



روش‌های غیرمخرب طیف‌سنجی در شناسایی و اندازه‌گیری کمی مایکوتوکسین‌های مختلف در پسته (مقاله مروری)

فهمیه فرید شایگان^۱، روح‌الله کرمی اسبو^{۲*}

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، تهران، ایران

^۲ موسسه تحقیقات گیاه پزشکی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۳/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۵/۲۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۶/۱۵

چکیده

مساله آلودگی پسته به آفلاتوکسین یکی از مسائل مهم تحقیقاتی و یکی از معضلات ملی و منطقه ای این محصول با ارزش می باشد و همواره کشورهای صادر کننده پسته در راستای رقابت در بازار بین المللی از این حربه علیه پسته ایران استفاده نموده اند. بسیاری از محصولات کشاورزی از آلودگی آفلاتوکسین در معرض خطر هستند و به دلیل خطرات بهداشتی مقادیر مجاز آن را در مواد غذایی تعیین کرده اند. بنابراین در کشاورزی به کنترل کننده ها یا پردازنده های محصولات، که سریع و ارزان هستند، نیاز داریم. وجود قارچ و تغذیه هاگ ها باعث رشد آنها و تولید سم بیشتر در محصول می شود. هدف از این تحقیق، مروری بر استفاده از برخی روش‌های طیف‌سنجی برای تشخیص نوع و میزان غلظت آفلاتوکسین پسته با استفاده از یک روش ساده و استخراج سریع یک مرحله ای برای کشف و امکان پیاده سازی روش برای تجزیه و تحلیل در محل می باشد. پیشنهاد روش رامان تقویت شده سطحی (SERS) می تواند به عنوان ابزاری قدرتمند برای تولید قدرت مفید برای تجزیه و تحلیل با دقت و راحتی زیادی برای تشخیص آفلاتوکسین در بسیاری از نقاط نمونه مورد نیاز تجزیه و تحلیل سریع، باشد.

واژه های کلیدی: آفلاتوکسین، محصولات غذایی، رامان تقویت شده سطحی

۱. مقدمه

ایمنی غذا یکی از مهم ترین مشکلات موجود در جهان است. بر این اساس، مطالعات مختلفی برای بحث در مورد روش های رفع نگرانی های مصرف کننده در جنبه های مختلف ایمنی غذا، انجام شده است [۱-۴]. هزینه های اجتماعی مرتبط با افزایش بیماری ها مانند بیماری های کبدی، یا مشکلات مربوط به تخریب محصولات می تواند گران تر از اقدامات پیشگیرانه برای کاهش

*عهده دار مکاتبات: روح‌الله کرمی اسبو

نشانی: موسسه تحقیقات گیاه پزشکی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، ایران

پست الکترونیک: E-mail:karamiosboo@gmail.com

تلفن: ۰۲۱۲۲۴۰۳۰۱۲

حضور آفلاتوکسین در زنجیره غذایی باشد. آفلاتوکسین مساله مهمی برای سلامتی انسان است، که باید توجه زیادی نسبت به آن صورت گیرد [۵]. ایران با داشتن حدود ۴۴۰ هزار هکتار سطح زیر کشت باغات پسته در حدود ۵۷ درصد تولید جهانی و متجاوز از ۶۰ درصد صادرات جهانی این محصول مهم و اقتصادی را به خود اختصاص می دهد و به عنوان بزرگ ترین و مهم ترین کشور تولیدکننده و صادرکننده پسته در جهان در بین کشورهای تولیدکننده و صادرکننده پسته (ایران، آمریکا، ترکیه، سوریه، یونان و غیره) به شمار می رود. با توجه به اهمیت غذایی و ارزش اقتصادی چشمگیر پسته، مشکلات زیادی بر سر راه تولید، بازاریابی و فروش آن وجود دارد که تاخیر در برداشت محصول به دلیل بهره اقتصادی بیشتر (از طریق افزایش وزن دانه و در نهایت افزایش مقدار تولید در واحد سطح)، نحوه فراوری و عدم بسته بندی مناسب از جمله این موارد است. بیشتر از ۲۰ نوع آفلاتوکسین وجود دارد، اما چهار نوع اصلی آن شامل $G1(C_{17}H_{12}O_7)$ ، $B2(C_{17}H_{14}O_6)$ ، $B1(C_{17}H_{12}O_2)$ و $G2(C_{17}H_{14}O_7)$ می باشد. میزان اثر آفلاتوکسین ها به ترتیب ذیل می باشد $B1 > G1 > B2 > G2$. آفلاتوکسین ها (AF) گروهی از میکوتوکسین های سمی کبد، سرطان زا، جهش زا و تراژونیک هستند، که عمدتاً توسط *Aspergillus flavus*، *A. parastiticus* و *A. nomius* تولید می شوند. قارچ های مذکور هم روی درخت و هم طی مراحل فراوری و انبار می توانند محصول را آلوده کنند و در صورت آلوده شدن محصول به هاگ آن ها و فراهم شدن شرایط دمایی و رطوبتی مطلوب، هاگ رشد کرده و قارچ را تولید می کند و قارچ ها نیز سم تولید می کنند. اگرچه تعداد معدودی از پسته ها آلوده به آفلاتوکسین هستند، ولی سرعت انتشار آلودگی زیاد بوده و حجم بزرگی از پسته آلوده خواهد شد. حداکثر میزان آفلاتوکسین در غلات و دانه های روغنی که برای دام و انسان مصرف می شود، توسط سازمان غذا و دارو (FDA) و کمیسیون اروپا (EC) تنظیم شده است. محدودیت های نظارتی برای AFB1 از ۱ تا ۲۰ ppb است. در ایالات متحده، سازمان غذا و دارو (FDA) برای AF کل حداکثر ۲۰ ppb در غذای انسان، و حداکثر ۳۰۰ ppb در غذای حیوانات محدودیت در نظر گرفته شده است [۹-۶].

روش های تشخیص آفلاتوکسین که در حال حاضر در دسترس است، از جمله کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) و تست الایزا (ELISA) بسیار دقیق هستند [۱۱-۱۰]. با این حال، این روش های عملی، با توجه به طولانی بودن زمان آنالیزشان، برای پاسخگویی در بازه زمانی کوتاه مناسب نیستند. پیچیدگی تجزیه و تحلیل، و نیاز به پرسنل آموزش دیده، مشکلات این روش ها می باشند. از جمله معایب روش HPLC این است که گران بوده و همچنین دارای ایمنی کم و ستون هایی است که ماندگاری کمی دارند. ELISA نیز روشی فاقد تأیید قطعی و کمی سازی دقیق است [۲].

مطالعات بی شماری برای عملکرد سریع، همچنین روش های ساده و ارزان با حساسیت بالا و ویژگی برای تشخیص و شناسایی به موقع وجود و نوع آفلاتوکسین صورت گرفته است. استفاده از تجهیزات قابل حمل و استفاده از حلال غیر خطرناک، برای تجزیه و تحلیل آفلاتوکسین در موقعیت هایی که نمونه ها جمع آوری شده اند، مناسب تر است [۱۲]. در این راه، روش های طیف سنجی بسیار امیدوار کننده و عالی هستند. روش های طیف سنجی ارتعاشی (NMR) و طیف سنجی مادون قرمز نزدیک (NIR) و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) [۱۳] طیف سنجی رامان [۱۴-۱۵] در اوایل قرن ۲۰ معرفی شدند و به سرعت به عنوان ابزارهای سریع و غیر مخرب در کاربردهایی مانند شناسایی مواد اولیه و بازرسی کیفیت، تجزیه و تحلیل میکوتوکسین ها توسعه یافته اند [۱۷-۱۵]. طیف سنجی به دلیل اینکه عوامل مخربی از جمله حرارت، شیمیایی، مکانیکی، فوتوشیمیایی، فوتوفیزیکی در آنها نقشی ندارند، غیر مخرب هستند [۱۹-۱۸].

۲. روش انجام کار

۲-۱. طیف سنجی رامان

طیف سنجی رامان می تواند امکان دریافت طیف پیوندها از ملکول های مایکوتوکسین، در محیط های آبی را فراهم کند. با گسیل نور و پراکندگی ناکشسان نور فرودی لیزر، اثر آن به صورت قله ها در طیف دیده می شود که به مدهای نوسانی ملکول بستگی دارند و همان بسامد شیفت پیدا کرده انرژی نور فرودی هستند. برهم کنش نور محرک و حالت های ارتعاشی پیوندهای ملکولی، گروه های عاملی خاصی را نشان می دهند. طیف سنج ها ابزارهایی برای غربالگری نمونه های آلوده به آفلاتوکسین هستند، زیرا آنها ذاتاً سریع، خاص و تا حد زیادی به صورت آنالیزهای کامپیوتری انجام می شوند. روش طیف سنجی رامان تقویت شده سطحی (SERS) یکی از تکنیک های امیدوار کننده در طیف سنجی رامان است که تا حد زیادی حساسیت تشخیص و سنجش را بهبود می بخشد و در سال ۱۹۷۰ کشف شد. دو مکانیزم برای توضیح تقویت سیگنال های رامان در حضور نانوساختارهای فلزی نجیب ارائه شده است: تقویت الکترومغناطیسی و تقویت شیمیایی.

تقویت الکترومغناطیسی در SERS ناشی از برانگیختگی رزونانس پلاسمون سطح است [۲۱-۲۰] و تقویت شیمیایی ناشی از افزایش احتمال گذار رامان، زمانی که ملکول ها جذب سطح زبر می شوند [۲۲]. تحقیقات اخیر بر روی افزایش تقویت برای رسیدن به آشکارسازی سیگنال ملکول است. در سال ۱۹۹۰ با پیشرفت علم نانو و با استفاده از فوتونیک پیشرفت زیادی در زمینه سیستم رامان صورت گرفت که به سمت تولید لایه های SERS برای آشکارسازی محدوده وسیعی از آنالیت ها انجام شد. انواع مختلفی از لایه های فلزی از نوع (Ag, Au, Cu) به صورت رایجی برای این کار تولید شده اند [۲۳]. در این تکنیک لازم است ملکول های آنالیت جذب لایه یا سطح سرز شوند، تا سیگنال های آنها تقویت شوند. قله های به دست آمده از این تکنیک بسیار تیز و باریک تر از قله های فلورسانس هستند. با این روش سرعت آنالیز نیز افزایش می یابد. وقتی لایه سرز همراه با آنالیت در معرض پرتو لیزر قرار می گیرد، میدان نور فرودی در جایگاه هایی با نام نقاط داغ الکترومغناطیسی تحت عنوان اثر پلاسمون سطحی محلی افزایش می یابد [۲۴]. توزیع ناهمگون نقاط داغ پلاسمون های سطحی مانع کاربرد آنالیز کمی ملکول های هدف در تکنیک SERS می شود. مقدار شدت نهایی رامان در سطح دو بعدی با گرفتن میانگین بین ۱۰ تا ۲۰ نقطه انجام می شود. ساخت لایه با عملکرد خوب در برنامه های SERS به ویژه برای برنامه های واقعی، مانند تجزیه و تحلیل مواد غذایی، بسیار موثر است [۲۷-۲۵].

حساسیت و تکرارپذیری دو مورد از مهمترین پارامترهای شیمیایی هستند. برای تجزیه و تحلیل کمی لایه یکنواخت و قابل تکرار لازم است تا برای تقویت سیگنال های سازگار هنگام غربالگری و تجزیه و تحلیل، بهترین تقویت، نشان داده شود. برای لایه تجاری، استاندارد سازی یک لایه و یک پروتکل برای تحلیل و بررسی SERS مهم است. با این روش می توان آنالیز کمی در خصوص مایکوتوکسین های aflatoxin B1 (AFB1), ochratoxin A (OAT) و fumonisin B (FUMB) که در محصولات کشاورزی (دانه های غلات، میوه ها و خشکبار) موجود هستند را انجام داد [۲۸]. از این تکنیک در شناسایی گستره وسیعی از مواد شیمیایی [۲۹] دارویی [۳۰]، سمی [۳۱]، فلزات سنگین [۳۲] استفاده شده است.

به دلیل حساسیت، خاصیت و سرعت زیاد، SERS به طور گسترده ای در بیوشیمی، زیست شناسی ملکولی، علوم محیطی و علوم غذایی برای شناسایی و تمایز طیف گسترده ای از عوامل مورد هدف، کاربرد دارد [۳۳]. پیشرفت توسعه طیف سنجی تقویت شده رامان SERS و برنامه های کاربردی آنها در تجزیه و تحلیل شیمیایی مواد غذایی، از شناسایی و توصیف آنالیت های هدف در حلال

های ساده تا ماتریس های غذایی پیچیده، خلاصه می شود. به این ترتیب مزایا و محدودیت های مختلف لایه ها و روش های SERS مورد بحث قرار گرفته اند. SERS یک تکنیک پیشرفته است که در آن از پدیده های سطح نانو ساختارها، برای افزایش پراکندگی ناکشسان ضعیف اثر رامان ملکول های جذب شده روی سطح و جاهای خالی موجود در بین ذرات فلزی مانند نقره، طلا و مس، استفاده می شود [۳۴-۳۵]. SERS می تواند نمونه ها را با حساسیت و سرعت زیاد، اندازه گیری کند و اطلاعات جامع، برای هر یک از ملکول های جذب شده ذرات نانو فلزی، در هر جهتی را در اختیار می گذارد. با این حال، توانایی و دقت تشخیص ملکول هدف تحت تاثیر تغییرات مورفولوژی نانو ساختارها و تغییر جذب ملکولی بسیار زیاد است. مقبولیت آنالیز SERS تا حد زیادی توسط روش های تهیه لایه های SERS صورت می گیرد [۳۶-۴۳]. نکته کلیدی در SERS، تقویت زیاد میدان الکترومغناطیسی تابشی در نقاط گرم تولید شده توسط پلاسمون های سطح [۴۴] بر روی سطوح فلزی زبر یا مابین نقاط اتصال نانو ذرات با کلئیدهای فلزی است. پیشرفت های به دست آمده در ساخت لایه ها و لیتوگرافی، دستیابی به لایه های نازک نانو ساختار مهندسی یا مجسمه سازی شده نقاط گرم را افزایش می دهند [۴۵]. استفاده از نانو ساختارهای فلزی باعث افزایش حساسیت و ظرفیت طیف سنجی معمولی رامان می شود. نمودار شدت پراکندگی انرژی این انتقال ها طیفی را ایجاد می کند که می تواند برای شناسایی ملکول های خاص مورد کاوش، استفاده شود [۱۲].

یک SERS معمولی با عامل افزایش و تقویت بالاتر از مطالعات قبلی برای شناسایی یک ملکول معرفی شده است [۴۴]. برای اندازه گیری SERS، نانو ذرات باید انباشت شوند. مطالعات گذشته نشان داد که نانو ذرات فلزی در ابتدا رسوب می کنند و رشد آنها با پیشرفت واکنش رخ می دهد [۴۶-۴۷ و ۴۳]. اندازه و پایداری نانو ذرات می تواند با تغییر محیط های اطراف ذرات مانند pH محلول های واکنش دهنده، غلظت عوامل کاهش دهنده و تثبیت کننده و نسبت نانو ذرات، تغییر کند [۴۷]. تعیین بهترین وضعیت مناسب برای ماده هدف مورد نظر همراه با لایه SERS، گرفتن طیف مطلوب از نمونه ها با توجه به شرایط دستگاه به دلیل پیچیدگی ماتریس ماده هدف، محاسبات مورفولوژی سطح و میزان تقویت طیف رامان آن، محاسبات مربوط به مقایسه طیف ها از لحاظ ارتفاع و مساحت زیر پیک ها، محاسبات و اجرای برنامه های کامپیوتری مربوط به تعیین غلظت سم ها در محصول از جمله مسائل و مواردی است که هر کدام با پیچیدگی های خاص خود برای اجرا باید در نظر گرفته شوند.

راه های مختلفی برای تکنیک SERS علاوه بر کلئید های طلا، نقره و مس وجود دارد از جمله نوارها و سیم های آنها که از روش سونش الکتروشیمیایی برای ایجاد زبری در سطح آنها استفاده می شود. نانو ذرات فلزی معلق در حلال، نانو ذرات قرار داده شده روی سطح زیر لایه و نانو ساختارهای ساخته شده روی زیر لایه نیز کاربرد دارند.

۲-۲. طیف سنجی مادون قرمز نزدیک (NIR) (Near Infrared Spectroscopy)

کیفیت غلات می تواند توسط طیف سنجی مادون قرمز با تعیین پارامترهایی از جمله (رطوبت، پروتئین، روغن و ...) مشخص شود، زیرا سریع، غیر مخرب و بدون نیاز به مواد شیمیایی و سازگار با محیط زیست است. همچنین این روش برای شناسایی انواع مختلفی از جمله باکتری های بیماری زا و مخمرها به کار رفته است و می تواند برای شناسایی تغییرات طول پیوند و زاویه در هر دقیقه به کار رود. از آنجا که برهم کنش نور با ماده، زمینه مناسبی برای مطالعه آن فراهم می کند، امکان به کارگیری آن را در زمینه های شیمی، داروسازی، زیست شناسی، مواد غذایی، غلات و ... ایجاد کرده است، به همین جهت سالهاست که برای کنترل کیفیت

در صنایع غذایی به کار می رود. اغلب روش هایی که برای شناسایی نوع قارچ و پیوندهای شیمیایی به کار می روند، به هزینه مالی زیاد و تخصص نیاز دارند. این مشکل به کمک طیف سنجی مادون قرمز با اصلاحات و به روزرسانی های منظم طرح های طبقه بندی شده بر طرف می شود [۴۸]. طیف سنجی مادون قرمز، برهم کنش بین تابش الکترومغناطیس مادون قرمز و پیوندهای شیمیایی را در بازه (۸۰۰-۲۵۰۰ nm) مشخص می کند [۴۹]. بازتاب یا عبور نور تابشی از نمونه، انرژی اورتن های ملکولی را از پیوندهای شیمیایی و ارتعاشی، تعیین می کند. انرژی این ارتعاش ها، ماهیت شیمیایی پیوندها را مشخص می کند که اطلاعاتی از گروه های عاملی ملکول را نشان می دهد. طیف سنجی مادون قرمز میانه (۲۵۰۰-۱۰۰۰۰ nm) در تحلیل شیمی ارگانیک، بکار می رود. مادون قرمز نزدیک (NIR) در محدوده (۲۵۰۰-۸۰۰ nm یا ۱۲۵۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹) کمتر استفاده می شود، زیرا شامل اورتن های پهن و ترکیبات گروه های CH, NH, OH, SH می شود. اورتن های پهن و هم پوشانی پیوندهای ترکیبی، ناشی از طیف ترکیبی دارای شدت یک تا دو مرتبه کمتر از شدت قله های طیف در ناحیه مادون قرمز میانی هستند [۵۰].

برای این آنالیز چند مرحله ضروری است [۵۱]:

(۱) کالیبره کردن نمونه ها از طریق آنالیز های شیمیایی (HPLC, GC)

(۲) طیف مادون قرمز نمونه مرجع با مدهای بازتاب و عبور

(۳) پردازش ریاضی برای بیس لاین کردن نوسان ها

(۴) مدلی برای تصحیح مقادیر طیف و طیف مرجع

۲-۳. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy)

طیف FTIR به دست آمده برای هر ترکیب، اطلاعات مربوط به اثر انگشت (منحصر به فرد) را می دهد [۵۲]. به این دلیل که بیوملکول ها از جمله لیپیدها، کربوهیدرات ها و اسیدهای نوکلئیک، دارای اثر انگشت ارتعاشی منحصر به فرد و گروه های عاملی وابسته به فرکانس نور مادون قرمز هستند، مقدار زیادی از اطلاعات نمونه از قله های طیف FTIR به دست می آیند [۵۳-۵۴]. پیش بینی می شود که نتایج به دست آمده از آنالیزهای این طیف سنجی برای راه اندازی یک پایگاه داده مرجع برای تشخیص سریع و تمایز بین سموم مختلف مواد غذایی مفید است [۵۵].

امروزه روش های تحلیلی از جمله طیف سنجی مادون قرمز (MIR; 4000-400 cm⁻¹, 2.5-20 μm) برای شناسایی ترکیبات ملکولی بر اساس اطلاعات ارتعاشی، ارتعاشی-چرخشی و چرخشی استفاده می شوند. طیف سنجی مادون قرمز (IR-ATR) برای تجزیه و تحلیل سریع کالاهای آلوده به مایکوتوکسین مانند ذرت، گندم، کشمش و بادام زمینی استفاده می شود [۵۶]. طیف سنجی مادون قرمز اطلاعات ذاتی ملکول را با طیف جذب فراهم می کند. این تکنیک به شناسایی تغییرات ماتریس با توجه به تغییرات فیزیکی در نتیجه آلودگی قارچی (شامل اسیدهای چرب، پروتئین ها) بیشتر از شناسایی متابولیت های مجزا می پردازد [۵۷-۵۸].

۲-۴. طیف سنجی MIR (Mid-infrared)

طیف سنجی MIR بازه ۲۵۰۰-۲۵۰۰۰ nm را در بر می گیرد که به برخی گروه ها از جمله C-H, O-H, N-H, C-O و C=O حساس هستند. این بازه می تواند به چهار ناحیه تقسیم شود: X-H ناحیه کششی ۴۰۰۰-۲۵۰۰ cm⁻¹، ناحیه پیوندهای سه گانه ۲۰۰۰-۲۵۰۰ cm⁻¹، پیوند دو گانه ۱۵۰۰-۲۰۰۰ cm⁻¹ و ناحیه انگشت نگاری ۴۰۰-۱۵۰۰ cm⁻¹ [۵۹]. طیف سنجی FTIR در ترکیب با تجهیزات بازتاب از جمله طیف سنجی فوتوآکوستیک (PAS)، طیف سنجی بازتاب (DRS)، برای شناسایی عفونت قارچی و مایکوتوکسین یا باقی مانده سموم در انواع مختلف نمونه ها انجام شد [۶۰-۶۱].

۳. یافته ها

۳-۱. طیف سنجی رامان

در یک تحقیق، طیف SERS با کیفیت بالا برای تشخیص آفلاتوکسین ها با حد تشخیص غلظت های کم و عالی با کمک توانایی تفکیک، با مقایسه طیف SERS واقعی و طیف Raman نظری به دست آمد [۶۲]. در کار Lee, Herrman طیف سنجی سریع و حساس رامان تقویت شده سطح (SERS) برای تشخیص آفلاتوکسین بر اساس توسعه مدل طبقه بندی و کمی کردن میزان آفلاتوکسین ذرت در غلظت های ۰ تا ۱۲۰۶ میکروگرم / کیلوگرم استفاده شد. برای لایه موثر SERS نانو کره های Ag آماده شدند و با عصاره نمونه (نمونه استخراجی) برای اندازه گیری SERS مخلوط شد. پیوندهای قوی رامان با آفلاتوکسین مشارکت کرده و تغییر در هسته ذرت القا شده با آلودگی آفلاتوکسین در مناطق مختلف طیف سنجی SERS مشاهده شد. مدل های رگرسیون خطی چندگانه (MLR) دقت پیش بینی بیشتری را با ضرایب تصحیح قوی تر $r = 0.967 - 0.939$ و حساسیت بالاتر با محدودیت های تشخیص پایین تر (۳۶-۱۳ میکروگرم / کیلوگرم) و کمی (۱۲۱-۴۴ میکروگرم / کیلوگرم) نسبت به سایر مدل های کمی نشان دادند. روش پیشنهادی SERS یک ابزار تحلیلی موثرتر و کارآمدتر با دقت بالاتر و محدودیت کمتر در ذرت در مقایسه با روش های طیف سنجی موجود و طیف سنجی مرسوم خواهد بود [۶۳].

Montgomery و همکارانش در مورد طیف سنجی تقویت شده سطحی (SERS) ساختارهایی را با هدف ایجاد پیشرفت های قوی و قابل تکرار ارائه کرده است. ساختارها شامل آرایه های دوره ای نانو کره طلا در نزدیکی لایه نقره هستند که ممکن است اغلب طراحی و الگودهی شده باشند. آنها قادر به تحریک پلاریتون های پلاسمونی سطح موج بلوخ هستند (SPP surface plasmon polaritons) که می توانند با پلاسمون های سطح محلی (LSP Localized Surface Plasmon) نانو کره ها نیز جفت شده و منجر به افزایش چند برابر شوند [۶۴]. طیف پراکندگی رامان (SERS) آفلاتوکسین (AF) B1، B2، G1 و G2 با استفاده از لایه های آرایه nanorod نقره (AgNR) که به کمک لایه نشانی زاویه خراشی ساخته شده اند، به دست آمدند. قله های ارتعاشی قابل توجهی در لایه های تمیز شده با پلاسمای آرگون شناسایی می شوند و این قله ها با طیف Raman که با تئوری تابع چگالی (DFT) محاسبه می شود مطابقت دارند. با چنین حد تشخیص کم و توانایی متمایز، این احتمال را اثبات می کنیم که استفاده از سیستم تشخیص SERS به

عنوان لایه ای با حساسیت زیاد، برای تشخیص مایکوتوکسین استفاده شود [۶۵]. توسط سوالونی و بابایی لایه های نازک مجسمه نانو گل نازک با تقارن ۳، ۴ و ۵ بر روی زیرلایه های مسی با استفاده از روش OAD ساخته شده است. تقارن این نانو گل ها و به وجود آمدن آنها با تنظیم چرخش نگهدارنده ایجاد می شوند. میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) برای بدست آوردن مورفولوژی و ساختار نانو فیلم ها استفاده شد. طیف سنجی رامان بر روی همه انجام شد نمونه هایی که در معرض اشباع توسط محلول Bipyridine ($C_{10}H_8N_2$) -۴،۴ قرار گرفتند، بالاترین درجه افزایش را نشان دادند [۶۶]. در کار دیگر سوالونی و همکاران، از روش مهندسی سطح برای تولید لایه های نازک نانو ساختار ستاره ای شکل (درخت کاج) با تقارن های سه، چهار و پنج برابر بر روی زیرلایه مس استفاده شده است. لایه ها با استفاده از روش انباشت مایل OAD همراه با چرخش نگهدارنده نمونه در زوایای خاص به وجود آمدند. طیف سنجی رامان همه این نمونه ها بدست آمده است. مقایسه نتایج SERS برای ۴۰۴-بی پیریدین به دست آمده در این کار با نتایج به دست آمده Ag و لایه های طلا در اشکال مختلف با استفاده از SERS بهبود قابل توجهی نشان دادند. نتایج نانو ساختارهای مجسمه سازی شده منگنز نشان می دهد که نانو ساختارهای منگنز نه تنها می توانند جایگزین Ag و Au شوند، بلکه عامل تقویت بیشتری را نیز فراهم می کند [۶۷]. امکان به کارگیری روش طیف سنجی رامان و رامان تقویت شده توسط محمدی گل برای تشخیص آفلاتوکسین B1 پسته بررسی شده است که برای این کار از لایه های متشکل از کلئید نانو ذرات نقره روی شیشه برای نمونه ها با غلظت های ۵ و ۱۰۰۰ میکروگرم در لیتر انجام شد و نتایج طیف سنجی مبنی بر پیک های رامان آفلاتوکسین B1 که به روش (DFT) شناسایی و تایید شده اند، برای نمونه ها با غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر مشخص و نشان داده شدند. اما نشان دادن پیک ها برای غلظت ۵ میکروگرم بر لیتر ممکن نشد. لذا برای آشکارسازی پیک های مربوطه در این غلظت بایستی روی ویژگی های زیرلایه متشکل از کلئید نانو ذرات نقره از قبیل اندازه و شکل نانو ذرات و طول موج لیزر سامانه طیف سنجی رامان تحقیقات بیشتری انجام شود [۶۸]. طیف سنجی تقویت یافته سطحی (SERS) یک تکنیک نوظهور و امیدوار کننده برای این تجزیه و تحلیل شیمیایی مواد غذایی است.

روش جداسازی سریع نکته مهمی برای شناسایی در موارد زیر است. برای SERS تصور می شود که شناسایی یک آنالیت یا هدف، حتی در مورد نمونه های پیچیده یا با حضور چندین آنالیت، منحصر به فرد باشد. به عبارت دیگر، SERS در واقع یک "اثر انگشت" قدرتمند است، اما فن آوری طیف به خودی خود، قدرت تحلیل را ندارد. برای تجزیه و تحلیل راحت تر در مقایسه با کروماتوگرافی معمولی با پیشرفت فناوری نانو، لایه های حساس و قابل اعتماد SERS با تلاش در جهت تجاری سازی بیشتر از پیش ساخته شده اند [۶۹]. روش آسان، سریع، راحت و اقتصادی رامان تقویت شده سطحی (SERS) برای ارزیابی در محل رشد Aflatoxin B در غذا با استفاده از طیف سنج رامان دستی پیشرفت یافته است. خود آرای نانو دوهرمی های طلا (Au NBPs) درون لایه با الگو یا طرح نانوحفره های اکسید آلومینیوم آندی (AAO) با استفاده از روش "قطره - خشک" یک مسیر قابل اعتماد برای ساخت سریع و یکنواخت زیرلایه های SERS را فراهم می کند، که تقویت و تکرارپذیری سیگنال های SERS را نشان دادند. برای

کاربرد عملی روش ارائه شده، AFB1 در عصاره بادام زمینی مشخص شد. نتایج نشان داد که می توان AFB1 را در مدت زمان ۱ دقیقه تا حد ۰/۵ میکروگرم بر لیتر مشخص کرد. در مقایسه با مدت زمان لازم برای روش ELISA در انجام این آنالیز، که ۳۰ دقیقه طول می کشد این روش بازدهی بسیار بیشتری دارد [۷۰]. سطح پراکندگی رامان (SERS)، یک روش تحلیلی بالقوه است که اخیراً برای تشخیص ساده و بسیار حساس بسیاری از هدف های بیولوژیکی و شیمیایی با کمک اثر "نقاط داغ" ناشی از نانوساختارهای فلزی ناهمسانگرد، استفاده می شود [۷۱-۷۲]. طیف جذب و انتشار AFB1 باندهای متناسب به انتقال ارتعاشی نمایش داده می شود. طیف رامان AFB1 جذب شده روی اسلاید شیشه ای به کسانی که در سایر مطالعات از طریق SERS و غیره این طیف ها را بدست آورده اند، نشان می دهد که یک لایه شیشه ای می تواند جایگزین ارزان تری باشد. طیف رامان مغزهای ذرت آلوده به AFB1 گرفته شد. طیف ها با قله های مرتبط با AFB1، نشان دهنده استفاده بالقوه از این روش در تشخیص AF است. در این کار طیف های به دست آمده از مغز ذرت آلوده با طیف آفلاتوکسین جذب سطح شده و کارهای SERS شده بر روی این سم و نمونه پودری مقایسه و انجام شد و نشان داد که طیف رامان این سم را می توان در نمونه مغز بدون تخریب هم به دست آورد، بدون استفاده از زیرلایه هایی که برای انجام و گرفتن طیف رامان به روش SERS استفاده می شوند [۷۳-۷۴]. کیفیت زیاد طیف پراکندگی رامان سطح با (SERS) آفلاتوکسین B1، B2، G1 و G2 با استفاده از لایه های آرایه nanorod نقره (AgNR) به روش انباشت مایل (OAD Oblique Angle Deposition) ساخته شده، به دست آمده اند. قله های ارتعاشی قابل توجهی در لایه های تمیز شده با آرگون پلاسما شناسایی می شوند و این قله ها با طیف Raman که با تئوری تابع چگالی (DFT) محاسبه می شود، بسیار موافق هستند [۷۵]. سنتی ترین لایه های فعال SERS، کلوئیدهای طلا (Au) و نقره (Ag) با قطرهای بین ۱۰ تا ۲۰۰ نانومتر هستند که شناسایی سدیم بنزوات، β -هیدروکسی- β -متیل بوتانیک اسید (HMB)، لکارنیتین، N-methylglycocyanine [۷۵]، مونوسدیم-گلوتامات [۷۶]، هیدروکسیانیزول بوتیل [۷۷]، Ponceau 4R [۷۸]، methamidophos [۷۸]، اومتوات، dimethoate [۷۹]، نیتروفوران [۸۰]، ملامین [۸۱] به کمک آنها انجام شده است. بزرگترین چالش برای استفاده کلوئیدها قابلیت تکرار سیگنال ضعیف آنها است. هنگام خشک شدن یک سطح جامد، نانوذرات (NP) تمایل دارند که به طور تصادفی جمع شوند و بنابراین، سیگنال ها از نقطه به نقطه دیگر کاملاً ناپایدار هستند. افزایش حساسیت رامان تقویت شده سطحی در پوسته [Fe3O4 @ SiO2] ترکیب در میکروکره ها [۸۲]، NP های (Au @ SiO2 NPs) Au-core پوسته سیلیکا [۸۳]، Ag NPs پوشش داده شده با نانو کره های کامپوزیت (پلی استایرن-کوآکریلیک) [۸۴]، Au NPs بر روی نانو کره های Ag / C [۸۵]، Ag پوشش داده شده با نانو ذرات [Ag @ AgNPs] [۸۶] گزارش شده است. به خصوص، نانوذرات Au @ SiO2 می تواند به عنوان "گرد و غبار هوشمند" بر روی سطح مورد کاوش قرار گیرد، که در تشخیص باقی مانده آفت کش ها روی مرکبات استفاده شده است. این نانوذرات اساس تکنیک رامان شمرده شده اند. یک کاربرد مشابه از Au @ Ag NPs در شناسایی سموم دفع آفات در سطح میوه ها در سال ۲۰۱۲ گزارش شده است.

با این حال، بسیاری از لایه های SERS ساخته شده به روش "bottom-up" عملکرد خوبی را به هنگام آزمایش که از یک نقطه به نقطه دیگر لایه انجام می شود، نشان نداده اند که به دلیل عدم یکنواختی و یکپارچگی ساختاری در کل سطح لایه است، برای بر طرف شدن این موضوع باید NP های پراکنده را مطابق با یک الگو یکنواخت کرد [۸۷]. لایه های Q-SERS تولید شده توسط (Nanova Inc., Columbia, Mo., U.S.A.) برای آنالیز مواد غذایی استفاده شده اند از جمله [۸۸] melamine، ماتریس های مختلف غذایی [۸۹]، مالاکیت سبز در فیله ماهی [۹۰]، phosmet، pesticides carbaryl، azinphos-methyl در سطح سیب و گوجه فرنگی [۹۱]. در کار (Xiaokun Wang) با ایجاد نانومیله ها و کاهش فاصله بین آنها میدان الکتریکی پلاسمونی تقویت شده و امکان آشکارسازی انواع مایکوتوکسین ها را فراهم کرده است. این چند مدل نانومیله های طلا با دو روش مختلف اسپاترینگ و تبخیر حرارتی فیزیکی ساخته شده اند. در سال های اخیر، سطح پراکنده رامن افزایش یافته است. روش ایمنی سنجی مبتنی بر (SERS) با استفاده از نانوذرات فلز کاربردی به دلیل حساسیت زیاد و توانایی آشکارسازی چندگانه خود بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۹۲]. در آزمایشگاه علوم و فن آوری نانو دانشکده فیزیک دانشگاه تهران، گروه سوالونی سالیان زیادی است که به طراحی و ساخت لایه های نازک نانو ساختار مجسمه سازی شده پرداخته و خواص مختلف آنها را از جمله رامن (SERS)، اپتیک، آبگریزی و آبدوستی، خوردگی، الکتریکی، حسگرها و ... را بررسی کرده اند. پایان نامه های دکتری و کارشناسی ارشد که تمام آنها در این زمینه ها کار شده اند در مراجع [۹۳-۱۱۳] آورده شده اند.

۲-۳. طیف سنجی مادون قرمز

در کار صورت گرفته توسط Hande Kaya-Cerliker از طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه برای شناسایی آفلاتوکسین موجود در بادام زمینی استفاده شده است. نتایج این تحقیق نشان داده است که این طیف سنجی به عنوان سیستم غیر مخرب و سریع برای روش کیفی شناسایی سم موجود در محصول با توجه به چگالی قارچ قابل استفاده است. با توجه به طیف ها هر دو نوع قارچ A. flavus و A. parasiticus شناسایی شدند. طیف بدون تغییرات، کمترین میزان آفلاتوکسین محصول را نشان می دهد. به این ترتیب میزان آفلاتوکسین های کمتر از ۲۰ ppb و بین ۲۰ تا ۱۲۰۰ و با مقدار بالاتر از ۱۲۰۰ ppb طبقه بندی شدند. بنابراین جداسازی اتوماتیک محصول آلوده و غیر آلوده بر حسب میزان آفلاتوکسین امکان پذیر می باشد که از نظر اقتصادی به صرفه می باشد. روش های زیادی برای مطالعه این قارچ در غلات با استفاده از طیف سنجی FTIR صورت گرفته است [۱۱۴]. روش بازتاب (ATR) برای ماتریس غذایی در مراجع [۱۱۵-۱۱۷] گزارش شده است. سیستم ATR یک آنالیز کوتاه زمانی را فراهم می کند که آماده سازی نمونه در آن بسیار راحت است و با آسیاب شدن نمونه در ۳ دقیقه صورت می گیرد [۱۱۸]. در کار Efstathia Skotti نشان داده شد که طیف سنجی FTIR بسیار سریع، کم هزینه، غیر مخرب و با حساسیت بالا، با مقدار کم نمونه و تهیه آسان، بدون افزودن هیچ ماده شیمیایی اضافی انجام می شود. ماتریس پسته، A. flavus و Afs ساختار پیچیده ای دارند که منجر به جذب در فرکانس های مشابه می شوند و می توانند با هم همپوشانی داشته باشند. جذب قوی در طیف بین بازه ۱۷۵۰ و ۱۵۰۰ cm⁻¹ شناسایی شد که در نمونه های

بدون آلودگی و آلوده به AFS تفاوت دیده می شود. بازه ای از طیف که مقادیر آفلاتوکسین کمتر از ۵۰ است مورد بررسی قرار گرفت: $1575-1705\text{cm}^{-1}$ و $900-1350\text{cm}^{-1}$. با توجه به اینکه آلودگی AF به مواد غذایی به یک نگرانی برای افزایش سرطان تبدیل شده است، لازم است روش های تجزیه و تحلیل آن همچنان توسعه و بهبود یابد. تعیین کمی سریع AF و تشخیص چند آنالیز ممکن است به روند اصلی تحقیقات آینده تبدیل شوند. این روش پیشرفته امکان وجود روشی برای معرفی ترکیب، کمی سازی در تولیدات غذایی را نشان می دهد. در این روش هدف کاهش زمان در آماده سازی نمونه شامل پسته و ماتریس عصاره گیاه برای اندازه گیری مستقیم آفلاتوکسین به روش طیف سنجی است. در بازه $2800-3000\text{cm}^{-1}$ قله ای در 2928cm^{-1} و 2854cm^{-1} به باند کششی C-H غشا سلول اسیدهای چرب تعلق می گیرد. در ناحیه $1500-1750\text{cm}^{-1}$ دو قله دیده می شود که 1742cm^{-1} به تری-گلیسرید و 1661cm^{-1} در نمونه بدون آلودگی به باند ارتعاشی آمید ۱ مربوط می شود. قله 1553cm^{-1} به باند آمید ۲ پروتئین و قله های 1313cm^{-1} و 1255cm^{-1} به باند آمید ۳ مربوط می شوند. مطالعات فراوانی نشان می دهند که طیف سنجی FTIR همراه با طیف IR بازتاب، برای شناسایی آفلاتوکسین دانه های روغنی و کپک در غلات قابل اجراست. FTIR زمانی که با روش کروماتوگرافی همراه شود، ابزار توانمندی برای آنالیز مایکوتوکسین هاست. مطالعات فراوانی نشان می دهد که این روش می تواند با شناسایی عناصری که بر روی کیفیت محصولات غذایی اثر می گذارند، در صنایع غذایی استفاده شود. در این مطالعه نشان داده شده است که روش (FTIR-DRIFT) یک روش سریع و مستقیم برای شناسایی و کمی سازی آفلاتوکسین در نمونه های پسته آلوده در مقایسه با آنالیز ELISA می باشد. در این کار جذب شدیدی در طیف بین 1750cm^{-1} و 1500cm^{-1} دیده می شود که بین نمونه های آلوده و بدون آلودگی متفاوت است [۱۱۹]. طیف NIR به کمک جذب انرژی اورتن های ملکولی و ارتعاشات ترکیبی پیوندهای شیمیایی از جمله C-H, N-H, O-H و C-O تولید شده است [۱۲۰]. هر ملکولی که شامل این پیوندها است، می تواند طیف NIR داشته باشد. این طیف یک روش مناسب برای فراهم اطلاعات شیمی و پیچیده ساختاری مواد ارگانیک می باشد [۱۲۱]. طیف NIR در دو مد عبور و بازتاب با توجه به نوع و اجزا نمونه ها گرفته می شود [۱۲۲]. برای به دست آمدن طیف با نسبت سیگنال به نویز (SNR) بالا، میانگین نتیجه چند اسکن در یک مرحله لازم است. ترکیب شیمیایی و خواص فیزیکی نمونه های تحت بررسی می تواند از داده های طیف استخراج شود [۱۲۳]. نمونه های دارای رطوبت کافی، اندازه ذرات یکنواخت و سطوح تخت، می توانند در کاهش نویز طیف موثر باشند. استفاده از الگوریتم های کمومتریکس نیز ضروری هستند تا بتوان سیگنال های نویز را در حد امکان بدون از دست دادن اطلاعات مهم حذف کرد [۱۲۴]. مطالعات FT-NIR در مورد شناسایی مایکوتوکسین ها در دانه های غلات صورت گرفته است [۱۲۵-۱۲۸].

ژانگ^۲ در سال ۲۰۱۴ از طیف سنجی FT-NIR در بازه $(4000-10000\text{cm}^{-1})$ یا $(2500-10000\text{nm})$ برای شناسایی سریع ABI در برنج استفاده کرده است. رطوبت بر رشد قارچ و تولید آفلاتوکسین اثر می گذارد و با استفاده از FT-NIR دیده می شود زمانی که

¹ Fourier transform infrared spectroscopy, coupled with Diffuse

² Zhang

برنج در اتاق نگهداری می شود، کمتر از ۱۳٪ رطوبت از حد بحرانی آن، برای جلوگیری از رشد قارچ لازم است. FT-NIR یک روش مناسب جهت شناسایی AFB1 با غلظت های مختلف بالای ۲۰ میکروگرم بر کیلوگرم به شمار می آید.

هوآنگک^۱ از FT-NIR در بازه $10000-4000\text{ cm}^{-1}$ همراه با کمومتریکس برای جداسازی بادام زمینی های سالم و کپک دار استفاده کرد [۱۲۹]. در بین گروه های مختلفی از نمونه ها اختلاف در بین طیف ها در بازه مقادیر $8560-8321\text{ cm}^{-1}$ و $9280-9041\text{ cm}^{-1}$ و $9760-9521\text{ cm}^{-1}$ که به دومین اورتن از N-H و C-H مربوط هستند، دیده می شوند. در تحقیق پیریس^۲ و همکارانش دو سیستم NIR استفاده شد تا طیف جذب DON از مغز گندم سالم و آلوده به Fusarium شناسایی شود [۱۳۰]. بازه این طیف بین ۰/۵ تا ۲۰۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم محلول در استونیتریل سه قله در 1408 ، 1904 و 1919 nm را نشان داده است. از مغزهای سالم و دارای Fusarium در بازه $950-1650\text{ nm}$ طیف گرفته شد. شیفت هایی در موقعیت قله ها بین طیف دو نوع از نمونه ها دیده شد که دلیل آن میزان ترکیبات ساختار دانه و آلودگی DON است. همچنین به روش PLSR میزان DON به دو گروه کمتر و بیشتر از 60 mg/kg تقسیم شد. در سال ۲۰۱۳ گروهی مدل کالیبراسیون را با استفاده از طیف NIR همراه با کالیبراسیون PLSR برای پیش بینی درصد عفونت قارچ در برنج استفاده کرده است [۱۳۱]. گروهی دیگر در سال ۲۰۱۸ از طیفی در بازه $1175\text{ nm}-1700$ برای جداسازی جو پوست کنده و گندم نرمال و آلوده به Fusarium استفاده کرد. آهنگک طبقه بندی صحیح (CCR) برای مدل های جداسازی پیشرفته با استفاده از طیف خام برای بیشتر نمونه ها بالای ۹۸٪ بود [۱۳۲]. شن و همکاران در سال ۲۰۱۶ از FTIR برای شناسایی AFB1 در برنج قهوه ای استفاده کرد. میانگین طیف از چهار گروه نمونه ها تفاوتی را نشان نداد اما در بازه های $1760-1730\text{ cm}^{-1}$ مقادیر طیف جذب با افزایش میزان AFB1 کاهش یافت [۶۱]. همین گروه در سال ۲۰۱۸ طیف FT-NIR در بازه $12000-4000\text{ cm}^{-1}$ و MIR در بازه $600-4000\text{ cm}^{-1}$ را برای طبقه بندی و کمی سازی انواع AF ها بررسی کردند. همینطور که قارچ رشد می کند، اسیدهای چرب، پروتئین ها و کربوهیدرات ها در بادام زمینی مصرف می شود در نتیجه شمار کلونی ها و به تبع آن شدت طیف افزایش می یابد. چندین پیوند 1743 و 1726 و 1695 و 1543 و 1460 و 1378 و 131 بسته به تغذیه ترکیبات در بادام زمینی ضریب وزنی بزرگی دارند [۱۳۳]. گروهی در سال ۲۰۱۹ از ATR-FTIR برای تشخیص سریع DON در گندم و محصولات آن استفاده کردند. که در طیف باندهای جذب 1594 ، 1648 ، 1740 cm^{-1} نشان داده شدند [۱۳۴-۱۳۵]. گروهی در سال ۲۰۱۶ به شناسایی مایکوتوکسین ها از جمله deoxynivalenol و AFB1 به روش طیف سنجی مادون قرمز میانه MIR-ATR پرداخت. داده های طیف طبقه بندی شدند. به این ترتیب ۷۹٪ از ۱۱۰ نمونه ذرت طبق حد مجاز اتحادیه اروپا برای Deoxynivalenol مقدار 1750 میکروگرم بر گرم و برای ۷۷٪ از ۹۲ نمونه بادام زمینی مقدار ۸ میکروگرم بر کیلوگرم AFB1، را تعیین کرد. برای آفلاتوکسین طبقه بندی در این مقادیر کم برای اولین بار بدست آمد. آماده سازی مقدار کم نمونه تشخیص سریع و اتوماتیک داده، یک پلت فرم اندازه گیری مناسب را در این حوزه فراهم کرده است.

¹ Huang

² Peiris

تغییرات پروتئین و کربوهیدرات بسته به آلودگی قارچی در طیف MIR تغییر ایجاد می کنند. در تفسیر طیف IR بوجود آمده چندین تغییر کوچک در طول طیف جذب پروتئین و کربوهیدرات دیده می شود [۱۳۶].

۴. نتیجه گیری

آلودگی پسته به آفلاتوکسین بدون شک برای بسیاری از کشورهای تولید کننده و مصرف کننده یک مشکل جدی است. تحریم واردات پسته از ایران توسط اتحادیه اروپا در سال ۱۹۹۷، به دلیل مقادیر بالای آفلاتوکسین در برخی محموله ها، جدی بودن این مشکل را نشان می دهد. جلوگیری از رشد قارچ و تولید آفلاتوکسین در کل زنجیره تولید و توزیع پسته راه حل اساسی است. استفاده منظم و سازمان یافته از مدیریت یکپارچه گیاهان دارویی (IPSM) در باغ ها برای از بین بردن، کاهش عفونت قارچ در مرحله کشت، جلوگیری از آلودگی در مراحل برداشت و پس از برداشت، همراه با رویکرد تجزیه و تحلیل خطر و نقطه کنترل بحران (HACCP)، باید به نتایج مطلوب منتهی شود. این امر بدون آموزش مناسب همه دست اندرکاران این زنجیره امکان پذیر نخواهد بود: کشاورزان، پردازنده ها، نگهداران انبار، بازرگانان و حمل و نقل. مسئولان کنترل مواد غذایی و کارگران باید از نزدیک در این تلاش شرکت کنند.

از آنجا که در این مطالعه دیده شد با استفاده از روش های طیف سنجی Raman انواع آفلاتوکسین ها، باقی مانده سموم و ... در انواع ماتریس ها از جمله غلات، مواد غذایی، خشکبار و ... قابل شناسایی و اندازه گیری هستند، انتظار می رود از یکی از این روش ها یعنی طیف سنجی رامان تقویت شده بتوان برای اندازه گیری سم آفلاتوکسین در ماتریس پسته نیز استفاده کرد که به چند مورد نیز اشاره کردیم. در مقابل روش های هزینه بر و زمان بر فعلی از جمله HPLC و ELISA که میزان قابل توجهی از محصول را باید مورد تست قرار داد و باعث تخریب آنها می شوند، استفاده از ابزار قابل حمل از جمله Raman در تشخیص نوع سم و غلظت آن، در هر کدام از مراحل برداشت تا انبار و گمرک بدون تخریب محصول، به عنوان روشی بالقوه برای کاهش هزینه های کاربردی و تحقق بخشیدن تشخیص در محل پیشنهاد می شود. تشخیص به موقع نوع و غلظت سم در هر کدام از این مراحل می تواند از رشد آن در کل محصول جلوگیری کند. بنابراین، برای پیشرفت موفقیت آمیز روش SERS در آنالیز رامان، کاربردهای واقعی تجزیه و تحلیل مواد غذایی، موارد (۱) تجاری سازی و استاندارد سازی لایه های SERS، (۲) ادغام فناوری و تکنولوژی، (۳) عملکرد و بهینه سازی لایه، (۴) تشخیص SERS در محل با استفاده از یک دستگاه قابل حمل، (۵) کاوش در برنامه های دیگر در تجزیه و تحلیل مواد غذایی حائز اهمیت و ضروری است.

از جمله کارهای صورت گرفته در راستای شناسایی و اندازه گیری این سم با کمک طیف سنجی رامان و مادون قرمز عملی کردن به کارگیری آن برای اندازه گیری غلظت های مختلف خصوصاً در مقیاس کم تا به حال اقدامی در ایران صورت نگرفته است که با اجرایی شدن آن برای تسریع تشخیص می توان از تخریب میزان زیادی از نمونه برای آزمایش جلوگیری کرد و از وجود آفلاتوکسین در نمونه به سرعت مطلع شد، چرا که SERS در رامان و مادون قرمز یک تکنیک نوظهور با ظرفیت برتر برای تحلیل

سریع و حساس و اثر انگشت برای مواد شیمیایی و ... به شمار می آید. مطالعات فعلی SERS نشان داده است که هنگام استفاده از این فناوری، آماده سازی ساده تر یک نمونه، که منجر به تجزیه و تحلیل سریع تر می شود، مورد نیاز است. تجزیه و تحلیل در محل را می توان با استفاده از رامان قابل حمل به طور بالقوه تحقق بخشید تا دستگاه علاوه بر سموم، در مورد مواد افزودنی غذایی و آلاینده ها همچنین سایر موارد دیگر نیز قابل استفاده باشد. در پایان، SERS می تواند یک ابزار تحلیلی همه کاره و قدرتمند در تجزیه و تحلیل مواد غذایی، باشد.

۵. مراجع

- [1] Karami-Osboo, R., Miri, R., Javidnia, K., Kobarfard, F., AliAbadi, M. H. S., & Maham, M. (2015). A validated dispersive liquid-liquid microextraction method for extraction of ochratoxin A from raisin samples. *Journal of food science and technology*, 52(4), 2440-2445.
- [2] Karami-Osboo, R., Mirabolfathy, M., Kamran, R., Shetab-Boushehri, M., & Sarkari, S. (2012). Aflatoxin B1 in maize harvested over 3 years in Iran. *Food Control*, 23(1), 271-274.
- [3] Mirabolfathy, M., Osboo, R. K., & Rahjoo, V. (2019). Important mycotoxins, Iran status. *Annu. Rev. Res.*, 5(1), 1-10.
- [4] Karami-Osboo, R., Maham, M., Miri, R., AliAbadi, M. H. S., Mirabolfathy, M., & Javidnia, K. (2013). Evaluation of dispersive liquid-liquid microextraction-HPLC-UV for determination of deoxynivalenol (DON) in wheat flour. *Food Analytical Methods*, 6(1), 176-180.
- [5] KARAMI, O. R., MIRABOU, A. M., & ALI, A. F. (2010). Natural deoxynivalenol contamination of corn produced in Golestan and Moqan areas in Iran.
- [6] Mirabolfathy, M., Karami-Osboo, R., & Amini, H. A. S. A. N. (2006). Fumonisin B1 contamination of Golestan corn product. *Iranian Journal of Plant Pathology*, 42(2).
- [7] KARAMI, O. R., & Mirabolfathy, M. (2008). Natural zearalenone contamination of wheat from Golestan Province, Northern Iran.
- [8] Karami-Osboo, R., & Maham, M. (2018). Pre-concentration and extraction of aflatoxins from rice using air-assisted dispersive liquid-liquid microextraction. *Food analytical methods*, 11(10), 2816-2821.
- [9] Karami-Osboo, R., & Mirabolfathy, M. (2016). Effect of different strains of *Saccharomyces cerevisiae* on reduction of aflatoxin B1, B2, G1 and G2. *Food Hygiene*, 6(3 (23)), 43-53.
- [10] Karami-Osboo, R. (2020). Nanofluid extraction of Ochratoxin A in food. *Journal of Food Composition and Analysis*, 87, 103425.
- [11] Karami-Osboo, R., Shojaee, M. H., & Yazdanpanah, H. (2020). Review on mycotoxins determination by infrared spectroscopy and chemometrics in Food stuff.
- [12] Wu, X., Gao, S., Wang, J. S., Wang, H., Huang, Y. W., & Zhao, Y. (2012). The surface-enhanced Raman spectra of aflatoxins: spectral analysis, density functional theory calculation, detection and differentiation. *Analyst*, 137(18), 4226-4234.
- [13] Krug, P., Bartel, M., Głowala, P., Wysocka, B., Mojzych, I., Kwiatkowska, M., ... & Mazur, M. (2019). Organic polymer particles for biomedical applications. In *Materials for Biomedical Engineering* (pp. 59-111). Elsevier.

- [14] Raman, C. V., & Krishnan, K. S. (1928). A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048), 501-502.
- [15] Ozaki, Y. (1998). Nondestructive analysis of foods by optical spectroscopy.-Comparison among near-infrared, mid-infrared, and raman spectroscopies. *Nippon Shokuhin Kagaku Kougaku Kaishi*, 45, 703-709.
- [16] Cai, D., Neyer, A., Kuckuk, R., & Heise, H. M. (2010). Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet-visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials. *Journal of Molecular Structure*, 976(1-3), 274-281.
- [17] Das, R. S., & Agrawal, Y. K. (2011). Raman spectroscopy: recent advancements, techniques and applications. *Vibrational spectroscopy*, 57(2), 163-176.
- [18] Diella, G., De Giglio, O., Vallone, L., Iriti, M., Caggiano, G., & Montagna, M. T. (2015). Regulations relating to mycotoxins in almonds in European context. *Annali di igiene: medicina preventiva e di comunità*, 27(3), 533.
- [19] Schrader, B., Dippel, B., Erb, I., Keller, S., Löchte, T., Schulz, H., ... & Wessel, S. (1999). NIR Raman spectroscopy in medicine and biology: results and aspects. *Journal of Molecular Structure*, 480, 21-32.
- [20] Gersten, J., & Nitzan, A. (1980). Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 73(7), 3023-3037.
- [21] Figueroa, M., Pourrezaei, K., & Tyagi, S. (2011, April). Detection of hyaluronic acid on a functionalized surface enhanced raman scattering substrate. In *2011 IEEE 37th Annual Northeast Bioengineering Conference (NEBEC)* (pp. 1-2). IEEE.
- [22] Burstein, E., Chen, Y. J., Chen, C. Y., Lundquist, S., & Tosatti, E. (1979). "Giant" Raman scattering by adsorbed molecules on metal surfaces. *Solid State Communications*, 29(8), 567-570.
- [23] Mosier-Boss, P. A. (2017). Review of SERS substrates for chemical sensing. *Nanomaterials*, 7(6), 142.
- [24] Heyns, J. B., Sears, L. M., Corcoran, R. C., & Carron, K. T. (1994). SERS study of the interaction of alkali metal ions with a thiol-derivatized dibenzo-18-crown-6. *Analytical Chemistry*, 66(9), 1572-1574.
- [25] Eshkeiti, A., Narakathu, B. B., Reddy, A. S. G., Moorthi, A., Atashbar, M. Z., Rebrosova, E., ... & Joyce, M. (2012). Detection of heavy metal compounds using a novel inkjet printed surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) substrate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171, 705-711.
- [26] Cheng, F., Xu, H., Wang, C., Gong, Z., Tang, C., & Fan, M. (2014). Surface enhanced Raman scattering fiber optic sensor as an ion selective optrode: the example of Cd 2+ detection. *RSC advances*, 4(110), 64683-64687.
- [27] Carron, K., Mullen, K., Lanouette, M., & Angersbach, H. (1991). Selective-ultratrace detection of metal ions with SERS. *Applied spectroscopy*, 45(3), 420-423.
- [28] Wang, X., Park, S. G., Ko, J., Xiao, X., Giannini, V., Maier, S. A., ... & Choo, J. (2018). Sensitive and reproducible immunoassay of multiple mycotoxins using surface-enhanced Raman scattering mapping on 3D plasmonic nanopillar arrays. *Small*, 14(39), 1801623.
- [29] Qian, C., Guo, Q., Xu, M., Yuan, Y., & Yao, J. (2015). Improving the SERS detection sensitivity of aromatic molecules by a PDMS-coated Au nanoparticle monolayer film. *RSC Advances*, 5(66), 53306-53312.

- [30] Sulk, R. A., Corcoran, R. C., & Carron, K. T. (1999). Surface-enhanced Raman scattering detection of amphetamine and methamphetamine by modification with 2-mercaptosuccinic acid. *Applied spectroscopy*, 53(8), 954-959.
- [31] Mosier-Boss, P. A., & Lieberman, S. H. (2003). Detection of anions by normal Raman spectroscopy and surface-enhanced Raman spectroscopy of cationic-coated substrates. *Applied spectroscopy*, 57(9), 1129-1137.
- [32] Heyns, J. B., Sears, L. M., Corcoran, R. C., & Carron, K. T. (1994). SERS study of the interaction of alkali metal ions with a thiol-derivatized dibenzo-18-crown-6. *Analytical Chemistry*, 66(9), 1572-1574.
- [33] Craig, A. P., Franca, A. S., & Irudayaraj, J. (2013). Surface-enhanced Raman spectroscopy applied to food safety. *Annual review of food science and technology*, 4, 369-380.
- [34] He, L., Deen, B., Rodda, T., Ronningen, I., Blasius, T., Haynes, C., ... & Labuza, T. P. (2011). Rapid detection of ricin in milk using immunomagnetic separation combined with surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of food science*, 76(5), N49-N53.
- [35] Lee, P. C., & Meisel, D. (1982). Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(17), 3391-3395.
- [36] Wang, Y., Lee, K., & Irudayaraj, J. (2010). Silver nanosphere SERS probes for sensitive identification of pathogens. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(39), 16122-16128.
- [37] Plieth, W., Dietz, H., Anders, A., Sandmann, G., Meixner, A., Weber, M., & Knepp, H. (2005). Electrochemical preparation of silver and gold nanoparticles: characterization by confocal and surface enhanced Raman microscopy. *Surface science*, 597(1-3), 119-126.
- [38] Sandmann, G., Dietz, H., & Plieth, W. (2000). Preparation of silver nanoparticles on ITO surfaces by a double-pulse method. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491(1-2), 78-86.
- [39] Sondi, I., Goia, D. V., & Matijević, E. (2003). Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 260(1), 75-81.
- [40] Chen, L. M., & Liu, Y. N. (2012). Ag-nanoparticle-modified single Ag nanowire for detection of melamine by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(8), 986-991.
- [41] Tang, H., Fang, D., Li, Q., Cao, P., Geng, J., Sui, T., ... & Du, Y. (2012). Determination of tricyclazole content in paddy rice by surface enhanced Raman spectroscopy. *Journal of food science*, 77(5), T105-T109.
- [42] Esumi, K., Tano, T., Torigoe, K., & Meguro, K. (1990). Preparation and characterization of bimetallic palladium-copper colloids by thermal decomposition of their acetate compounds in organic solvents. *Chemistry of Materials*, 2(5), 564-567.
- [43] Yuan, W., Ho, H. P., Lee, R. K., & Kong, S. K. (2009). Surface-enhanced Raman scattering biosensor for DNA detection on nanoparticle island substrates. *Applied optics*, 48(22), 4329-4337.
- [44] Kneipp, J., Kneipp, H., & Kneipp, K. (2008). SERS—a single-molecule and nanoscale tool for bioanalytics. *Chemical Society Reviews*, 37(5), 1052-1060.
- [45] Banholzer, M. J., Millstone, J. E., Qin, L., & Mirkin, C. A. (2008). Rationally designed nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 37(5), 885-897.
- [46] Sondi, I., Goia, D. V., & Matijević, E. (2003). Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 260(1), 75-81.
- [47] Plieth, W., Dietz, H., Anders, A., Sandmann, G., Meixner, A., Weber, M., & Knepp, H. (2005). Electrochemical preparation of silver and gold nanoparticles: characterization by confocal and surface enhanced Raman microscopy. *Surface science*, 597(1-3), 119-126.
- [48] Santos, C., Fraga, M. E., Kozakiewicz, Z., & Lima, N. (2010). Fourier transform infrared as a powerful technique for the identification and characterization of filamentous fungi and yeasts. *Research in microbiology*, 161(2), 168-175.

- [49] Levasseur-Garcia, C. (2018). Updated overview of infrared spectroscopy methods for detecting mycotoxins on cereals (corn, wheat, and barley). *Toxins*, 10(1), 38.
- [50] Burns, D. A., & Ciurczak, E. W. (Eds.). (2007). *Handbook of near-infrared analysis*. CRC press.
- [51] Sun, D. W. (Ed.). (2009). *Infrared spectroscopy for food quality analysis and control*. Academic press.
- [52] Goodacre, R., Timmins, E. M., Rooney, P. J., Rowland, J. J., & Kell, D. B. (1996). Rapid identification of Streptococcus and Enterococcus species using diffuse reflectance-absorbance Fourier transform infrared spectroscopy and artificial neural networks. *FEMS Microbiology Letters*, 140(2-3), 233-239.
- [53] Garip, S., Gozen, A. C., & Severcan, F. (2009). Use of Fourier transform infrared spectroscopy for rapid comparative analysis of Bacillus and Micrococcus isolates. *Food Chemistry*, 113(4), 1301-1307.
- [54] Diem, M., Boydston-White, S., & Chiriboga, L. (1999). Infrared spectroscopy of cells and tissues: shining light onto a novel subject. *Applied spectroscopy*, 53(4), 148A-161A.
- [55] Bhat, R. (2013). Potential use of fourier transform infrared spectroscopy for identification of molds capable of producing mycotoxins. *International journal of food properties*, 16(8), 1819-1829.
- [56] Haas, J., & Mizaikoff, B. (2016). Advances in mid-infrared spectroscopy for chemical analysis. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 9, 45-68.
- [57] Bhattacharya, K., & Raha, S. (2002). Deteriorative changes of maize, groundnut and soybean seeds by fungi in storage. *Mycopathologia*, 155(3), 135-141.
- [58] Sieger, M., Kos, G., Sulyok, M., Godejohann, M., Krska, R., & Mizaikoff, B. (2017). Portable infrared laser spectroscopy for on-site mycotoxin analysis. *Scientific reports*, 7(1), 1-6.
- [59] Karoui, R., Downey, G., & Blecker, C. (2010). Mid-infrared spectroscopy coupled with chemometrics: a tool for the analysis of intact food systems and the exploration of their molecular structure– quality relationships– a review. *Chemical reviews*, 110(10), 6144-6168.
- [60] Jia, B., Wang, W., Ni, X. Z., Chu, X., Yoon, S. C., & Lawrence, K. C. (2020). Detection of mycotoxins and toxigenic fungi in cereal grains using vibrational spectroscopic techniques: a review. *World Mycotoxin Journal*, 13(2), 163-178.
- [61] Shen, F., Wu, Q. F., Tang, P. A., Shao, X. L., & Jiang, D. F. (2016). Attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) for rapid detection of Aflatoxin B1 in brown rice. *Food Science*, 37(12), 187-191.
- [62] Lee, K. M., Herrman, T. J., Bisrat, Y., & Murray, S. C. (2014). Feasibility of surface-enhanced raman spectroscopy for rapid detection of aflatoxins in maize. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(19), 4466-4474.
- [63] Montgomery, J. M., Imre, A., Welp, U., Vlasko-Vlasov, V., & Gray, S. K. (2009). SERS enhancements via periodic arrays of gold nanoparticles on silver film structures. *Optics express*, 17(10), 8669-8675.
- [64] Savaloni, H., & Babaei, R. (2013). Surface enhanced Raman spectroscopy and structural characterization of Ag/Cu chiral nano-flower sculptured thin films. *Applied surface science*, 280, 439-445.
- [65] Boutrif, E. (1998). Prevention of aflatoxin in pistachios. *Food Nutrition and Agriculture*, 32-37.
- [66] Savaloni, H., Goli-Haghighi, S., & Babaei, R. (2019). Application of Mn–Cu helical star-shaped (pine-tree-like) sculpted thin films with different symmetries using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). *Applied spectroscopy*, 73(8), 879-892.
- [67] Golightly, R. S., Doering, W. E., & Natan, M. J. (2009). Surface-enhanced Raman spectroscopy and homeland security: a perfect match?. *ACS nano*, 3(10), 2859-2869.

- [68] محمدی گل رضا، ملک فر رسول، میرابوالفتحی منصوره، & بهمدی هما. ارزیابی تشخیص آفلاتوکسین (B1) پسته با استفاده از طیف سنجی رامان و رامان تقویت شده سطحی (SERS) روی دو زیرلایه متشکل از نانوذرات نقره.
- [69] Liu, Y. O. N. G. L. I. A. N. G., Delwiche, S. R., & Dong, Y. A. N. H. O. N. G. (2009). Feasibility of FT-Raman spectroscopy for rapid screening for DON toxin in ground wheat and barley. *Food Additives and Contaminants*, 26(10), 1396-1401.
- [70] Lin, B., Kannan, P., Qiu, B., Lin, Z., & Guo, L. (2020). On-spot surface enhanced Raman scattering detection of Aflatoxin B1 in peanut extracts using gold nanobipyramids evenly trapped into the AAO nanoholes. *Food chemistry*, 307, 125528.
- [71] Cho, S. B., Eum, W. S., Shin, M. J., Kwon, H. J., Park, J. H., Choi, Y. J., ... & Choi, S. Y. (2019). Transduced Tat-aldose reductase protects hippocampal neuronal cells against oxidative stress-induced damage. *Experimental neurobiology*, 28(5), 612.
- [72] Yang, M., Alvarez-Puebla, R., Kim, H. S., Aldeanueva-Potel, P., Liz-Marzán, L. M., & Kotov, N. A. (2010). SERS-active gold lace nanoshells with built-in hotspots. *Nano letters*, 10(10), 4013-4019.
- [73] Taabu, M. S., Birech, Z., & Kaduki, K. (2015, August). Application of Raman spectroscopy in detection of Aflatoxin B1 in maize kernels. In *2015 11th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR)* (Vol. 3, pp. 1-2). IEEE.
- [74] Simiyu, M. T. (2015). *Optical characterization and raman spectroscopy of aflatoxin b1 and aflatoxin-contaminated maize* (Doctoral dissertation, University of Nairobi).
- [75] Podstawka, E., Światłowska, M., Borowiec, E., & Proniewicz, L. M. (2007). Food additives characterization by infrared, Raman, and surface-enhanced Raman spectroscopies. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 38(3), 356-363.
- [76] Peica, N., Lehene, C., Leopold, N., Schlücker, S., & Kiefer, W. (2007). Monosodium glutamate in its anhydrous and monohydrate form: differentiation by Raman spectroscopies and density functional calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(3), 604-615.
- [77] Yao, W., Sun, Y., Xie, Y., Wang, S., Ji, L., Wang, H., & Qian, H. (2011). Development and evaluation of a surface-enhanced Raman scattering (SERS) method for the detection of the antioxidant butylated hydroxyanisole. *European Food Research and Technology*, 233(5), 835-840.
- [78] Xie, Y., Mukamurezi, G., Sun, Y., Wang, H., Qian, H., & Yao, W. (2012). Establishment of rapid detection method of methamidophos in vegetables by surface enhanced Raman spectroscopy. *European Food Research and Technology*, 234(6), 1091-1098.
- [79] Guerrini, L., Sanchez-Cortes, S., Cruz, V. L., Martinez, S., Ristori, S., & Feis, A. (2011). Surface-enhanced Raman spectra of dimethoate and omethoate. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(5), 980-985.
- [80] Xie, Y., Zhu, X., Sun, Y., Wang, H., Qian, H., & Yao, W. (2012). Rapid detection method for nitrofurantoin antibiotic residues by surface-enhanced Raman Spectroscopy. *European Food Research and Technology*, 235(3), 555-561.
- [81] Zhang, X. F., Zou, M. Q., Qi, X. H., Liu, F., Zhu, X. H., & Zhao, B. H. (2010). Detection of melamine in liquid milk using surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(12), 1655-1660.
- [82] Hu, H., Wang, Z., Pan, L., Zhao, S., & Zhu, S. (2010). Ag-coated Fe₃O₄@ SiO₂ three-ply composite microspheres: synthesis, characterization, and application in detecting melamine with their surface-enhanced Raman scattering. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 7738-7742.
- [83] Lee, S. Y., Ganbold, E. O., Choo, J., & Joo, S. W. (2010). Detection of melamine in powdered milk using surface-enhanced Raman scattering with no pretreatment. *Analytical letters*, 43(14), 2135-2141.

- [84] Li, J. M., Ma, W. F., Wei, C., You, L. J., Guo, J., Hu, J., & Wang, C. C. (2011). Detecting trace melamine in solution by SERS using Ag nanoparticle coated poly (styrene-co-acrylic acid) nanospheres as novel active substrates. *Langmuir*, 27(23), 14539-14544.
- [85] Chen, L. M., & Liu, Y. N. (2011). Surface-enhanced Raman detection of melamine on silver-nanoparticle-decorated silver/carbon nanospheres: effect of metal ions. *ACS applied materials & interfaces*, 3(8), 3091-3096.
- [86] Liu, B., Han, G., Zhang, Z., Liu, R., Jiang, C., Wang, S., & Han, M. Y. (2012). Shell thickness-dependent Raman enhancement for rapid identification and detection of pesticide residues at fruit peels. *Analytical chemistry*, 84(1), 255-261.
- [87] He, L., Lin, M., Li, H., & Kim, N. J. (2010). Surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with dendritic silver nanosubstrate for detection of restricted antibiotics. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(7), 739-744.
- [88] He, L., Kim, N. J., Li, H., Hu, Z., & Lin, M. (2008). Use of a fractal-like gold nanostructure in surface-enhanced Raman spectroscopy for detection of selected food contaminants. *Journal of agricultural and food chemistry*, 56(21), 9843-9847.
- [89] Lin, M., He, L., Awika, J., Yang, L., Ledoux, D. R., Li, H. A., & Mustapha, A. (2008). Detection of melamine in gluten, chicken feed, and processed foods using surface enhanced Raman spectroscopy and HPLC. *Journal of food science*, 73(8), T129-T134.
- [90] Zhang, Y., Lai, K., Zhou, J., Wang, X., Rasco, B. A., & Huang, Y. (2012). A novel approach to determine leucomalachite green and malachite green in fish fillets with surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) and multivariate analyses. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(9), 1208-1213.
- [91] Liu, B., Zhou, P., Liu, X., Sun, X., Li, H., & Lin, M. (2013). Detection of pesticides in fruits by surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with gold nanostructures. *Food and Bioprocess Technology*, 6(3), 710-718.
- [92] Wang, X., Park, S. G., Ko, J., Xiao, X., Giannini, V., Maier, S. A., ... & Choo, J. (2018). Sensitive and reproducible immunoassay of multiple mycotoxins using surface-enhanced Raman scattering mapping on 3D plasmonic nanopillar arrays. *Small*, 14(39), 1801623.
- [۹۳] آراز سیابی گرجان، طراحی، ساخت و محاسبات نظری خواص اپتیکی و الکتریکی نانو ساختارهای مجسمه ای _ (نسل جدید لایه های نازک) لایه های نازک، رساله دکتری، دانشگاه تهران، ۱۳۹۲.
- [۹۴] فریدون بابایی، معماری و مهندسی مجسمه سازی نانومتری لایه های نازک و تعیین خواص آنها، رساله دکتری، دانشگاه تهران، ۱۳۸۷.
- [۹۵] مهران قلی پور شهرکی، بررسی نانو ساختار لایه های نازک فلزی به روش های وارن اورباخ و تابع ویگت دو گانه و شبیه سازی رشد لایه های نازک، رساله دکتری، دانشگاه تهران، ۱۳۸۴.
- [۹۶] روژان سواری جمالویی، طراحی و ساخت لایه های نازک اکسیدونیترات روی و منگنز با استفاده از لایه نشانی مایل و خراشی - خواص و کاربردها، رساله دکتری، دانشگاه تهران، ۱۳۹۷.
- [۹۷] فاطمه چاه شوری، طراحی و ساخت حسگر گازی یونش میدانی به کمک ساختارهای مجسمه سازی شده، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۹۷.
- [۹۸] الهه خانی، اثر پارامترهای موثر (هندسی، فشار، ...) در عملکرد هندسی حسگر گازی با الکترودهای ساختار نانو مجسمه ای در منحنی پاشن، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۹۷.
- [۹۹] علیرضا گرایلی، طراحی و تولید پوشش های نانو ساختاری برای افزایش مقاومت در برابر خوردگی فولاد و تعیین خواص الکتریکی و اپتیکی آنها، رساله دکتری، دانشگاه تهران، ۱۳۹۱.

- [۱۰۰] مهدی آخوندی، لایه نشانی زیرکونیوم به روش پلاسمای کانونی و بررسی مشخصه های نانو ساختاری آن ها، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۹۱.
- [۱۰۱] سالار عباسی عقدا، کاربرد نانو ساختارهای مجسمه سازی شده وفوتولیتوگرافی در حسگرهای گازی یونش میدانی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۹۴.
- [۱۰۲] علیرضا قفال، تولید لایه های نازک ZnS با نانو ساختار ستونی در انباشت عمودی و مایل و تعیین خواص آنها، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۹۰.
- [۱۰۳] مریم ماله میر، طراحی و ساخت نانو سیم های کوانتومی (نسل جدید لایه های نازک) و بررسی کاربرد های آن ها، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۸۸.
- [۱۰۴] جمیله بیگ محمدی، تولید لایه های نازک منگنز در انباشت زاویه ای مایل و ضخامت های مختلف با نانو ساختار ستونی و تعیین خواص آنها، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۸۹.
- [۱۰۵] علی اسفندیار، نانومجسمه ها (سیم ها، فرهاو...) برای کاربرد در حسگرهای مختلف و خواص اپتیکی نانوفنرهای مایل، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۸۸.
- [۱۰۶] محبوبه روان خواه، مشخصه های فیزیکی لایه های نازک AIN، دانشگاه تهران، ۱۳۹۳.
- [۱۰۷] سیمین باقری نجمی، تاثیر پارامترهای انباشت روی ساختار لایه های نازک مس و روی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۷۸.
- [۱۰۸] معصومه فیروزی آرانی، وابستگی تعدیلات نانو ساختاری و مشخصه های سطح ورقه تیتانیوم کاشت شده با یون های ازت، رساله دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، ۱۳۸۸.
- [۱۰۹] امین صالحی، طراحی و ساخت حسگر گاز مینیاوری بر اساس یونش میدانی با استفاده از ساختارهای مجسمه سازی شده، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۹۲.
- [۱۱۰] مهسا فخارپور، طراحی و ساخت لایه های نازک نانومجسمه ای با اشکال و ساختارهای مختلف و مقایسه خواص فیزیکی آنها با نتایج شبیه سازی شده به روش دو قطبی منفصل (DDA) و روش اختلالی، رساله دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات، ۱۳۹۵.
- [۱۱۱] هادی سوالونی، مبانی علم سطح در نانوفناوری: روش های جدید آنالیز سطح - فصل مشترک و لایه های نازک، تالیف، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۸۳.
- [۱۱۲] هادی سوالونی، مبانی علم سطح در نانوفناوری: فیزیک سطح، فصل مشترک و لایه های نازک، تالیف، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۸۳.
- [۱۱۳] هادی سوالونی، فیزیک لایه های نازک (ویراست دوم)، ترجمه، مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۸۵.
- [114] Kaya-Celiker, H., Mallikarjunan, P. K., Schmale III, D., & Christie, M. E. (2014). Discrimination of moldy peanuts with reference to aflatoxin using FTIR-ATR system. *Food Control*, 44, 64-71.
- [115] Kos, G., Lohninger, H., & Krska, R. (2003). Development of a method for the determination of Fusarium fungi on corn using mid-infrared spectroscopy with attenuated total reflection and chemometrics. *Analytical chemistry*, 75(5), 1211-1217.
- [116] Kos, G., Lohninger, H., Mizaikoff, B., & Krska, R. (2007). Optimisation of a sample preparation procedure for the screening of fungal infection and assessment of deoxynivalenol content in maize using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Food additives and contaminants*, 24(7), 721-729.

- [117] Che Man, Y. B., & Mirghani, M. E. S. (2001). Detection of lard mixed with body fats of chicken, lamb, and cow by fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(7), 753-761.
- [118] Kaya-Celiker, H., Mallikarjunan, P. K., Schmale III, D., & Christie, M. E. (2014). Discrimination of moldy peanuts with reference to aflatoxin using FTIR-ATR system. *Food Control*, 44, 64-71.
- [119] Skotti, E., Pappas, C., Kaiafa, M., Lappa, I. K., Tsitsigiannis, D. I., Giotis, C., ... & Tarantilis, P. A. (2020). Discrimination and Quantification of Aflatoxins in Pistachia vera Seeds Using FTIR-DRIFT Spectroscopy after their Treatment by Greek Medicinal and Aromatic Plants Extracts. *Food Science and Engineering*, 45-57.
- [120] Cen, H., & He, Y. (2007). Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. *Trends in Food Science & Technology*, 18(2), 72-83.
- [121] Manley, M. (2014). Near-infrared spectroscopy and hyperspectral imaging: non-destructive analysis of biological materials. *Chemical Society Reviews*, 43(24), 8200-8214.
- [122] Porep, J. U., Kammerer, D. R., & Carle, R. (2015). On-line application of near infrared (NIR) spectroscopy in food production. *Trends in Food Science & Technology*, 46(2), 211-230.
- [123] Wu, Q., Xie, L., & Xu, H. (2018). Determination of toxigenic fungi and aflatoxins in nuts and dried fruits using imaging and spectroscopic techniques. *Food chemistry*, 252, 228-242.
- [124] Osborne, B. G. (2006). Near- infrared spectroscopy in food analysis. *Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*.
- [125] De Girolamo, A., Cervellieri, S., Cortese, M., Porricelli, A. C. R., Pascale, M., Longobardi, F., ... & Lippolis, V. (2019). Fourier transform near- infrared and mid- infrared spectroscopy as efficient tools for rapid screening of deoxynivalenol contamination in wheat bran. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99(4), 1946-1953.
- [126] Gaspardo, B., Del Zotto, S., Torelli, E., Cividino, S. R., Firrao, G., Della Riccia, G., & Stefanon, B. (2012). A rapid method for detection of fumonisins B1 and B2 in corn meal using Fourier transform near infrared (FT-NIR) spectroscopy implemented with integrating sphere. *Food Chemistry*, 135(3), 1608-1612.
- [127] Peiris, K. H. S., Dong, Y., Bockus, W. W., & Dowell, F. E. (2013). Estimation of bulk deoxynivalenol and moisture content of wheat grain samples by FT-NIR spectroscopy. In *2013 Kansas City, Missouri, July 21-July 24, 2013* (p. 1). American Society of Agricultural and Biological Engineers.
- [128] Qiang, Z., Fuguo, J., Chenghai, L., Jingkun, S., & Xianzhe, Z. (2014). Rapid detection of aflatoxin B1 in paddy rice as analytical quality assessment by near infrared spectroscopy. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 7(4), 127-133.
- [129] Huang, X., Ding, R., & Shi, J. (2015). Studies on non-destructive testing method of moldy and budding peanuts by near infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural Science and Technology (Beijing)*, 17(5), 27-32.
- [130] Peiris, K. H., Pumphrey, M. O., & Dowell, F. E. (2009). NIR absorbance characteristics of deoxynivalenol and of sound and Fusarium-damaged wheat kernels. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 17(4), 213-221.
- [131] Sirisomboon, C. D., Putthang, R., & Sirisomboon, P. (2013). Application of near infrared spectroscopy to detect aflatoxigenic fungal contamination in rice. *Food Control*, 33(1), 207-214.
- [132] Lim, J., Kim, G., Mo, C., Oh, K., Kim, G., Ham, H., ... & Kim, M. S. (2018). Application of near infrared reflectance spectroscopy for rapid and non-destructive discrimination of hulled barley, naked barley, and wheat contaminated with Fusarium. *Sensors*, 18(1), 113.

- [133] Shen, F., Wu, Q., Shao, X., & Zhang, Q. (2018). Non-destructive and rapid evaluation of aflatoxins in brown rice by using near-infrared and mid-infrared spectroscopic techniques. *Journal of food science and technology*, 55(3), 1175-1184.
- [134] Shen, F., Liu, X., Pei, F., Li, P., Jiang, D. F., & Liu, Q. (2019). Rapid identification of deoxynivalenol contamination in wheat and its products by attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). *Food Sci*, 40, 293-297.
- [135] Jia, B., Wang, W., Ni, X. Z., Chu, X., Yoon, S. C., & Lawrence, K. C. (2020). Detection of mycotoxins and toxigenic fungi in cereal grains using vibrational spectroscopic techniques: a review. *World Mycotoxin Journal*, 13(2), 163-178.
- [136] Kos, G., Sieger, M., McMullin, D., Zahradnik, C., Sulyok, M., Öner, T., ... & Krska, R. (2016). A novel chemometric classification for FTIR spectra of mycotoxin-contaminated maize and peanuts at regulatory limits. *Food additives & contaminants: Part A*, 33(10), 1596-1607.

Undestructive spectrometry methods in identification and quantitative measurement of various Mycotoxins in pistachio

Fahimeh Farid Shaygan¹, Rouhollah Karami-Osboo*²

¹Islamic Azad University, Science and Research Branch, Plasma Physics Research Center, Tehran, Iran

²Agricultural Research, Education and Extension Organization, Tehran, Iran

Submitted: 02 June 2021, Revised: 14 August 2021, Accepted: 06 September 2021

Abstract

The problem of aflatoxin contamination of pistachios is one of the important research issues and one of the national and regional problems of this valuable product and pistachio exporting countries have always used this tactic against Iranian pistachios in order to compete in the international market. Many agricultural products are at risk of aflatoxin contamination and have been allowed in food due to health hazards. So in agriculture, we need controllers or processors of products, which are fast and cheap. The presence of fungi and the feeding of spores causes them to grow and produce more toxins in the product. The purpose of this study was to review the use of a spectroscopic method (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy SERS or FTIR) to detect the type and concentration of aflatoxin in pistachios using a simple method and rapid one-step extraction to discover and implement the method for analysis and analysis is in place. The proposed SERS method can be used as a powerful tool to generate useful power for analysis with great accuracy and convenience to detect aflatoxins in many parts of the sample required for rapid analysis.

Keywords: Aflatoxins, food products, surface-enhanced Raman

*Corresponding author: Rouhollah Karami-Osboo

Address: Agricultural Research, Education and Extension Organization, Tehran, Iran

Tel: 021-22403012

E-mail: karamiosboo@gmail.com