

当归农药残留分析方法及新型快速检测技术研究进展

董亚琴¹, 穆希琼^{1,2,3*}, 朱田田^{1,2,3*}, 张雅娴¹, 李蕊燕¹, 李明露¹, 王艳^{1,2,3}, 晋玲^{1,2,3,4}, 吴国泰^{1,2,4}

1. 甘肃中医药大学药学院, 甘肃 兰州 730000
2. 教育部西北中藏药省部共建协同创新中心, 甘肃 兰州 730000
3. 甘肃省珍稀中药资源评价与保护利用工程研究中心, 甘肃 兰州 730000
4. 陇药产业创新研究院, 甘肃 兰州 730000

摘要: 当归 *Angelicae Sinensis Radix* 作为甘肃大宗道地中药材, 其质量安全直接影响临床疗效与公众健康。近年来, 栽培过程中农药的使用导致其残留问题已成为制约产业可持续发展的关键风险因素。传统的色谱-质谱技术虽具有高准确性, 但存在仪器依赖性强、分析周期长等局限, 难以满足现场快速筛查与大规模样本高通量检测的需求。因此, 发展快速、灵敏、便捷的新型检测技术成为当前研究重点。通过系统综述当归中农药残留的主要类型及检测技术研究进展, 重点评述了基于纳米材料、生物传感、分子印迹等新兴技术的原理、特点与应用现状, 并探讨了其在当归复杂基质中面临的干扰与适应性挑战。此外, 强调了中药质量控制需兼顾“安全性”与“有效性”, 分析了农药残留检测与活性成分分析之间的协同关系, 提出了二者整合检测的技术路径。最后, 展望了当归农药残留检测技术向集成化、智能化及全程溯源化方向的发展趋势, 为构建适用于中药复杂基质的快速、精准、高通量质量监控体系提供参考。

关键词: 当归; 农药残留; 快速检测; 新型检测技术; 活性成分

中图分类号: R282 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2026)12-4901-13

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.12.031

Research progress on pesticide residue analysis methods and novel rapid detection technologies for *Angelicae Sinensis Radix*

DONG Yaqin¹, MU Xiqiong^{1,2,3}, ZHU Tiantian^{1,2,3}, ZHANG Yaxian¹, LI Ruiyan¹, LI Minglu¹, WANG Yan^{1,2,3}, JIN Ling^{1,2,3,4}, WU Guotai^{1,2,4}

1. School of Pharmacy, Gansu University of Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China
2. Northwest Collaborative Innovation Center for Traditional Chinese Medicine and Tibetan Medicine Co-constructed by Gansu Province & Ministry of Education, Lanzhou 730000, China
3. Engineering Research Center for Evaluation, Protection and Utilization of Rare Traditional Chinese Medicine Resources, Lanzhou 730000, China
4. Longyao Industrial Innovation Research Institute, Lanzhou 730000, China

Abstract: Danggui (*Angelicae Sinensis Radix*), as a bulk genuine medicinal material from Gansu, its quality and safety directly affect clinical efficacy and public health. In recent years, pesticide use during cultivation has led to increasingly prominent residue issues, which have become key risk factors constraining the sustainable development of the industry. Although traditional chromatography-mass spectrometry techniques offer high accuracy, they are limited by heavy reliance on specialized instruments dependency and long analysis cycles, making it difficult to meet the demands for on-site rapid screening and high-throughput detection of large-scale

收稿日期: 2026-01-17

基金项目: 2026年甘肃省高校青年博士“入企入园”项目(2026QB-066); 甘肃省联合科研基金重大项目(25JRRA1171); 甘肃省科技重大专项(23ZDFA0131); 甘肃中医药大学2024年引进人才科研启动基金项目(2025YJRC-10); 甘肃省科技特派员(基地)专项(23CXNA0043)

作者简介: 董亚琴, 硕士研究生, 研究方向为中药资源保护、评价与可持续利用。E-mail: 18893073722@163.com

*通信作者: 穆希琼, 副教授, 从事中药资源评价、保护与可持续利用研究。E-mail: m15214046636@163.com

朱田田, 教授, 硕士生导师, 从事中药资源评价与分子生药学研究。E-mail: ztt0935@163.com

samples. Therefore, the development of fast, sensitive, and convenient novel detection technologies has become a current research priority. This paper systematically reviews the main types of pesticide residues in *Angelicae Sinensis Radix*, as well as advancements in detection technologies. It focuses on evaluating the principles, characteristics, and application status of emerging technologies based on nanomaterials, biosensing, and molecular imprinting, and discusses the challenges of interference and adaptability in the complex matrix of *Angelicae Sinensis Radix*. Furthermore, this paper emphasizes that quality control of traditional Chinese medicine must balance “safety” and “effectiveness”, analyzes the synergistic relationship between pesticide residue detection and active component analysis, and puts forward technical pathways for their integrated detection. Finally, it outlines the development trends of *Angelicae Sinensis Radix* pesticide residue detection technologies toward integration, intelligentization, and whole-process traceability, aiming to provide a reference for constructing a fast, accurate, and high-throughput quality monitoring system suitable for the complex matrix of traditional Chinese medicine.

Key words: *Angelicae Sinensis Radix*; pesticide residues; rapid detection; novel detection technology; active ingredients

当归为伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 的干燥根，具有补血活血、调经止痛、润肠通便的作用^[1]。目前，当归主产区集中分布在甘肃、云南、青海等地，其中以甘肃省岷县为核心产区，产量约占全国的 85%以上^[2]。近年来当归作为药食同源的产品，其市场消费需求正呈现日益增长的趋势^[3]，当归质量安全关系到公众健康与产业可持续发展。然而种植中的农药滥用导致残留问题，严重影响了药材品质提升与产业发展^[4-5]。长期以来，农药残留检测主要依赖如色谱-质谱联用^[6]的传统分析技术，虽具有高准确度与可靠性，但存在着检测周期长、成本高、难以实现现场快速筛查和大规模样品的检测等缺点^[7]，制约了当归等中药材中农残与活性成分的同步高效监控。在药材质量控制中，农残安全性与活性成分有效性必须协同保障，因此，建立既能精准检测农残、又能避免干扰当归活性成分稳定性和准确定量的快速灵敏检测方法，已成为行业迫切需求。

随着纳米材料、生物传感与人工智能的交叉融合，检测技术正向便携化、智能化方向改革，这些新方法依托高特异性分子识别与信号增强策略，不仅能实现农残的高灵敏快速检测，其设计思路与传感平台也为当归活性成分的同步分析提供了技术借鉴，推动农残与药效成分检测一体化。尽管已有研究对农药残留检测技术进行了广泛探讨^[8-10]，分别从中草药有机农药去除策略、高分辨质谱高通量检测及智能手机食品快检角度进行综述，但均未针对当归等复杂基质构建多技术集成检测体系，也未能深入解决基质干扰下的选择性与稳定性问题，并未融合农药残留与活性成分的协同监控。因此，现有研究仍存在以下不足：（1）多数研究集中于单一农药类别或单一技术，缺乏针对当归多残留、多技

术集成化检测体系的系统评述；（2）现有方法在应对当归复杂基质（如挥发油、多糖）干扰时的选择性与稳定性仍有待提升；（3）农药残留与活性成分检测往往分离，未能体现中药“安全-有效”双属性协同监控的理念。本文旨在系统梳理当归农药使用现状及农残新型检测技术的研究进展，重点探讨基于纳米材料、生物传感等前沿方法的原理、特点与应用，为构建适用于当归复杂基质的快速、精准、高通量检测体系提供理论参考与技术支持。

1 当归病虫害种类及农药使用现状

当归在生长过程中易受多种病虫害，如图 1 所示。病害主要以麻口病和根腐病最为突出，通常用辛硫磷和多菌灵等农药对土壤和当归根部进行处理^[11]。虫害以蛴螬和金针虫等地下害虫为主，通常在 5 月上旬与 6 月中旬使用广谱长效杀虫剂灌根，此外可结合毒饵诱杀、植株旁开沟施毒土等措施协同防控^[6]。

当归病虫害防治主要依赖化学农药。为防治多



图 1 当归生长过程中主要的病虫害

Fig. 1 Major diseases and pests during growth of *Angelicae Sinensis Radix*

种病虫害,农户频繁使用各类农药,这导致农药检出种类和检出率均呈现逐年上升趋势^[12]。在当归中,使用农药的种类及防治对象见图2。通过加强

农药使用监管及开发精准检测农残方法,有望逐步降低当归中的农药残留,保障药材质量安全与产业可持续发展^[13-16]。

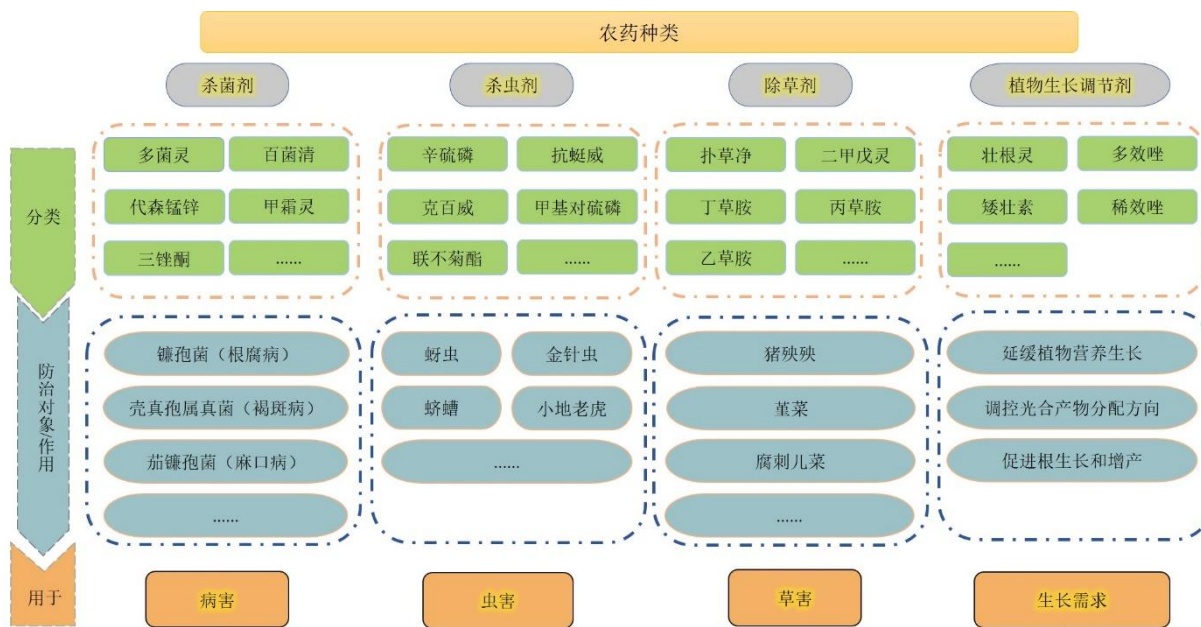


图2 当归生长过程中使用的农药种类及防治对象

Fig. 2 Types of pesticides used during growth of *Angelicae Sinensis Radix* and their control targets

2 当归中农药残留的种类

2.1 有机氯类农药 (organo-chlorine pesticides, OCPs)

OCPs 属于高效、广谱且持效期长的杀虫剂,曾被广泛用于防治当归根腐病、蚜虫等病虫害。此类农药具有化学性质稳定、脂溶性强,在环境中难降解等特点,人体摄入过多可能引发帕金森病、癌症及慢性肾病等疾病^[17]。我国已明令禁止使用,其半衰期长,停用后仍可在植物中有较高的残留。早期当归中此类农药超标问题突出^[18],2019年对国内10余个当归主产区抽样检测显示,六六六、滴滴涕及五氯硝基苯等OCPs在部分样品中仍有检出,残留量不符合《中国药典》2025年版的限量要求^[1]。由于OCPs性质,传统检测方法在应对其痕量、复杂基质干扰时存在局限。建立基于适配体、分子印迹聚合物 (molecularly imprinted polymers, MIPs) 的传感器,可实现对OCPs分子特异性识别;纳米材料作为载体,大幅度提升了检测下限。这些新型检测方法不仅能够实现多残留同步筛查,更能适应现场快速检测的需求。

2.2 氨基甲酸酯类农药 (carbamates, CBs)

CBs 是一类具有高效神经毒性的农药,通过抑

制乙酰胆碱酶活性发挥杀虫、除草或杀菌作用^[19]。然而,这类农药具有一定的神经毒性,长期或过量接触可能对人的神经系统,内分泌系统及生长发育产生不良影响^[20]。目前,此类农药在中药材检出情况存在差异。郭新颖等^[21]对黄芪、甘草、当归、枸杞、芡实5种药材进行检测,未发现CBs残留。但窦亚洁等^[22]对182种药材共1771多批次样本进行检测,发现当归中灭多威、速灭威、涕灭威等化学农药存在超标现象。表明尽管总体残留检测风险较低,在部分条件下仍出现违规使用或局部污染问题,需引起重视。相较于性质稳定的OCPs, CBs 呈现出作用迅速、降解相对较快等特点。建立以酶抑制原理的生物传感,利用CBs对乙酰胆碱酯酶活性的特异性抑制,结合电化学、荧光或比色信号输出,开发出响应快、操作简便的检测方法。

2.3 植物生长调节剂 (plant growth regulators, PGRs)

PGRs 是一类人工化学合成、具有天然激素生理活性的化合物^[23]。作为能够提高作物产量与优化作物品相的新型农药,主要功能是促进细胞增长、诱导生根、促进果实发育等^[24]。然而,在中药材种植过程中,PGRs存在被不规范使用的现象,导致其

在药用植物体内残留过多或蓄积于土壤中引起中药材的二次污染。Luo 等^[25]对涵盖 34 种药用植物的 480 批中药样品进行检测,结果显示矮壮素、脱落酸和吲哚-3-乙酸的检出率较高,说明 PGRs 在药材种植过程中的使用较为普遍。刘志荣等^[26]对岷县、渭源县及陇南地区的 30 批当归进行了 23 种 PGRs 的检测,发现其中 4-硝基苯酚钠残留量存在超标情况,表明即便在道地产区,PGRs 的违规使用仍然存在。PGRs 与防治病虫害的传统农药不同,其残留具有隐蔽性强、易与内源激素混淆等特点,检测面临特异性分离难等挑战。针对赤霉素、生长素、细胞分裂素等代表性物质,开发基于 MIPs 或核酸适配体的仿生传感器,从而提升从复杂当归基质中富集和检测目标物的选择性与灵敏度。

2.4 有机磷类农药(organophosphorus pesticides, OPPs)

OPP 是一类高效但高毒的杀虫剂或除草剂,因其降解速度较 OCPs 快,已成为后者的主要替代品,在当归种植中被广泛使用。然而其强毒性不可忽视,长期低剂量接触可能损害中枢神经系统并具有潜在致癌风险^[27]。孕妇接触该农药,会对婴儿的生长发育产生不良影响^[28]。正因其高危害性,OPP 成为我国药材安全监管的重中之重,在《中国药典》2025 年版规定的 47 种禁用农药中,OPP 多达 21 种,占比 44.7% (定量限 0.01~0.05 mg/kg) (表 1),凸显了对 OPP 严格的监管态度。然而实际监测数据表明,当归中 OPP 残留问题依然突出,且呈现多残留与特定高风险物质频发的特点。常巧英等^[29]对 100 批当归样品中,共检出 27 种农药,其中甲拌磷和毒死蜱的检出率最高,农药残留量为 0.001 0~1.407 7 mg/kg。残留量不符合《中国药典》2025 年版的限量要求。谢楠等^[30]对 20 批当归样品进行前处理与检测,结果表明,在 86 种农药中有 12 种被检出,其中甲拌磷和辛硫磷检出率最高。这些数据表明 OPP 违规使用与残留超标是当前当归质量安全面临的系统性风险。由于 OPP 使用普遍且现场监管急需,发展快速筛查技术至关重要。基于乙酰胆碱酯酶抑制原理的生物传感方法,因其响应快速、操作简便等优点,非常适合于 OPP 的现场初筛,为加强源头监管提供即时、高效的检测工具。

3 当归农药残留的检测技术

3.1 传统检测技术

在当归农残检测的传统分析体系中,色谱及其

表 1 《中国药典》2025 年版四部(通则 0212)中有机磷农药的定量限

Table 1 Quantitative limits for organophosphorus pesticides in Chinese Pharmacopoeia 2025 edition part IV (general rule 0212)

农药名称	残留物	定量限/(mg·kg ⁻¹)
甲胺磷	甲胺磷	0.05
甲基对硫磷	甲基对硫磷	0.02
对硫磷	对硫磷	0.02
久效磷	久效磷	0.03
磷胺	磷胺	0.05
苯线磷	苯线磷及其氧类似物(砒、亚砒)之和,以苯线磷表示	0.02
地虫硫磷	地虫硫磷	0.02
硫线磷	硫线磷	0.02
蝇毒磷	蝇毒磷	0.05
治螟磷	治螟磷	0.02
特丁硫磷	特丁硫磷及其氧类似物(砒、亚砒)之和,以甲拌磷表示	0.01
甲基异柳磷	甲基异柳磷	0.02
内吸磷	内吸磷	0.02
灭线磷	灭线磷	0.02
氯唑磷	氯唑磷	0.01
水胺硫磷	水胺硫磷	0.05
硫环磷	硫环磷	0.03
甲基硫环磷	甲基硫环磷	0.03
杀扑磷	杀扑磷	0.05
乙酰甲胺磷	乙酰甲胺磷	0.05
甲拌磷	甲拌磷及其氧类似物(砒、亚砒)之和,以甲拌磷表示	0.02

质谱联用技术构成了权威方法的核心。样品经过前处理后,根据待测农药理化性质进行分流,对于挥发性及半挥发性农药,常采用气相色谱配合选择性检测器进行测定;而对热不稳定或极性较强的农药,则通常依靠高效液相色谱。为实现更高准确的定量检测,气相色谱-质谱联用与液相色谱-串联质谱成为关键技术。气相色谱-质谱联用适于分析挥发性和半挥发性农药,液相色谱-串联质谱具有高灵敏度和特异性,成为应对复杂基质中痕量、多类别农药残留检测的标准^[31-34]。各类检测技术优缺点见图 3。

3.2 新型检测技术

色谱-质谱联用技术对仪器设备、操作环境及专业人员要求高,且耗时较长、成本昂贵、难以满足田间地头快速筛查、市场即时监管及大批量样品高通量检测的迫切需求。这一矛盾驱动了快速、便携、

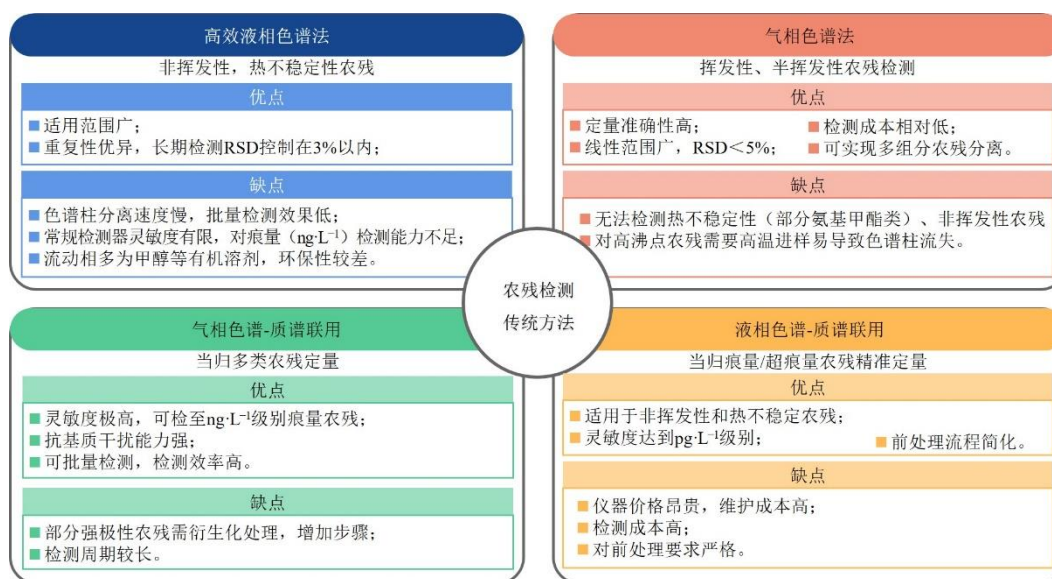


图3 当归传统检测技术适用范围及优缺点比较

Fig. 3 Comparison of application scope, advantages, and disadvantages of traditional detection techniques for *Angelicae Sinensis Radix*

低成本新型检测技术的研发。根据识别机制的不同，这些技术可分为基于天然生物识别的检测技术、基于人工仿生识别的检测技术及基于直接理化分析的检测技术。

3.2.1 基于天然生物识别的检测技术 本类技术利用抗体、酶、核酸适配体等来源于生物体系的识别元件，特异性结合目标农药分子，并通过信号转换实现检测^[35]。根据信号输出方式的不同，主要包括光学生物传感器、电化学生物传感器和胶体金检测法。值得注意的是，将其直接用于当归提取液时，其中的色素、多糖及酚酸类物质可能非特异性吸附于传感界面或产生背景信号，导致灵敏度下降及假阳性。近期研究通过引入特异性更强的核酸适配体、或采用抗污染材料（如两性离子聚合物）修饰传感器表面，有效提升了其在复杂中药基质中的选择性与可靠性。

(1) **光学生物传感器**：光学生物传感器是基于光学信号的传输与采集实现检测，其核心检测机制依赖于生物识别元件与目标分析物特异性结合后所引发的光学信号变化（表2）^[36]。

(2) **电化学生物传感器**：电化学生物传感器基于将生物识别事件转化为可测量的电信号，从而实现目标分析物的高灵敏度、高选择性检测。具有操作简单、快速高效和便携性强等特点^[50]，因此在检测农残技术中具有广阔的前景（表3）。

(3) **胶体金检测法**：胶体金检测法是一种基于

抗原-抗体特异性识别的免疫层析技术。胶体金标记物化学性质稳定，常温下可长期储存，适用性广可针对不同的农残制备特异性试纸条。为克服传统目视判读主观性强的问题，已有研究引入便携式光热卡片阅读器或压力传感装置，通过信号放大实现定量检测，显著提升了检测精度与重复性^[58]。陈贺等^[59]在实验中构建了2种高灵敏度检测平台，其一是基于内滤效应，利用上转换纳米颗粒(NaYF₄:Yb,Er)的荧光信号变化，实现“正读数”检测；其二基于磁分离技术，通过竞争免疫反应与磁珠分离增强抗干扰能力。2种平台的检测限分别达0.47 ng/mL与0.07 ng/mL，线性范围良好，显示出较高灵敏度。针对特定高毒农药如对硫磷，采用纳米抗体作为识别元件的胶体金免疫色谱法显示出更高的稳定性与灵敏度，其检出限可达较低水平，有效增强了对痕量残留的捕获能力^[60]。该方法以其快速、便捷、低成本等优势，在当归农残快速检测中应用潜力巨大。未来仍需进一步提升其灵敏度与特异性，并发展多残留同步检测技术，以应对复杂基质干扰，保障当归用药安全。

3.2.2 基于人工仿生识别的检测技术 本类技术采用人工合成的仿生材料作为识别元件，虽非生物来源，但能模拟生物识别功能，实现对目标农药的选择性捕获。其中最具代表性的是分子印迹传感器。

分子印迹传感器是以目标农药为模板，与单体、交联剂聚合后洗脱，形成具有特异性空穴的聚合物。

表 2 不同光学生物传感器方法的比较

Table 2 Comparison of different optical biosensor methods

方法	原理	优点	方法特异性	文献
荧光传感器	利用探针分子与目标物特异性结合引起的荧光信号变化实现检测	灵敏度极高、检测速度快	基于 GQDs@GSH 荧光传感器, 检测当归农残有机磷	37
			基于纳米荧光传感, 利用乙酰胆碱酯酶抑制检测柑橘中三唑磷	38
			基于金属纳米颗粒、碳点等纳米材料的荧光传感器, 利用荧光猝灭/增强、酶抑制及特异性识别原理检测农药残留	39
比色传感器	利用化学反应或分子识别引发的颜色变化, 实现目标物可视化检测	结果直观, 肉眼直接判断	建立以 Ce-GONRs、Ce-BGONRs Ce-NGONRs 检测甲基硫磷	40
			基于金纳米棒比色传感器, 以 LSPR 峰蓝移及颜色变化实现检测敌百虫	41
			基于低共熔溶剂分散液-液微萃取富集毒死蜱, 结合智能手机比色法实现水中定量检测	42
表面等离子体共振传感器	利用光激发金属薄膜表面电子集体振荡引起的共振信号分析目标物质	免标记实时监测分子作用, 检测灵敏度高	以 Au/Fe ₃ O ₄ 纳米复合材料构建表面等离子体共振免疫传感器检测多菌灵	43
			基于多壁碳纳米管超表面的太赫兹表面等离子体共振传感器, 定量检测毒死蜱	44
拉曼光谱传感器	基于拉曼散射效应, 通过光子与物质分子作用后的频率偏移信号识别物质成分	快速无损、无需样品预处理、特异性强	建立以新型微针贴片传感器使用的氮纳米颗粒和透明质酸钠水凝胶检测噻菌灵	45
			以多壁碳纳米管超表面构建太赫兹拉曼光谱传感器, 利用共振峰偏移实现噻菌灵定量检测	46
			通过调控贵金属纳米组装体的结构形成拉曼光谱传感器的热点, 结合电磁与化学增强效应, 检测有机磷类	47
化学发光传感器	基于化学发光反应, 通过检测光信号强度变化定量分析目标物质	灵敏度极高、设备简单、无需外光源、检测速度快	基于 CTS-MoS ₂ /AB@CTS 功能化鲁米诺电化学发光适配体传感器, 利用特异性结合马拉硫磷引发的信号变化实现定量检测	48
			建立以 g-C ₃ N ₄ /BiFeO ₃ 纳米复合材料, 比色-化学发光双读数免疫层析传感器检测毒死蜱	49
			基于 AuNPs@UiO-66-NH ₂ 信号放大基底与发光底物桥联材料, 实现当归及枸杞中乙酰甲胺磷痕量检测	12

GQDs@GSH-谷胱甘肽功能化石墨烯量子点; Ce-GONRs-纳米铈交联氧化石墨烯纳米带; Ce-NGONR 和 Ce-BGONRs-杂原子掺杂的氧化石墨烯纳米带; Au/Fe₃O₄-金-四氧化三铁复合纳米材料; g-C₃N₄/BiFeO₃-石墨相氮化碳-铋铁氧体复合纳米材料; CTS-MoS₂/AB@CTS-壳聚糖-二硫化钼/乙炔黑@壳聚糖复合功能材料; AuNPs@UiO-66-NH₂-金纳米颗粒修饰的氨基化锆基金属有机骨架。

GQDs@GSH-glutathione-functionalized graphene quantum dots; Ce-GONRs-cerium-crosslinked graphene oxide nanoribbons; Ce-NGONR and Ce-BGONRs-heteroatom-doped graphene oxide nanoribbons; Au/Fe₃O₄-gold-iron oxide composite nanomaterials; g-C₃N₄/BiFeO₃-graphitic carbon nitride-bismuth ferrite composite nanomaterials; CTS-MoS₂/AB@CTS-chitosan-molybdenum disulfide/acetylene black@chitosan composite functional material; AuNPs@UiO-66-NH₂-gold nanoparticle-modified aminated zirconium-based metal-organic framework.

表 3 不同电化学生物传感器方法比较

Table 3 Comparison of different electrochemical biosensor methods

方法	原理	优点	方法特异性	文献
酶基电化学生物传感器	以酶为识别元件, 通过农残抑制酶活性引发电化学信号变化实现定量检测	响应快、灵敏度高、操作简便、成本低	以菜豆酯酶为识别元件, 构建羧基化石墨烯/碳纳米管修饰电极, 实现对敌百虫的高灵敏检测	51
			利用碳化钛 MXene 量子点负载 AChE, 实现对敌百虫的高灵敏检测	52
			以 g-C ₃ N ₄ @MoS ₂ 纳米杂化物为基底, 固定于 AChE, 检测敌百虫	53
免疫电化学生物传感器	以抗原/抗体为识别元件, 通过特异性结合引发电化学信号变化实现农残定量检测	特异性强、选择性高及良好抗干扰性, 适用于中药材等复杂基质农残检测	构建以铜纳米颗粒为电化学标记物的免疫传感器, 实现对西维因的检测	54
微生物电化学生物传感器	以微生物为识别元件, 通过农残抑制代谢引发电化学信号变化实现定量检测	低成本、高稳定性及可重复性, 适配批量样品快速检测	采用微生物燃料电池传感器检测敌百虫和百菌清等农药	55
核酸适配体电化学生物传感器	以核酸适配体为识别元件, 通过特异性结合引发电化学信号变化实现农残定量检测	特异性强及易合成修饰, 适配复杂基质农残精准检测	构建 MXene@AQ/AuNPs 基底, 利用 DNA 协同作用检测马拉硫磷	56
			以红色硫量子点为发光材料, 通过适配体-互补链双螺旋调控检测马拉硫磷	57

AChE-乙酰胆碱酯酶; MXene@AQ/AuNPs-蒽醌与金纳米颗粒共修饰的 MXene 复合材料。

AChE-acetylcholinesterase; MXene@AQ/AuNPs-MXene composite co-modified with anthraquinone and gold nanoparticles.

该聚合物作为识别元件,可高选择性捕获目标分子,并通过电化学或光学信号实现定量检测^[61]。该方法具有特异性识别能力强、检测灵敏度高、成本低且能重复使用等优点。已有研究利用 AuNPs@UiO-66-NH₂ 作为信号放大载体构建电化学发光传感器,成功实现了对当归中烯啶虫胺的超灵敏检测,检出限可达皮摩尔级别^[9]。此方法不仅提高了检测灵敏度,还增强了抗干扰能力,适用于实际样品中多组分残留的同时监测。Mishra 等^[62]以大芯径剥层光纤为基底,表面涂覆以毒死蜱为模板的MIPs,结合机器学习对传感信号进行分析,实现对毒死蜱的特异性检测。其结果表明在最优条件下,检出限为 20.6 ng/mL,线性检测范围为 0.003 4~34 μg/mL。该技术对复杂基质中特定农残具有高选择性和精准识别能力,能有效排除当归内源性成分的干扰,兼具快速、灵敏和便于现场检测的优势,在当归农药残留监控与质量安全保障中具有广阔的应用前景。

3.2.3 基于直接理化分析的检测技术 本类技术不依赖特异性识别元件,而是直接利用农药分子自身的物理化学性质产生信号,通过测量电流、电位、阻抗或光谱变化实现定性和定量分析。

电化学检测法直接利用农药分子在电化学池中发生的电子转移过程,通过测量电流、电位或阻抗等信号变化,实现对农药的定性和定量分析^[63-64]。近年来,随着纳米材料、分子印迹技术和生物识别元件的发展,基于电化学原理的传感器被广泛用于中药材质量控制领域。研究通过构建基于 AuNPs、金属有机框架及石墨烯量子点等先进功能材料的传感界面,增强对有机磷类等农药残留的检测性能^[65]。此外,该方法在其他领域亦具有应用潜力。Khan 等^[66]基于 MXene-AgNP 的电化学传感器可通过阻抗变化检测水中全氟辛酸磺酸,灵敏度极高。电化学检测法在当归农药残留监控中正朝着高灵敏、多靶标、便携化方向快速发展。结合新型纳米材料设计、生物识别机制优化与智能数据处理手段,有望建立一套适用于中药材全产业链的质量安全保障体系。

针对当归复杂基质及多种农药残留特点,各类快速检测技术各有优劣。基于天然生物识别的电化学传感器灵敏度高、便于便携化,适合现场初筛;光学生物传感器直观性强,但易受基质色素干扰;胶体金免疫层析法速度快,但多为定性/半定量。基于人工仿生的分子印迹传感器特异性好,但模板

制备复杂;基于直接理化分析的电化学检测法操作简便,但选择性相对于较低。在实际应用中,应根据检测场景(实验室/田间)、目标农药种类、检测限要求及成本进行技术选型与集成。

4 当归中活性成分的检测技术

对中药材的质量控制需兼顾“安全性”和“有效性”,农药残留检测保障安全,而活性成分分析则关乎药效。当归所含活性成分种类繁多,结构复杂,其中以藁本内酯为代表的挥发油类成分是其发挥药理作用的关键物质基础^[67]。此外还包括阿魏酸、香豆素类化合物及多糖等。表 4 归纳了当归不同类型活性成分的常见检测技术。因此,在开发农药残留检测新方法时,需评估其对药材内源性活性成分分析的潜在干扰;反之,一些高灵敏的活性成分检测策略(如纳米传感)也为农残检测提供了技术借鉴。

近年来,基于纳米材料的荧光检测方法因其具有高灵敏度、高选择性及快速简便等特点^[70],在当归复杂基质体系中展现出重要潜力。以量子点和碳点等纳米材料作为核心荧光探针,通过其与目标活性成分的特异性作用产生信号变化,实现定性定量分析。AuNPs 则可作为信号增强剂,利用其表面等离子体共振效应显著放大荧光响应。虽然现有文献未直接详述针对阿魏酸或藁本内酯的专用 AuNPs 比色法,但已有大量研究证实了 AuNPs 在复杂生物体系中检测类似小分子的有效性^[80]。此外,磁性纳米颗粒能高效富集痕量目标物,有效降低基质干扰。通过进一步融合生物识别元件——如构建针对特定成分的核酸适配体传感器,或利用酶促反应调控信号的酶联纳米荧光体系——可大幅提升检测的特异性与可靠性。这些技术的结合,为当归活性成分的高灵敏、高选择性分析提供了系统化的解决方案。

尽管纳米荧光检测方法在当归活性成分分析中具有巨大潜力,但仍面临一些挑战,如基质干扰可能影响荧光信号稳定性,部分成分本身易降解,给定量分析带来困难^[67]。因此,在当归质量综合评价体系中,将农药残留检测与活性成分分析相整合,已成为重要研究方向。通过近红外光谱及新兴的电化学传感器和荧光传感器,可以实现对当归中阿魏酸、藁本内酯、多糖等关键活性成分及农药残留的同步或串联分析。未来研究应致力于开发更智能、集成度更高、操作更简便的检测平台,以满足当归产业链对质量控制日益增长的需求,确保中药材的安全性和有效性。

表 4 当归不同类型活性成分的检测技术

Table 4 Detection techniques for different types of active components in *Angelicae Sinensis Radix*

成分类别	化学性质	主要药理活性	检测方法	文献
挥发油类	挥发油中含量最高的活性成分，化学性质不稳定，易光解和氧化	解痉与镇痛、舒张血管、神经保护与镇静、抗炎	利用藜本内酯的天然荧光特性，采用 HPLC-FLD 法检测，其线性范围为 2.44~10 000 ng·mL ⁻¹ ，检测限为 2.44 ng·mL ⁻¹	68
			采用微型近红外光谱对当归中藜本内酯进行定量分析，结果显示该方法可实现藜本内酯的无损检测	69
			Z-藜本内酯与修饰的量子点结合时，可能引起荧光强度或波长的变化，从而实现定量检测	70
			采用分子印迹电化学传感器结合 PCN-222(Fe)金属有机框架材料，快速灵敏检测 n-丁烯基苯酚，线性范围 2×10 ⁻⁷ ~1×10 ⁻³ mol·L ⁻¹ ，检测限 7.6 ×10 ⁻⁸ mol·L ⁻¹	71
有机酸类	当归关键水溶性成分，具天然荧光但对光热敏感易降解	与藜本内酯协同，共同构成当归挥发油镇痛、改善血液循环的药理基础	利用便携式近红外光谱仪结合深度学习模型，对当归中包括丁烯基苯酚在内的多组分无损检测	69
			采用 QD-grafted COFs@MIPs 荧光材料检测阿魏酸，线性范围 0.03~60 mg·kg ⁻¹ ，检出限 5 μg·kg ⁻¹ ，回收率 88%~114%	72
			基于 Zn-MOF 荧光探针，通过阿魏酸引起的荧光特异性猝灭实现检测，线性范围 0.05~50 μmol·L ⁻¹ ，检出限 0.012 μmol·L ⁻¹	73
			采用电子照射对当归阿魏酸进行定量分析，电子束辐照剂量与阿魏酸含量呈负相关	74
多糖类	具较强酸性，水溶性好，但在碱性或高温条件下易水解	广谱抗氧化剂和抗炎剂，具有明确的保肝利胆、抗菌抗病毒活性	采用碳糊电极负载 MWCNTs 与 Cr-MOF 复合物，增强绿原酸电催化响应，实现快速低成本现场检测	75
			基于 ZrO ₂ 、钨纳米颗粒与碳纳米管协同修饰的玻碳电极，提升伏安法检测灵敏度与稳定性，已成功应用于咖啡样品，并具备向中药材拓展的可行性	76
香豆素类	由葡萄糖、半乳糖等组成的杂多糖，是当归重要免疫活性成分	增强免疫力、促进造血、抗肿瘤、抗氧化	基于 PLGA 纳米颗粒及 PEI 修饰阳离子纳米颗粒的荧光法检测多糖，线性范围 0.1~40 μg·mL ⁻¹ ，检出限 0.08 μg·mL ⁻¹ ；基于 PLGA-PEI 纳米粒子的荧光法线性范围 0.15~30 μg·mL ⁻¹ ，检出限 0.11 μg·mL ⁻¹ ，回收率分别为 93%~110%和 92%~107%	77
			在酒中比较了 HPLC 与荧光光谱法，发现前者在复杂基质中的选择性更优，但仍依赖于荧光特性实现低浓度检测并具备向中药材拓展的可行性	78
黄酮类	脂溶性成分，具紫外荧光特性与光敏毒性	具抗凝血、光敏毒性，并具钙通道阻滞、抗炎及心血管保护多重活性	由于高质量精度和全扫描数据采集能力，LC-Q-TOF-MS/MS 技术已成为低浓度黄酮检测的重要工具，并有望拓展至中药材领域	79

QD-grafted COFs@MIPs-量子点接枝共价有机框架的分子印迹聚合物；Zn-MOF-锌基金属有机框架；PLGA-聚乳酸-聚乙二醇共聚物；PLGA-PEI-聚乳酸-聚乙二醇共聚物与聚乙烯亚胺形成的复合功能材料；MWCNTs-碳糊电极负载多壁碳纳米管；Cr-MOF-金属有机框架材料；LC-Q-TOF-MS/MS-液相色谱-四极杆-飞行时间串联质谱仪。

QD-grafted COFs@MIPs-molecularly imprinted polymers with quantum dot-grafted covalent organic frameworks；Zn-MOF-zinc-based metal-organic framework；PLGA-poly(lactic-co-glycolic acid)；PLGA-PEI-composite functional material formed by poly(lactic-co-glycolic acid) and polyethyleneimine；MWCNTs-multi-walled carbon nanotubes loaded on carbon paste electrode；Cr-MOF-metal-organic framework material；LC-Q-TOF-MS/MS-liquid chromatography-quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometer.

5 结语与展望

农药残留问题一直是制约我国中药材产业持续健康发展的关键风险因素，其检测技术作为质量安全评价的重要手段已受到广泛重视。目前针对当归农药残留快速检测方法的研究虽在灵敏度、特异

性等方面取得了显著进展，但整体仍处于实验室基础研究阶段，距离转化为稳定可靠的现场便携设备，尚存在若干亟待解决的关键问题。

(1) 界面抗干扰能力不足，且当归基质的干扰机制尚未被充分解析；现有研究过度聚焦于识别元

件的“选择性”，而忽视了当归中内源性成分在传感界面的“非特异性”吸附。具体而言：①挥发油（以藜本内酯为主，含量可达1%以上）具有强疏水性和高反应活性，易在传感界面（尤其是金、碳等疏水表面）发生物理吸附，形成绝缘层阻碍电子传递（电化学传感器）或猝灭荧光信号（光学生物传感器）；其氧化产物还可与抗体、酶的氨基发生共价交联，导致识别元件失活。②多糖（相对分子质量 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ ）具有高度黏附性和空间位阻效应，在界面形成水合凝胶层，屏蔽目标农药分子的扩散，并造成电化学阻抗谱基线漂移。③色素（如阿魏酸、香豆素类）在 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 具有强荧光发射，与常用荧光探针的光谱窗口重叠，产生背景荧光干扰；香豆素类在紫外激发下自身发光，进一步增加光学检测的假阳性风险。实验室常用的简单缓冲体系难以模拟真实样品环境，识别元件与抗污染界面的协同设计尚未成为研究重点。针对上述问题，近期研究提出了创新性解决策略：如采用氟化自组装单分子膜修饰传感电极，利用低表面能排斥疏水性挥发油^[81]；引入两性离子聚合物涂层，形成超亲水屏障以抑制多糖的非特异性黏附^[82]。

（2）系统集成度偏低，当归基质对微流控芯片提出了特殊挑战：实验室检测依赖多步骤分立操作，而现场应用要求“样本进-结果出”的一体化解决方案。目前微流控芯片虽被视为理想平台，但其流体控制精度、多模块耦合工艺及低成本封装技术仍处于验证阶段。更关键的是，当归提取液的高黏度（多糖所致）和表面活性（挥发油所致）在微通道中引发不稳定的层流行为，导致样品与试剂的混合效率下降；挥发油易吸附于聚二甲基硅氧烷等芯片材料表面，造成通道润湿性改变和残留记忆效应。为此，可采用振动剪切流或声流控技术破坏多糖的凝胶网络，或在芯片入口处集成固相微萃取纤维，选择性捕获农药分子同时排除挥发油干扰^[83]。

（3）信号解析能力受限，内源性活性成分与农药残留的信号严重重叠：真实样本产生的多维、高噪信号远超传统分析方法处理能力。当归中的内源性氧化还原活性成分（阿魏酸、绿原酸）在电化学检测中会产生与有机磷农药（如毒死蜱、甲拌磷）相近的氧化峰，导致假阳性；多种农药的拉曼特征峰与当归中香豆素类的指纹峰在 $500 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 区间严重重叠，常规线性判别模型难以解耦。多数传感器仅针对单一靶标，难以应对实际样品中多种农

药复合残留的复杂场景。近年来，卷积神经网络-自编码器与可见光/近红外光谱结合，实现了对样品中混合农药的定量检测^[84-85]。

尽管存在上述挑战，当前已有部分工程化实践为技术转化提供了有益的探索。在微流控芯片方面，已有研究将核酸适配体功能化的微通道与智能手机图像采集模块集成，初步实现了对中药材中多种农药的现场并行检测^[86]；在表面增强拉曼光谱方面，基于柔性基底或微针贴片的便携式传感器已在小样本中验证了快速筛查潜力^[87]；在电化学传感方面，一次性丝网印刷电极结合手持式电化学工作站的组合，已开始在水产品质量安全快速检测领域进行试点应用^[88]。但总体而言，上述实践仍主要处于样机验证与少量样本测试阶段，其在当归等复杂基质中的长期稳定性、抗干扰能力及规模化适用性尚需进一步验证。

综合上述分析，未来当归农残快速检测技术的发展应聚焦于3大方向，以解决实验室研究与现场应用之间的转化难题：①技术集成化：开发集微流控芯片、新型纳米传感元件与智能手机图像分析于一体的便携式设备，重点攻克芯片封装、多模块协同控制及信号抗干扰等工程化难题，实现“样本进-结果出”的现场定量检测。②检测智能化：引入深度学习等人工智能算法，对传感器产生的多维信号（电化学阻抗谱、拉曼光谱等）进行自适应特征提取与背景校正，通过多农药“指纹”识别实现复杂基质中多残留同步分析的准确性与鲁棒性，突破单一靶标检测的局限。③监管溯源化：将快速检测技术与区块链、物联网相结合，构建从种植到消费终端的农药残留数据链，实现质量安全的全过程可追溯，推动中药质量控制从“被动检验”向“主动、实时、全过程监控”的模式转变。上述3大方向的协同推进，将推动农残检测技术从传统的实验室分析向集成化、智能化、实时化转型，为构建适用于当归等复杂中药基质的快速、精准、高通量质量监控体系提供坚实的技术支撑。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2025: 139.
- [2] 郭旭东, 郭增祥, 赵子龙, 等. 2021年岷县主产中药材生产统计数据挖掘分析 [J]. 中国现代中药, 2023, 25(11): 2392-2401.
- [3] 李欣怡, 向超群, 陈启文, 等. 当归药用价值与上市药

- 品研究进展 [J]. 中草药, 2025, 56(3): 1037-1049.
- [4] 李金娟, 李婷, 陶自为, 等. 药食同源当归中农药残留及膳食暴露评估研究现状 [J]. 中草药, 2024, 55(22): 7907-7913.
- [5] 杨白梅, 朱田田, 晋玲, 等. 当归综合利用及产业化研究进展 [J]. 中草药, 2024, 55(23): 8235-8244.
- [6] 陈静梅, 严辉, 周桂生, 等. 当归农药残留研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2022, 47(6): 1445-1452.
- [7] Kim Y K, Baek E J, Na T W, *et al.* LC-MS/MS and GC-MS/MS cross-checking analysis method for 426 pesticide residues in agricultural products: A method validation and measurement of uncertainty [J]. *J Agric Food Chem*, 2024, 72(41): 22814-22821.
- [8] Yang W X, Wang S M, Li Y Y, *et al.* A comprehensive review of detection and removal strategy for organic pesticide residues in Chinese herbal medicines [J]. *Talanta*, 2026, 299: 129098.
- [9] Pan H Q, Zhao G Y, Tan Y N, *et al.* Liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry for high-throughput pesticide residue detection: Methodological advances and insights for herbal medicine analysis [J]. *Crit Rev Anal Chem*, 2025, doi: 10.1080/10408347.2025.2511140.
- [10] Yun P, Jinrose M, Devahastin S. Rapid smartphone-based assays for pesticides inspection in foods: Current status, limitations, and future directions [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2024, 64(18): 6251-6271.
- [11] 马伟. 当归麻口病和根腐病的辨别及防治 [J]. 农村新技术, 2023(11): 26-27.
- [12] Li C Q, Wang H F, Sun J S, *et al.* Novel electrochemiluminescence platform utilizing AuNPs@Uio-66-NH₂ bridged luminescent substrates and aptamers for the detection of pesticide residues in Chinese herbal medicines [J]. *Talanta*, 2025, 281: 126924.
- [13] 王霞, 杨少杰, 晋小军. 不同杀菌剂对当归主要病害防效、产量及品质的影响 [J]. 中国野生植物资源, 2022, 41(7): 32-38.
- [14] 方旭元, 夏高峰, 石巧巧, 等. QuEChERS-GC-MS 法检测当归中 9 种除草剂残留 [J]. 华南农业大学学报, 2017, 38(6): 79-83.
- [15] Araújo M F, Castanheira E M S, Sousa S F. The buzz on insecticides: A review of uses, molecular structures, targets, adverse effects, and alternatives [J]. *Molecules*, 2023, 28(8): 3641.
- [16] 文殷花, 何万春, 尚虎山, 等. 生物农药对当归生长发育、干物质积累及根腐病害防效的影响 [J]. 中国野生植物资源, 2025, 44(7): 59-63.
- [17] Tan J X, Ma M K, Shen X Y, *et al.* Potential lethality of organochlorine pesticides: Inducing fatality through inflammatory responses in the organism [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2024, 279: 116508.
- [18] 徐鹏, 封跃鹏, 范洁, 等. 有机氯农药在我国典型地区土壤中的污染现状及其研究进展 [J]. 农药, 2014, 53(3): 164-166.
- [19] Bhatt P, Zhou X F, Huang Y H, *et al.* Characterization of the role of esterases in the biodegradation of organophosphate, carbamate, and pyrethroid pesticides [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 411: 125026.
- [20] Zhang J M, Guo J Q, Wu C H, *et al.* Carbamate pesticides exposure and delayed physical development at the age of seven: Evidence from the SMBCS study [J]. *Environ Int*, 2022, 160: 107076.
- [21] 郭新颖, 顾俊, 陈峰, 等. 高效液相色谱法测定中药材氨基甲酸酯类农药残留 [J]. 农药, 2019, 58(5): 353-355.
- [22] 窦亚洁, 刘慧, 李晓萌, 等. 中药中外源性有害物的残留现状及风险评估的研究进展 [J]. 中草药, 2023, 54(2): 396-407.
- [23] 石雪萍, 张海华, 邓开英, 等. 果蔬中植物生长调节剂应用现状及分析检测方法研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(24): 209-217.
- [24] 苏德森, 林秀贤, 郑云云, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定棉籽壳中 11 种植物生长调节剂残留 [J]. 农药学报, 2025, 27(5): 947-957.
- [25] Luo Z L, Zhang L X, Mou Y, *et al.* Multi-residue analysis of plant growth regulators and pesticides in traditional Chinese medicines by high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2019, 411(11): 2447-2460.
- [26] 刘志荣, 张明童, 马潇, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定党参和当归中 23 种植物生长调节剂的残留量 [J]. 理化检验-化学分册, 2023, 59(11): 1303-1310.
- [27] 杨昌贵, 周涛, 张小波, 等. 中药材农药残留现状分析与安全保障建议 [J]. 中国中药杂志, 2022, 47(6): 1421-1426.
- [28] Kalantzi O I, Castorina R, Gunier R B, *et al.* Determinants of organophosphorus pesticide urinary metabolite levels in pregnant women from the CHAMACOS cohort [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 854: 158551.
- [29] 常巧英, 杨志敏, 白若滨, 等. GC/LC-Q/TOF MS 测定当归中农药残留及膳食风险评估 [J]. 分析测试学报, 2024, 43(2): 292-300.
- [30] 谢楠, 张明童, 刘志荣, 等. 改进 QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法同时测定当归中 86 种农药残留 [J]. 化学试剂, 2021, 43(2): 196-203.

- [31] 丁贝贝, 霍燕芳, 潘红蕊. 食用农产品中农药残留检测技术研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(4): 53-61.
- [32] 钟恒艳, 欧阳永中, 陈春, 等. 质谱技术在药食同源中药材农药残留检测中的应用 [J]. 中草药, 2025, 56(6): 2158-2170.
- [33] Wei X H, Wang L F, Li Z, et al. Simultaneous determination of 10 kinds of pesticide residues in vegetables and fruit by QuEChERS combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021,12(19):7622-7628.
- [34] Li H J, Wu J S, Chen C, et al. Simultaneous determination of 74 pesticide residues in *Panax notoginseng* by QuEChERS coupled with gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Sci Hum Wellness, 2021, 10(2): 241-250.
- [35] Della Corte D, van Beek H L, Syberg F, et al. Engineering and application of a biosensor with focused ligand specificity [J]. Nat Commun, 2020, 11: 4851.
- [36] Lei Z L, Guo B. 2D material-based optical biosensor: Status and prospect [J]. Adv Sci, 2022, 9(4): 2102924.
- [37] Mu X Q, Wang D, Meng L Y, et al. Glutathione-modified graphene quantum dots as fluorescent probes for detecting organophosphorus pesticide residues in *Radix Angelica Sinensis* [J]. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc, 2023, 286: 122021.
- [38] Liu X Y, Sun K H, Lai S T, et al. Electrostatically driven fluorescent sensor for rapid detection of AChE activity and organophosphate pesticides via dual-enzyme cascade amplification [J]. Front Pharmacol, 2025, 16: 1679948.
- [39] Marimuthu M, Xu K C, Song W, et al. Safeguarding food safety: Nanomaterials-based fluorescent sensors for pesticide tracing [J]. Food Chem, 2025, 463: 141288.
- [40] Tai S M, Wang J, Sun F X, et al. A colorimetric sensor array based on nanoceria crosslinked and heteroatom-doped graphene oxide nanoribbons for the detection and discrimination of multiple pesticides [J]. Anal Chim Acta, 2023, 1283: 341929.
- [41] Chen G Y, Zhang C Y, Yin S J, et al. Highly sensitive visual colorimetric sensor for trichlorfon detection based on the inhibition of metallization of gold nanorods [J]. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc, 2022, 270: 120850.
- [42] Tahari S M, Larki A, Shakourian-Fard M, et al. Cost-effective chlorpyrifos detection via smartphone-based colorimetry and microextraction method [J]. Microchem J, 2025, 208: 112512.
- [43] Li Q, Dou X W, Zhao X S, et al. A gold/Fe₃O₄ nanocomposite for use in a surface plasmon resonance immunosensor for carbendazim [J]. Microchim Acta, 2019, 186(5): 313.
- [44] Wang Y, Cui Z J, Zhang X J, et al. Excitation of surface plasmon resonance on multiwalled carbon nanotube metasurfaces for pesticide sensors [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(46): 52082-52088.
- [45] Yi X, Yuan Z S, Yu X, et al. Novel microneedle patch-based surface-enhanced Raman spectroscopy sensor for the detection of pesticide residues [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(4): 4873-4882.
- [46] Ma H, Zhao J Y, Sun M, et al. Isotropic shrinkage-inspired strategy for plasmonic nanoparticle-loaded hydrogel SERS sensor towards robust and sensitive detection of pesticides [J]. Chem Eng J, 2025, 509: 161380.
- [47] Wang B J, Han Y, Zhang L, et al. Surface-enhanced Raman scattering based on noble metal nanoassemblies for detecting harmful substances in food [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2025, 65(27): 5431-5452.
- [48] Yu Z P, Li C Q, Sun J S, et al. Electrochemiluminescence sensor based on CTS-MoS₂ and AB@CTS with functionalized luminol for detection of malathion pesticide residues [J]. Foods, 2023, 12(23): 4363.
- [49] Ouyang H, Tu X M, Fu Z F, et al. Colorimetric and chemiluminescent dual-readout immunochromatographic assay for detection of pesticide residues utilizing g-C₃N₄/BiFeO₃ nanocomposites [J]. Biosens Bioelectron, 2018, 106: 43-49.
- [50] Yoon J, Kwon N, Lee Y, et al. Nanotechnology-based wearable electrochemical biosensor for disease diagnosis [J]. ACS Sens, 2025, 10(3): 1675-1689.
- [51] Tao H, Liu F, Ji C, et al. A novel electrochemical sensing platform based on the esterase extracted from kidney bean for high-sensitivity determination of organophosphorus pesticides [J]. RSC Adv, 2022, 12(9): 5265-5274.
- [52] Makani N, Wu J, Florentino J, et al. A sensitive electrochemical cholinesterase-inhibiting biosensor for organophosphorus pesticides based on Ti₃C₂T_x MXene quantum dots [J]. Biosensors, 2025, 15(9): 575.
- [53] Chatterjee S, Singh H, Hudda D, et al. A novel acetylcholinesterase-based electrochemical biosensor using g-C₃N₄@MoS₂ nanohybrid for the detection of trichlorfon [J]. Appl Organomet Chem, 2024, 38(12): e7721.
- [54] Dorozhko E V, Gashevskay A S, Korotkova E I, et al. A copper nanoparticle-based electrochemical immunosensor for carbaryl detection [J]. Talanta, 2021, 228: 122174.

- [55] 王强, 宗友健, 雷婷, 等. 微生物燃料电池型生物毒性传感器对 5 种典型农药的毒性检测 [J]. 环境工程学报, 2021, 15(12): 4057-4066.
- [56] Wang Y, Tan H, Chen C, *et al.* Hairpin DNA and linear single-stranded DNA synergy-engineered dual-ratiometric electrochemical aptasensor for simultaneous malathion and omethoate detection with enhanced performance [J]. *ACS Sens*, 2025, 10(10): 8118-8128.
- [57] Wu Y J, Ma D X, Zhu X L, *et al.* A novel aggregation-induced emission-based electrochemiluminescence aptamer sensor utilizing red-emissive sulfur quantum dots for rapid and sensitive malathion detection [J]. *Biosensors*, 2025, 15(1): 64.
- [58] Wang Y, Wang T, Wang M L, *et al.* Photothermal card reader assay using the commercial colloidal gold test strip for the rapid quantitative detection of food hazards [J]. *Microchim Acta*, 2022, 189(3): 112.
- [59] Chen H, Sun W L, Zhang Z R, *et al.* Competitive immunonano-platforms with positive readout for the rapid detection of imidacloprid using gold nanoparticles [J]. *Microchim Acta*, 2021, 188(10): 356.
- [60] Guo M W, Pang J R, Wang Y, *et al.* Nanobodies-based colloidal gold immunochromatographic assay for specific detection of parathion [J]. *Anal Chim Acta*, 2024, 1310: 342717.
- [61] Li Y X, Luo L X, Kong Y Q, *et al.* Recent advances in molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors [J]. *Biosens Bioelectron*, 2024, 249: 116018.
- [62] Mishra A, Maurya R, Prakash S, *et al.* Machine learning-enhanced detection of chlorpyrifos using molecularly imprinted polymer-coated optical fibers [J]. *Talanta*, 2025, 286: 127539.
- [63] Bracaglia S, Ranallo S, Plaxco K W, *et al.* Programmable, multiplexed DNA circuits supporting clinically relevant, electrochemical antibody detection [J]. *ACS Sens*, 2021, 6(6): 2442-2448.
- [64] Ying X D, Fu W X, Zhu L H, *et al.* Electrochemical lateral flow immunoassay with built-in electrodes for ultrasensitive and wireless detection of inflammatory biomarkers [J]. *Anal Chem*, 2024, 96(26): 10630-10638.
- [65] Ding L H, Guo J W, Chen S, *et al.* Electrochemical sensing mechanisms of neonicotinoid pesticides and recent progress in utilizing functional materials for electrochemical detection platforms [J]. *Talanta*, 2024, 273: 125937.
- [66] Khan R, Uygun Z O, Andreescu D, *et al.* Sensitive detection of perfluoroalkyl substances using MXene-AgNP-based electrochemical sensors [J]. *ACS Sens*, 2024, 9(6): 3403-3412.
- [67] Duric K, Liu Y, Chen S N, *et al.* Studying mass balance and the stability of (*Z*)-ligustilide from *Angelica sinensis* helps to bridge a botanical instability-bioactivity chasm [J]. *J Nat Prod*, 2019, 82(9): 2400-2408.
- [68] Zhang X Y, Qiao H, Shi Y B. HPLC method with fluorescence detection for the determination of ligustilide in rat plasma and its pharmacokinetics [J]. *Pharm Biol*, 2014, 52(1): 21-30.
- [69] Yue J N, Zhang S D, Feng T T, *et al.* Feasibility study of miniature near-infrared spectroscopy with transformer for non-destructive detection of *Angelica sinensis* [J]. *Microchem J*, 2025, 219: 116085.
- [70] Ye S Y, Pan C G, Dai Y H, *et al.* Sensitive electrochemiluminescent detection of telomerase activity based on nicking enzyme assisted signal amplification [J]. *Microchem J*, 2021, 165: 106123.
- [71] Wu D, Che Y Y, Li Y P, *et al.* A novel method for quality evaluation of *Radix Angelica Sinensis* based on molecularly imprinted electrochemical sensor [J]. *Talanta*, 2025, 283: 127115.
- [72] Wang Y, Wang Y Z, Liu H L. A novel fluorescence and SPE adsorption nanomaterials of molecularly imprinted polymers based on quantum dot-grafted covalent organic frameworks for the high selectivity and sensitivity detection of ferulic acid [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(2): 305.
- [73] Zhang Q Y, Liang J Q, Zhang J Y, *et al.* Highly sensitive fluorescence detection of ferulic acid in food using a Zn-MOF based fluorescent probe [J]. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc*, 2026, 346: 126901.
- [74] Hu Y X, Wang H J, Xin Z J, *et al.* Effects of electron beam irradiation on microbial loads, physicochemical properties, stability of active ingredients, and antioxidant activity in *Angelica Sinensis Radix* [J]. *J Agric Food Res*, 2025, 23: 102168.
- [75] Khayatkashani M, Almansarawi S A, Honarmand E, *et al.* Electrochemical detection of chlorogenic acid in green coffee beans by a carbon paste electrode modified with MWCNTs and Cr-MOF [J]. *RSC Adv*, 2025, 15(49): 41314-41329.
- [76] Teker T, Alhammad F, Aslanoglu M. Enhanced voltammetric detection of chlorogenic acid using a GCE modified with CNTs and ultrasonically assisted synthesized ZrO₂ and W nanoparticles: Application to traditional coffee samples [J]. *Microchem J*, 2025, 214: 113983.
- [77] Gu P F, Wusiman A, Zhang Y, *et al.* Rational design of

- PLGA nanoparticle vaccine delivery systems to improve immune responses [J]. *Mol Pharmaceutics*, 2019, 16(12): 5000-5012.
- [78] Hroboňová K, Sádecká J. Coumarins content in wine: Application of HPLC, fluorescence spectrometry, and chemometric approach [J]. *J Food Sci Technol*, 2020, 57(1): 200-209.
- [79] Yang M K, Li J, Zhao C Y, *et al.* LC-Q-TOF-MS/MS detection of food flavonoids: Principle, methodology, and applications [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2023, 63(19): 3750-3770.
- [80] Geleta G S. A colorimetric aptasensor based on gold nanoparticles for detection of microbial toxins: An alternative approach to conventional methods [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2022, 414(24): 7103-7122.
- [81] Chen M M, Zeng S W. Electrochemical Au NPs sensor for rapid detection of emerging PFAS alternatives in aquatic food chains [J]. *Environ Res*, 2026, 297: 124091.
- [82] Sain Tanwar A, Mehtab M, Kim J T, *et al.* Real-time selective pesticide detection using catalytic behavior of zwitterionic conjugated polymer [J]. *Chem Eng J*, 2023, 456: 141002.
- [83] Bai C H, Tang X Q, Li Y Y, *et al.* Acoustohydrodynamic micromixers: Basic mixing principles, programmable mixing prospectives, and biomedical applications [J]. *Biomicrofluidics*, 2024, 18(2): 021505.
- [84] Ong P, Yeh C W, Tsai I L, *et al.* Evaluation of convolutional neural network for non-destructive detection of imidacloprid and acetamiprid residues in chili pepper (*Capsicum frutescens* L.) based on visible near-infrared spectroscopy [J]. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc*, 2023, 303: 123214.
- [85] Yu G W, Ma B X, Li H H, *et al.* Discrimination of pesticide residue levels on the Hami melon surface using multiscale convolution [J]. *Foods*, 2022, 11(23): 3881.
- [86] Ulloa-Gomez A M, Waimin J F, Yu Y C, *et al.* A smartphone-integrated aptasensor for pesticide detection using gold-decorated microparticles [J]. *Microchim Acta*, 2024, 191(4): 194.
- [87] Shao Y P, Deng W L, Niu Y, *et al.* Long-chain thiol-regulated hierarchical flower-like silver nanoparticles self-assembled on filter paper as highly sensitive flexible SERS substrates for pesticide residue detection [J]. *New J Chem*, 2025, 49(37): 16097-16104.
- [88] Putra A F, Taufany F, Yuwono R A, *et al.* MWCNT-Au/Pt-modified screen-printed electrode for electrochemical detection of secondary metabolites in *Ganoderma*-infected oil palms [J]. *RSC Adv*, 2026, 16(17): 15569-15585.

[责任编辑 赵慧亮]