状材料相比, 纳米颗粒 (nanoparticles, NPs) 具有独特的热学、光学、磁性和化学性质, 同时具有出色的表面效应、小尺寸效应和量子效应, 容易实现较低的检测限、较短的检测时间和更高的灵敏度。常用于 LFIA 的 NPs 包括纳米金 (AuNPs)<sup>[28]</sup>、量子点 (quantum dots, QDs)<sup>[29]</sup>、普鲁士蓝纳米颗粒 (prussian blue nanoparticles, PBNPs)<sup>[30]</sup>、无定形纳米炭等。Yu 等<sup>[31]</sup>建立了一种快速、简便、低成本的 LFIA, 同时检测 DON、伏马毒素 B<sub>1</sub> (fumonisin B<sub>1</sub>, FB<sub>1</sub>) 和黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> (aflatoxin B<sub>1</sub>, AFB<sub>1</sub>)。利用抗体修饰的 AuNPs 作为信号标记物, 建立竞争性抑制 LFIA 法, 该法对 DON、FB<sub>1</sub> 和 AFB<sub>1</sub> 的 LOD 分别为 10.00 ng/mL、30.00 ng/mL 和 10.00 ng/mL。为了更进一步提高灵敏度, Tian 等<sup>[30]</sup>用 PBNPs 代替 AuNPs 作为标记物, 用于信号产生和放大。通过免疫结合诱导的蓝色 PBNPs 聚集产生信号, 利用 PBNPs 具有过氧化物模拟酶催化 TMB 显色进行信号放大。在最佳条件下, PBNPs-LFIA 试纸条的动态检测范围为 10.00 pg/mL~1.00 μg/mL, LOD 为 10.00 pg/mL。该平台能够快速、灵敏、低成本地检测粮食中的 DON, 在传统基于 AuNPs 作为标记物的基础上, 灵敏度增加了近 1000 倍。为了实现 DON 的现场检测以及提高检测的效率, Liu 等<sup>[28]</sup>建立了基于智能手机的定量双重检测模式 LFIA 带, 该设备集成了 AuNPs 和时间分辨荧光微球, 可便捷、快速地测定粮食中多种真菌毒素, 对 DON 的 LOD 为 0.32 μg/kg, 回收率在 84.00%~110.00%。目前显色信号研究中 AuNPs 研究最多, 需要进一步开发新型信号标记物来提高检测灵敏度。

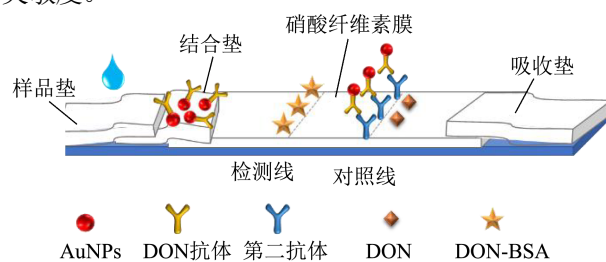


图 3 侧流免疫层析试纸条结构和检测模式

Fig.3 Structure and detection mode of lateral flow immunoassay strips

LFIA 法通常用于低分子量化合物的测定, 具有

价格低廉、操作简便、快速便捷,能通过肉眼直接读出检测结果等优点,应用广泛。但存在敏感性不如其他免疫法的缺点。在对结果进行肉眼观察的情况下,由于无法准确记录颜色强度的变化,难以实现定量检测,导致损失了1~2个数量级的灵敏度。随着先进制造技术的发展,特别是智能手机的普及,手机摄像头将为显色信号带成像以及分析研究带来便利,未来针对性开发相应的手机APP对LFIA信号带的颜色强度进行快速分析和定性判别,对LFIA的现场实际使用有很大推动。同时,DON抗体的结合并不完全依赖于抗体与DON相互作用的能力<sup>[32]</sup>,结合环境和食品基质的干扰而导致假阳性结果,开发特异性强的抗体能有效降低假阳性率。

### 3 光谱法

#### 3.1 拉曼光谱法

单色光照射在分子表面会发生散射,部分散射光与分子发生能量交换,光谱的波长会发生改变,这种光谱即为拉曼光谱<sup>[33]</sup>。光谱中尖锐的峰可用来表征物质的分子结构特性,可用于分析和鉴别相似物质,识别未知物质。常规拉曼散射截面分别只有红外和荧光过程的 $10^{-6}$ 和 $10^{-14}$ ,这种低灵敏度制约了拉曼光谱的应用<sup>[34]</sup>。为了增强拉曼信号,人们利用粗糙贵金属设计来进行表面增强拉曼光谱(surface enhancement raman spectroscopy, SERS),使其检测限提高了4~10个数量级,在物质快速检测和结构分析方面显示出巨大的潜力<sup>[35]</sup>。

为了提高检测的灵敏度、再现性和稳定性,学者开发了各种类型的纳米材料对拉曼光谱信号进行增强,如Tegegne等<sup>[36]</sup>开发了聚多巴胺包裹银纳米立方核壳结构(AgNCs@PDA)对饲料中DON进行定量检测。AgNCs@PDA超薄PDA壳层(1.60 nm)衬底通过氢键和 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用增强了DON的吸收,提高了衬底的稳定性,增强因子高达 $1.82 \times 10^7$ ,LOD低至飞秒级(0.82 fmol/L)。Li等<sup>[37]</sup>在涂有聚二甲基硅氧烷的阳极氧化铝表面溅射AuNPs,制备了花椰菜型3D-SERS基底,三维纳米花椰菜SERS基底可以实现玉米中AFB<sub>1</sub>、玉米赤霉烯酮(ZEN)和DON的同时无标记检测,LOD分别为1.80 ng/mL、47.70 ng/mL和24.80 ng/mL。该基底具有显著的SERS效应和活性,有望成为快速、无标记检测的SERS基底。为了实现DON的快速检测,Liu等<sup>[38]</sup>使用双光子聚合法制备了200~600 nm的纳米柱阵列作为SERS基底,通过主成分分析法可对两种真菌毒素进行快速鉴别。SERS基

底的制作对信号增强程度至关重要,甚至直接决定SERS法的最终检测性能。制作信号增强高、稳定、简便的基底是研究重点,随着柔性材料的发展,制作柔性SERS基底来更好得贴合在被检测物体表面,更容易实现原位检测和实时监控,是当前研究热点。

#### 3.2 近红外光谱法

近红外光谱(near infrared spectroscopy, NIRs)技术是通过获取待测物样本组成成分和分子结构的无损检测技术,具有高效、低成本以及多组分同时检测等优点,广泛应用于食品、制药、化工、农业等领域<sup>[39]</sup>。Peiris等<sup>[40]</sup>利用傅里叶变换近红外光谱(FT-NIR)对小麦收获籽粒样品中DON含量进行评价,在1000~2500 nm光谱范围,对试验样品DON含量的预测相关系数 $R^2=0.62$ ,预测均方根误差为 $8.01 \times 10^{-6}$ ,对低/高DON含量小麦的分类准确率分别为60.80%~82.30%和82.30%~94.00%。FT-NIR可以用于快速筛选小麦污染情况。Liang等<sup>[41]</sup>利用可见NIRs和短波NIRs快速、无损检测受赤霉病感染加工而成的小麦粉,利用遗传算法筛选波长,并建立支持向量机判别模型,该方法对被DON感染超标的小麦粉鉴别准确率达到96.00%。He等<sup>[42]</sup>利用可见-NIRs和计算机视觉技术模拟了正常小麦和受DON污染小麦籽粒的在线识别系统,建立了基于光谱和纹理特征的线性判别分析模型,其识别准确率分别为95.06%和91.36%,可用于受DON污染小麦的在线检测,具有很强实际应用价值。

光谱法具有灵敏、可靠、无损、实时的优点,不需要均质、萃取、使用染料或其他标记剂,也无需对样品进行预处理,检测范围广且检测过程无污染,能够真正地实现快速、无损检测。同时,结合计算机技术,光谱法可进行实时、实地在线监测和快速筛查,极大地提高了分析效率,具有很强的实际应用价值。实际应用中需要注意的是,样本品种、产地、生长时间对光谱信号有干扰,并最终影响模型的准确度和检测限,需采集大量的样本光谱和实际测量值进行定标建模。随着大数据和人工智能技术的发展,建立粮食中DON污染情况的指纹库,对粮食中的DON含量进行智能化判别和预测,甚至对DON污染和危害情况进行风险评估,是未来发展的方向。拉曼光谱仪器精密高、功能完备、价格昂贵,难以适应我国食品行业大规模检测的要求。因此,开发便携式拉曼光谱仪是拉曼技术在食品检测业应用的关键。

### 4 生物传感器方法

生物传感器是以生物活性单位（如酶、抗体、核酸、细胞等）作为生物敏感基元，对被测目标物具有高度选择性的检测器。通过各种物理、化学信号转换器（如氧电极、光敏管、场效应管、压电晶体等）捕捉目标物与敏感基元之间的反应，将反应程度用离散或连续的电信号表达出来，从而检测出被测物的浓度<sup>[43-44]</sup>。常用生物传感方法有电化学生物传感法和表面等离子共振法等。

#### 4.1 电化学法

电化学分析法是根据溶液中物质的电化学性质及其变化规律，建立在以电位、电导、电流和电量等电学量与被测物质浓度之间计量关系的基础之上，对组分进行定性和定量的分析方法，其结构和检测模式如图 4 所示。电化学分析法一般采用三电极系统，包含工作电极、对电极和参比电极。常用的信号检测方法有：循环伏安法（cyclic voltammetry, CV）、差分脉冲伏安法（differential pulse voltammetry, DPV）、方波伏安法（square wave voltammetry, AWW）、电化学阻抗谱法（electrochemical impedance spectroscopy, EIS）等。

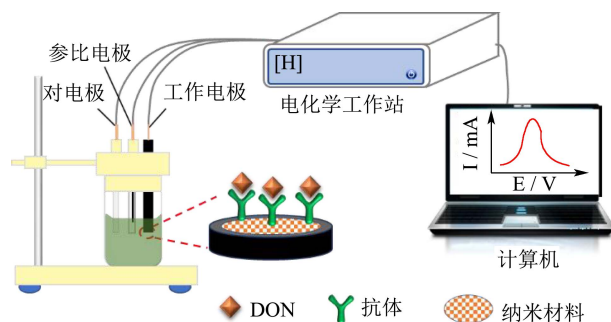


图 4 电化学法的结构和检测模式

Fig.4 Structure and detection mode of electrochemical analysis

电化学法具有灵敏度高、操作简便、反应迅速等优点，在食品安全、疾病检测和环境监测等领域已经得到了广泛的应用。Valera 等<sup>[45]</sup>采用 DON 生物功能化磁性粒子（DON-BSAMP）和 CdSNP-DON 作为电化学纳米探针，建立电化学免疫传感器检测 DON，CdSNPs 释放的镉离子在工作电极上被还原，并通过阳极 AWW 法读取电信号，LOD 为 342.40  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，低于欧盟规定的 DON 最大残留限量。为了提高检测性能，一般在工作电极表面修饰功能材料，这些功能材料的修饰，提升了工作电极的电子传导效率，同时能提高抗原、抗体或适配体在界面的负载量，进而提高检测灵敏度。Lu 等<sup>[46]</sup>使用 DPV 法对玉米中 DON 进行快速、灵敏地检测，利用 AuNPs-聚吡咯-还原氧化石墨烯纳米复合膜修饰工作电极，复合物能有效固定抗体，增强电导率和生物相容性。在最适条件下，该

方法对 DON 检测的线性范围为 0.05~1.00  $\text{mg}/\text{L}$ ，LOD 为 8.60  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。该传感器可在多种毒素共存环境中特异性检测 DON，表现出高灵敏度和抗基质干扰性能。单一目标物检测方案限制了电化学法应用，需要开发多分析物传感器和阵列对 DON 进行快速筛查。Wei 等<sup>[47]</sup>开发了 3D 打印的“蜂窝”电化学生物传感器，开发的碳纳米纤维/明胶甲基丙烯酸酯基导电复合水凝胶具有良好加工性能，能很好印在 8 通道丝网印刷碳电极上，使用 EIS 法来评估 DON、3-ADON 和 15-ADON 的毒性，发现 DON、3-AcDON 和 15-AcDON 的浓度在 0.10~10.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.05~100.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 0.10~10.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内时，对应的 LOD 分别为 0.07  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 0.06  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，该方法可以评价真菌毒素的综合毒性，提高了检测效率。

与光谱法和色谱法相比，电化学法更便宜、简单、易于小型化，且具有成本低廉、灵敏度高、选择性强、响应速度快等优点，但电化学法存在基质干扰、稳定性差等缺点。近年来，比表面积大、生物相容性好、导电性好的纳米材料，如 QDs、碳纳米管、石墨烯、MNPs、纳米聚合物等受到了广泛关注<sup>[48]</sup>。具有多孔结构的三维（3D）层次结构因其高的表面体积比，比传统的纳米晶体显示出独特的物理化学性质<sup>[49]</sup>。基于纳米材料的电化学免疫传感器在粮食检测中的应用也越来越受到人们的关注，为了验证电化学检测方法的可靠性，应对电化学法与纳米材料进行更深层的研究，充分探索电化学法的性能、使用范围和条件。随着微纳加工制造技术的发展，特别是微流控技术的发展和成熟，将清洗、富集、孵育、检测等操作步骤集成在一个平台上能有效提高检测效率，降低成本。

#### 4.2 表面等离子共振法

当入射光以一定的入射角照射到金表面时，一部分光能穿过金层与金表面层中的电子耦合，电子由于激发在平行于金属表面方向上移动，发生表面等离子体共振（surface plasmon resonance, SPR），物质附着在金属表面时会导致 SPR 频率变化，即 SPR 共振角变化<sup>[50]</sup>，如图 5a 所示。当 DON 与 SPR 传感器芯片上抗体或者适配体结合时，会引起金属表面质量浓度的变化，产生明显的 SPR 信号响应，如图 5b 所示。

SPR 技术具有高选择性、高灵敏度、高通量、实时监测和低样品消耗等优点，在检测方面发挥着重要的作用。Choi 等<sup>[51]</sup>利用分子印迹（molecular imprinting, MIP）技术与 SPR 传感器相结合来检测 DON。在模板分子 DON 存在下，将吡咯电聚合到裸 Au-SPR 芯片上制备了聚合物，分子印迹聚吡咯

(MIPPy)-SPR 传感器对 DON 的检测范围为 0.10~100.00 ng/mL, 检测限>1.00 ng/mL。该方法对 DON、3-AcDON 和 15-AcDON 的选择性效率分别为 100.00%、19.00%和 44.00%, 选择性强。SPR 法可同时检测粮食中多种真菌毒素, 如 Wei 等<sup>[52]</sup>建立了利用 SPR 技术同时检测玉米和小麦中 AFB<sub>1</sub>、赭曲霉毒素 A、ZEN 和 DON, 其 LOD 分别为 0.59 ng/mL、7.07 ng/mL、1.27 ng/mL 和 3.26 ng/mL, 四种真菌毒素的交叉反应性均较低, 与 HPLC-MS/MS 分析结果具有很好的一致性。SPR 方法具有灵敏度高、实时、免标记的优点, 但是 SPR 法也存在设备体积大、价格昂贵、消费者较难承受的问题, 限制了该方法的实际应用。目前 SPR 法在理论研究中不足, 需要进一步探索, 同时对应的设备应往小型化、便捷化方向发展。

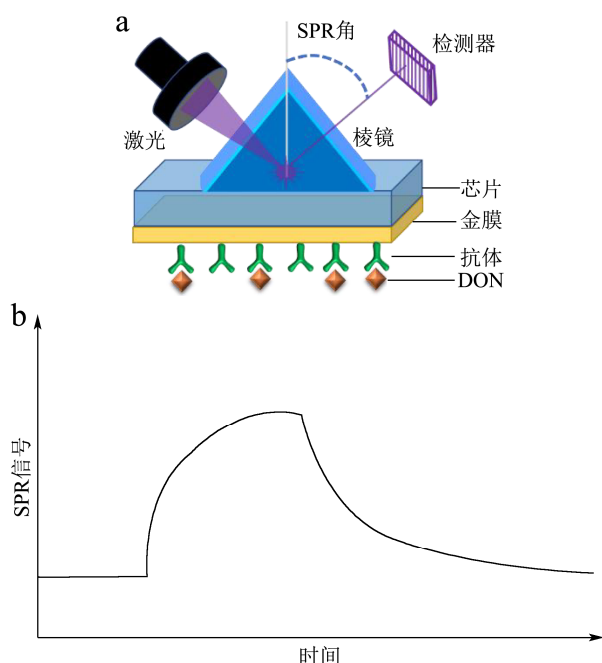


图5 (a) SPR 原理图和 (b) 抗体修饰 SPR 芯片直接检测 DON 的传感图

Fig.5 (a) the schematic diagram and (b) sensorgram for the direct SPR detection of DON using antibody coated chip

## 5 结论与展望

DON 是小麦中检出率最高、危害最严重的真菌毒素之一, 已成为关系粮食安全和食品安全的重要问题。开发准确、快速的现场检测方法对实时了解 DON 的污染情况, 针对性地对其进行防控, 以及对确保粮食和食品安全具有重要意义。在本文综述的方法中, TCL 法操作简便, 但样品前处理复杂、易受周围环境影响, 结果准确性差、灵敏度低, 难以广泛使用。传统的 LC/LC-MS/HPLC/HPLC-MS 检测方法结果准确、灵敏度高、重复性好, 是国标中采用的方法, 但

需要专业性强的技术人员和高昂精密的仪器, 样本的前处理繁琐, 不适合于现场、快速检测。随着现代科学技术的不断发展, 快速、简便、特异、灵敏、低耗的 DON 检测方法是未来发展的方向。其中 ELISA 和 LFIA 法操作简便、成本低, 结果可以通过肉眼直接观察, 可用于现场快速检测和筛查, 具有很强的实际应用潜力, 但其灵敏度不高, 难以实现定量检测。光谱法可以实现快速、简单、可重复、无损伤的定性定量分析, 无需前处理, 可用于 DON 的在线快速筛查, 具有很强的应用潜力, 但存在需要建立大量样本模型, SERS 基底制作稳定性差的不足。电化学分析法成本低廉、灵敏度高、体积小, 已被证明是很有实际价值的检测方法。以上介绍的传统和新型检测方法各有优势, 需要结合实际情况选取合适的检测方法。未来主要发展方向有: (1) 在免疫法检测中, 需要发展或合成具有高亲力的亲和新配体, 特别是需要开发特异性强、稳定好、成本低的亲和配体, 通过新突破来克服生物识别单元中特异性的限制来提高检测灵敏度, 避免严重的基质干扰。利用生物技术开发更灵敏的纳米抗体和人工抗体, 以及更廉价的抗体制备方法。

(2) 在 ELISA 法和电化学法中, 酶活性是影响检测性能的关键因素, 可以通过改善酶的热稳定性或者开发新材料/酶增加热稳定性。最近研究表明, 部分纳米材料具有类似酶的特性和良好的热稳定性, 可用于构建新型传感器<sup>[53]</sup>。还可以将酶固定在纳米材料内部/表面, 以提高酶催化环境的稳定性。(3) 在电化学方法中, 开发新型简便的修饰方法将酶/抗体固定在纳米材料上, 降低电子转移电阻、纳米材料对酶/抗体活性影响, 来提高电极的稳定性、灵敏度、选择性和使用寿命。(4) 需要开发高效的分离、富集技术对样本进行前处理, 缩短样品处理时间, 同时避免基质效应和非特异性吸附等问题。(5) 随着便携式拉曼光谱仪的开发, 相关标准图库的建立, 拉曼成像技术的提高以及新型的拉曼技术(如紫外拉曼和时间分辨拉曼等)的应用, 拉曼技术将会在 DON 检测有广泛的应用前景。由于粮食成分复杂, 环境中的污染无法彻底消除, 目前 DON 的检测方法难以在粮食安全指标测试中便捷使用, 需要进一步研究。我们相信 DON 检测技术将在未来得到更多的发展, 来满足灵敏度、简便性、智能性和便携性的需求。

## 参考文献

- [1] Palacios S A, Erazo J G, Ciasca B, et al. Occurrence of deoxynivalenol and deoxynivalenol-3-glucoside in durum wheat from Argentina [J]. Food Chemistry, 2017, 230:

- 728-734
- [2] Wang L, Luo Y P, Luo X H, et al. Effect of deoxynivalenol detoxification by ozone treatment in wheat grains [J]. Food Control, 2016, 66: 137-144
- [3] Yan P P, Liu Z Z, Liu S Q, et al. Natural occurrence of deoxynivalenol and its acetylated derivatives in chinese maize and wheat collected in 2017 [J]. Toxins, 2020, 12(3): 1-15
- [4] Jiang D F, Chen J D, Li F H, et al. Deoxynivalenol and its acetyl derivatives in bread and biscuits in Shandong province of China [J]. Food Additives & Contaminants: Part B, 2018, 11(1): 43-48
- [5] Kong D Z, Wu X L, Li Y, et al. Ultrasensitive and eco-friendly immunoassays based monoclonal antibody for detection of deoxynivalenol in cereal and feed samples [J]. Food Chemistry, 2019, 270: 130-137
- [6] Ennouari A, Sanchis V, Marín S, et al. Occurrence of deoxynivalenol in durum wheat from Morocco [J]. Food Control, 2013, 32(1): 115-118
- [7] Kim Kyeong-Yeol, Shim Won-Bo, Kim Jeong-Sook, et al. Development of a simultaneous lateral flow strip test for the rapid and simple detection of deoxynivalenol and zearalenone [J]. Journal of Food Science, 2014, 79(10): M2048-M2055
- [8] Yang Z D, Xue K S, Sun X L, et al. Multi-toxic endpoints of the foodborne mycotoxins in nematode caenorhabditis elegans [J]. Toxins, 2015, 7(12): 5224-5235
- [9] 消费者报道.小麦粉抽检报告:“呕吐毒素”超标居多,香满园、五得利、亲民食品上榜[N/OL].[https://www.sohu.com/a/385210086\\_120638280\(2020-04-03\)](https://www.sohu.com/a/385210086_120638280(2020-04-03))  
China Consumer Reports. Wheat flour sampling report: "vomiting toxin" exceeded most, Xiangmanyuan, Wudeli, Qimin food on the list [N/OL]. [https://www.sohu.com/a/385210086\\_120638280\(2020-04-03\)](https://www.sohu.com/a/385210086_120638280(2020-04-03))
- [10] 农药快讯“呕吐毒素”超标,十几万斤小麦被拒收![N/OL]. [http://www.agroinfo.com.cn/other\\_detail\\_5482.html\(2018-06-22\)](http://www.agroinfo.com.cn/other_detail_5482.html(2018-06-22))  
Pesticide alerts. "Vomiting toxin" exceeds standard, more than one hundred thousand jins of wheat is rejected! [N/OL]. [http://www.agroinfo.com.cn/other\\_detail\\_5482.html\(2018-06-22\)](http://www.agroinfo.com.cn/other_detail_5482.html(2018-06-22))
- [11] 姜冬梅,王荷,武琳霞,等.小麦中呕吐毒素研究进展[J].食品安全质量检测学报,2020,11(2):423-432  
JIANG Dongmei, WANG He, WU Linxia, et al. Research progress of deoxynivalenol in wheat [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(2): 423-432
- [12] 刘慧,吴颖,黄华.脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON)及其衍生物检测方法的研究进展[J].食品科学:1-17[2021-08-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200831.0945.014.html>  
LIU Hui, WU Ying, HUANG Hua. Research progress on analytical methods for determination of deoxynivalenol (DON) and its derivatives [J]. Food Science:1-17 [2021-08-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200831.0945.014.html>
- [13] 周雪婷.粮食中 DON 的危害分析及快速测定方法研究进展[J].现代食品,2019,10:169-172  
ZHOU Xueting. Research progress on hazard analysis and rapid determination of DON in grain [J]. Modern Food, 2019, 10: 169-172
- [14] 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,1994,6(1):19-22  
WEI Runyun, LI Wenyan, Determination of nivalenol (NIV) and deoxynivalenol (DON) in wheat by TLC [J] Chinese Journal of Food Hygiene, 1994, 6(1): 19-22
- [15] Karami-osboo R, Maham M, Mirabolafathy M. Magnetic nanoparticle solid phase extraction-HPLC-UV for determination of deoxynivalenol in wheat flour [J]. Analytical Methods, 2015, 7(24): 10266-10271
- [16] 罗颖鹏,陈正行,王韧,等.固相萃取柱净化-高效液相色谱法测定小麦中脱氧雪腐镰刀菌烯醇[J].食品科学,2015,36(20): 222-225  
LUO Yingpeng, CHEN Zhengxing, WANG Ren, et al. Determination of deoxynivalenol in wheat grains by HPLC using solid-phase extraction cleanup column [J]. Food Science, 2015, 36(20): 222-225
- [17] Fekete S, Schappler J, Veuthey Jean-Luc, et al. Current and future trends in UHPLC [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014, 63: 2-13
- [18] Holčápek M, Jirásko R, Lisa M. Recent developments in liquid chromatography-mass spectrometry and related techniques [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1259: 3-15
- [19] Han L, Li Y T, Jiang J Q, et al. Development of a direct competitive ELISA kit for detecting deoxynivalenol contamination in wheat [J]. Molecules, 2020, 25(50): 1-13
- [20] Tangni E K, Motte Jean-Claude, Callebaut A, et al. Cross-reactivity of antibodies in some commercial deoxynivalenol test kits against some fusariotoxins [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(24):



- 12625-12633
- [21] Zhang Y, Yang J, Lu Y, et al. A competitive direct enzyme-linked immunosorbent assay for the rapid detection of deoxynivalenol: development and application in agricultural products and feedstuff [J]. *Food and Agricultural Immunology*, 2017, 28(3): 516-527
- [22] Li Y S, Shi W M, Shen J Z, et al. Development of a rapid competitive indirect ELISA procedure for the determination of deoxynivalenol in cereals [J]. *Food and Agricultural Immunology*, 2012, 23(1): 41-49
- [23] Zachariasova M, Hajslova J, Kostelanska M, et al. Deoxynivalenol and its conjugates in beer: a critical assessment of data obtained by enzyme-linked immunosorbent assay and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 625(1): 77-86
- [24] Nguyen N T, Varga E, Maragos C, et al. Cross-reactivity of commercial and non-commercial deoxynivalenol-antibodies to emerging trichothecenes and common deoxynivalenol-derivatives [J]. *World Mycotoxin Journal*, 2019, 12(1): 45-53
- [25] Dzuman Z, Vaclavikova M, Polisenka I, et al. Enzyme-linked immunosorbent assay in analysis of deoxynivalenol: investigation of the impact of sample matrix on results accuracy [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(2): 505-514
- [26] Li M, Sun M N, Hong X, et al. Survey of deoxynivalenol contamination in agricultural products in the chinese market using an ELISA kit [J]. *Toxins*, 2019, 11(1): 1-12
- [27] Anfossi L, Baggiani C, Giovannoli C, et al. Lateral-flow immunoassays for mycotoxins and phycotoxins: a review [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(2-3): 467-480
- [28] Liu Z W, Hua Q C, Wang J, et al. A smartphone-based dual detection mode device integrated with two lateral flow immunoassays for multiplex mycotoxins in cereals [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2020, 158: 1-8
- [29] Zhou Y, Lv Y, He C X, et al. Application of PEG-CdSe@ZnS quantum dots for ROS imaging and evaluation of deoxynivalenol-mediated oxidative stress in living cells [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2020, 146: 1-10
- [30] Tian M L, Xie W Y, Zhang T, et al. A sensitive lateral flow immunochromatographic strip with prussian blue nanoparticles mediated signal generation and cascade amplification [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 309: 1-12
- [31] Yu S C, He L L, Yu F, et al. A lateral flow assay for simultaneous detection of deoxynivalenol, fumonisin B<sub>1</sub> and aflatoxin B<sub>1</sub> [J]. *Toxicon*, 2018, 156: 23-27
- [32] Maragos C M, Li L, Chen D H. Production and characterization of a single chain variable fragment (scFv) against the mycotoxin deoxynivalenol [J]. *Food and Agricultural Immunology*, 2012, 23(1): 51-67
- [33] Ferrari A C, Basko D M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(4): 235-246
- [34] Ding S Y, Yi J, Li J F, et al. Nanostructure-based plasmon-enhanced raman spectroscopy for surface analysis of materials [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(6): 1-16
- [35] Zong C, Xu M X, Xu L J, et al. Surface-enhanced raman spectroscopy for bioanalysis: reliability and challenges [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(10): 4946-4980
- [36] Tegegne W A, Mekonnen M L, Beyene A B, et al. Sensitive and reliable detection of deoxynivalenol mycotoxin in pig feed by surface enhanced Raman spectroscopy on silver nanocubes@ polydopamine substrate [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 229: 1-12
- [37] Li J J, Yan H, Tan X C, et al. Cauliflower-inspired 3D SERS substrate for multiple mycotoxins detection [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(6): 3885-3892
- [38] Liu Q, Vanmol K, Lycke S, et al. SERS using two-photon polymerized nanostructures for mycotoxin detection [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(24): 14274-14282
- [39] De G A, Cervellieri S, Visconti A, et al. Rapid analysis of deoxynivalenol in durum wheat by FT-NIR spectroscopy [J]. *Toxins*, 2014, 6(11): 3129-3143
- [40] Peiris K H S, Dong Y H, Davis M A, et al. Estimation of the deoxynivalenol and moisture contents of bulk wheat grain samples by FT-NIR spectroscopy [J]. *Cereal Chemistry*, 2017, 94(4): 677-682
- [41] Liang K, Huang J N, He R Y, et al. Comparison of Vis-NIR and SWIR hyperspectral imaging for the non-destructive detection of DON levels in *Fusarium* head blight wheat kernels and wheat flour [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2020, 106: 1-9
- [42] He X M, Zhao T X, Shen F, et al. Online detection of naturally DON contaminated wheat grains from China using Vis-NIR spectroscopy and computer vision [J]. *Biosystems Engineering*, 2021, 201: 1-10
- [43] Palchetti I, Mascini M. Electroanalytical biosensors and their

- potential for food pathogen and toxin detection [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008, 391(2): 455-471
- [44] Guo X W. Surface plasmon resonance based biosensor technique: a review [J]. Journal of Biophotonics, 2012, 5(7): 483-501
- [45] Valera E, Garcia-febrero R, Elliott C T, et al. Electrochemical nanoprobe-based immunosensor for deoxynivalenol mycotoxin residues analysis in wheat samples [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2019, 411(9): 1915-1926
- [46] Lu L, Seenivasan R, Wang Y C, et al. An electrochemical immunosensor for rapid and sensitive detection of mycotoxins fumonisin B<sub>1</sub> and deoxynivalenol [J]. Electrochimica Acta, 2016, 213: 89-97
- [47] Wei K M, Sun J D, Gao Q, et al. 3D "honeycomb" cell/carbon nanofiber/gelatin methacryloyl (GelMA) modified screen-printed electrode for electrochemical assessment of the combined toxicity of deoxynivalenol family mycotoxins [J]. Bioelectrochemistry, 2021, 139: 1-9
- [48] Maduraiveeran G, Sasidharan M, Ganesan V. Electrochemical sensor and biosensor platforms based on advanced nanomaterials for biological and biomedical applications [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2018, 103: 113-129
- [49] Ong C C, Sangu S S, Illias N M, et al. Iron nanoflorets on 3D-graphene-nickel: a 'Dandelion' nanostructure for selective deoxynivalenol detection [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2020, 154: 1-6
- [50] Zhou J R, Qi Q Q, Wang C, et al. Surface plasmon resonance (SPR) biosensors for food allergen detection in food matrices [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2019, 142: 1-15
- [51] Choi Sung-Wook, Chang Hyun-Joo, Lee N, et al. A surface plasmon resonance sensor for the detection of deoxynivalenol using a molecularly imprinted polymer [J]. Sensors, 2011, 11(9): 8654-8664
- [52] Wei T, Ren P P, Huang L L, et al. Simultaneous detection of aflatoxin B<sub>1</sub>, ochratoxin A, zearalenone and deoxynivalenol in corn and wheat using surface plasmon resonance [J]. Food Chemistry, 2019, 300: 1-7
- [53] Wu J J X, Wang X Y, Wang Q, et al. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes (II) [J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(4): 1004-1076

(上接第 168 页)

- [19] 张屹环,夏文水.大宗淡水鱼糜凝胶性质比较研究[J].食品与生物技术学报,2012,31(6):654-660  
ZHANG Yihuan, XIA Wenshui. Studies on comparison of gel properties of conventional freshwater fish surimi gel [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2012, 31(6): 654-660
- [20] 刘永乐,田苗苗,李向红,等.鲢鱼酶解物对冻融鱼糜制品品质及其蛋白质体外消化率的影响[J].食品与机械,2018,34(10):118-123  
LIU Yongle, TIAN Miaomiao, LI Xianghong, et al. Effects of silver carp hydrolysate on quality and *in vitro* protein digestibility of freeze-thawed surimi products [J]. Food & Machinery, 2018, 34(10): 118-123
- [21] Fang M, Xiong S, Hu Y, et al. *In vitro* pepsin digestion of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) surimi gels after cross-linking by microbial transglutaminase (MTGase) [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 95: 152-160
- [22] 焦阜欣,杨小雪,尹涛,等.转谷氨酰胺酶诱导的鱼糜凝胶及其体外消化[J].食品科技,2017,42(2):142-148  
JIAO Fuxin, YANG Xiaoxue, YIN Tao, et al. The *in vitro* digestion of transglutaminase induced surimi gel [J]. Food Science and Technology, 2017, 42(2): 142-148
- [23] 吴浩,刘源,顾赛麒,等.电子鼻、电子舌分析和感官评价在鱼糜种类区分中的应用[J].食品工业科技,2013,34(18):80-82  
WU Hao, LIU Yuan, GU Saiqi, et al. Category distinction of different surimis by electronic nose, electronic tongue and sensory evaluation [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(18): 80-82
- [24] 齐婧,李莹莹,姜锐,等.基于矿物元素指纹分析中国地理标志猪肉的产地溯源[J].现代食品科技,2020,36(3):267-274  
QI Jing, LI Yingying, JIANG Rui, et al. Origin traceability of Chinese geographical indication-featured pork based on mineral element fingerprints [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(3): 267-274
- [25] 刘宇佳,朱杰,张书艳,等.基于自组织映射模型对香肠产品喜好度的预测[J].食品科学,2020,41(1):55-60  
LIU Yujia, ZHU Jie, ZHANG Shuyan, et al. Prediction of preference for sausage based on self-organizing maps model [J]. Food Science, 2020, 41(1): 55-60