张宁, 郭帅杰, 胡雪莲, 等. 上转换荧光纳米粒子的合成及其在农药残留检测中的应用进展 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(12): 462−473. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024120286
ZHANG Ning, GUO Shuaijie, HU Xuelian, et al. Synthesis of Upconversion Fluorescent Nanoparticles and Their Application Progress in Pesticide Residue Detection[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(12): 462−473. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024120286

· 专题综述 ·

上转换荧光纳米粒子的合成及其在农药残留检测中的应用进展

张　宁[1,2], 郭帅杰[1], 胡雪莲[1], 汤轶伟[1,2,*]
（1.河北农业大学食品科技学院, 河北保定 071001;
2.河北省膳食组分互作与精准营养重点实验室, 河北保定 071001）

摘　要: 食品中农药残留严重损害消费者身体健康，新型检测方法研究对保障食品安全具有重要意义。上转换荧光纳米粒子（Upconversion nanoparticles，UCNPs）具有荧光强度高、抗干扰能力强、便于修饰等特点，成为当前食品安全检测领域的研究热点。本文系统综述了 UCNPs 的合成、修饰及其在农药残留检测中的相关研究，重点探讨了热分解、共沉淀等合成方法的优缺点，亲水性与靶向性表面修饰策略以及对有机磷类、新烟碱类、拟除虫菊酯类、氨基甲酸酯类及苯并咪唑类等农药残留的检测性能与传感机理。未来应聚焦于信号放大、实时检测、标准化等方面研究，以拓展基于 UCNPs 的检测方法的应用范围。

关键词: 上转换纳米粒子, 功能化修饰, 荧光探针, 农药残留, 安全检测, 食品分析
中图分类号: TS207.3　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)12−0462−12
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024120286
本文网刊:

Synthesis of Upconversion Fluorescent Nanoparticles and Their Application Progress in Pesticide Residue Detection

ZHANG Ning[1,2], GUO Shuaijie[1], HU Xuelian[1], TANG Yiwei[1,2,*]
（1.College of Food Science and Technology, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, China;
2.Laboratory of Dietary Component Interactions and Precision Nutrition of Hebei Province, Baoding 071001, China）

Abstract: Pesticide residues in food seriously damage consumers' health, and research on novel detection methods is of great significance for ensuring food safety. Upconversion nanoparticles (UCNPs), characterized by high fluorescence intensity, strong anti-interference ability, and ease of modification, have become a research hotspot in the field of food safety detection. This paper systematically reviews the synthesis and modification of UCNPs and their related research in pesticide residue detection, with a focus on the advantages and disadvantages of synthesis methods such as thermal decomposition and co-precipitation, hydrophilicity and targeting surface modification strategies, and the detection performance and sensing mechanisms for pesticide residues including organophosphorus, neonicotinoid, pyrethroid, carbamate, and benzimidazole classes. Future research should focus on signal amplification, real-time detection, and standardization to expand the application scope of UCNPs-based detection methods.

Key words: upconversion nanoparticles; functional modification; fluorescence probe; pesticide residue; safety detection; food analysis

在农业现代化进程快速发展推动下, 农药的使　　用一定程度上提升了农产品的产量和质量。然而, 农

收稿日期: 2024−12−23
基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目（246Z5503G）; 国家自然科学基金（32302194）; 河北省自然科学基金青年科学基金项目（C2024204202）; 河北农业大学引进人才科研专项（YJ201911）。
作者简介: 张宁（1997−）, 女, 博士研究生, 研究方向: 食品安全, E-mail: zn1193594574@163.com。
*** 通信作者:** 汤轶伟（1981−）, 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品安全, E-mail: tangyiwei81@163.com。

药的不当使用极易造成药物残留, 危害人体健康。近年来, 农产品食品中有机磷类、新烟碱类、拟除虫菊酯类、氨基甲酸酯类、苯并咪唑类等农药残留检出频率较高, 严重影响了消费者对食品安全的信心[1]。现有的农药残留检测技术如高效液相色谱法(High performance liquid chromatography, HPLC)、气相色谱法(Gas chromatography, GC)、气相色谱-质谱联用法(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)等仪器检测技术具有较高灵敏度, 但同时存在检测成本高、时间长、需专业操作人员等不足[2]; 酶抑制法检测快速、操作简单, 但其易受基质干扰、灵敏度低以及检测农药种类有限[3]; 免疫分析法灵敏度高、特异性强, 适合快速筛查, 但也存在抗体制备复杂、易出现假阳性或假阴性等问题[4], 严重制约了其在基层监管和实时监测中的应用效能。因此, 发展高效、灵敏的快速检测技术对监测食品中农药残留安全, 保障消费者身体健康具有重要意义。

近年来, 研究者开发了多种基于纳米材料的农药检测方法, 包括荧光法、比色法和电化学分析法等, 这些方法具有检测效率高、操作简便和灵敏度高等优点[5−7]。上转换纳米材料(Upconversion fluorescence nanoparticles, UCFNs)因其优异的理化性质和光学性能在食品安全检测领域备受关注。该材料可通过低能量辐射激发, 发射高能量的短波长光, 实现反斯托克斯位移, 且还具有稳定的荧光性能, 较强的抗基质干扰能力, 较小的光漂白作用、较高的灵敏度和易于修饰等特点[8], 极大促进了上转换荧光检测方法在食品农药残留检测中的应用。本论文介绍了 UCNPs 的合成方法及表面修饰途径, 综述了 UCNPs 荧光探针在农药残留检测中的应用, 并进行了展望分析, 以期为食品中农药残留的快速、准确检测提供技术支撑。

1　上转换荧光纳米粒子的合成方法

形貌可控和尺寸可调是设计具有独特理化性质和光学性能 UCNPs 的关键策略之一。不同的制备方法和合成工艺会显著影响纳米粒子的尺寸、形貌、晶体结构以及表面性质, 而这些因素与纳米材料的荧光性能密切相关。目前, UCNPs 的合成方法主要包括热分解法、共沉淀法、水/溶剂热法和溶胶-凝胶法[9], 这些方法的优缺点比较见表 1。

表 1　UCNPs 合成方法的优缺点比较

Table 1　Comparison of the advantages and disadvantages of UCNPs synthesis methods

合成方法	优势	不足	参考文献
热分解法	a. 纳米粒子结晶度高; b. 尺寸和形貌可控; c. 分散性良好	a. 反应条件苛刻(需高温和惰性气体保护); b. 易产生有毒气体; c. 需亲水性修饰	[10]
共沉淀法	a. 操作简便、设备便宜; b. 反应条件温和; c. 易规模化	a. 需要煅烧耗能高; b. 尺寸、形状不均一; c. 生物相容性差	[15−17]
水热/溶剂热法	a. 粒子晶相、尺寸和形貌可控; b. 环境友好	a. 周期较长; b. 依赖高压釜; c. 能耗较高	[9]
溶胶-凝胶	适合大规模生产, 操作简单	粒径大, 易聚集	[22]

1.1　热分解法

热分解法是湿化学方法合成纳米粒子的常用方法。该方法以高沸点溶剂 1-十八烯(1-octadecence, ODE)提供的高温环境, 诱导金属有机前体(稀土有机化合物, 如三氟乙酸盐)热解与钠源和氟源结合形成氟化物晶格。表面活性剂油酸(Oleic acid, OA)或油胺(Oleylamine, OM)通过配位作用调控粒子成核与生长动力学, 在抑制团聚的同时实现晶体尺寸、形貌及晶相的可控合成[10]。Ye 等[11] 通过调节钠盐与前体的比例、反应时间和温度等参数, 可定向制备球形、六方板及棒状多级结构。Huang 等[12] 进一步发现优化 OA/ODE 溶剂比例和 Na^+/F^-比有助于六方相纳米盘结构的均一化合成。而通过调控反应温度和 $Na^+/Ln^{3+}/F^-$比例, 同时控制 NaOA 和 NH_4F 浓度, 将纳米粒子尺寸拓展至亚 10 nm[13]。但该方法存在工艺需高温惰性气体保护、疏水配体需二次功能化改造、副产物毒性及规模化稳定性不足等应用瓶颈。

1.2　共沉淀法

共沉淀法具有操作简便、成本低且易于规模化等特性是合成稀土掺杂 UCNPs 材料的常用技术之一[14]。该方法通过混合多稀土离子溶液与沉淀剂反应生成前驱体, 经干燥、煅烧后获得产物。研究表明, 乙二胺四乙酸作为配体可合成 α-$NaYF_4$:Yb, Er 上转换荧光材料, 但合成的 UCNPs 尺寸分散较大[15]。李知来等[16] 指出后续的退火工艺可提升纳米粒子质量, 但条件控制不当可引起粒子团聚。Deng 等[17] 突破了氟化物体系限制, 通过 Lu^{3+}/Ga^{3+}共掺杂调控 $GdAlO_3$:Er^{3+}, Yb^{3+}晶格参数, 实现多离子协同掺杂路径。然而, 该方法仍面临高温煅烧依赖性、疏水配体(OA/OM)生物相容性差, 以及尺寸/形貌均一性不足等限制, 阻碍了其规模化合成与应用开发。

1.3　水/溶剂热法

水/溶剂热法是一种以水或有机溶剂为反应介质, 在密闭高压体系中通过高温高压利用溶剂的亚临界特性(如介电常数降低和过饱和度提升)促进反应, 使前驱体溶解并重结晶的液相合成技术。该方法借助表面活性剂可精准调控纳米晶的尺寸和形貌, 具有成本低、形貌可控等优势[9]。Wang 等[18] 基于液-固-溶液三相界面机制实现单分散 $NaYF_4$ 纳米粒子; Zhang 等[19] 构建了管状、板状及花状复杂结构; Liu 等[20] 引入油胺制备出亚 10 nm 的 $NaLuF_4$:Gd^{3+}, Yb^{3+}, Tm^{3+}纳米晶; Zhou 等[21] 通过添加谷氨酸钠与二乙烯三胺五乙酸增强水分散稳定性。该方法依赖高压反应设备, 具有实时监测反应过程困难, 高能耗与设备复杂性等不足。

1.4 溶胶-凝胶法

凝胶-溶胶法是利用金属盐在溶剂中水解聚合形成溶胶，经凝胶化及热处理制备无机或复合材料的低温合成技术，具有掺杂均匀、工艺简单且适于量产等优势[22]。Kaczorowska 等[23] 采用 800 ℃ 高温煅烧获得高纯长寿命 UCNPs，证实晶体结构对性能的决定性作用；在基质与掺杂粒子的研究中，马雁[24] 基于 Y_2O_3:Yb^{3+}, Tm^{3+}体系揭示了 Ag^+掺杂对形貌及发光强度的调控规律；Liang 等[25] 通过 Li^+/K^+共掺杂使 UCNPs 的发光强度提升 7~10 倍，凸显离子协同效应的高效增益。

2 上转换荧光纳米粒子功能化修饰

上转换荧光纳米粒子功能化修饰是指通过理化方法在材料表面修饰有机、无机或生物分子，以达到改善材料性能、赋予特定功能的目的。目前，UCNPs 修饰可分为亲水性修饰和靶向性修饰，前者用于改进材料在水相环境中的稳定性，后者赋予其特异性识别能力，为构建高效灵敏生物传感器奠定基础[26]。

2.1 亲水性修饰

油相合成的 UCNPs 材料表面通常被疏水性配体（如 OA、OM 等）覆盖，需通过表面亲水性修饰使其具有良好的水溶性和生物相容性，为食品安全检测等领域的研究和应用提供有力支持。亲水性修饰常用方法包括配体交换法、配体氧化法、配体去除法、逐层组装法、两亲聚合物涂层法和表面硅烷化法等[27]，这些方法的优缺点比较见表 2。

配体交换法通过引入功能性官能团（-COOH、-NH_2 等）实现纳米粒子水相分散性与荧光稳定性的改善[28]。Bastian 等[29] 基于贻贝蛋白构建了两亲性聚合物，该聚合物表面的氨基充当交联剂将上转换纳米粒子表面的疏水阳离子置换下来，提高了合成材料的亲水性。此外，含有多配位点的聚合物（如聚丙烯酸[30]、聚乙烯亚胺[31] 等）通过多点锚定机制也可强化配体-颗粒界面结合力，实现上转换材料亲水性能的提升[32]。

Chen 等[33] 首次利用 Lemieux-von Rudloff 试剂对配体氧化实现疏水 UCNPs 的水分散性改性，但存在副产物抑制发光、反应效率低等问题。为此，Zhou 等[34] 提出了臭氧氧化策略，通过选择性裂解 C=C 键定向引入羧酸/醛基官能团，有效规避副反应发生。配体去除法是采用酸处理剥离 UCNPs 表面疏水配体，暴露活性位点实现材料的亲水性转变。Karmegam 等[35] 利用盐酸（0.1 mol/L）对 UCNPs 表面的油酸配体进行去除，获得亲水性无配体粒子。Dong 等[36] 研究发现四氟硼酸亚硝（$NOBF_4$）处理 UCNPs 后不仅能提高材料的分散性，还能提高荧光性能。Sun 等[37] 以甲酸作为剥离剂，通过简单涡旋操作实现了上转换纳米材料表面油酸配体的脱离。

逐层组装法是基于聚电解质的静电吸附作用，在 UCNPs 表面交替沉积带相反电荷的聚合物，构建亲水性核壳结构以实现功能化[9]。Wang 等[38] 通过层层组装法成功将聚苯乙烯磺酸钠和聚烯丙基胺盐酸盐修饰于 UCNPs 材料表面，大大提高了其在水中的分散性。Wang 等[39] 通过柠檬酸与双层聚乙烯亚胺的层层自组装构建了亲水性 UCNPs 材料，该材料在磷酸盐缓冲液和血清中具有优异的稳定性。

两亲聚合物涂层法利用两亲性分子的疏水链与 UCNPs 表面油酸配体通过疏水作用结合，而表面的亲水基团外露，实现材料的亲水性和生物相容性[40]。Nikolaeva 等[41] 通过半胱氨酸-聚乙二醇-甘油酯包覆 UCNPs 增强了其在水性介质中的稳定时间。Černič 等[42] 对两亲聚合物进行了优化，将聚（马来酸酐-ALT-1-十八烯）和双（六亚甲基）三胺进行交联，提升了 UCNPs 在不同 pH 水溶液及缓冲液中的稳定性。

表面硅烷化法通过硅氧烷单体水解缩合在 UCNPs 表面合成 SiO_2 外壳，提升材料的亲水性，主要分为两种 Stöber 法和反相微乳液法[26]。Sun 等[43] 利用 Stöber 法成功在 UCNPs 表面修饰二氧化硅，改

表 2 UCNPs 亲水性修饰方法优缺点比较

Table 2 Comparison of the advantages and disadvantages of hydrophilic modification methods on UCNPs surface

修饰方法	试剂	优点	不足	参考文献
配体交换法	PAA、PEI、柠檬酸盐等	a.显著改善纳米颗粒的水分散性和生物相容性； b. 修饰过程相对简单，操作方便	a. 反应时间长，粒子动态聚集； b. 需要精确控制配体交换条件和比例	[28]
配体氧化法	Lemieux-von Rudloff 试剂、氯过氧苯甲酸和臭氧等	修饰过程不引入外部配体，保持纳米颗粒的原始结构和性能	a. 修饰后可能需纯化处理以去除氧化产物和其他杂质； b. 仅适用未被氧化和表面含有C=C的UCNPs	[33]
配体去除法	盐酸、甲酸、$NOBF_4$等	a. 粒子形态和尺寸不变； b. 成本低	a. 易团聚； b. 配体存在残留； c. 需进一步水溶性分子修饰提升生物相容性	[27]
逐层组装法	聚烯丙胺盐酸盐与聚苯乙烯磺酸钠等	a. 精准调控粒子表面的化学微环境； b. 控制粒子涂层厚度	a. 工艺复杂； b. 成本高	[9]
两亲聚合物涂层法	聚乙二醇-聚（2-己氧基-2-羰基-1,3,2-二氧磷戊环）、聚（马来酸酐-ALT-1-十八烯）等	亲水性增强以及在水溶液中的单分散性和稳定性显著提高	a. 成本相对高； b. 对于小粒径粒子修饰不稳定	[32]
表面硅烷化法	硅烷试剂	a. 亲水性高； b. 毒性低	a. 粒径增大； b. 易聚集	[26]

善了粒子的水相分散性。Ureña-Horno 等[44] 通过反相微乳液法实现了材料表面的二氧化硅修饰。

2.2　靶向性修饰

上转换荧光纳米材料的靶向性修饰能够显著增强纳米材料对目标物的识别与结合能力, 降低食品基质和结构类似物干扰, 提高检测方法的准确性和灵敏度[45]。

生物抗体是目前 UCNPs 靶向性修饰常用的分子元件之一。Jin 等[46] 将 3 种霉菌毒素生物抗体分别偶联于蓝绿红 3 种 UCNPs 纳米粒子表面构建多色信号探针, 以偶联该 3 种霉菌毒素抗原的磁性聚苯乙烯微球作为捕获探针, 建立了基于竞争形式的谷物中霉菌毒素特异性快速检测方法。与生物抗体昂贵的制备成本相比, 适配体是通过指数富集配体的系统进化在体外产生的单链 DNA 或 RNA 分子, 具有制备简单、化学稳定性好、成本较低等优点[47]。Li 等[48] 使用三维上转换纳米簇和适配体调节的胸腺嘧啶-Hg^{2+}-胸腺嘧啶策略开发了一种超灵敏荧光传感器, 其中适配体用作 Hg^{2+}的识别标签提高了检测方法的特异性、准确度和灵敏度。分子印迹仿生抗体是利用分子印迹技术合成对特定目标分子(模板分子)及其结构类似物具有特异性识别和选择性吸附的聚合物, 其具有理化性质稳定, 制备简单、选择性好等特点。Ren 等[49] 以单增李斯特菌分子印迹仿生抗体为识别元件, 通过乳液聚合方法构建了上转换荧光探针, 建立了上转换荧光检测单增李斯特菌快速检测方法, 并在肌肉和鱼肉样品基质中进行了应用, 为食品中微生物污染监测提供了新的方法。

上转换荧光材料通过抗体、适配体和分子印迹聚合物的靶向性修饰取得了很大进展, 但依然存在不足, 如抗体稳定性差、成本高、适配体化学稳定性不足、分子印迹聚合物的选择性低等。因此, 结合多种修饰方法的复合靶向策略有望进一步提升 UCNPs 性能和应用范围。

3　上转换荧光粒子在农药残留检测中的应用

根据农药主要元素构成及核心结构特征, 可将其分为有机磷农药、新烟碱类农药和拟除虫菊酯农药、氨基甲酸酯农药、苯并咪唑类农药等(化学结构式见图 1)。有机磷农药的化学结构通常以磷原子为中心, 根据磷酸中取代的元素不同可分为: 一硫代磷酸酯、二硫代磷酸酯和膦酸酯等(图 1a)[50]。新烟碱类农药从其药效基团(功能基团)的不同, 可分为硝基胍类、硝基烯胺基类和氯代吡啶类(图 1b)[51]。拟除虫菊酯类主要分为含 α-氰基的Ⅱ型拟除虫菊酯和不含 α-氰基的Ⅰ型拟除虫菊酯(图 1c)[52]。氨基甲酸酯类农药的核心结构为氨基甲酸(NH_2COOH)的酯衍生物, 常用的农药主要有西维因(图 1d)[53]。苯并咪唑类农药以苯并咪唑环为母核, 通过取代其咪唑环上的位置而得到各种有着不同作用的杀菌剂, 如多菌灵、噻菌灵等(图 1e)[54]。

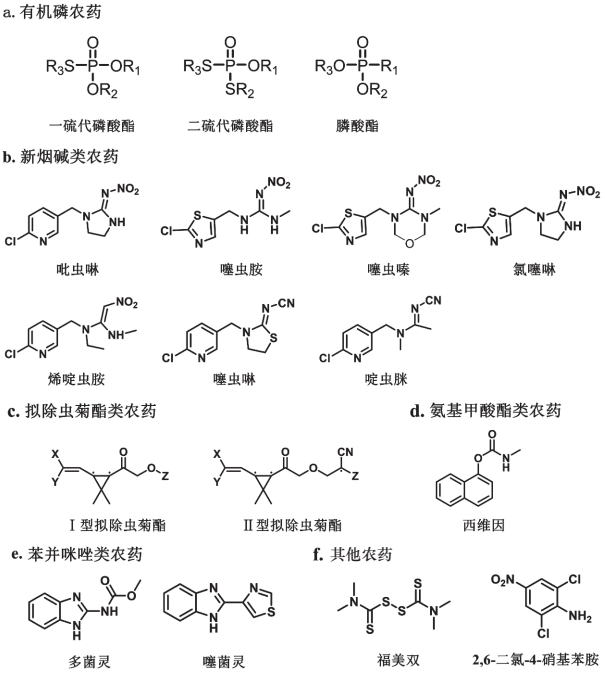


图 1　农药化学结构式

Fig.1　Chemical structures of pesticides

3.1　有机磷农药的检测

3.1.1　一硫代磷酸酯农药检测　磷酸酯基团(PO_4^{3-})中的一个氧原子被硫原子取代, 即形成一硫代磷酸酯结构。常见的一硫代磷酸酯类有机磷农药包括毒死蜱、三唑磷、杀螟硫磷等, 广泛应用于农业领域, 主要用于防治各种害虫、螨类和某些植物病原菌[50]。

基于酶活性抑制的生物传感器是检测有机磷农药的经典策略。毒死蜱具有抑制乙酰胆碱酯酶(Acetylcholinesterase, AChE)特性[55]。Zhao 等[56] 利用 AChE 催化乙酰硫代胆碱(Acetylthiocholine, ATCh)水解产生的硫代胆碱(Thiocholine, TCh)可以分解 5,5'-二硫代-(2-硝基苯甲酸)生成 2-硝基-5-巯基苯甲酸(2-nitro-5-thiobenzoic acid, TNB), TNB 猝灭 UCNPs 蓝色荧光(448 nm), 652 nm 红色荧光作为校准信号, 构建了自比率上转换荧光检测毒死蜱试纸条(图 2), 结合智能手机和图像处理算法, 建立了毒死蜱农药的现场定量检测, 检出限为 14.48 ng/mL。基于该原理, Kong 等[57] 首先将 UCNPs/二氧化锰(Manganese dioxide, MnO_2)复合材料固定于海藻酸钙水凝胶中, 构建了一种用于现场检测毒死蜱的灵敏试剂盒, 当加入含有 AChE、ATCh 和不同浓度毒死蜱溶液后, 水凝胶呈现出不同强度的蓝色上转换荧光。将该试剂盒与智能手机、Python 辅助分析平台结合建立了梨汁等食品中毒死蜱残留检测方法。三唑磷是一种广谱一硫代磷酸酯杀虫剂, 主要用于水果、粮食等农产品生产过程中鳞翅目害虫的防治。Chen 等[58] 设计了 UCNPs/AuNPs(胶体金纳米颗粒, Gold nanospirals)复合体系, 通过胰蛋白酶调控鱼精蛋白水解抑制 AuNPs 聚集, 荧光增强与三唑磷浓度正相关, 该检测策略为保障食品安全提供了新的技术

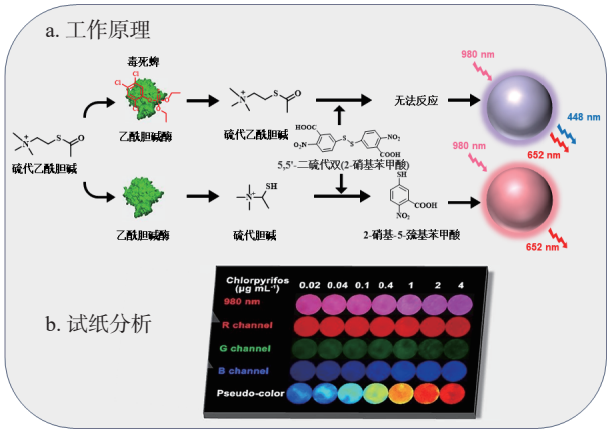


图 2 基于 UCNPs 的毒死蜱现场检测试纸示意图[56]

Fig.2 Schematic illustration of an UCNPs-based test paper for on-site detection of chlorpyrifos[56]

支撑。通过体外筛选技术获得的适配体是一个对目标分子具有高亲和力和特异性的分子识别元件[59]。Hu 等[60] 基于适配体竞争结合机制，利用 UCNPs 与 AuNPs 构建了荧光共振能量转移(Fluorescence resonance energy transfer, FRET)传感器，实现了在食用菌中毒死蜱和二嗪农的快速检测。

基于抗原和抗体特异性组合的免疫分析法具有较高的灵敏度和特异性。Zou 等[61] 制备了 UCNP 和广谱识别对硫磷、甲基对硫磷和杀螟硫磷的单克隆抗体(mAb)，构建了基于 UCNPs 的竞争型上转换荧光侧流免疫层析(Lateral-Flow Immunochromatographic, LFIC)试纸条，建立了对该三种有机磷农药快速定量检测方法。Yu 等[62] 基于杀螟硫磷抗原与 UCNPs 生物探针标记的多克隆抗体之间的竞争，开发了一种上转换荧光免疫层析试纸条检测方法，该方法检测成本低，可实现现场检测。

除生物传感器外，高性能非生物传感器也具有较好的识别性、高热稳定性。范欣雅[63] 基于 UCNPs/CdS 复合材料，设计了一种近红外轻型自供电的毒死蜱检测传感器。为了提高传感器的选择性，添加分子印迹聚合物(Molecularly imprinted polymer, MIP)作为分子识别元件。Wu 等[64] 制备了一种基于 UCNPs 共价偶联罗丹明衍生物(Rhodamine derivatives, RDP)的具有酚类功能并且存在 FRET 效应的纳米荧光探针，当毒死蜱存在时，酚基功能化的 RDP 转化为螺内酯结构，阻断了体系中的 FRET 效应，该探针成功用于葡萄中毒死蜱残留的快速检测。

3.1.2 二硫代磷酸酯农药检测 磷酸酯基团(PO_4^{3-})中的两个氧原子被硫原子取代，即形成二硫代磷酸酯结构[50]。常见的具有二硫代磷酸酯结构的有机磷农药有乐果、马拉硫磷等。

Li 等[65] 基于乐果酶抑制特性和铜触发苯二胺(Phenylenediamine, OPD)氧化的原理，开发了一种采用 UCNPs 的灵敏荧光方法来检测农药。Cu^{2+}介导 OPD 氧化生成 2,3-二氨基吩嗪(2,3-diaminophenazineox, oxOPD)，通过 FRET 猝灭 UCNPs 荧光，Cu^{2+}对 TCh 的高亲和力降低了 oxOPD 的水平，导致几乎没有荧光猝灭。乐果抑制 AChE 活性，减少 TCh 生成，导致 oxOPD 积累，荧光信号降低，检测限达 0.008 ng/mL。

马拉硫磷是一种高效低毒的杀虫剂，常用于农产品生产过程中的病虫防治。Wang 等[66] 将钙钛矿量子点(CPBI)与 UCNPs 结合合成双功能纳米晶体，构建纸基光电电极，显著提升光电效率，实现马拉硫磷超灵敏检测(图 3)。Chen 等[67] 设计 UCNPs/AuNPs/聚二烯丙基二甲基氯化铵(Polymer polydiallyldimethylammonium chloride, PDDA)/适配体马拉硫磷检测体系。马拉硫磷存在时，适配体优先与其结合发生结构变化，PDDA 与 AuNPs 静电结合后正电荷化，进而与 UCNPs 结合发生荧光猝灭，检测体系的荧光强度与马拉硫磷浓度呈负相关关系。该研究提供了一种快速、绿色检测方案。

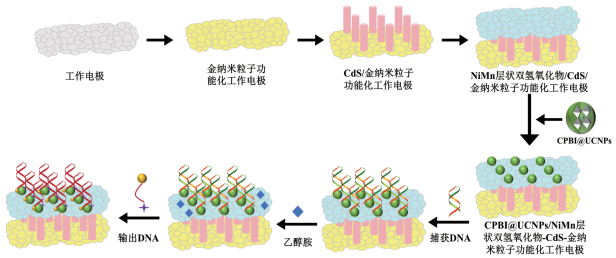


图 3 基于钙钛矿量子点(CPBI)与 UCNPs 构建的双功能纳米晶体[66]

Fig.3 Bifunctional nanocrystals constructed based on perovskite quantum dots (CPBI) and upconversion nanoparticles (UCNPs)[66]

3.1.3 膦酸酯农药检测 草甘膦是常见具有膦酸酯结构的农药之一，是一种极性、低毒、高效广谱的内吸性除草剂[68]。杨兰[69] 利用上转换荧光纳米材料结合 Cu^{2+}类酶的催化性能催化 H_2O_2-TMB 发生颜色反应，加入草甘膦后，Cu^{2+}与其形成配合物，抑制 Cu^{2+}的猝灭能力和催化活性，建立了速溶茶中草甘膦残留上转换荧光法检测方法。上述研究结果总结见表 3。

3.2 新烟碱类农药的检测

3.2.1 硝基胍类农药的检测 新烟碱类农药主要包括：吡虫啉、噻虫胺、噻虫嗪、氯噻啉等[51]。Zhu 等[70] 基于戊二醛交联法将 $NaYF_4$: Yb@$NaYF_4$: Ho 和 $NaYF_4$: Yb, Tm 分别与吡虫啉和噻虫胺单克隆抗体偶联为上转换荧光信号元件，通过其与抗原偶联的氨基四氧化三铁(Ferrosoferric oxide, Fe_3O_4)磁性纳米材料竞争结合信号探针建立了可同时检测该两种农药的上转换荧光免疫测定法，该方法具有特异性强、操作简单等特点。Li 等[71] 采取相同的检测策略，通过磁性纳米材料与双 UCNPs 探针竞争结合，实现噻虫嗪和葡聚糖同步检测，噻虫嗪的线性范围为 0.09~2.34 ng/mL，该方法具有一定的灵敏度和选择性。Guo 等[72] 建立了一种基于 FRET 的上转换荧光

表 3　UCNPs 荧光探针在有机磷农药检测中的研究进展

Table 3　Research progress of UCNPs fluorescent probes in the detection of OPs

检测探针	待测物	检测平台	线性范围 (ng/mL)	检测限(ng/mL)	实际样品	参考文献
$NaErF_4$:Tm@$NaLuF_4$@ $NaYF_4$:Tm@$NaLuF_4$	毒死蜱	荧光分光光度计 智能手机	2.50~250 10~4×10^3	1.71 14.48	茶	[56]
$NaYbF_4$@$NaYF_4$:Yb, Tm/MnO_2	毒死蜱	荧光分光光度计 智能手机	0.12~125 0.17~177.78	0.17	大红袍、乌龙茶、苹果汁等	[57]
SiO_2-$NaYF_4$:Yb, Er@$NaYF_4$	三唑磷	荧光分光光度计 紫外分光光度计	0.03~300	5.20×10^{-3} 2.60×10^{-3}	苹果 柑橘 生菜叶等	[58]
Apt-$NaYF_4$:Yb, Er@SiO_2@NH_2	毒死蜱 二嗪农	荧光分光光度计	30~52.60×10^3	210 120	双孢蘑菇、羊肚菌 香菇	[60]
NaY(Gd)F_4:Yb, Er	杀螟硫磷	免疫层析试纸条	–	12		[62]
$NaYF_4$:Yb, Gd, Tm/CdS	毒死蜱	光电化学自供电传感	0.01~100	2.7×10^{-3}	河水 大白菜 甜橙	[63]
PAA-$NaYF_4$:Yb, Tm/RDP	毒死蜱	荧光分光光度计	35~26.29×10^3	0.01	葡萄	[64]
SiO_2-$NaYF_4$:Yb, Tm@$NaYF_4$	乐果	荧光分光光度计	0.01~50	8×10^{-3}	铁观音 番茄	[65]
CPBI@$NaYF_4$:Yb, Tm/NiMn-LDH/CdS	马拉硫磷	纸基光电化学装置	10^{-5}~5	4.80×10^{-9}	水 卷心菜汁 菠菜汁	[66]
COOH-$NaYF_4$:Yb, Er	马拉硫磷	荧光分光光度计	3.30~33.036	0.47	水 抹茶	[67]
UCNPs-H_2O_2-TMB-Cu(II)	草甘膦	荧光分光光度计	8.45×10^{-3}~21.13	9.80	速溶绿茶	[69]

注: “–”表示无数据; 表5同。

免疫分析方法用于检测食品中吡虫啉残留。如图 4 所示, 该方法以偶联抗原的氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)为能量受体、抗体标记的 UCNPs 为能量供体, 通过吡虫啉阻断能量转移增强荧光, 检测限低至 0.08 ng/mL。华修德等[73] 利用氯噻啉单克隆抗体标记的 UCNPs 建立了一种简单、快速、灵敏的氯噻啉上转换荧光免疫层析方法, 具有操作简单、检测时间短和抗样品基质干扰能力强等优点。

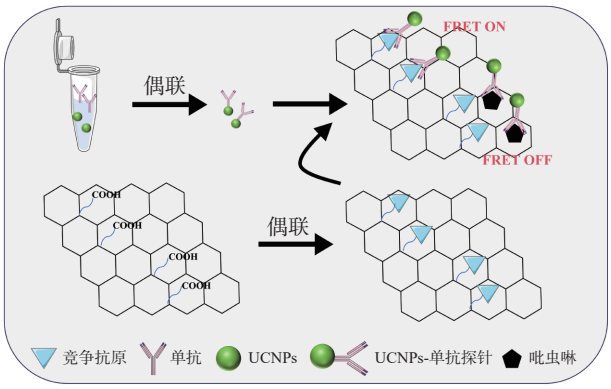


图 4　基于 UCNPs 和 GO 之间的 FRET 策略检测吡虫啉残留示意图[72]

Fig.4　Schematic of the FRET immunoassay between UCNPs and GO for detection of imidacloprid residue[72]

3.2.2　硝基烯胺类农药的检测　硝基烯胺类农药的典型代表为烯啶虫胺[51]。张旋旋[74] 通过偶联烯啶虫胺多克隆抗体于水溶性 UCNPs 表面, 构建高特异性免疫探针, 该探针交叉反应率极低, 适用于烟碱类农药烯啶虫胺的精准检测。Chen 等[75] 建立了一种基于金属-卟啉有机骨架(Porphyrinic metal-organic frameworks, PMOF)和 UCNPs 的烯啶虫胺比率型上转换发光传感器(UCNPs-PMOF)。烯啶虫胺与 PMOF 之间反应释放出 5,10,15,20-四羧基苯基卟啉配体, 并通过 FRET 机制降低了传感器在 654 nm 处的上转换发射强度, 同时 801 nm 信号稳定, 利用双发射强度比值(I_{654}/I_{801})实现比率检测, 检测限为 86.85 ng/mL。该传感器选择性高、抗干扰强, 实际样品回收率良好, 可靠性突出。

3.2.3　氰胺类农药的检测　噻虫啉和啶虫脒均是以吡虫啉为先导化合物, 将其药效团硝基替换为氰基合成的新烟碱类杀虫剂[51]。Tao 等[76] 使用 UCNP 与抗噻虫啉 mAb 作为信号标记偶联, 同时将 MNP 与噻虫啉的抗原偶联作为分离元件。基于竞争性免疫测定法确定通过抗原结合的 MNP 分离的结合 mAb 的 UCNP 的数量。Liu 等[77] 基于 UCNPs@SiO_2-NH_2 与 AuNPs 构建的 FRET 体系建立了啶虫脒检测方法。该方法将抗体-UCNPs 和抗原-AuNPs 分别作为荧光源和荧光猝灭试剂。在啶虫脒存在下, 由于单抗和啶虫脒相互作用, 荧光强度增大, 通过荧光强度变化实现对食品中啶虫脒的检测。上述研究结果总结见表 4。

3.3　拟除虫菊酯类的检测

拟除虫菊酯类杀虫剂以 II 型使用较多, 该杀虫剂具有光稳定性强、广谱高效、持效期长、应用灵活等优势[52]。Song 等[78] 基于抗原与抗体特异性结合

表 4 UCNPs 荧光探针在新烟碱类农药检测中的应用

Table 4 Research progress of UCNPs fluorescent probes in the detection of neonicotinoid pesticides

检测探针	待测物	线性范围(ng/mL)	检测限(ng/mL)	实际样品	参考文献
$NaYF_4$:Yb@$NaYF_4$:Ho $NaYF_4$:Yb, Tm	吡虫啉 噻虫胺	0.032~285.57 0.028~200	0.032 0.028	苹果、橙子、桃子等	[70]
NH_2-$NaYF_4$:Yb, Er	噻虫嗪	0.09~2.34	0.46	甘蔗汁	[71]
COOH-UCNPs/GO	吡虫啉	0.08~50	0.08	白菜、黄瓜、蜂蜜等	[72]
$NaYF_4$:Yb, Er	氯噻啉	26.30~363.08	71.21	田水、土壤 梨等	[73]
PAA-UCNPs-Ab	烯啶虫胺	1~10^4	1	番茄、黄瓜 卷心菜等	[74]
UCNPs/PMOF	烯啶虫胺	0~21.66×10^3	56.85	蔬菜	[75]
$NaYF_4$:Yb, Tm	噻虫啉	0.61~169.82	0.61	梨、橙子、黄瓜等	[76]
NH_2-$NaYF_4$:Yb, Er@SiO_2	啶虫脒	0.10~100	0.015	白芷 黄芪	[77]

原理以及磁分离技术，建立了一种可同时检测甲氰菊酯和腐霉利的荧光免疫检测方法。该方法将两种 UCNPs 分别与甲氰菊酯和腐霉利的抗体偶联，结合磁性抗原探针，通过竞争免疫反应与荧光变化($\Delta I_{542}/\Delta I_{802}$)建立标准曲线，检测限分别为 0.114 ng/g 和 0.082 ng/g，对西红柿、黄瓜和卷心菜中甲氰菊酯和腐霉利的检测回收率为 86.5%~102.4%。基于同种检测原理，Zhao 等[79] 建立了可同时检测甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯等 3 种拟除虫菊酯类农药的上转换荧光检测方法，实现了食品中拟除虫菊酯类农药残留的定量分析。尹利桃[80] 设计构建了三种荧光拉曼生物传感器的分析方法：UCNPs-AuNPs 荧光分析法、UCNPs@(Au/Ag)-MNPs 荧光拉曼双信号传感分析法和基于微流控装置的 UCNPs@(Au/Ag)双信号生物传感分析法，并成功用于小麦中氯氰菊酯残留检测。与传统单通道相比，双信号传感器在大大提高了检测结果的准确性。

Hu 等[81] 首次开发了基于沸石咪唑酯骨架-8(ZIF-8)和 UCNPs 的分子印迹荧光传感器用于检测样品中的氯氰菊酯痕量残留。Guo 等[82] 基于核壳 UCNPs@磁性纳米颗粒和分子印迹聚合物构建了近红外多功能荧光传感器用于溴氰菊酯快速检测，该传感材料具有较高的选择性，成功应用于葡萄和白菜中溴氰菊酯残留的灵敏检测。研究结果总结见表 5。

3.4 氨基甲酸酯农药的检测

复杂基质中氨基甲酸酯农药的现场监测是食品安全实时控制和环境质量监督方面的一个挑战。Su 等[83] 制造了坚固的 UCNPs/聚多巴胺(PDA)基水凝胶便携式套装平台，该套装使用智能手机检测器精确定量复杂茶叶样品中的西维因(图 5)。UCNPs/PDA 纳米探针是通过静电相互作用在 $NaErF_4$:0.5% Tm^{3+}@$NaYF_4$ 表面聚合多巴胺单体开发而成，在近红外光激发下可有效淬灭 UCNPs 的红色发光，从而避免了复杂环境中自发荧光和背景干扰。该平台对茶叶样品中西维因残留检测的线性范围为 0.5~100 ng/mL，检测限为 0.05 ng/mL。基于 UCNPs 和水凝胶特有的功能，该模块化平台在复杂的基质分析中具有响应灵敏、便携性和抗干扰能力，具有巨大的实际应用潜力。

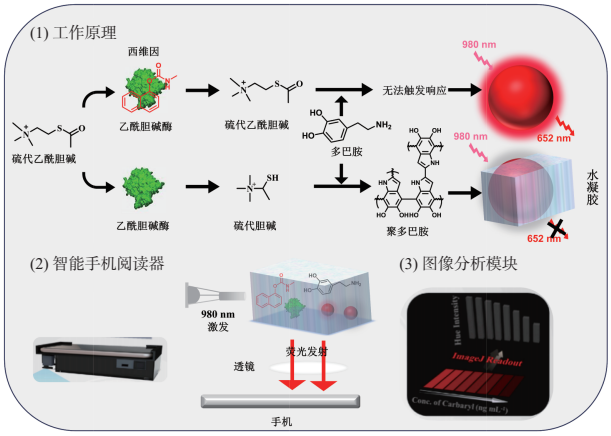


图 5 基于 UCNPS 水凝胶检测茶叶中西维因残留的示意图[83]

Fig.5 Schematic illustration of UCNPS-based hydrogel for on-site carbaryl sensing [83]

3.5 苯并咪唑类农药的检测

苯并咪唑类农药是高效、广谱的果蔬病害杀菌剂，具有一定的生殖毒性和胚胎发育毒性[54]。Wang 等[84] 基于磁性纳米微球和双色 UCNPs 开发了一种快速灵敏的免疫检测方法，该方法将噻菌灵和多菌灵抗体分别与多色 UCNPs 偶联作为信号探针，将包被抗原偶联磁性微球作为捕获探针，通过竞争结合方式实现食品中噻菌灵和多菌灵的同步检测。Wang 等[85] 成功开发了一种基于 FRET 原理的多通道生物传感器用于同时检测百草枯和多菌灵农药，该传感器中适配体修饰的多色 UCNP 与单个黑磷纳米片(Black phosphorus nanosheets, BPNS)通过 π-π 堆积作用力猝灭上转换荧光。目标物存在情况下，适配体优先与其相应靶标结合，从而改变适配体构象，上转换荧光恢复，该研究为同时监测多个目标提供了新的思路。

Wang 等[86] 基于 UCNPs@MIP 开发了多菌灵

表 5　UCNPs 荧光纳米探针在拟除虫菊酯类、氨基甲酸酯、苯并咪唑类、其他类农药检测中的应用

Table 5　Research progress of UCNPs fluorescent probes in the detection of other pesticides

检测探针	待测物	线性范围(ng/mL)	检测限(ng/mL)	实际样品	参考文献
NH_2-$NaGdF_4$@$NaGdF_4$:Yb, Tm@$NaGdF_4$:Yb, Nd@SiO_2 NH_2-$NaYF_4$@$NaYF_4$:Yb, Er@$NaYF_4$@SiO_2	甲氰菊酯 腐霉利	0.02~62.5	0.114 0.082	黄瓜 番茄 卷心菜	[78]
NH_2-$NaYF_4$@$NaYF_4$:Yb, Er@$NaYF_4$@SiO_2	甲氰菊酯 氯氰菊酯 杀灭菊酯	–	0.01 0.015 0.01	苹果 梨 白菜 黄瓜	[79]
$NaYF_4$:Yb, Er-Ab $NaYF_4$:Yb, Er@(Au/Ag)-Ab-Ag-MNPs $NaYF_4$:Yb, Er@(Au/Ag)-Ab-Fe_3O_4-Ag	氯氰菊酯	0.1~100 0.1~100 0~100	0.0054 0.003/0.011 0.016/0.011	小麦	[80]
$NaYF_4$:Yb, Er @ZIF-8@MIPs	氯氰菊酯	0.1~12	0.03	苹果 梨 卷心菜	[81]
$NaYF_4$:Yb, Er@MNPs@MIPs	溴氰菊酯	1~10^3	0.749	葡萄 卷心菜	[82]
$NaErF_4$:Tm@$NaYF_4$	西维因	0.5~100	0.05	茶	[83]
$NaYF_4$:Yb, Tm $NaYF_4$:Yb, Er	噻菌灵 多菌灵	1~100	0.083 0.075	平菇 香菇 橙子	[84]
COOH- $NaYF_4$:Yb, Tm COOH-$NaYF_4$:Yb, Er	百草枯 多菌灵	1.0~10^5	0.18 0.45	茶 抹茶粉	[85]
$NaYF_4$: Yb, Er@SiO_2@MIP	多菌灵	10~10^3	3.6	茶 抹茶粉	[86]
$NaYF_4$:Er@$NaYF_4$@SiO_2	福美双	10~10^6	6.75	苹果	[87]
$NaYbF_4$:Gd, Y, Tm@$NaYbF_4$@$NaYF_4$/HEP	2,6-二氯-4-硝基苯胺	1.04×10^3~6.21×10^4	84.87	苹果 黄瓜 葡萄	[88]

残留荧光检测方法, 该方法中多菌灵与 MIP 空腔特异性结合后引发电子转移, 导致 UCNPs 荧光强度显著下降, 最优条件下该方法的线性范围为 10~1000 ng/mL, 检出限为 3.6 ng/mL, 适用于茶、抹茶粉样品中多菌灵残留的快速检测 (表 5)。

3.6　其他农药的检测

Li 等[87] 开发了一种基于内滤效应(Inner filter effect, IFE)检测福美双的策略, 该方法中双硫腙-镉配合物(DZ-Cd^{2+})通过静电引力吸附于 UCNPs 表面, 导致荧光猝灭, 当福美双存在时, 目标物与 Cd^{2+}形成新的配合物, UCNPs 荧光恢复。该方法灵敏度高、稳定性好, 在苹果样品中的检测回收率为 73.03%~112.39%。

Chen 等[88] 基于肝素(Heparin, HEP)功能化的 UCNPs 构建了一种用于检测 2,6-二氯-4-硝基苯胺农药的比率荧光纳米传感器(UCNP@HEP)。当目标物存在时, UCNPs@HEP 的紫外发射(~350 nm)被选择性猝灭, 而 800 nm 的近红外发射峰作为内参信号保持稳定。该方法对目标物的检测限低至 84.87 ng/mL, 为复杂食品基质中农药痕量残留的快速分析提供了新策略。上述研究结果总结见表 5。

4　结论与展望

本文综述了 UCNPs 的合成方法、表面功能化修饰及其在农药残留检测中的应用研究进展。当前, 通过酶抑制法、适配体竞争、免疫层析、分子印迹技术等策略, UCNPs 已实现对多种农药的特异性检测, 基于 UCNPs 反斯托克斯发光特性有效降低了食品样品基质的背景荧光干扰, 磁分离、纳米材料增效、水凝胶固化等技术的融合大大提高了检测方法的灵敏度和稳定性。

基于 UCNPs 建立的农药残留检测技术虽已显现独特优势, 但仍然面临以下挑战: a.尽管上转换荧光纳米材料具有独特的反斯托克斯发光特性, 可减少背景荧光干扰, 但在复杂食品基质(如含色素、蛋白质的样本)中, 其信号可能被掩盖, 导致检测限难以满足痕量农药残留(如 ppb 级以下)的需求; b.食品中农药种类繁多且结构相似(如有机磷类、拟除虫菊酯类), 现有检测方法常依赖单一抗体或适配体, 易与其他类似物发生交叉反应, 导致假阳性或假阴性结果; c.食品样本(如蔬果、谷物)中的色素、脂类、多糖等成分可能吸附于纳米材料表面, 阻碍靶标分子的识别或引发非特异性信号, 降低检测准确性; d.现有研究多集中于实验室验证, 缺乏统一的标准化检测流程。同时, 集成上转换材料的便携式设备(如试纸条、手持式仪器)在成本、操作简便性和批量生产方面仍存在瓶颈。

为进一步提高 UCNPs 探针在农药残留检测中的应用性能, 可从以下方面开展研究: a.结合酶催化反应、DNA 链置换扩增等技术, 放大检测信号, 降低检测限, 提高检测方法的灵敏度; b.将上转换荧光与

表面增强拉曼散射或电化学传感联用，构建多信号输出系统，提升检测方法的可靠性；c.设计基于智能手机的荧光检测模块，结合图像识别、人工智能、大数据分析实现实时准确的定量分析；d.探索低成本、可批量生产的纳米材料合成技术，建立针对不同食品基质的标准化前处理方法及检测流程，推动检测技术从实验室向市场转化。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] 曹爱兵, 姚瑶, 陈长军, 等. 我国蔬菜农药的登记、残留现状及安全使用[J]. 江苏农业科学, 2023, 51(22): 8−14. [CAO Aibing, YAO Yao, CHEN Changjun, et al. Registration, residue status and safe use of vegetable pesticides in china[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2023, 51(22): 8−14.]

[2] 李善光. 果蔬农药残留常用检测方法现状与展望[J]. 现代化农业, 2025(2): 39−42. [LI Shanguang. Current status and future prospects of common methods for detecting pesticide residues in fruits and vegetables[J]. Modernizing Agriculture, 2025(2): 39−42.]

[3] 伍聪, 申红桃, 江培淳, 等. 酶抑制法检测蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药的准确性评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(23): 34−40. [WU Cong, SHEN Hongtao, JIANG Peichun, et al. Accuracy evaluation of enzyme inhibition method for determination of organophosphate and carbamate pesticides in vegetables[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2024, 15(23): 34−40.]

[4] 肖艳, 葛永强. 农产品检测中农药残留检测技术研究[J]. 食品安全导刊, 2025(2): 155−157. [XIAO Yan, GE Yongqiang. Research on detection technology of pesticide residues in agricultural products[J]. Journal of Food Safety Guide, 2025(2): 155−157.]

[5] 黄伦菁, 李文静, 王政, 等. 基于卟啉金属有机框架的荧光探针检测有机磷农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(6): 93−100. [HUANG Lunjing, LI Wenjing, WANG Zheng, et al. Detection of organophosphorus pesticide residues by the fluorescent probe based on porphyrin metal-organic framework[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2024, 15(6): 93−100.]

[6] SALEH S M, ALMINDEREJ F M, ALI R, et al. Optical sensor film for metribuzin pesticide detection[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 229: 117971.

[7] MAIA JÚNIOR F F, SALES JUNIOR R, BARBOSA G F, et al. Design and fabrication of a biomimetic smart material for electrochemical detection of carbendazim pesticides in real samples with enhanced selectivity[J]. Biosensors, 2024, 14(6): 304.

[8] CHEN H, DING B B, MA P A, et al. Recent progress in upconversion nanomaterials for emerging optical biological applications[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2022, 188: 114414.

[9] 张敬晗, 陈冠英. 稀土掺杂上转换纳米探针在生物检测中的应用进展[J]. 无机化学学报, 2024, 40(12): 2335−2355. [ZHANG Jinghan, CHEN Guanying. Progress in the application of rare-earth-doped upconversion nanoprobes in biological detection [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2024, 40(12): 2335−2355.]

[10] 崔小虎, 闫平, 胡向阳, 等. 稀土上转换纳米材料在潜指纹显现中的应用[J]. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 2023, 29(2): 23−31. [CUI Xiaohu, YAN Ping, HU Xiangyang, et al. Application of rare earth upconversion nanomaterials in latent fingerprint development[J]. Journal of People's Public Security University of China (Science and Technology), 2023, 29(2): 23−31.]

[11] YE X C, COLLINS J E, KANG Y J, et al. Morphologically controlled synthesis of colloidal upconversion nanophosphors and their shape-directed self-assembly[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010, 107(52): 22430−22435.

[12] HUANG F H, LIU C, ZHAO Z Y, et al. Morphology controlled synthesis of Fe^{3+}-doped upconversion nanomaterials[J]. RSC Advances, 2024, 14(8): 4990−5000.

[13] LI H, XU L, CHEN G Y. Controlled synthesis of monodisperse hexagonal $NaYF_4$: Yb/Er nanocrystals with ultrasmall size and enhanced upconversion luminescence[J]. Molecules, 2017, 22(12): 2113.

[14] 陈林, 庞才良, 陈丽芳, 等. 共沉淀法制备 Y_2SiO_5: Pr^{3+}上转换纳米荧光粉[J]. 萍乡学院学报, 2022, 39(3): 46−49. [CHEN Lin, PANG Cailiang, CHEN Lifang, et al. Preparation of Y_2SiO_5: Pr^{3+} Upconversion nano phosphors by co-precipitation[J]. Journal of Pingxiang University, 2022, 39(3): 46−49.]

[15] YI G S, LU H C, ZHAO S Y, et al. Synthesis, characterization, and biological application of size-controlled nanocrystalline $NaYF_4$: Yb, Er infrared-to-visible up-conversion phosphors[J]. Nano Letters, 2004, 4(11): 2191−2196.

[16] 李知来, 刘钟馨, 冯婷, 等. 高温退火对 GdF_3：Yb^{3+}, Er^{3+}晶型的转变及上转换发光性能的影响[J]. 发光学报, 2019, 40(4): 447−452. [LI Zhilai, LIU Zhongxin, FENG Ting, et al. Structure change of GdF_3: Yb^{3+}, Er^{3+} and influence on properties of upconversion luminescence by high temperature annealing[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2019, 40(4): 447−452.]

[17] DENG T L, YAN S R, JIANG X B, et al. Improving upconversion photoluminescence of $GdAlO_3$: Er^{3+}, Yb^{3+} phosphors *via* Ga^{3+}, Lu^{3+} doping[J]. International Journal of Optics, 2019, 2019(1): 4814793.

[18] WANG X, ZHUANG J, PENG Q, et al. A general strategy for nanocrystal synthesis[J]. Nature, 2005, 437(7055): 121−124.

[19] ZHANG F, WAN Y, YU T, et al. Uniform nanostructured arrays of sodium rare-earth fluorides for highly efficient multicolor upconversion luminescence[J]. Angewandte Chemie, 2007, 119(42): 8122−8125.

[20] LIU S, WANG G F, PAN K, et al. Colloidal lanthanide-doped $NaLuF_4$: Ln^{3+} nanocrystals: Synthesis, energy transfer, and tunable luminescence properties[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2013, 153: 61−67.

[21] ZHOU J, ZHU X J, CHEN M, et al. Water-stable $NaLuF_4$-based upconversion nanophosphors with long-term validity for multimodal lymphatic imaging[J]. Biomaterials, 2012, 33(26): 6201−6210.

[22] 杨志萍, 杜海燕, 孙家跃. 上转换发光材料的合成与应用[J]. 化工新型材料, 2009, 37(2): 6−8,18. [YANG Zhiping, DU Haiyan, SUN Jiayue. Synthetic methods and application of upconversion luminescence materials[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(2): 6−8,18.]

[23] KACZOROWSKA N, SZCZESZAK A, LIS S. Synthesis and tunable emission studies of new up-converting $Ba_2GdV_3O_{11}$ nanopowders doped with Yb^{3+}/Ln^{3+} (Ln^{3+}= Er^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+})[J].

Journal of Luminescence, 2018, 200: 59−65.
［24］ 马雁. Y_2O_3: Yb^{3+}, Tm^{3+}/SnO_2 复合材料的制备及其光催化性能研究[D]. 呼和浩特：内蒙古工业大学, 2021. ［MA Yan. Preparation of Y_2O_3: Yb^{3+}, Tm^{3+}/SnO_2 composite material and its photocatalytic performance[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2021.］
［25］ LIANG Z Q, WANG X C, ZHU W, et al. Upconversion nanocrystals mediated lateral-flow nanoplatform for in vitro detection[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(4): 3497−3504.
［26］ RONG Y W, HASSAN M M, OUYANG Q, et al. Lanthanide ion (Ln^{3+}) - based upconversion sensor for quantification of food contaminants: A review[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2021, 20(4): 3531−3578.
［27］ LI H H, SHENG W, HARUNA S A, et al. Recent advances in rare earth ion - doped upconversion nanomaterials: From design to their applications in food safety analysis[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2023, 22(5): 3732−3764.
［28］ 黄惠威, 李丽华, 罗林, 等. 基于上转换纳米材料的免疫检测技术应用[J]. 生物化学与生物物理进展, 2024, 51(2): 355−368. ［HUANG Huiwei, LI Lihua, LUO Lin, et al. The application in the development of immunoassay based on upconversion nanomaterials[J]. Progress in Biochemistry and Biophysics, 2024, 51(2): 355−368.］
［29］ BASTIAN P U, YU L X, LÓPEZ de GUEREÑU A, et al. Bioinspired confinement of upconversion nanoparticles for improved performance in aqueous solution[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(52): 28623−28635.
［30］ 孟颖, 殷慧, 白安琪, 等. 聚丙烯酸-$NaGdF_4$: Yb^{3+}/Er^{3+}纳米晶的合成及其性能研究[J]. 分析试验室, 2024, 43(11): 1529−1537. ［MENG Ying, YIN Hui, BAI Anqi, et al. Study on synthesis and property of polyacrylic acid-$NaGdF_4$: Yb^{3+}/Er^{3+} nanocrystals[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2024, 43(11): 1529−1537.］
［31］ 秦英凯, 李双, 王瑜, 等. 磁控双色上转换荧光适配体传感器同时检测玉米和燕麦粉中的赭曲霉毒素 A 与玉米赤霉烯酮[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(8): 2580−2588. ［QIN Yingkai, LI Shuang, WANG Yu, et al. Simultaneous determination of ochratoxin A and zearalenone in maize and oat flour by magnetically controlled Bi-color upconversion fluorescent aptasensor[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2022, 13(8): 2580−2588.］
［32］ SUN C N, GRADZIELSKI M. Advances in fluorescence sensing enabled by lanthanide-doped upconversion nanophosphors[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2022, 300: 102579.
［33］ CHEN Z G, CHEN H L, HU H, et al. Versatile synthesis strategy for carboxylic acid-functionalized upconverting nanophosphors as biological labels[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(10): 3023−3029.
［34］ ZHOU H P, XU C H, SUN W, et al. Clean and flexible modification strategy for carboxyl/aldehyde-functionalized upconversion nanoparticles and their optical applications[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(24): 3892−3900.
［35］ KARMEGAM S, KOLIKKAJE M, BANKAPUR A, et al. Energy transfer between optically trapped single ligand-free upconversion nanoparticle and dye[J]. Nanotechnology, 2023, 34(17): 175702.
［36］ DONG A G, YE X C, CHEN J, et al. A generalized ligand-exchange strategy enabling sequential surface functionalization of colloidal nanocrystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(4): 998−1006.
［37］ SUN C N, SIMKE J R J, GRADZIELSKI M. An efficient synthetic strategy for ligand-free upconversion nanoparticles[J]. Materials Advances, 2020, 1(6): 1602−1607.
［38］ WANG L Y, YAN R X, HUO Z Y, et al. Fluorescence resonant energy transfer biosensor based on upconversion-luminescent nanoparticles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(37): 6054−6057.
［39］ WANG Y Q, CAO P, LI S C, et al. Layer-by-layer assembled PEI-based vector with the upconversion luminescence marker for gene delivery[J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2018, 503(4): 2504−2509.
［40］ CHU Z Y, CHEN H, WANG P S, et al. Phototherapy using a fluoroquinolone antibiotic drug to suppress tumor migration and proliferation and to enhance apoptosis[J]. ACS Nano, 2022, 16(3): 4917−4929.
［41］ NIKOLAEVA M E, NECHAEV A V, SHMENDEL E V, et al. New cysteine-containing PEG-glycerolipid increases the bloodstream circulation time of upconverting nanoparticles[J]. Molecules, 2022, 27(9): 2763.
［42］ ČERNIČ T, KOREN M, MAJARON B, et al. Optimisation of amphiphilic-polymer coatings for improved chemical stability of $NaYF_4$-based upconverting nanoparticles[J]. Acta Chimica Slovenica, 2022, 69(2): 448−457.
［43］ SUN X W, DAI X R, LING S S, et al. Rapid determination of serum amyloid A using an upconversion luminescent lateral flow immunochromatographic strip[J]. Analyst, 2023, 148(12): 2717−2724.
［44］ UREÑA-HORNO E, KYRIAZI M E, KANARAS A G. A method for the growth of uniform silica shells on different size and morphology upconversion nanoparticles[J]. Nanoscale Advances, 2021, 3(12): 3522−3529.
［45］ 王俊荣, 孙倩倩, 朱国庆, 等. 稀土掺杂正交发光纳米晶：从基础到前沿应用[J]. 应用化学, 2023, 40(11): 1475−1493. ［WANG Junrong, SUN Qianqian, ZHU Guoqing, et al. Rare-earth-doped orthogonal luminescent nanocrystals: From fundamentals to frontier applications[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2023, 40(11): 1475−1493.］
［46］ JIN Z X, SHENG W, HUANG N, et al. Blue-green-red multicolor upconversion nanoparticles based fluorescence immunoassay for simultaneous detection of three mycotoxins in cereals[J]. Microchemical Journal, 2023, 193: 109181.
［47］ LI H Y, LI Q, ZHAO S X, et al. Aptamer-target recognition-promoted ratiometric electrochemical strategy for evaluating the microcystin-LR residue in fish without interferences[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(2): 680−686.
［48］ LI H H, BEI Q Y, ZHANG W H, et al. Ultrasensitive fluorescence sensor for Hg^{2+} in food based on three-dimensional upconversion nanoclusters and aptamer-modulated thymine-Hg^{2+}-thymine strategy[J]. Food Chemistry, 2023, 422: 136202.
［49］ REN T T, LU Y W, LIU P, et al. Sensitive and specific detection of Listeria monocytogenes in food samples using imprinted upconversion fluorescence probe prepared by emulsion polymerization method[J]. Food Chemistry, 2024, 23: 101618.
［50］ 曲灏. 基于铂铁纳米酶的比色传感法在食品有机磷农药检测中的研究[D]. 长沙：中南林业科技大学, 2024. ［QU Hao. Study on colorimetric sensing method based on platinum-iron nanozymes for the detection of organophosphorus pesticides in foods[D]. Changsha: Central South University of Forestry and

Technology, 2024.]
[51] 李昌兴, 刘东东, 高一星, 等. 新烟碱类杀虫剂的研究与开发进展[J]. 化学试剂, 2023, 45(3): 29−36. [LI Changxing, LIU Dongdong, GAO Yixing, et al. Research and development progress of neonicotinoid insecticides[J]. Chemical Reagents, 2023, 45(3): 29−36.]
[52] 王莹, 石中亮. 拟除虫菊酯类杀虫剂的研究与开发进展[J]. 化学试剂, 2024, 46(8): 50−58. [WANG Ying, SHI Zhongliang. Research and development progress of pyrethroid insecticides[J]. Chemical Reagents, 2024, 46(8): 50−58.]
[53] 孙梦圆. 氨基甲酸酯类表面印迹聚合物的制备及其在样品前处理中的应用[D]. 郑州: 河南工业大学, 2024. [SUN Mengyuan. Preparation of carbamate surface-imprinted polymers and its application in sample pretreatment[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2024.]
[54] 黄文雯. 浓缩果汁中苯并咪唑杀菌剂及其中间转化产物的液相色谱-串联质谱分析方法的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2013. [HUANG W W. Study on the LC-MS/MS methods for detecting benzimidazole fungicides and metabolites in concentrated fruit juice[D]. Nanning: Guangxi University, 2013.]
[55] 张盼, 高牧丛, 周强, 等. 生物传感器在有机磷农药检测中的应用[J]. 分析试验室, 2019, 38(5): 622−626. [ZHANG P, GAO M C, ZHOU Q, et al. Application of biosensors in the detection of organophosphorus pesticides[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019, 38(5): 622−626.]
[56] ZHAO X, LU Y, LI B, et al. Self-ratiometric fluorescent platform based on upconversion nanoparticles for on-site detection of chlorpyrifos[J]. Food Chemistry, 2024, 439: 138100.
[57] KONG M H, LU Y, MA Y, et al. Upconversion-based hydrogel kit with Python-assisted analysis platform for sample-to-result detection of organophosphorus pesticide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 670: 626−634.
[58] CHEN Y Y, SHE X Y, WU W, et al. An upconversion fluorescent and colorimetric dual-mode optical probe for triazophos pesticides[J]. Microchemical Journal, 2023, 193: 109169.
[59] LI B R, SUN P Y, ZHEN J H, et al. pH-controlled UV-Vis sensing strategy for indirect, rapid detection of paraoxon based on molecular form conversion[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 348: 130715.
[60] HU L L, PAN S Z, SONG Y. Simply synthesized UCNPs and AuNPs constructed FRET system coupled with Fe_3O_4@ZIF-8 separation assistance for aptamer sensing multiple organophosphorus pesticides in edible mushrooms[J]. Microchemical Journal, 2024, 207: 112093.
[61] ZOU R B, CHANG Y Y, ZHANG T Y, et al. Up-converting nanoparticle-based immunochromatographic strip for multi-residue detection of three organophosphorus pesticides in food[J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 18.
[62] YU J C, GUO T T, ZHANG W, et al. Simultaneous detection of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and fenitrothion through lanthanide doped β-$NaYF_4$ upconversion nanoparticles with different emitting light colors[J]. Materials Research Bulletin, 2019, 111: 133−139.
[63] 范欣雅. 基于上转换纳米粒子和 CdS 复合材料构建分子印迹自供能传感器检测毒死蜱[D]. 长沙: 湖南大学, 2023. [FAN Xinya. A molecularly imprinted self-powered sensor based on the upconversion nanoparticles and CdS composite for chlorpyrifos detection[D]. Changsha: Hunan University, 2023.]
[64] WU M, YI J Q, YIN C H, et al. An upconversion nanosensor with phenolic-like functionality for accurate identification of chlorpyrifos in grapes[J]. Food Chemistry, 2023, 416: 135859.
[65] LI S H, ZHANG S, WU J Z, et al. Upconversion fluorescence nanosensor based on enzymatic inhibited and copper-triggered o-phenylenediamine oxidation for the detection of dimethoate pesticides[J]. Food Chemistry, 2024, 453: 139666.
[66] WANG G F, LI L, ZHENG H D, et al. Bifunctional strategy toward constructing perovskite/upconversion lab-on-paper photoelectrochemical device for sensitive detection of malathion[J]. ACS Nano, 2023, 17(14): 13418−13429.
[67] CHEN Q S, SHENG R, WANG P Y, et al. Ultra-sensitive detection of malathion residues using FRET-based upconversion fluorescence sensor in food[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 241: 118654.
[68] TSUI K T M, CHU L M. Aquatic toxicity of glyphosate-based formulations: comparison between different organisms and the effects of environmental factors[J]. Chemosphere, 2003, 52(7): 1189−1197.
[69] 杨兰. 速溶绿茶中铬和草甘膦上转换荧光检测方法研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2020. [YANG Lan. Upconversion fluorescence detection of Cr(Ⅲ) and glyphosate contents in instant green tea[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2020.]
[70] ZHU W B, ZHAO L Y, JIN J Y, et al. Preparation of core-shell rare earth-doped upconversion nanomaterials and simultaneous detection of two pesticides in food[J]. Foods, 2022, 11(10): 1485.
[71] LI C Y, SUN W L, HUANG L R, et al. Development of a multicolor upconversion fluorescence immunoassay for the simultaneous detection of thiamethoxam and dextran by magnetic separation[J]. RSC Advances, 2021, 11(1): 517−524.
[72] GUO Y R, ZOU R B, SI F F, et al. A sensitive immunoassay based on fluorescence resonance energy transfer from up-converting nanoparticles and graphene oxide for one-step detection of imidacloprid[J]. Food Chemistry, 2021, 335: 127609.
[73] 华修德, 尤红杰, 杨家川, 等. 基于上转换荧光标记的氯噻啉免疫层析方法研究[J]. 分析化学, 2018, 46(3): 413−421. [HUA Xiude, YOU Hongjie, YANG Jiachuan, et al. Immunochromatographic assay for detection of imidaclothiz based on upconversion fluorescence labeling[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(3): 413−421.]
[74] 张旋旋. 烯啶虫胺上转换荧光标记免疫检测技术的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2014. [ZHANG Xuanxuan. Study on upconversion fluorescence labeling immunological assay for the detection of nitenpyram[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2014.]
[75] CHEN X, LI Y X, LI J Y, et al. An upconverted nanoparticle-porphyrin metal-organic framework platform for near-infrared detection of nitenpyram[J]. Analytical Methods, 2023, 15(24): 2946−2954.
[76] TAO Z X, DENG J Q, WANG Y, et al. Competitive immunoassay for simultaneous detection of imidacloprid and thiacloprid by upconversion nanoparticles and magnetic nanoparticles[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(23): 23471−23479.
[77] LIU M L, ZHANG L X, JIANG S, et al. A facile luminescence resonance energy transfer method for detecting cyano-containing pesticides in herbal medicines[J]. Microchemical Journal, 2020, 152: 104451.
[78] SONG Y, JIN J Y, HU L L, et al. Core-shell-shell upconversion nanomaterials applying for simultaneous immunofluorescent

detection of fenpropathrin and procymidone[J]. Foods, 2023, 12(18): 3445.
[79] ZHAO L Y, JIN J Y, ZHU W B, et al. Detection of pyrethroids in food by immunofluorescence enhanced method based on three-layer core-shell structure upconversion materials[J]. Foods, 2022, 11(7): 990.
[80] 尹利桃. 荧光和拉曼双信号传感器对小麦中氯氰菊酯的快速检测研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2023. [YIN Litao. Rapid detection ofcypermenthrin in wheat using fluorescence and raman dual-signal sensors[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2023.]
[81] HU X L, CAO Y C, TIAN Y Y et al. A molecularly imprinted fluorescence nanosensor based on upconversion metal-organic frameworks for alpha-cypermethrin specific recognition[J]. Microchimica Acta, 2020, 187: 632.
[82] GUO T, WANG C C, ZHOU H Y, et al. A multifunctional near-infrared fluorescent sensing material based on core-shell upconversion nanoparticles@magnetic nanoparticles and molecularly imprinted polymers for detection of deltamethrin[J]. Microchimica Acta, 2021, 188(5): 165.
[83] SU D D, ZHAO X, YAN X, et al. Background-free sensing platform for on-site detection of carbamate pesticide through upconversion nanoparticles-based hydrogel suit[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2021, 194: 113598.
[84] WANG M S, ZHU W B, ZHAO L Y, et al. Simultaneous detection of thiabendazole and carbendazim in foods based on two-color upconversion and magnetic separation nanoparticles fluorescence immunoassay[J]. European Food Research and Technology, 2022, 248(1): 85−94.
[85] WANG L, HARUNA S A, AHMAD W, et al. Tunable multiplexed fluorescence biosensing platform for simultaneous and selective detection of paraquat and carbendazim pesticides[J]. Food Chemistry, 2022, 388: 132950.
[86] WANG L, AHMAD W, WU J Z, et al. Selective detection of carbendazim using a upconversion fluorescence sensor modified by biomimetic molecularly imprinted polymers[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2023, 284: 121457.
[87] LI S H, WU J Z, ZHANG S, et al. Inner filter effect-based upconversion nanosensor for rapid detection of thiram pesticides using upconversion nanoparticles and dithizone-cadmium complexes [J]. Food Chemistry, 2024, 434: 137438.
[88] CHEN R H, WEN H L, GAO X, et al. Natural and polyanionic heparin polysaccharide functionalized upconversion nanoparticles for highly sensitive and selective ratiometric detection of pesticide [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 275: 133097.