

粮食真菌毒素的光谱检测技术研究进展

郭志明, 尹丽梅, 石吉勇, 陈全胜, 邹小波

江苏大学食品与生物工程学院, 江苏 镇江 212013

摘要 中国是世界上受真菌毒素污染最严重的国家之一, 因污染造成的粮食及粮油产品经济损失巨大, 真菌毒素快速检测与防控迫在眉睫。由于传统湿化学检测方法的时滞性、复杂性、高成本、使用大量化学试剂等问题, 无法满足粮食生产、流通及加工过程中快速实时检测的需要。分子光谱是分子振动能级间或转动能级间跃迁产生的光谱, 反映了分子内部的结构信息, 可确定分子的转动惯量、分子键长键强及离解能, 用于样本中化学组分及性质的检测。粮食样本(真菌毒素)在激发光的激励作用下能级跃变产生的光通过光路系统被光电探测器接收, 光谱强度与被测物浓度在一定范围内符合 Lambert-Beer 定律, 可实现粮食真菌毒素的快速、定量检测。相比真菌毒素传统检测方法费时费力、成本高、大量使用化学试剂等问题, 光谱分析技术具有快速、无损、绿色等显著技术优势。在分析粮食真菌毒素检测的重要性、迫切性的基础上, 介绍了光谱分析的技术原理与理论基础, 近红外光谱是电偶极矩变化引起的振动光谱, 拉曼光谱是分子极化引起的振动光谱, 而荧光光谱反映具有长共轭结构的分子信息, 光谱成像在检测维度上由一维拓展到二维分布, 通过光谱解析和特征分析可进行真菌毒素快速准确检测。进一步分析了近红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱和光谱成像等技术在粮食真菌毒素检测的研究现状及发展动态, 指出了各技术的优势与存在的不足, 研究表明光谱分析技术受到越来越多的学者关注, 基于光谱分析技术的粮食真菌毒素的检测探索, 已成为食品安全检测领域的热点问题。通过文献综述可以发现, 光谱分析技术为粮食中真菌毒素的快速筛查、定性判别或高灵敏检测提供了新的途径, 但仍存在诸多尚需解决的问题, 在系统探讨光谱分析技术瓶颈问题的基础上, 展望了需进一步突破的研究方向, 特别是在检测的认可度、检测精度和稳定性方面。通过光谱理论解析明确粮食真菌毒素检测的可行性, 通过微观尺度提高粮食真菌毒素检测的稳定性, 通过多模态光谱信息融合提高粮食真菌毒素检测的精确性, 为粮食真菌毒素的光谱快速检测技术提供参考。

关键词 粮食; 真菌毒素; 近红外光谱; 拉曼光谱; 荧光光谱; 多模态融合光谱; 光谱成像

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1751-07

引言

粮食安全是重大的民生问题, 关系人民群众身体健康和生命安全。粮食安全中, 真菌毒素污染最为严重, 据联合国粮农组织统计, 全球平均 25% 的粮食受到真菌毒素的污染。中国工程院食品安全重大咨询研究结果显示^[1]: 我国每年有 3 100 多万吨粮食在生产、储存、运输过程中被真菌毒素污染, 约占粮食年总产量的 6.2%。真菌毒素是真菌产生的次生代谢产物, 主要包括黄曲霉毒素、玉米赤霉烯酮、脱氧雪腐镰刀菌烯醇、赭曲霉毒素、伏马毒素等。真菌毒素具有强毒性和致癌性, 能够污染所有种类的食用和饲用农产

品, 已成为世界各国高度关注的食品安全热点问题。

传统检测方法主要有高效液相色谱、薄层色谱、液相色谱-质谱法以及酶联免疫吸附等测定方法^[2-4], 所需设备复杂、步骤繁琐、检测周期长, 很难实现现场快速检测, 不适用于大量粮食样本的快速筛查测定, 无法满足食品流通及加工过程中快速实时检测的要求, 亟需绿色、高通量、快速无损检测方法。近年来食品安全光谱检测技术成效显著, 以其特有的客观、重现性好、一般不需要预处理且易实现现场快速检测等优势^[5], 已成为食品、农产品检测领域的研究热点, 并朝着高灵敏、高通量、多功能等方向发展, 逐渐成为食品、农产品品质安全检测不可或缺的重要技术手段, 与大型精密的理化分析仪器的检测形成互补^[6]。光谱分析技术特别是近

收稿日期: 2019-11-05, 修订日期: 2020-01-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(31972151, 31501216), 国家重点研发计划(2017YFC1600802), 江苏省重点研发计划(BE2019359, BE2018307), 江苏省产学研合作项目(BY2018030), 江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD)资助

作者简介: 郭志明, 1982 年生, 江苏大学食品与生物工程学院副教授 e-mail: guozhiming@ujs.edu.cn

红外光谱、拉曼光谱和荧光光谱等分子光谱在粮食真菌毒素检测相关领域展现了巨大的潜力和优势。

目前已有多个国家和优势研究单位从事粮食真菌毒素的光谱分析技术研究,包括中国、美国、德国、英国、日本、俄罗斯、西班牙等,国内中国农业大学、国家粮科院、江苏大学、浙江大学、江南大学、南京财经大学等研究小组开展了相关研究。本文主要综述了近红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱和光谱成像技术的国内外研究现状,对各技术的优缺点进行分析,并展望光谱分析技术的发展趋势,为粮食真菌毒素的光谱检测提供借鉴和参考。

1 光谱分析技术原理

近红外光谱是分子振动光谱的合频和各级倍频的吸收光谱,是非谐性分子振动从基态向高能级跃迁产生的,主要

产生于有机分子中含氢基团(C—H, O—H, N—H等)的振动^[7]。当近红外光照射样本时,频率相同的光与样本中基团发生共振,光能通过分子偶极矩的变化传递给分子,样品中不同基团对近红外光的选择性吸收,可反映样品有机化合物的组成和分子结构的特征信息。

拉曼光谱是激发光与样品中分子运动相互作用发生散射效应且引起频率变化的振动光谱,拉曼光谱由印度科学家 C. V. 拉曼(Raman)于 1928 年实验所发现,这一现象也被称为拉曼散射效应。拉曼散射光的频率和瑞利散射光频率之差,不随入射光频率的变化而变化,与样品分子的振动和转动能级有关。此频率差称为拉曼频移,是特征性的,与入射光波长无关。对与激发光频率不同的散射光谱进行分析可得到分子振动、转动能级特性等信息,适用于分子结构表征、成键效果、内部应力分布等分析。

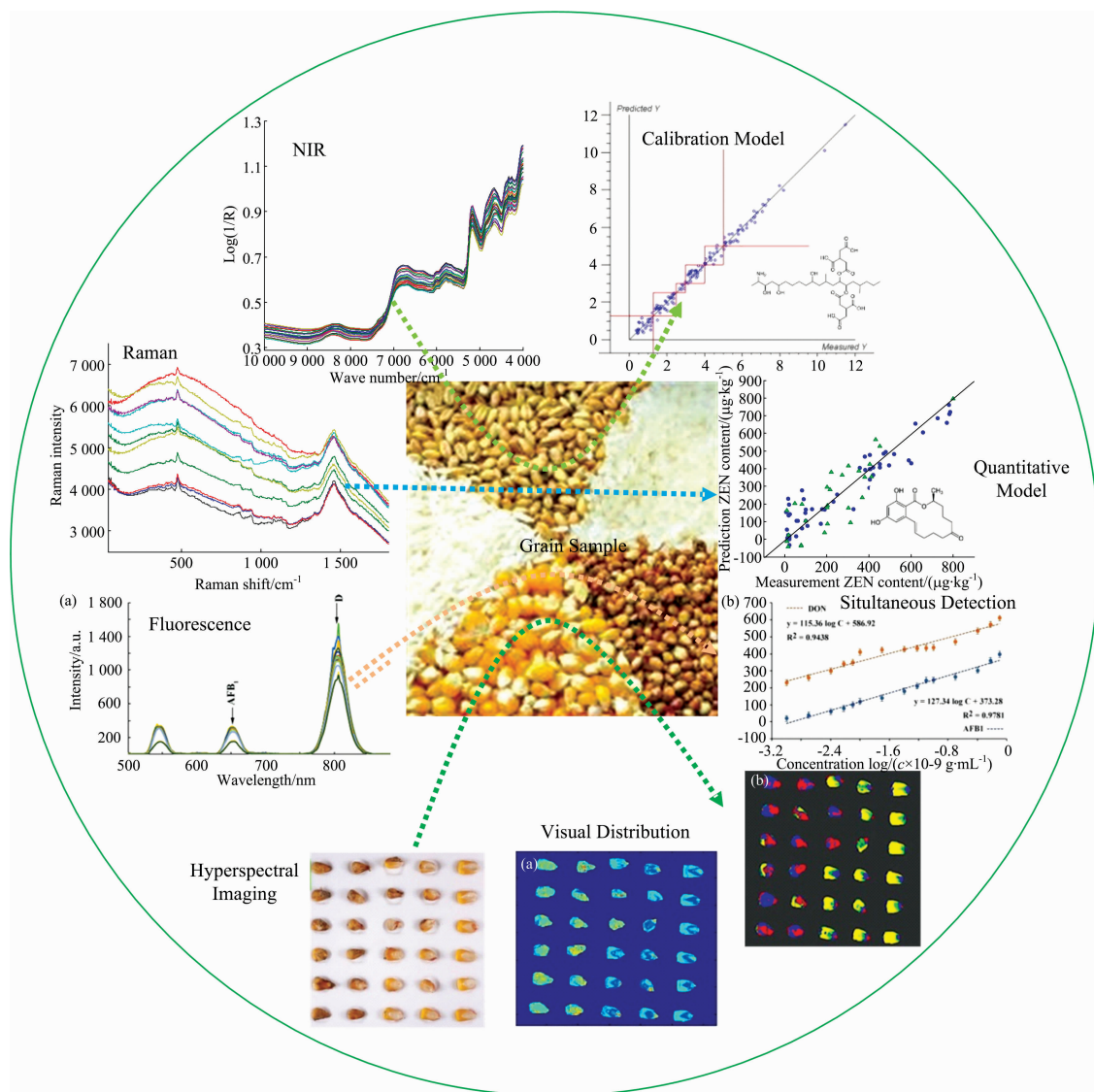


图 1 粮食真菌毒素的不同光谱分析技术示意图

Fig. 1 Schematic diagram of different spectral analysis techniques of grain mycotoxin

荧光光谱是固定激发波长时,物质发射的荧光强度随发射光波长变化的关系曲线,荧光本身是由电子在两能级间不发生自旋反转的辐射跃迁过程中所产生的光^[8]。激发时电子跃迁到不同激发态能级,吸收不同波长的能量产生不同吸收带,但均回到第一激发单重态的最低振动能级再跃迁回到基态,产生波长一定的荧光,因此,发射谱的形状与激发波长无关。通过荧光光谱可以获得被测物质的量子产率、荧光强度、荧光寿命、斯托克斯位移、荧光偏振与去偏振特性和荧光的淬灭信息。

光谱成像技术能同时获得粮食的光谱和图像信息,光谱技术能检测待测对象的组织结构和化学成分,图像技术能反映待测对象的外在特征和空间信息,集合了光谱技术与图像分析技术于一身^[8],因此既能对待测对象的外观特性进行检测又能对其内部成分进行检测,在粮食真菌毒素空间分布的可视化检测方面将发挥重要作用。

近红外光谱、拉曼光谱和荧光光谱均能反映物质分子振动的能级结构信息,但获取的分子信息不同。近红外光谱探测的是电偶极矩变化引起的振动,拉曼光谱探测的是分子极化引起的振动,而荧光光谱反映具有长共轭结构的分子信息,应用不同光谱分析技术检测粮食真菌毒素的过程如图 1 所示,从原理上分析粮食真菌毒素快速、高精度光谱检测是可行的。

2 光谱分析技术研究进展及动态分析

2.1 真菌毒素的近红外光谱检测研究现状及发展动态分析

近红外光谱是分子振动光谱倍频和合频吸收谱,具有丰富的结构和组成信息,在粮食真菌毒素检测方面国内外学者开展了实验研究。美国农业部 USDA-ARS 的 Dowell 等^[10]率先开展了近红外光谱检测粮食中真菌毒素检测的实验室研究,建立了小麦中脱氧雪腐镰刀菌烯醇的预测模型。Pearson 等^[11]建立了玉米黄曲霉毒素含量高中低三个类别的识别模型。美国农业部拉塞尔农业研究中心 Sohn 等^[12]比较了近红外光谱和拉曼评价大米的蛋白质和直链淀粉的效果。西班牙食品开发研究所 Fernandez-Ibanez 等^[13]利用两种近红外光谱仪分别建立玉米和小麦中黄曲霉毒素的预测模型。美国农业部农业应用研究中心 Tallada 等^[14]利用近红外光谱和彩色图像分别识别玉米中真菌毒素。意大利乌迪内大学 Della RicciaGiacomo 等^[15]建立了玉米伏马毒素的近红外光谱定量预测模型。德国霍恩海姆大学 Miedaner 等^[16]利用近红外光谱结合症状分级预测禾谷镰刀菌污染的玉米中呕吐毒素和玉米赤霉烯酮。美国农业部谷物与动物健康研究所 Peiris 等^[17]利用近红外光谱快速评价有赤霉病症状的单粒小麦中呕吐毒素的等级。英国诺丁汉大学 Caporaso 等^[18]综述了近红外光谱和高光谱成像在谷物评价中的应用,指出近红外光谱在粮食的真菌污染检测方面极具应用潜力。美国密西西比州立大学 Tao 等^[19]利用近红外识别玉米黄曲霉菌污染的准确率为 97.78%,黄曲霉毒素定量模型的线性测定范围为 20~100 ppb。意大利国家食品安全委员会 Girolamo 等^[20]利用近红外光谱和中红外光谱快速筛查小麦粉中脱氧雪腐镰刀菌烯醇和

赭曲霉毒素 A,识别率分别在 86%和 94%。

国内粮食真菌毒素检测方面开展较晚,随着我国粮食安全重视程度的提高,粮食真菌毒素的光谱检测也逐渐成为研究热点。中国农业大学 Wang 等^[20-21]利用近红外高光谱图像定性判别黄曲霉污染的四种不同程度的玉米籽粒,提取近红外高光谱图像的光谱角建立了玉米黄曲霉毒素识别模型,还利用近红外光谱特征波长结合支持向量机建立了玉米颗粒霉变程度的判别模型。江苏大学黄星奕等^[23]利用 FT-NIR 结合 KNN 识别方法建立了霉变和出芽花生的识别模型。东北农业大学张强等^[24]利用近红外光谱结合支持向量机建立了贮藏稻谷中黄曲霉毒素 B₁ 的检测模型。南京财经大学刘鹏等建立了近红外光谱技术的花生产霉菌污染程度的判别模型,Shen^[25]分别利用近红外光谱和中外光谱建立了糙米黄曲霉毒素的分类模型和定量预测模型。

粮食真菌毒素的近红外光谱检测已在实验室开展了一些研究,对真菌污染比较严重的粮食,近红外光谱可以较好的识别,但低含量真菌毒素检测方面精度不高(如 Pearson, Wang 等的研究);粮食的真菌污染具有随机性,即使同粒玉米或小麦毒素分布是不均匀的,在尺度上,前期研究一般只是对整粒进行研究,对粉碎样从显微尺度上研究可以提高预测的稳定性;真菌毒素分子量小、含量低,合频和倍频的分子振动信号弱,真菌毒素的近红外光谱响应与解析方法需要进一步探索,明确毒素近红外的谱带归属,以提高检测模型的适应性和稳定性。

2.2 真菌毒素的拉曼光谱检测研究现状及发展动态分析

拉曼效应是光子与光学及声子相互作用的结果,拉曼散射光谱可以获取分子振动能级与转动能级跃迁的特征信息,具有强大的分子识别能力,同时具有非标记、非接触的特点,是分子信息快速获取的理想手段。拉曼光谱在粮食真菌毒素检测方面从 2009 年开始了实验室阶段研究,美国马里兰州的 Liu 等^[26]利用傅里叶拉曼光谱在小麦和大麦粉未做萃取处理的情况下结合简单的比值算法实现脱氧雪腐镰刀菌烯醇含量高低的识别。美国佐治亚大学 Wu 等^[27]通过银纳米棒阵列基底增强拉曼光谱识别四种不同类型的黄曲霉毒素。美国马萨诸塞大学 Zheng 等^[28]指出表面增强拉曼光谱在食品化学污染物高灵敏检测方面有巨大潜力。德州农工大学的 Lee 等^[29-31]建立了表面增强拉曼光谱的玉米黄曲霉毒素分类模型,并分别利用拉曼、红外和近红外三种分子光谱检测玉米中的黄曲霉毒素,另外建立了玉米中伏马毒素的定性和定量分析模型。国家粮科院 Li 等^[31]利用表面增强拉曼光谱检测花生奶中的黄曲霉毒素。上海师范大学 Yuan 等^[32]建立了表面增强拉曼光谱检测谷物中呕吐毒素的方法。江苏大学 Chen 等^[33]构建表面增强拉曼散射适配体探针检测花生油中黄曲霉毒素 B₁。法国巴黎第十三大学 Gillibert 等^[35]制备了高灵敏度、选择性检测赭曲霉毒素 A 的表面增强拉曼传感器。德国弗里德里希·席勒大学 Zukovskaja 等^[36]利用紫外-拉曼光谱快速识别真菌孢子。江南大学 Shao 等^[37]建立了基于磁性纳米颗粒的赭曲霉毒素 A 的检测表面增强拉曼光谱结合用于赭曲霉毒素 A 的检测。江苏大学 Guo 等^[38]利用宏量取样获取拉曼光谱实现玉米中的玉米赤霉烯酮的快速定量

筛查, 预测模型相关系数为 0.926。

拉曼光谱信号指纹性和特异性的技术特点, 在粮食真菌毒素检测方面有巨大潜力, 受到越来越多的关注, 但研究多是基于金、银等纳米材料或磁性材料进行拉曼增强, 而这种复杂的稳态检测体系与常规湿化学分析一样需要进行耗时的样本预处理; 另外, 拉曼增强材料或增强基底制备的重现性和检测的稳定性有待提高; 与特异性抗体相结合的免疫检测方法存在抗体分子较大、合成复杂、昂贵等缺陷; 在拉曼光谱数据分析方面, 大多基于单个的拉曼峰来定量分析, 没有充分利用获取的待测物质的分子信息。

2.3 真菌毒素的荧光检测研究现状及发展动态分析

荧光光谱因其特异性和灵敏性在食品安全检测领域展现了巨大的发展潜力, 虽起步较晚, 但已成为国内外食品安全检测领域的研究新热点。德国波茨坦大学 Rasch 等^[39-40]比较了时间分辨荧光光谱、近红外光谱和双光子激发荧光光谱分析技术, 分别建立了啤酒和葡萄酒中真菌毒素的定性和定量检测模型。欧洲生物化学研究所 Pennacchio 等^[41]建立了一种基于荧光偏振的近红外荧光探针技术, 不需要对样本进行预处理就可以检测苹果汁中的棒曲霉素。德国哥廷根大学的 Karlovsky 等^[42]指出物理技术特别是荧光光谱技术在未来食品安全检测方面具有巨大潜力。江苏大学 Chen 等^[43]通过合成上转换纳米粒子制备超灵敏荧光探针的检测黄曲霉毒素 B₁ 和呕吐毒素。中国农业科学院动物科学研究所 Chen 等^[43]

构建了荧光适配体探针用于特异性检测婴幼儿米粉中的黄曲霉毒素 B₁。江苏师范大学 Tian 等^[45]利用纳米线与石墨烯量子点间荧光共振能量转移适配体测定赭曲霉毒素 A。日本国家农业与食品研究会 Aiyama 等^[46]建立了肉豆蔻中黄曲霉毒素污染水平的荧光指纹图谱检测方法。俄罗斯国家生物技术研究中心 Samokhvalov 等^[47]通过激发发射矩阵荧光光谱测定荧光适配体交互作用的赭曲霉毒素 A。

有关荧光光谱技术的粮食真菌毒素检测研究较少, 已有研究通过构造特异性荧光探针或荧光指纹图谱实现真菌毒素的高灵敏检测, 表明荧光光谱在真菌毒素检测方面具有很好的应用前景。荧光光谱技术具有有效表征真菌毒素的长共轭结构信息的这一技术优势, 经过进一步研究探索必将成为一种强有力的检测工具。

2.4 真菌毒素的光谱图像融合检测研究现状及发展动态分析

光电信息的融合包括不同传感器间的信息融合和同一传感器不同维度的融合, 其中光谱图像技术是光谱分析和机器视觉的高精度融合技术, 具有图谱合一的技术优势, 可实现粮食真菌毒素分布的可视化分析; 另外, 分子光谱集成获取粮食的内部信息, 通过信息融合互补可提高真菌毒素检测的精度。美国爱荷华州大学 Jin 等^[48]利用可见-近红外高光谱成像和紫外激发荧光高光谱成像鉴别黄曲霉菌产毒和不产毒菌株, 混合识别率仅为 75%, 成对识别率达 95%。之后很多

表 1 粮食真菌毒素的光谱成像检测研究汇总表

Table 1 Summary of spectral imaging techniques that have been used for the detection of mycotoxin grains

目标物	检测方式/技术	建模方法	结果	研究小组	参考文献
小麦-镰刀菌侵染	高光谱成像 (400~1 000 nm)	SAM	正确识别率 87%	德国 Potsdam-Bornim 农业研究所	Bauriegel ^[49]
玉米-黄曲霉菌株	高光谱成像 (400~1 000 nm)	LSD, DA	接种 48 h 可识别	意大利农业工业化创新实验室	Fiore ^[50]
小麦-呕吐毒素	高光谱成像 (400~1 000 nm)	LDA	准确率 95%	美国农业部食品安全实验室	Delwiche ^[51]
玉米-黄曲霉菌	荧光光谱成像 (400~900 nm)	ANOVA	差异显著	美国密西西比州立大学	Hruska ^[52]
玉米-黄曲霉毒素 B ₁	高光谱成像 (1 100~1 700 nm)	PLS-DA	识别率 96.9%	韩国忠南大学	Kandpal ^[53]
小麦-镰刀菌污染	高光谱成像 (400~1 000 nm)	PLS-DA	识别率 90%	加拿大粮食委员会粮食研究实验室	Shahin ^[54]
小麦-青霉、曲霉	高光谱成像 (700~1 100 nm)	LDA, QDA	识别率 91.7%	加拿大曼尼托巴大学	Singh ^[55]
玉米粒-黄曲霉毒素污染	高光谱成像 (1 000~2 500 nm)	PCA-FDA	识别率 88%	中国农业大学	Wang ^[56]
玉米粒-黄曲霉毒素污染	荧光光谱成像 (400~700 nm)	SAM	识别率 92.3%	中国农业大学	Wang ^[57]
玉米粒-镰刀菌	高光谱成像 (1 000~2 498 nm)	PLSR	$R^2=0.94$, RMSEP=12.9 h	南非斯泰伦博斯大学	Williams ^[58]
玉米-黄曲霉毒素含量	荧光光谱成像 (400~600 nm)	MLR	$R^2=0.72$	美国密西西比州立大学	Yao ^[59]
玉米-黄曲霉毒素含量	荧光光谱成像 (400~900 nm)	BE NDFI	识别率 87% $R^2=0.81$	美国密西西比州立大学	Yao ^[60]
玉米-黄曲霉毒素含量	荧光光谱成像 (399~701 nm)	LS-SVM	识别率 83.34%	美国密西西比州立大学	Zhu ^[61]

研究单位或课题组开展了近红外光谱成像和荧光光谱成像的粮食真菌污染及毒素检测,部分总结见表1。中国农业大学 Chu 等^[62]利用近红外光谱成像检测玉米单粒的黄曲霉毒素污染水平,识别率为82.5%。美国密西西比州立大学 Hruska 等^[63]分析了接种产毒曲霉和脱毒曲霉的玉米籽粒横断面内荧光发射时间的影响,产毒与不产毒断面的荧光信号及分布有显著差异。中国农业科学院农产品加工研究所 Xing 等^[64]利用荧光高光谱图像鉴别花生黄曲霉菌株不产毒和产毒菌株类型,识别率分别为100%和80%。南京农业大学 Liang 等^[65]利用高光谱成像法测定不同水平的脱氧雪烯醇的散装小麦籽粒,识别率为97.2%。美国农业部食品安全实验室 Delwiche 等^[66]利用近红外光谱成像筛选四个特征波长(1100, 1197, 1308和1394 nm)评价硬质小麦籽粒被镰刀菌污染的程度。真菌污染及真菌毒素分布的不均匀性影响了检测的可靠性,光谱成像技术可解决这个问题。但对样本的整体性有效评价还存在许多挑战,检测准确性和速度需要进一步提高,光谱成像检测仪器价格较高,成本也限制了该技术实际和大规模的应用。

3 展望

光谱分析技术在粮食真菌毒素检测领域已展现了巨大的应用潜力,但仍处于试验探索阶段。已有研究分别利用近红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱及与其他技术相结合实现了粮食中真菌毒素的快速筛查、定性判别或高灵敏检测,为粮食及其制品在流通、贮藏及加工过程质量与安全控制提供了新

的途径。通过进一步研究可提供一种全新的方法,在粮食的原料筛选、过程控制和安全保障方面具有广阔的应用前景,但光谱分析技术仍然面临着一些亟待解决的问题,如检测的认可度、检测精度和稳定性。

粮食真菌污染的随机性和毒素分布的不均匀性,在传统检测尺度下很难得到稳定的光谱预测模型,如近红外光谱在低含量真菌毒素检测时精度不高,拉曼光谱在传统尺度下无法获取有效的拉曼信号。如果能将显微成像技术与光谱技术有机结合,可将光谱分析技术的研究内容拓展深入到微观领域,为精细化科学研究提供一种新的手段。前期研究比较不同模态下光谱预测粮食真菌毒素的效果,但在光谱信息采集时,不同模态光谱获取样本信息的位置不同,因毒素分布的不均匀性,这种研究无法获得令人信服的比较结果。江苏大学自主开发了显微多模态融合光谱检测系统,已获得发明专利授权(ZL201710082623.1),通过共享光学主轴线创新设计,实现三种模态光谱的同位获取,为真菌毒素的光谱分析打开一个全新的研究空间。

粮食样品中毒素浓度和分布不均匀、背景成分的干扰、光谱采集定位精度及环境因素的变化均会影响检测的精度。通过多光谱信息融合技术可获得的信息更全面、检测结果更客观精确。对多种光谱系统来说,信息具有多样性和复杂性,信息融合方法要求具有鲁棒性和并行处理能力,其中协调优化和综合处理是信息融合的核心。将不同模态的光谱信息进行融合,开发新的信息处理算法,可为粮食真菌毒素高精度检测提供新途径。

References

- [1] XU Ri-gan, PANG Guo-fang(旭日干, 庞国芳). Study on the Status Quo, Problems and Countermeasures of Food Safety in China(中国食品安全现状、问题及对策策略研究). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2016. 1.
- [2] Shanakhat H, Sorrentino A, Raiola A, et al. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(11): 4003.
- [3] Bueno D, Istamboulie G, Muñoz R, et al. Applied Spectroscopy Reviews, 2015, 50(9): 728.
- [4] Pereira V L, Fernandes J O, Cunha S C. Trends in Food Science & Technology, 2014, 36(2): 96.
- [5] Orina I, Manley M, Williams P J. Food Research International, 2017, 100: 74.
- [6] Hussain N, Sun D W, Pu H. Trends in Food Science & Technology, 2019, 91: 598.
- [7] Tao F, Yao H, Hruska Z, et al. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2018, 100: 65.
- [8] Bueno D, Istamboulie G, Muñoz R, et al. Applied Spectroscopy Reviews, 2015, 50(9): 728.
- [9] Wu Q, Xie L, Xu H. Food Chemistry, 2018, 252: 228.
- [10] Dowell F E, Ram M S, Seitz L M. Cereal Chemistry, 1999, 76(4): 573.
- [11] Pearson T C, Wicklow D T, Maghirang E B. Transactions of the ASAE, 2001, 44(5): 1247.
- [12] Sohn M, Himmelsbach D S, Barton II F E. Cereal Chemistry, 2004, 81: 429.
- [13] Fernández-Ibañez V, Soldado A, Martínez-Fernández A, et al. Food Chemistry, 2009, 113(2): 629.
- [14] Tallada J G, Wicklow D T, Pearson T C, et al. Transactions of the ASABE, 2011, 54(3): 1151.
- [15] Della Riccia Giacomo, Del Zotto Stefania. Food Chemistry, 2013, 141: 4289.
- [16] Miedaner T, Han S, Kessel B, et al. Plant Breeding, 2015, 134(5): 529.
- [17] Peiris K H S, Bockus W W, Dowell F E. Cereal Chemistry, 2016, 93(1): 25.
- [18] Caporaso N, Whitworth M B, Fisk I D. Applied Spectroscopy Reviews, 2018, 53(8): 667.
- [19] Tao F, Yao H, Zhu F, et al. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67: 5230.
- [20] Girolamo A, Cervellieri S, Cortese M, et al. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(4): 1946.
- [21] Wang W, Heitschmidt G W, Ni X, et al. Food Control, 2014, 42: 78.
- [22] Wang W, Ni X, Lawrence K C, et al. Journal of Food Engineering, 2015, 166: 182.

- [23] HUANG Xing-yi, DING Ran, SHI Jia-chen(黄星奕, 丁然, 史嘉辰). *Journal of Agricultural Science and Technology(中国农业科技导报)*, 2015, 17(5): 27.
- [24] ZHANG Qiang, LIU Cheng-hai, SUN Jing-kun, et al(张强, 刘成海, 孙井坤, 等). *Journal of Northeast Agricultural University(东北农业大学学报)*, 2015, 46(5): 84.
- [25] Shen F, Wu Q, Shao X, et al. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 55(3): 1175.
- [26] Liu Y, Delwiche S R, Dong Y. *Food Additives and Contaminants*, 2009, 26(10): 1396.
- [27] Wu X, Gao S, Wang J S, et al. *Analyst*, 2012, 137(18): 4226.
- [28] Zheng J, He L. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2014, 13(3): 317.
- [29] Lee K M, Herrman T J, Bisrat Y, et al. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(19): 4466.
- [30] Lee K M, Davis J, Herrman T J, et al. *Food Chemistry*, 2015, 173: 629.
- [31] Lee K M, Herrman T J. *Food and Bioprocess Technology*, 2016, 9(4): 588.
- [32] Li A, Tang L, Song D, et al. *Nanoscale*, 2016, 8(4): 1873.
- [33] Yuan J, Sun C, Guo X, et al. *Food Chemistry*, 2017, 221: 797.
- [34] Chen Q, Yang M, Yang X, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 189: 147.
- [35] Gillibert R, Triba M N, de la Chapelle M L. *Analyst*, 2018, 143(1): 339.
- [36] Žukovskaja O, Kloß S, Blango M G, et al. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(15): 8912.
- [37] Shao B, Ma X, Zhao S, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1033: 165.
- [38] Guo Z, Wang M, Wu J, et al. *Food Chemistry*, 2019, 286: 282.
- [39] Rasch C, Kumke M, Löhmansröben H G. *Food and Bioprocess Technology*, 2010, 3(6): 908.
- [40] Rasch C, Böttcher M, Kumke M. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 397(1): 87.
- [41] Pennacchio A, Varriale A, Esposito M G, et al. *Analytical Biochemistry*, 2015, 481: 55.
- [42] Karlovsky P, Suman M, Berthiller F, et al. *Mycotoxin Research*, 2016, 32(4): 179.
- [43] Chen Q, Hu W, Sun C, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 938: 137.
- [44] Chen L, Wen F, Li M, et al. *Food Chemistry*, 2017, 215: 377.
- [45] Tian J, Wei W, Wang J, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1000: 265.
- [46] Aiyama R, Trivittayasil V, Tsuta M. *Food Control*, 2018, 85: 113.
- [47] Samokhvalov A V, Safenkova I V, Zherdev A V, et al. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2018, 505(2): 536.
- [48] Jin J, Tang L, Hruska Z, et al. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2009, 69(2): 158.
- [49] Bauriegel E, Giebel A, Geyer M, et al. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2011, 75(2): 304.
- [50] Del Fiore A, Reverberi M, Ricelli A, et al. *International Journal of Food Microbiology*, 2010, 144(1): 64.
- [51] Delwiche S R, Kim M S, Dong Y. *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, 2011, 5(2): 63.
- [52] Hruska Z, Yao H, Kincaid R, et al. *Journal of Food Science*, 2013, 78(8): 1313.
- [53] Kandpal L M, Lee S, Kim M S, et al. *Food Control*, 2015, 51: 171.
- [54] Shahin M A, Symons S J. *Journal of Food Measurement & Characterization*, 2012, 6(1-4): 3.
- [55] Singh C B, Jayas D S, Paliwal J, et al. *International Journal of Food Properties*, 2012, 15(1): 11.
- [56] Wang W, Heitschmidt G W, Ni X, et al. *Food Control*, 2014, 42: 78.
- [57] Wang W, Lawrence K C, Ni X, et al. *Food Control*, 2015, 51: 347.
- [58] Williams P J, Geladi P, Britz T J, et al. *Journal of Cereal Science*, 2012, 55(3): 272.
- [59] Yao H, Hruska Z, Kincaid R, et al. *Food Additives and Contaminants*, 2010, 27(5): 701.
- [60] Yao H, Hruska Z, Kincaid R, et al. *Transactions of the ASABE*, 2013, 56(5): 1977.
- [61] Zhu F, Yao H, Hruska Z, et al. *Transactions of the ASABE*, 2016, 59(3): 785.
- [62] Chu X, Wang W, Yoon S C, et al. *Biosystems Engineering*, 2017, 157: 13.
- [63] Hruska Z, Yao H, Kincaid R, et al. *Frontiers in Microbiology*, 2017, 8: 1718.
- [64] Xing F, Yao H, Hruska Z, et al. *Sensing for Agriculture and Food Quality and Safety IX*, 2017, 10217: 102170I.
- [65] Liang K, Liu Q X, Xu J H, et al. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2018, 85(5): 953.
- [66] Delwiche S R, Rodriguez I T, Rausch S R, et al. *Journal of Cereal Science*, 2019, 87: 18.

Spectroscopic Techniques for Detection of Mycotoxin in Grains

GUO Zhi-ming, YIN Li-mei, SHI Ji-yong, CHEN Quan-sheng, ZOU Xiao-bo

School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

Abstract China is one of the countries with serious concerns about mycotoxin contamination of agricultural food and feed commodities in the world. Mycotoxin contamination leads to a substantial economic loss of grain and oil products coupled with public health hazards; hence, the rapid detection and control of mycotoxin are imminent. The traditional wet chemical detection methods cannot meet the needs of rapid and real-time detection in the process of grain production, supply, distribution, and processing. Even though classical techniques such as HPLC are accurate and sensitive, they have the disadvantage of being time-consuming, entail complex sample preparation, expensive and consume large volumes of chemical reagent. Molecular spectrum is the spectral response produced by the transition between the vibrational or rotational energy levels of molecules, which interprets the structural information of molecules. It can determine the rotary inertia, band length, bond strength, and dissociation energy of molecules, and can be used for the detection of chemical components and properties in samples. The light produced by the transition of the molecules of mycotoxin contaminated grain sample under the excited state is acquired by the photodetector through the optical path system. The spectral intensity and the concentration of the tested substance are underpinned by the Lambert-Beer law within a certain range, which can realize the rapid and quantitative detection of mycotoxin in grain. Compared with the traditional methods of fungal toxins detection, spectral analysis technologies have significant technical advantages of rapid, non-destructive and green. The importance and urgency of mycotoxin detection in grain were analyzed, and then the technical principle and theoretical basis of spectral analysis techniques employed for the detection were introduced. Near-infrared spectroscopy is the vibration caused by the change of electric dipole moment, Raman spectrum responses to the vibration caused by molecular polarization, while the fluorescence spectrum reflects the molecular information with long conjugated structure. Spectral imaging expands from one-dimensional to two-dimensional distribution in detection, and detects mycotoxin quickly and accurately by spectral and feature analysis. This work analyzed the research progress and development trend of different spectral analysis technology, and also exposed the advantages and disadvantages of each technique. The investigation revealed the increasing researchers focus on this research field, and the detection and exploration of grain mycotoxin based on spectral analysis technology, which has become a research hotspot of food safety. Through literature review, it can be found that spectral analysis technology provides a novel approach for rapid screening, qualitative identification, or high-sensitivity detection of mycotoxin in food, but there are still many problems that need to be solved. The applications along with major barriers and limitations of these spectral techniques are discussed, with emphasis on the development of recognition, accuracy and stability. Spectroscopic techniques have the potential to fulfill the need for mycotoxin detection. However, they still require enhancement of theory interpretation, detection scale and accuracy. We believe this review will be an effective guide for rapid detection of mycotoxin in the grain to provide a methodological reference.

Keywords Grain; Mycotoxin; Near infrared spectroscopy; Raman spectroscopy; Fluorescence spectroscopy; Multimodal fusion spectroscopy; Spectral imaging

(Received Nov. 5, 2019; accepted Jan. 20, 2020)