

◆ 专论:智慧农药(特约稿) ◆

## 农药残留快速检测的智能化研究进展

丁园,王鸣华,华修德\*

(南京农业大学植物保护学院,南京 210095)

**摘要:**农产品质量安全是食品安全的源头,事关人们身体健康和生命安全。农药残留是威胁农产品质量安全的主要因素之一,农残快速检测通常具有简便、快速、经济等特点,支持现场操作,作为仪器检测的补充手段,能有效提升农药残留超标“早发现”的能力。近年来,农药残留快速检测技术与纳米科学、3D打印、智能手机、机器学习等技术的融合,使得农残检测逐渐向智能化方向发展。农药残留检测变得更加小型化、数字化、自动化、多功能化和系统化,满足日益增加的检测需求和多样化的检测场景。本文从检测平台智能化、检测方法智能化以及检测结果的读取及数据分析的智能化3个方面总结了农药残留快速检测的智能化研究进展。

**关键词:**农药残留;快速检测;智能化;微流控;可穿戴;智能手机

中图分类号:TQ 450 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2023.05.004

### The Progress of Intelligent Research on Rapid Detection of Pesticide Residues

DING Yuan, WANG Minghua, HUA Xiude\*

(College of Plant Protection, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

**Abstract:** The quality safety of agricultural products is the source of food safety, which is mattering to people's health and life safety. Pesticide residue is the main threat to the quality safety of agricultural products. The rapid detection technologies for pesticide residues are usually simple, fast and economical, also can be utilized for on-site detection. As the supplementary tool of instrument analysis, it can greatly improve the ability of the early detection of pesticide residues. In recent years, the rapid detection technology for pesticide residues is beginning to integrate with nanotechnology, 3D printing, smartphones, machine learning and other technologies so that makes the detection more intelligent. The rapid detection is becoming more miniaturized, digital, automated, multi-functional and systematic to meet the increasing demand and diverse scenarios for the pesticide residue analysis. This paper summarized the progress of intelligent rapid detection for pesticide residues from intelligent platforms, intelligent methods and the intelligent reading and analysis.

**Key words:** pesticide residue; rapid detection; intelligent; microfluidic; wearable; smartphones

全球范围内,因病虫草等有害生物危害造成的作物产量损失为10%~41%<sup>[1]</sup>。农药作为一项重要的农业投入品,可以保护作物免受有害植物、昆虫、细菌、真菌和啮齿动物的侵害,提升粮食产量。联合国粮农组织的统计显示<sup>[2]</sup>,2020年,全球农药使用量约为270万t,尽管近年来达到了平稳期,但目前世界人口仍在稳步增加,且全球变暖,极端天气频发,使

得农作物遭受病虫草等有害生物侵害的风险增加,因此未来农业生产仍然对农药有着巨大的需求。

农药的不合理使用会导致农作物有农药残留超标风险,不仅严重威胁人类健康,对生态及环境安全也产生危害。随着人们生活水平的普遍提升,“舌尖上的安全”受到了越来越多的关注。农药残留快速检测通常具有操作简单,成本低和高通量等特

收稿日期:2023-07-20

基金项目:国家自然科学基金项目(32102258; 31972311)

作者简介:丁园(1994—),女,安徽阜阳人,理学博士,研究方向为农药残留与农产品质量安全。E-mail:dingyuan@njau.edu.cn

通信作者:华修德(1984—),男,安徽宣城人,博士,教授,主要从事农药残留免疫检测研究。E-mail:huaxiude@njau.edu.cn

点,作为仪器检测的补充手段,能有效提升农药残留超标“早发现”的能力,筑牢餐桌前的最后一道防线。面对检测需求的增加和检测场景的多样化,农药残留快速检测逐渐与微流控、3D打印、纳米科技、智能化机械及计算机等技术融合,使得农药检测向小型化、数字化、自动化、多功能化和系统化方向发展<sup>[5]</sup>。本文总结了近年来农药残留快速检测的智能化研究进展,包括检测平台、检测方法以及检测结果的读取及数据分析的智能化,对促进农药的合理使用,保护人们的身体健康与环境安全具有重要意义。

## 1 检测平台的智能化

### 1.1 微流控生物传感器

微流控生物传感器是将信号转导元件都集成在一张芯片上的分析装置或系统,通常由流体控制、目标识别、信号输出三部分组成,能够完成试剂装载、反应、分离到信号输出的整个分析过程,具有微型化和自动化的显著特点<sup>[4-5]</sup>。微流控芯片的制作材料通常是硅、玻璃、聚合物、纤维素纸或以上材料组合,制备方法包括微机械切割、光刻和3D打印等<sup>[6]</sup>。需要根据具体用途及其承载的反应物选择材料及制备方法,其中聚合物基和纸基芯片因其较低的制备成本,是近年来最受欢迎的制作材料<sup>[7]</sup>。根据流体的驱动方式,可以将其分为被动型和主动型。被动型是由毛细作用驱动液体流动,主动型包括压力驱动、离心力驱动、电能驱动、光能驱动、声波驱动和磁力驱动等<sup>[8]</sup>。微流控生物传感器具有样品和试剂消耗少,反应效率高,生物相容性好,灵敏度高和操作简单等优势,可以开发荧光/发光、表面等离子共振、表面增强型拉曼光谱(Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)、光电子集成、数字光学等类型的检测设备<sup>[9]</sup>,已经被广泛用于环境污染物质<sup>[9]</sup>、病原菌<sup>[10]</sup>、DNA<sup>[11]</sup>、细胞<sup>[12]</sup>和肿瘤<sup>[13]</sup>等的检测。

微流控生物传感器也越来越多地被用于农药残留快速检测,根据其制备材料和方式,可以将其分为两类:芯片类型和纸基类型<sup>[5]</sup>。芯片类型的微流控装置可以对复杂的样品进行精确、多线程分析,对温度、压力和有机溶剂有较好的适应性,但其制备方式较为复杂,成本较高。Tahirbegi等<sup>[14]</sup>开发了一种可以现场检测水中除草剂浓度的玻璃基微流控装置。其原理是内吸性除草剂(敌草隆、莠去津和西玛津)可以阻碍装置腔室中藻类细胞在光反应中的线性电子传递,从而提高细胞的内在荧光强度。同时由于除草剂对藻类细胞的代谢和光合作用的影

响,会导致氧气浓度和pH值的差异,因此除了荧光检测外,该装置同时内置了氧气和pH的光学传感器,可以对农药浓度进行平行和互补的分析,该装置可在数分钟内完成样品检测,对3种除草剂的检测限可达到纳摩尔级别,还可以重复使用。Uka等<sup>[15]</sup>建立了一种可检测水中草甘膦的玻璃基微流控芯片,该芯片包括由7个金电极和1个铂电极组成的微电极阵列以及1个内体积为1  $\mu\text{L}$ 的微流体流动池,使得被泵入的样品能够沿电极阵列流动,该装置对草甘膦的最低检测限为 $188 \pm 39 \text{ nmol/L}$ 。

相较于芯片类型的装置,纸基类型的微流控装置制备简单,环境友好,液体可以通过毛细作用驱动,无需施加外力<sup>[16]</sup>。Tong等<sup>[17]</sup>将可检测有机磷农药的连级反应整合到一个4层的纸基微流控装置中(图1)。其检测原理是丁基胆碱酯酶(BChE)可以将乙酰胆碱(ATCh)水解为硫代胆碱,进而将 $\text{MnO}_2$ 纳米片还原为 $\text{Mn}^{2+}$ ,有机磷农药能够抑制BChE的活性,从而抑制 $\text{MnO}_2$ 纳米片的还原,残留的 $\text{MnO}_2$ 纳米片将邻苯二胺氧化为具有黄色荧光的2,3-二氨基吩嗪,淬灭碳点的红色荧光。该装置的第一层用于装载样品和BChE,第二层加入ATCh,第三层依次加入碳点和 $\text{MnO}_2$ 纳米片,第四层用于装载邻苯二胺。该装置具有响应准确,操作方便,无背景信号的优势,对敌敌畏的最低检测限为1  $\mu\text{g/L}$ 。



注:1<sup>st</sup>为丁基胆碱酯酶;2<sup>nd</sup>为乙酰胆碱;3<sup>rd</sup>为 $\text{MnO}_2$ 纳米片+碳点;4<sup>th</sup>为邻苯二胺。

图1 四层纸基微流控装置<sup>[17]</sup>

Li等<sup>[18]</sup>研发了一种检测甲基对硫磷的电化学纸基微流控装置(图2),首先合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米酶负载的碳量子点和对苯二甲酸银金属有机骨架的复合材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-dots}@Ag\text{-MOFs}$ ),在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-dots}@Ag\text{-MOFs}$ 的表面合成甲基对硫磷的分子印迹聚合物(MIP),随后利用蜡在色谱纸表面形成亲水的通道和反应区,将微铂丝电极、微银/氯化银电极、微金丝电极组成的一个三电极系统固定在反应区,在反应区滴入MIP/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-dots}@Ag\text{-MOFs}$ 并干燥。在检测时,样品溶液会通过亲水通道进入反应区,在

-0.53 V产生还原电流响应,同时该信号可进一步被 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-dots}@\text{Ag-MOFs}$ 增强,该装置对甲基对硫磷检测有较好的灵敏度、特异性和准确性。

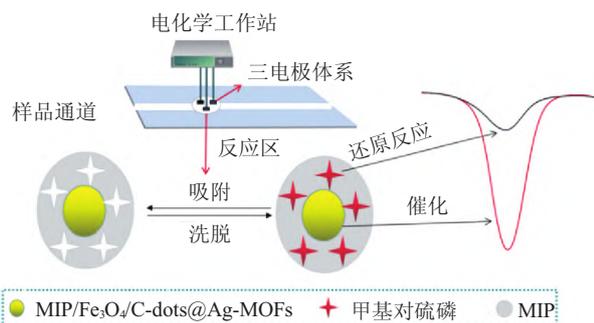


图 2 基于电化学纸基微流控装置的甲基对硫磷检测<sup>[18]</sup>

### 1.2 可穿戴式检测设备

近年来,可穿戴式的检测设备在医疗健康领域得到广泛的关注与应用,它能够对细胞间质液、汗液、尿液和泪液中的生理生化指标、药物等进行非侵入式、实时和连续的监测,从而提供个性化医疗建议<sup>[19]</sup>。同时,可穿戴式检测也符合“智慧农业”的管理理念,使用可穿戴式传感器对农业生产过程中的指标进行连续监测已成为一种趋势,比如微气候、农药浓度、植物生长状态、病虫害、土壤性质和照明度等。它可以提供有关植物健康的有用信息,明确植物生长需求,从而对生产程序进行精准的调

整,而且由于上述参数可能在一个温室(或田地)中的每个地点都不同,因此在温室(或田地)中的不同地点配备可穿戴设备可以了解作物整体情况<sup>[20]</sup>。

目前,可穿戴式检测已被用于农药残留检测,已报道的设备均基于电化学传感器,可将其分为“植物穿戴”型和检测人员的“手指穿戴”型。Zhao等<sup>[21]</sup>研制了一种检测作物表面有机磷农药残留的植物可穿戴设备(图3A)。该设备是基于激光诱导石墨烯的柔性三电极体系,其可伸缩延展的特性能够适用于作物的不规则表面;并将有机磷水解酶固定在电极表面,用于甲基对硫磷的特异性识别,为增强分析性能,电极上又被进一步修饰了纳米金。检测时,在传感区域上覆盖明胶半固态电解质,将上述处理好的传感器粘贴在目标表面,利用手持式电化学工作站检测电化学行为,使用方波伏安法进行农药浓度的分析。Paschoalin等<sup>[22]</sup>使用低成本、环境友好型的聚乳酸纤维垫作为材料开发了一款检测多菌灵和敌草快的植物可穿戴设备(图3B)。以苹果和卷心菜作为检测对象,在其表面滴加1 mL磷酸缓冲液后,将可穿戴设备覆盖在上面,记录差分脉冲伏安(多菌灵)和方波伏安(敌草快)数据进行农药浓度的分析。研究人员同时比较了聚乳酸纤维和聚酯纤维作为制备材料的分析性能,结果表明以聚乳酸纤维为材料的设备具有更高的灵敏度。

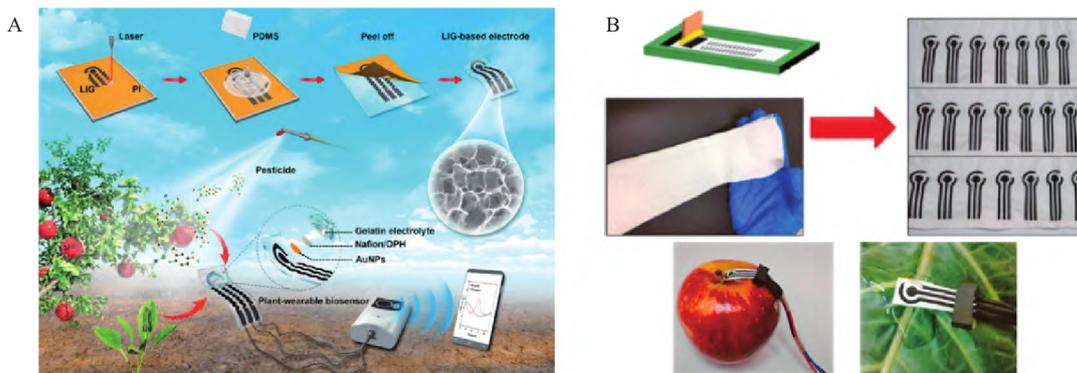


图 3 基于植物可穿戴设备的有机磷(A)<sup>[21]</sup>、多菌灵和敌草快(B)的电化学检测装置<sup>[22]</sup>

Mishra等<sup>[23]</sup>研制了一种检测有机磷农药的手指穿戴设备(图4A)。该设备被置于紫色丁腈手套表面,包括作为“感应手指”的食指和作为“采集手指”的拇指。“感应手指”包括印刷在手套表面的三层弹性油墨,底层是由 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 颗粒和Ecoflex弹性材料组成的银覆盖层,可以承受高度的应变和拉伸,该层既可作为参比电极,也作为蛇形连接器将手套与手持式微型恒电位仪连接;第二层是弹性苯乙烯-异戊二烯共聚物的碳素油墨,作为工作电极和辅助电

极,其中工作电极上修饰了有机磷水解酶,用于有机磷农药的识别;第三层是透明可拉伸的绝缘体,用于覆盖下层蛇形连接器,并展示出传感区和触点垫。“采集手指”上由一个直径1 cm的可拉伸碳素油墨圆形垫组成,能够承受住在不同表面上滑动采样时的机械应力。在检测时,用拇指轻轻摩擦物品表面,将残留的农药收集在碳片上,在食指上滴入4滴半固态凝胶电解质后,与拇指接触形成一个完整的电路,利用方波伏安法检测农药浓度。Raymundo-

Pereira等<sup>[24]</sup>研制了一种能够特异性检测多菌灵、敌草隆、百草枯和杀螟硫磷的手指穿戴型检测设备(图4B)。4种农药分别由位于手套表面食指、中指和无名指上的3个传感器进行检测:多菌灵由食指上包被碳球壳的碳电极作为工作电极进行检测,其会在差分脉冲伏安图的0.57 V处产生可用于定量分析的氧化峰;敌草隆的检测由中指上包被Printex碳纳米球的碳电极实现,其会在差分脉冲伏安图

的0.79 V处产生可用于定量分析的氧化峰;百草枯和杀螟硫磷的检测均由无名指上硫酸预处理的碳电极实现,在方波伏安图上,百草枯和杀螟硫磷能够分别在-0.68 V和-0.15 V处产生可用于定量分析的氧化峰。利用鳄鱼夹将电极与恒电位仪上的柔性电缆连接,检测时,在物体表面滴上pH 7.0 0.1 mol/L的磷酸盐缓冲液后,直接用手套触碰物体表面即可。



图4 基于指尖穿戴设备的有机磷(A)<sup>[23]</sup>、多菌灵、敌草隆、百草枯和杀螟硫磷(B)的电化学检测装置<sup>[24]</sup>

### 1.3 全自动ELISA工作站

酶联免疫吸附分析(Enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)已经被广泛应用于农药残留快速检测。它的基本策略是将抗体或抗原包被在微孔中与待测物进行特异性结合,在经过孵育、洗涤后,通过酶促反应产生的有色生成物的量,计算待测物的含量<sup>[25]</sup>。ELISA的分析步骤包括数轮的“加样-孵育-洗板”程序,通常需要数小时才能完成一次分析,期间实验人员必须留在实验台周围,并在需要进行下一步操作时中断其他任务,对于需要进行高通量分析的实验室,则需要更多的操作人员来完成。另一方面,ELISA分析中孵育时间以及加样、洗涤的操作对于检测结果的可重复性和准确性十分重要,因此检测结果可能因操作人员的不同而存在差异。

针对以上问题,将ELISA程序自动化的优势显而易见,它能减少实验人员,摆脱重复性的任务,且能提高检测的通量、可重复性和准确性。ELISA高度模块化的程序使得它十分适合于开发全自动化系统,很多仪器公司都推出了全自动ELISA工作站。表1总结了目前市场上主流的ELISA工作站,通常包括移液、孵育、洗板和读数4个模块,能够完成样品稀释、加样、孵育、洗板、读数和数据分析等ELISA的所有操作程序,有些系列中还有配置了光电倍增管或荧光检测器的型号,用于化学发光酶免疫分析(如Gold Standard Diagnostics公司的The BOLT和ThunderBolt的CL型号)或荧光免疫分析(如乐普医疗的ADC FIA系列)。可以根据每天要处理的样品数量来选择工作站类型,低通量系统的工作站通常只能处理单个微孔板,但价格合理,仪器占地面积小,

维护相对容易,中通量系统能够同时处理2~3个微孔板,高通量系统可以同时处理4个或更多,中、高

通量系统适用于那些每天需要进行多个微孔板或高通量分析的实验室、检测机构和医院。

表 1 ELISA 全自动工作站

生产厂家	型号	分析通量	模块	孵育	波长/nm	滤光片配置
博科生物 (中国)	BOIBASE2000	高	移液、孵育、洗板、读数	室温至45℃		405、450、492、630 nm
乐普医疗 (中国)	ADC ELISA 180	低	移液、孵育、洗板、读数	室温至60℃	340~750	405、450、492、630 nm, 加2个客制化插槽
	ADC ELISA 200	中				
	ADC ELISA 400/600/1100	高				
Berthold Technologies (德国)	Crocodile LB 925 4-in-one	低	移液、孵育、洗板	超过室温4℃	无	无
	Crocodile LB 925 5-in-one		移液、孵育、洗板、读数	至55℃可振板	400~690	405、450、492、620 nm, 加4个客制化插槽
Gold Standard Diagnostics(美国)	The BOLT ELISA Analyzer	低	移液、孵育、洗板、读数	室温至40℃可振板		405、450、490、550、630 nm
	ThunderBolt ELISA Analyzer	中				
ADALTIS(加拿大)	NEXgen	高	移液、孵育、洗板、读数	超过室温7℃至50℃可振板	400~700	8个滤光片插槽
TECAN(瑞士)	Freedom EVOlyzer 100/150/200	高	移液、孵育、洗板、读数	37℃/46℃可振板	340~750	405、450、492、540、570、620 nm, 或梯度滤光片
	DS2	低		超过室温4℃至40℃可振板		405、450、490、620 nm, 加2个客制化插槽
Dynex(美国)	DSX	中	移液、孵育、洗板、读数	超过室温7℃至50℃可振板	405~690	405、450、490、550、620、690 nm
	Agility	高		超过室温7℃至50℃可振板		
Hamilton Robotics (瑞士)	ELISA NIMBUS	高	移液、孵育、洗板、读数	超过室温4℃至60℃可振板	340~750	405、450、492、620 nm
	2MP	低		室温+4℃至40℃可振板		
DIALISA(澳大利亚)			移液、孵育、洗板、读数	室温+7℃至50℃可振板	405~690	405、450、490、620 nm
	4MP	高				

## 2 检测方法的智能化

分子逻辑门是一项十分有前景的智能传感技术<sup>[26]</sup>,它模拟了计算机的二进制运算,将生物分子作为输入,从而产生不同的输出信号。使用二进制代码来定义输入和输出的状态:输入的无和有分别定义为0和1,而高于或低于某个阈值的输出信号则分别定义为1和0。根据真值表的排列,不同的输入组合会产生不同的输出。目前,应用于农药检测的逻辑门报道较少,仅Yan等<sup>[27]</sup>建立基于CRISPR-Cas12a检测啮虫脒(Acetamiprid, ACE)和莠去津(Atrazine, ATR)的分子逻辑门。如图5A所示,农药和适配体的特异性结合触发了两个发夹DNA探针之间的自组装,并通过DNA回路中循环支点介导的链位移,形成含有PAM序列的dsDNA产物,该产物可以在

crRNA的帮助下被CRISPR-Cas12a识别,随后两端修饰FAM和BHQ的ssDNA被Cas12a切割,从而产生高强度荧光信号用于农药的检测。基于上述原理,通过改变DNA探针的序列,研究人员设计了以ACE和ATR为输入的信号的“OR”(图5B)、“AND”(图5C)、“XOR”(图5D)和“INHIBIT”(图5E)4个逻辑门,分别表示(1)至少存在一种农药的输入(0,1; 1,0; 1,1);(2)存在两种农药输入(1,1);(3)有且只有一种输入(0,1;1,0);(4)仅有ACE输入(1,0),以上4种情况产生高于阈值的输出信号。分子逻辑门具有多通道计算能力,可以用于构建逻辑检测平台,通过逻辑计算和真值表实现对不同目标的智能分析,这种智能决策的特性使得分子逻辑门可用于环境、食品和临床样品中各种污染物的同时筛选检测。

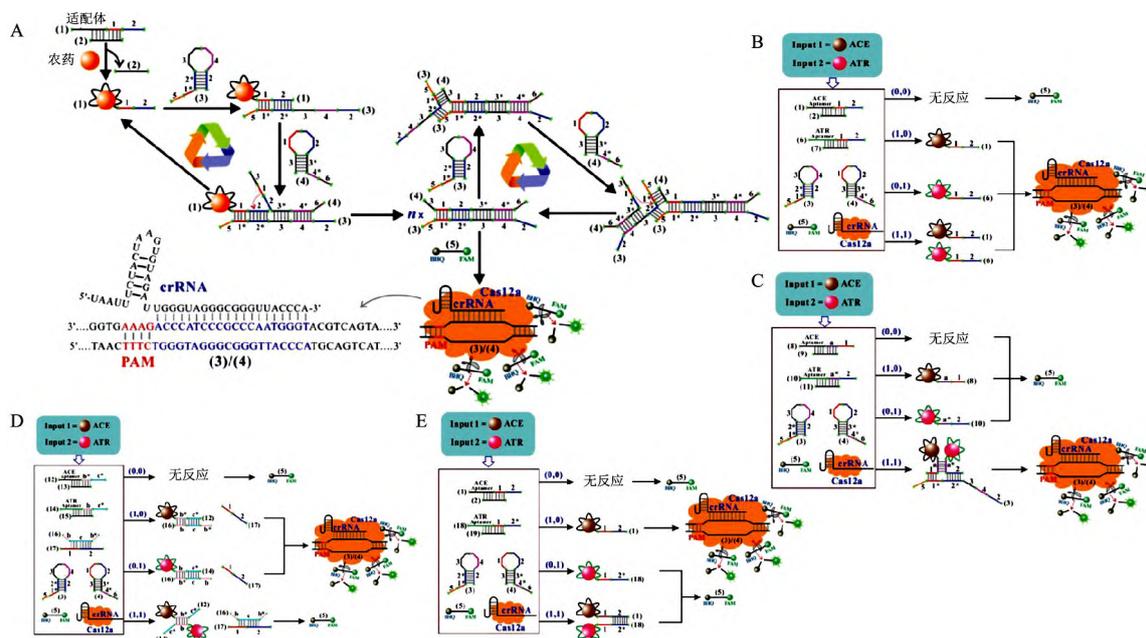


图5 啮虫脒和莠去津检测原理示意图(A)及分子逻辑门“OR”(B)、“AND”(C)、“XOR”(D)和“INHIBIT”(E)<sup>[27]</sup>

### 3 检测结果读取和数据分析智能化

#### 3.1 智能手机检测

近20年来,智能手机在人群中普及率逐年提高,且功能日益强大。高清摄像头的配备以及处理器能力的提升使得智能手机能够在检测中作为一个便携、智能的图像采集和数据处理设备。其原理通常是将待测物质或其反应产生的光信号、电信号或颜色特征以图片的形式进行采集,将所采集到的图片经过专门的图片处理软件或者通过智能手机上安装的APP程序,实现信号的量化,最终读出数据结果<sup>[28]</sup>。

由于更加轻巧、便携且操作者无需专门培训就能熟练掌握的优势,智能手机已经与各种农药残留快速检测技术联用,将其按照信号种类可分为:(1) 比色法检测<sup>[29-31]</sup>。如Ruan等<sup>[32]</sup>建立了一种以Au@PtPd为示踪物的竞争测流免疫层析(LFIA),用于检测莠去津的代谢产物二氨基氯三嗪,除了像常规LFIA一样,根据Au@PtPd在检测线处累计颜色的深浅来判断分析物的浓度外,Au@PtPd还具有类过氧化物酶活性,检测线还可以被剪下加入TMB显色液中进行催化显色反应。研究人员利用3D打印技术制备了一个便携、低成本、智能手机双功能光学平台,可以对上述的两种信号进行定量检测。该装置包括(图6A):①放置光源的外壳;②8孔板条适配器和试纸条适配器;③光学暗盒;④镜子,组装后的装置尺寸为96 mm×90 mm×41 mm,成本不到5美元。将反

应后的试纸或者8孔板条放到对应的适配器中,用智能手机拍照后导入Colorimeter软件分析信号强度,智能手机的分析结果与商业读条仪/酶标仪的分析结果之间也表现出较好的一致性。(2) 荧光检测<sup>[33-35]</sup>。如Fahimi-Kashani等<sup>[36]</sup>建立了一种检测甲基对硫磷的比率荧光探针,探针由溴化十六烷基三甲铵(Cetyltrimethyl ammonium bromide, CTAB)覆盖的碲化镉(Cadmium telluride, CdTe)量子点和作为参比信号的蓝色碳点组成,甲基对硫磷能够通过CTAB介导的电子转移淬灭CdTe量子点的荧光,随着甲基对硫磷浓度的增加,体系的颜色经历“橘-粉-紫-蓝”的变化。使用智能手机捕获96孔荧光微孔板中的检测图像(图6B),用图像的色调值进行定量分析,色调值与甲基对硫磷浓度呈负相关,质量浓度为0.1~7 μg/mL,最低检测线为0.06 μg/mL,显著提升了视觉检测的灵敏度。(3) 发光检测<sup>[37-39]</sup>。Ding等<sup>[40]</sup>建立氯噻啉生物发光试纸条,将纳米荧光素酶与氯噻啉的模拟表位多肽融合表达作为双功能检测试剂,通过T线处纳米荧光素酶的发光强度对氯噻啉浓度进行定量分析。研究人员利用3D打印技术制备了适用于智能手机的检测配件(图6C),包括一个放置试纸条的暗盒以及一个将暗盒与智能手机连接的适配器,在检测结束后,使用智能手机的摄像头通过光学窗口拍摄检测图片进行灰度值分析。

#### 3.2 智能化SERS光谱分析

表面增强型拉曼光谱(Surface-enhanced Raman

spectroscopy, SERS) 是一种新兴超灵敏检测技术, 同时具有操作简单, 检测时间短等优势, 它能够根据分析物的振动频率和强度特征, 描绘分析物特有的“光谱指纹”<sup>[41-42]</sup>。对于在检测中获得的原始光谱, 需要在保留能够区分其他物质信息的基础上, 提取待测物的光谱特征。在农药残留检测中, 通常利用待测农药拉曼峰的强度(或面积)与农药浓度之间的线性关系进行定量分析<sup>[43]</sup>。但实际检测时, 检测体系中不同组分的光谱信号可能会相互重叠, 给定量分析的准确性和稳定性带来挑战。机器学习技术可以显著提高定量分析的准确性, 目前, 主流的光谱分析方法包括偏最小二乘法、支持向量回归、人工神经网络等。机器学习能够从化学混合物复杂且庞大的SERS光谱数据集中提取大量的信息, 用于训练

识别SERS光谱中的特征峰, 并给其一个能够与被测物相对应的标签<sup>[44]</sup>。目前, 很多SERS传感器均使用了机器学习法<sup>[45-47]</sup>。如Sanacifar等<sup>[48]</sup>同时使用电子鼻和共聚焦拉曼定量检测茶叶中的毒死蜱, 对单个数据集和融合数据集建立人工神经网络模型, 并将两种技术的信号与标准检测方法得到的农药浓度进行相关性分析。此外, 卷积神经网络是一种分析多维数据的深度学习方法。Zhu等<sup>[49]</sup>将一维卷积神经网络的深度学习方法与SERS相结合用于检测茶叶中的农药残留, 并将该方法与常用的4种鉴定方法比较, 该方法表现出了更好的准确性、稳定性和灵敏度。由于深度学习需要大量的样本训练和测试来保证其准确性和泛化性能, 目前只有少数研究使用深度学习算法。



图 6 3D 打印制备的双功能光学智能手机检测设备 (A)<sup>[32]</sup>、智能手机捕获的荧光检测图像 (B)<sup>[36]</sup>及 3D 打印制备的生物发光试纸的智能手机检测配件 (C)<sup>[40]</sup>

### 3 总结

随着计算机、3D打印、人工智能和纳米科学等技术的兴起和发展, 农药残留检测技术也逐渐与之融合, 多种技术的集成使检测进一步高通量化、小型化和便携化, 满足“智慧农业”对农药残留快速检测的需求。但总体上看, 目前农药残留检测的智能化尚处于初期阶段, 检测与智能技术的深度融合仍在探索中。未来的农药残留检测会进一步结合人工智能、云计算、纳米科技等技术, 用新技术优化检测

设备和装置, 为海量复杂检测数据的分析提供支持, 其发展必将是多学科、多领域研究的结合, 继续向智能化、自动化、便携化、数字化方向发展。

#### 参考文献

[1] SAVARY S, WILLOCQUET L, PETHYBRIDGE S J, et al. The global burden of pathogens and pests on major food crops [J]. Nature Ecology and Evolution, 2019 (3): 430-439.  
 [2] FAO. FAOSTAT: Pesticides use[EB/OL]. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>.  
 [3] ZHANG J J, HUANG H X, SONG G C, et al. Intelligent biosensing

- strategies for rapid detection in food safety: a review[J/OL]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 202: 114003. DOI: 10.1016/j.bios.2022.114003.
- [4] XU B B, GUO J C, FU Y S, et al. A review on microfluidics in the detection of food pesticide residues[J]. *Electrophoresis*, 2020, 41 (10-11): 821-832.
- [5] POUYANFAR N, HAROFTE S Z, SOLTANI M, et al. Artificial intelligence-based microfluidic platforms for the sensitive detection of environmental pollutants: recent advances and prospects[J/OL]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2022, 34: e00160. DOI: 10.1016/j.teqac.2022.e00160.
- [6] PAL P, SATO K. Various shapes of silicon freestanding microfluidic channels and microstructures in one-step lithography[J/OL]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2009, 19(5): 055003. DOI: 10.1088/10960-1317/19/5/055003.
- [7] REN K N, ZHOU J H, WU H K. Materials for microfluidic chip fabrication[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46: 2396-2406.
- [8] LIU Y L, SHEN H C, YANG X P, et al. Recent progress in microfluidic biosensors with different driving forces[J/OL]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2023, 158: 116894. DOI: 10.1016/j.trac.2022.116894.
- [9] LIAO Z R, ZHANG Y, LI Y R, et al. Microfluidic chip coupled with optical biosensors for simultaneous detection of multiple analytes: A review[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 126: 697-706.
- [10] MI F, HU C M, WANG Y, et al. Recent advancements in microfluidic chip biosensor detection of foodborne pathogenic bacteria: a review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022, 414: 2883-2902.
- [11] WANG N, ZHANG J, XIAO B, et al. Microfluidic-assisted integrated nucleic acid test strips for POCT [J/OL]. *Talanta*, 2023, 267: 125150. DOI: 10.1016/j.talanta.2023.125150.
- [12] KIM S, SONG H, AHN H, et al. A review of advanced impedance biosensors with microfluidic chips for single-cell analysis[J/OL]. *Biosensors-Basel*, 2021, 11: 412. DOI: 10.3390/bios11110412.
- [13] FARNAZ D M, DELARA D, YASAMAN E, et al. Microfluidic platforms in diagnostic of ovarian cancer[J/OL]. *Environmental Research*, 2023, 237: 117084. DOI: 10.1016/j.envres.2023.117084.
- [14] TAHIRBEGI I B, EHGARTNER J, SULZER P, et al. Fast pesticide detection inside microfluidic device with integrated optical pH, oxygen sensors and algal fluorescence[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 88: 188-195.
- [15] UKA B, KIENINGER J, URBAN G A, et al. Electrochemical microsensor for microfluidic glyphosate monitoring in water using MIP-Based concentrators[J]. *ACS Sensors*, 2021(6): 2738-2746.
- [16] LIN D, LI B W, QI J, et al. Low cost fabrication of microfluidic paper-based analytical devices with water-based polyurethane acrylate and their application for bacterial detection[J/OL]. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 2020, 303: 127213. DOI: 10.1016/j.snb.2019.127213.
- [17] TONG X, CAI G H, XIE L W, et al. Threaded 3D microfluidic paper analytical device-based ratiometric fluorescent sensor for background-free and visual detection of organophosphorus pesticides[J/OL]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2023, 222: 114981. DOI: 10.1016/j.bios.2022.114981.
- [18] LI S H, PANG C H, MA X H, et al. Microfluidic paper based chip for parathion methyl detection based on a double catalytic amplification strategy[J/OL]. *Microchimica Acta*, 2021, 188: 438. DOI: 10.1007/s00604-21-05084-6.
- [19] TEYMOURIAN H, PARRILLA M, SEMPIONATTO J R, et al. Wearable electrochemical sensors for the monitoring and screening of drugs[J]. *ACS Sensors*, 2020(5): 2679-2700.
- [20] DI TOCCO J, LO PRESTI D, MASSARONI C, et al. Plant-wear: a multi-sensor plant wearable platform for growth and microclimate monitoring[J/OL]. *Sensors-Basel*, 2023, 23: 549. DOI: 10.3390/s23010549.
- [21] ZHAO F N, HE J W, LI X J, et al. Smart plant-wearable biosensor for in-situ pesticide analysis[J/OL]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 170: 112636. DOI: 10.1016/j.bios.2020.112636.
- [22] PASCHOALIN R T, GOMES N O, ALMEIDA G F, et al. Wearable sensors made with solution-blow spinning poly (lactic acid) for non-enzymatic pesticide detection in agriculture and food safety [J/OL]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 199: 113875. DOI: 10.1016/j.bios.2021.113875.
- [23] MISHRA R K, HUBBLE L J, MARTIN A, et al. Wearable flexible and stretchable glove biosensor for on-site detection of organophosphorus chemical threats[J]. *ACS Sensors*, 2017(2): 553-561.
- [24] RAYMUNDO-PEREIRA P A, GOMES N O, SHIMIZU F M, et al. Selective and sensitive multiplexed detection of pesticides in food samples using wearable, flexible glove-embedded non-enzymatic sensors[J/OL]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127279. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127279.
- [25] WANG J, WANG Y L, PAN Y H, et al. Preparation of a generic monoclonal antibody and development of a highly sensitive indirect competitive ELISA for the detection of phenothiazines in animal feed[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 1004-1013.
- [26] CHEN L L, CHEN W Z, LIU G, et al. Nucleic acid-based molecular computation heads towards cellular applications[J/OL]. *Chemical Society Reviews*, 2021(50): 12551. DOI: 10.1039/docs01508c.
- [27] YAN C, SHI G, CHEN J H. Fluorescent Detection of Two Pesticides Based on CRISPR-Cas12a and its application for the

- construction of four molecular logic gates[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, 70: 12700-12707.
- [28] 刘厦, 刘畅, 李楠, 等. 智能手机应用于便携式检测技术的研究进展[J]. *分析试验室*, 2017, 36(1): 120-124.
- [29] FU Q Q, ZHANG C L, XIE J, et al. Ambient light sensor based colorimetric dipstick reader for rapid monitoring organophosphate pesticides on a smart phone[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1092: 126-131.
- [30] CHENG N, SHI Q R, ZHU C Z, et al. Pt-Ni (OH)(2) nanosheets amplified two-way lateral flow immunoassays with smartphone readout for quantification of pesticides[J/OL]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 142: 111498. DOI: 10.1016/j.bios.2019.111498.
- [31] TSAGKARIS A S, MIGLIORELLI D, UTTL L, et al. A microfluidic paper-based analytical device ( $\mu$ PAD) with smartphone readout for chlorpyrifos-oxon screening in human serum[J/OL]. *Talanta*, 2021, 222: 121535. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121535.
- [32] RUAN X F, HULUBEI V, WANG Y J, et al. Au@PtPd enhanced immunoassay with 3D printed smartphone device for quantification of diaminochlorotriazine (DACT), the major atrazine biomarker[J/OL]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 208: 114190. DOI: 10.1016/j.bios.2022.114190.
- [33] LUO X L, HUANG G L, LI Y C, et al. Dual-modes of ratiometric fluorescent and smartphone-integrated colorimetric detection of glyphosate by carbon dots encapsulated porphyrin metal-organic frameworks[J/OL]. *Applied Surface Science*, 2022, 602: 154368. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.154368.
- [34] YUE X Y, LI Y, XU S, et al. A portable smartphone-assisted ratiometric fluorescence sensor for intelligent and visual detection of malachite green[J]. *Food Chemistry*, 2022, 371: 131164.
- [35] CHEN S Y, YUN S N, LIU Y J, et al. A highly selective and sensitive CdS fluorescent quantum dot for the simultaneous detection of multiple pesticides[J/OL]. *Analyst*, 2022, 147: 3258. DOI: 10.1039/d2an00575a.
- [36] FAHIMI-KASHANI N, HORMOZI-NEZHAD M R. A smart-phone based ratiometric nanoprobe for label-free detection of methyl parathion[J/OL]. *Sensor and Actuators: Chemical*, 2020, 322: 128580. DOI: 10.1016/j.snb.2020.128580.
- [37] ZANGHERI M, CEVENINI L, ANFOSSI L, et al. A simple and compact smartphone accessory for quantitative chemiluminescence-based lateral flow immunoassay for salivary cortisol detection[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 64: 63-68.
- [38] KALLIGOSFYRI P M, SEVASTOU A, KYRIAKOU I K, et al. Smartphone-based chemiluminometric hybridization assays and quantitative competitive polymerase chain reaction[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1088: 123-130.
- [39] AL LAWATI H A J, HASSANZADEH J, BAGHERI N, et al. On paper synthesis of metal-organic framework as a chemiluminescence enhancer for estimating the total phenolic content of food samples using a smartphone readout[J/OL]. *Talanta*, 2021, 234: 122648. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122648.
- [40] DING Y, HUA X D, CHEN H, et al. Recombinant peptidomimetic-nano luciferase tracers for sensitive single-step immunodetection of small molecules[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90: 2230-2237.
- [41] WU Z H, PU H B, SUN D W, et al. Fingerprinting and tagging detection of mycotoxins in agri-food products by surface-enhanced Raman spectroscopy: Principles and recent applications[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2021, 110: 393-404.
- [42] MUEHLETHALER C, LEONA M, LOMBARDI J R, et al. Review of surface enhanced raman scattering applications in forensic science[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88: 152-169.
- [43] ZHANG D, LIANG P, CHEN W W, et al. Rapid field trace detection of pesticide residue in food based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J/OL]. *Microchimica Acta*, 2021, 188: 370. DOI: 10.1007/s00604-021-05025-3.
- [44] LIU C, XU D, DONG X, et al. A review: Research progress of SERS-based sensors for agricultural applications[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2022, 128: 90-101.
- [45] LEONG Y X, LEE Y H, KOH C L, et al. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) taster: a machine-learning-driven multire-ceptor platform for multiplex profiling of wine flavors[J]. *Nano Letters*, 2021, 21: 2642-2649.
- [46] AI Y J, LIANG P, WU Y X, et al. Rapid qualitative and quantitative determination of food colorants by both Raman spectra and Surface-enhanced Raman Scattering (SERS)[J]. *Food Chemistry*, 2018, 241: 427-433.
- [47] WENG S Z, QIU M Q, DONG R L, et al. Fast detection of fenthion on fruit and vegetable peel using dynamic surface-enhanced Raman spectroscopy and random forests with variable selection[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2018, 200: 20-25.
- [48] SANAEIFAR A, LI X L, HE Y, et al. A data fusion approach on confocal Raman microspectroscopy and electronic nose for quantitative evaluation of pesticide residue in tea[J]. *Biosystems Engineering*, 2021, 210: 206-222.
- [49] ZHU J J, SHARMA A S, XU J, et al. Rapid on-site identification of pesticide residues in tea by one-dimensional convolutional neural network coupled with surface-enhanced Raman scattering[J/OL]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2020, 246: 118994. DOI: 10.1016/j.saa.2020.118994.

(责任编辑:金兰)