

# 基于氧化还原型纳米酶的比色传感器在食品安全检测中的研究进展

刘玉婷, 陆清, 唐志永, 杨涵, 彭钢\*

(安徽科技学院食品工程学院, 安徽 滁州 233100)

**摘要:** 食品中的有害物质种类多、来源广, 且会在人体中蓄积, 危害人体健康, 因此开发高效、快捷、低检测限的便携式可视化检测装置至关重要。近年来, 具有类似天然酶催化活性的纳米材料——纳米酶, 因其酶活性可调、稳定性高等优点在构建比色传感器中充当了重要角色, 可以实现对食品中有害物质的高效、快速可视化检测。其中氧化还原型纳米酶的研究最广泛, 因此, 本文首先介绍了氧化还原型纳米酶的种类并阐述其催化机制; 其次, 重点综述了氧化还原型纳米酶在构建比色传感器检测食品中常见代表性有害物质(重金属、农药残留、真菌毒素)中的应用; 最后, 总结了基于氧化还原型纳米酶的比色检测方法在食品安全检测领域的优点与不足并提出一些改进建议, 为后续研究提供参考。

**关键词:** 氧化还原型纳米酶; 比色检测; 重金属; 农药残留; 真菌毒素

## Research Progress on Colorimetric Sensors Based on Redox-Type Nanozymes for Food Safety Detection

LIU Yuting, LU Qing, TANG Zhiyong, YANG Han, PENG Gang\*

(College of Food Engineering, Anhui Science and Technology University, Chuzhou 233100, China)

**Abstract:** In foods, there are many types and sources of harmful substances that can accumulate in the human body, thereby posing a threat to human health. Therefore, it is crucial to develop efficient, rapid and portable visual detection devices with low detection limits. In recent years, nanozymes, nanomaterials with natural enzyme-like activity, have played an important role in the construction of colorimetric sensors due to their tunable enzyme activity and high stability, enabling efficient and rapid visual detection of harmful substances in foods. Redox-type nanozymes are the most researched nanozymes. Therefore, this paper introduces the types of redox-type nanozymes and elucidates their catalytic mechanisms. It focuses on reviewing the application of redox-type nanozymes in constructing colorimetric sensors for detecting common representative harmful substances (heavy metals, pesticide residues, and mycotoxins) in foods. Finally, we summarize the advantages and disadvantages of colorimetric assays based on redox-type nanozymes in the field of food safety detection, and propose some solutions to the problems in order to provide a reference for future research.

**Keywords:** redox-type nanozymes; colorimetric detection; heavy metals; pesticide residues; mycotoxins

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240408-056

中图分类号: O657.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2024)22-0311-11

引文格式:

刘玉婷, 陆清, 唐志永, 等. 基于氧化还原型纳米酶的比色传感器在食品安全检测中的研究进展[J]. 食品科学, 2024, 45(22): 311-321. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240408-056. <http://www.spkx.net.cn>

LIU Yuting, LU Qing, TANG Zhiyong, et al. Research progress on colorimetric sensors based on redox-type nanozymes for food safety detection[J]. Food Science, 2024, 45(22): 311-321. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240408-056. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2024-04-08

基金项目: 安徽省自然科学基金项目(2008085QC157); 安徽省高校自然科学基金项目(KJ2021A0887);

安徽科技学院人才引进项目(SPYJ202002); 大学生创新创业训练计划项目(202310879097; 202310879098)

第一作者简介: 刘玉婷(1997—)(ORCID: 0009-0001-3815-1133), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品安全检测。

E-mail: 17855325041@163.com

\*通信作者简介: 彭钢(1989—)(ORCID: 0000-0002-1509-0876), 男, 讲师, 博士, 研究方向为电化学生物传感、食品安全防控新技术、农产品贮藏与加工。E-mail: pengg@ahstu.edu.cn

随着经济的快速发展和人民生活水平的不断提高,人们对食品的需求逐渐向更高品质、更加健康安全的方向转变。同时,“十三五”期间,食品安全国家标准体系严谨性得到较大提升,食品安全风险监测评估体系不断健全,食品安全事件大幅度下降<sup>[1]</sup>。但当前我国食品安全仍面临不少困难和挑战,如重金属污染、农药残留、真菌毒素污染等问题时有发生,不仅严重影响国民的健康安全和生活质量,也直接影响健康中国建设目标的实现。为了进一步推进健康中国建设和实施食品安全战略整体要求,国家卫生健康委在2022年制定了《食品安全标准与监测评估“十四五”规划》(简称“规划”),规划明确了重点工作任务之一——提升食品安全风险监测识别与评估研判工作水平,这对检测技术提出了更高的要求。

由于食品种类多、体量大,易被危害物污染,需要在全产业链环节中对食品进行监测,亟需高效、快速、易操作的检测技术。然而,传统的检测方法如原子吸收光谱法<sup>[2-3]</sup>、电感耦合等离子体质谱法<sup>[4-5]</sup>、X射线荧光光谱法<sup>[6-7]</sup>、原子发射光谱法<sup>[8-9]</sup>等虽然灵敏度高,可以准确地定性和定量分析,但检测设备昂贵、预处理较复杂、检测周期长,因此难以实现高效、快速的现场检测<sup>[10]</sup>。比色法具有简单、快速、直观的优点,并且对设备要求不高,在快速检测领域具有较大的应用前景。但比色法中显色反应需要酶的参与,天然酶存在纯化过程复杂、稳定性差及储存条件要求高等缺点限制了其应用。随着Gao Lizeng等<sup>[11]</sup>发现 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子具有类过氧化物酶(peroxidase, POD)活性后,纳米酶引起了研究者的广泛关注,目前已报道的纳米酶按催化类型分为类氧化还原酶、类异构酶、类水解酶和类裂合酶4种。氧化还原型纳米酶通常表现出多种类酶的催化活性,包括类POD、类过氧化物酶(catalase, CAT)、类超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)、类氧化酶(oxidase, OXD)等。近年来,学者们对氧化还原型纳米酶构建比色传感器进行了大量、深入的研究,在食品安全检测领域得到了很好的应用。如Liu Shigang等<sup>[12]</sup>制备了类OXD活性的Fe-Mn双金属氧化物纳米酶并偶联乙酰胆碱酯酶(acetylcholinesterase, AChE)构建了一种比色传感器。当没有敌敌畏时,AChE能够催化底物碘化硫代乙酰胆碱(acetylthiocholine, ATCh)转化为碘化硫代胆碱(thiocholine, TCh),其能够保护3,3',5,5'-四甲基联苯胺(3,3',5,5'-tetramethylbenzidine, TMB)不被纳米酶氧化。反之,敌敌畏存在时,AChE催化反应受到抑制,进而不能产生TCh,使纳米酶能够催化TMB发生颜色反应,进而实现对敌敌畏的检测。在最优实验条件下,将该传感器应用于实际样品(小白菜、生菜、黄瓜和茶叶)的检测均获得了较好的结果。Zhou Jiaojiao等<sup>[13]</sup>利用具有类POD活性的 $\text{WSe}_2$ 纳米片构建了一种比色适配体传感器用于检测赭曲霉毒素A(ochratoxin A, OTA)。当没有OTA时,吸附于 $\text{WSe}_2$ 表面的适配体增强了TMB的吸

附量,并在 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的存在下 $\text{WSe}_2$ 催化TMB产生深蓝色反应。当OTA存在时,适配体与OTA结合并从 $\text{WSe}_2$ 表面脱落,进而降低TMB的吸附量,使颜色反应变浅,从而实现对OTA的定量检测,并成功应用于红酒、小麦样品中。

然而,对氧化还原型纳米酶在食品安全检测中的应用没有进行系统的总结与归纳。因此,本文对近5年类氧化还原型纳米酶在比色传感器检测食品中常见代表性有害物质(如重金属、农药残留、真菌毒素等)的应用进展进行总结(图1)。

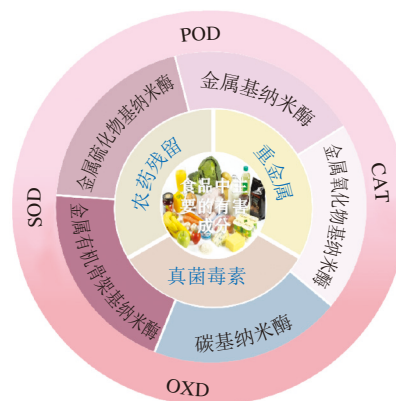


图1 氧化还原型纳米酶在检测食品中常见代表性有害物质中的应用

Fig. 1 Application of redox-type nanozymes for the detection of common representative harmful substances in foods

## 1 氧化还原型纳米酶的特性

目前研究和应用较多的纳米酶是氧化还原型纳米酶,包括金属基纳米酶、金属氧化物纳米酶、金属硫化物纳米酶、金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)基纳米酶、碳基纳米酶等。它们表现出一种或多种类似天然酶的活性,如POD能够催化底物与过氧化物(如 $\text{H}_2\text{O}_2$ )的氧化反应;CAT可促使 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解为 $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ;OXD催化底物与分子氧的氧化产生水或过氧化氢;SOD能催化超氧阴离子自由基歧化生成 $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 。其催化原理如图2所示。

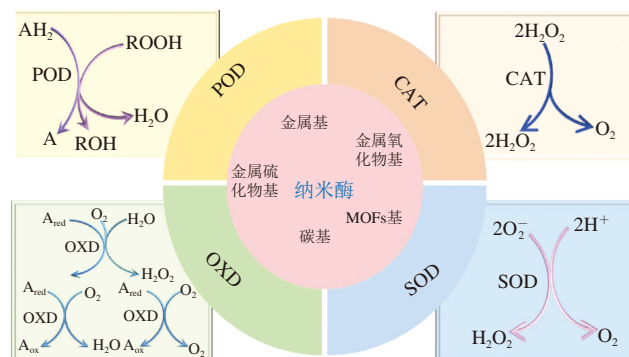


图2 氧化还原型纳米酶的催化机制<sup>[14]</sup>

Fig. 2 Catalytic mechanism of redox-type nanozymes<sup>[14]</sup>

### 1.1 金属基纳米酶

金属基纳米酶,一般由贵金属组成,可分为单金属纳米酶和金属合金纳米酶,每种类型的金属纳米酶都有其独特的特性<sup>[15]</sup>。Comotti等<sup>[16]</sup>发现在室温条件下金纳米颗粒(Au nanoparticles, AuNPs)具有类葡萄糖OXD活性,可以在有氧条件下催化葡萄糖氧化成葡萄糖酸盐。一些研究结果表明AuNPs可通过直接脱氢催化葡萄糖的氧化,并催化电子从葡萄糖转移到O<sub>2</sub>及将O<sub>2</sub>还原为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。其他贵金属纳米材料(如Pt、Pd、Ru、Rh等)也可以通过脱氢催化葡萄糖氧化,只是O<sub>2</sub>被还原为H<sub>2</sub>O<sup>[17]</sup>。

金属合金纳米酶因多种组分的协同效应,通常展现出优于单金属纳米酶的稳定性和催化活性。Shah等<sup>[18]</sup>采用湿化学还原法合成了具有类OXD活性的Cu-Pt双金属纳米合金,较单一金属能更加快速地催化TMB和2,2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)(2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid), ABTS)阳离子自由基形成颜色反应,甚至在pH值低至2或温度达到90℃时仍保持较高的催化活性,这可能是双金属之间的协同效应使得催化剂在较低的pH值以及较高的温度条件下仍保持稳定的结构,仍然可以高效地促进电子转移从而实现催化目的。He Weiwei等<sup>[19]</sup>通过水热法合成了具有类POD活性的PtCuCo三金属合金纳米粒子(PtCuCoNPs),研究发现PtCuCoNPs能够在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>存在下促进电子转移和产生羟自由基。因此,贵金属基纳米酶可以产生自由基以及作为电子转移的媒介,促进催化反应的进行。

### 1.2 金属氧化物基纳米酶

与贵金属基纳米酶相比,金属氧化物基纳米酶具有价格低廉、合成工艺简便等优点。近年来,研究表明CeO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等纳米材料均被证实具有类氧化还原酶活性<sup>[20-24]</sup>。虽然,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米酶是第1个报道的具有类POD活性的金属氧化物纳米颗粒,然而其活性易受到环境因素的影响,这在一定程度上限制了它的实际应用。为了优化其催化活性,可以通过对其表面进行改性。Fan Kelong等<sup>[25]</sup>通过模拟天然酶的结构将组氨酸引入到Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒表面进而提高其催化效率,这表明单一类型的氨基酸修饰可以提高其对底物H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的表现亲和力和催化效率。因此,为了更好地应用金属氧化物纳米酶,可以通过表面改性提高其对环境的适应能力。

### 1.3 金属硫化物基纳米酶

近年来,一些研究表明金属硫化物具有类氧化还原酶活性,如硫化铁(FeS)<sup>[26]</sup>、硫化铜(CuS)<sup>[27]</sup>、硫化锌(ZnS)<sup>[28]</sup>及镍钼双金属硫化物(NiMoS<sub>2</sub>)<sup>[29]</sup>等。通常,金属硫化物基纳米酶较贵金属基及金属氧化物基纳米酶具有更高的比表面积和更多的活性位点。Ali等<sup>[27]</sup>制备了一种CuS纳米颗粒(CuSNPs),主要由六方晶胞组

成,呈现出花状形态,暴露出更多的活性位点,具有类POD活性和SOD活性。Wang Wei等<sup>[29]</sup>通过纳秒脉冲激光照射结合高温处理制备了一种杂化的Ni-Mo双金属硫化物纳米酶(L-NiMoS<sub>2</sub>),这种方法增加了边缘暴露位点,大大增强了其POD模拟性能,并且L-NiMoS<sub>2</sub>纳米酶的反应速率远高于NiMoS<sub>2</sub>和MoS<sub>2</sub>。因此,可以通过对其他金属硫化物进行纳秒脉冲激光照射以及高温处理,暴露出更多的活性位点,提高其催化效率。

### 1.4 MOFs基纳米酶

MOFs可以通过调控金属中心或金属团簇和有机配体从而模拟某些天然酶的活性中心,赋予其类氧化还原酶活性<sup>[30]</sup>。Dalapati等<sup>[31]</sup>合成了以3,4-2-甲基噻吩[2,3b]噻吩-2,5-二羧酸为配体的Ce基MOF,其中通过Ce原子模拟氧化还原活性中心,使其显示出固有的类OXD活性,能够催化TMB或ABTS阳离子自由基发生颜色变化。Guo Jingjing等<sup>[32]</sup>制备了具有类POD活性的Ni-MOF纳米片,可以催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产生高活性羟自由基。同时,生成的羟自由基被有机配体对苯二甲酸捕获,产生具有强荧光的2-羟基对苯二甲酸。因此,可以调节MOF的结构组成模拟催化反应的活性位点,使其显示出类氧化还原酶活性。

### 1.5 碳基纳米酶

常见的碳基纳米材料有碳量子点(quantum dot, QD)、富勒烯、石墨烯等,同时,这些碳基纳米材料均被报道具有类氧化还原酶活性,如碳QD被发现具有类POD样活性<sup>[33]</sup>;富勒烯可以表现出类SOD活性<sup>[34]</sup>;石墨烯QD具有类CAT活性<sup>[35]</sup>,这些类酶活性皆归因于合成碳基纳米材料时引入的各种官能团以及其独特的结构<sup>[36]</sup>。Zhao Ruisheng等<sup>[37]</sup>对羧基功能化的碳基纳米材料类POD活性进行了研究,认为碳基纳米材料表面改性的羧基官能团(—OOH)是催化反应的活性位点,在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>存在下产生羟自由基,进而引发TMB的颜色变化。Lv Yang等<sup>[38]</sup>利用葡萄糖、 $\alpha$ -环糊精、 $\beta$ -环糊精、 $\gamma$ -环糊精为原料制备了4种表面不同的碳点(carbon dots, CD),并研究其催化性能。结果表明,在催化过程中没有产生羟自由基而是形成了一种新的催化模式,即TMB分子上N原子相连的H原子攻击H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分子中的O原子,在反应的原始位置生成H<sub>2</sub>O分子。同时,该H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分子中剩余的OH从CD表面羟基基团(—OH)中捕获一个H原子,产生另一个H<sub>2</sub>O分子,CD表面的一OH转变为被吸附的O原子,从而产生颜色反应。因此,可以使碳基纳米材料表面官能团化从而调控其催化活性。

## 2 基于氧化还原型纳米酶的比色传感器在食品安全检测中的应用

比色传感器在食品安全检测中具有制备简单、成本低廉、结果直观等优点,结合氧化还原型纳米酶独特的



催化性能，通过反应产生可观察的颜色变化，有利于实现食品中有害物质的可视化检测。

2.1 基于氧化还原型纳米酶的比色传感器在重金属检测中的应用

人体长期摄入被重金属如铅、汞、镉、铬等污染的食物会导致慢性中毒，损伤人体的神经、肝脏、肾脏、免疫系统等器官和组织，引起多种疾病<sup>[39-41]</sup>，因此对食品中的重金属检测是十分必要的。

2.1.1 在铅检测中的应用

铅是一种有毒物质，难以被生物降解，会通过食物、饮用水等途径进入人体并蓄积在体内，损伤神经系统、消化系统、血液系统等，对人体健康造成威胁<sup>[42]</sup>。表1列举了基于氧化还原型纳米酶的比色传感器在检测食品中铅的应用。

表1 不同氧化还原型纳米酶在检测食品中Pb<sup>2+</sup>的应用

Table 1 Application of different redox-type nanozymes in the detection of Pb<sup>2+</sup> in foods

纳米酶	类酶活性	实际样品	K <sub>m</sub> / (mmol/L)		V <sub>max</sub> / (nmol/s)		检测限/ (nmol/L)	参考文献
			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB		
TA-AuNPs	POD	饮用水	190	0.2	38	67	5.7×10 <sup>2</sup>	[43]
MnO <sub>2</sub>	OXD	池水	—	2.7×10 <sup>-2</sup>	—	1.13×10 <sup>5</sup>	2.0×10 <sup>3</sup>	[44]
		油、红酒、白酒	—	2.23	—	3.50×10 <sup>4</sup>	0.54	[45]
C <sub>60</sub> O <sub>4</sub>	POD	自来水	5.29	0.43	8.39×10 <sup>3</sup>	3.51×10 <sup>3</sup>	0.97	[46]
MT-CuNCs	CAT	自来水	1.08	3.04	6.31	1.58	1.42×10 <sup>2</sup>	[47]

注：K<sub>m</sub>，米氏常数；V<sub>max</sub>，最大酶促反应速率；—，文中未提及；下同。MT，金属硫蛋白（metallothionein）；TA，单宁酸（tannic acid）。

Serebrennikova等<sup>[43]</sup>制备了一种具有类POD活性的TA修饰的AuNPs（TA-AuNPs），这种AuNPs表面选择性结合金属Pb<sup>2+</sup>，并在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>存在下催化TMB发生氧化反应，基于此构建了纳米酶比色传感器，实现了Pb<sup>2+</sup>的准确、特异性检测，线性范围为25~500 ng/mL，检测限为11.3 ng/mL。Sun Kai等<sup>[44]</sup>使用MnO<sub>2</sub>纳米材料作为天然OXD模拟物对水中的Pb<sup>2+</sup>进行比色检测，发现当Pb<sup>2+</sup>不存在时，MnO<sub>2</sub>能够催化ABTS阳离子自由基和TMB发生颜色变化，当Pb<sup>2+</sup>存在时，MnO<sub>2</sub>的催化活性被抑制，这是由于Pb<sup>2+</sup>通过静电作用吸附在MnO<sub>2</sub>表面，阻碍了电子的转移，导致催化活性降低。基于此对Pb<sup>2+</sup>进行检测，线性范围为0~0.8 mmol/L，检测限为2.0 μmol/L。Xu Shiqi等<sup>[45]</sup>基于DNAzyme、CRISPR-Cas12a系统和MnO<sub>2</sub>构建了Pb<sup>2+</sup>比色传感器。在Pb<sup>2+</sup>存在下，DNAzyme被激活并触发CRISPR-Cas12a系统，激活的Cas12a裂解单链DNA使得单链连接的具有类OXD样活性的MnO<sub>2</sub>从磁珠表面脱落，通过外加磁场获得游离的MnO<sub>2</sub>进而催化TMB颜色变化，实现Pb<sup>2+</sup>的可视化检测。

综上所述，目前应用于检测Pb<sup>2+</sup>的氧化还原型纳米酶种类偏少，大多是金属或金属氧化物，未来可结合多种纳米材料，如金属硫化物、碳纳米材料等，拓宽氧化还原型纳米酶在Pb<sup>2+</sup>实际检测中的应用。

2.1.2 在汞检测中的应用

汞在环境中可以长时间存在并通过食物链进入人体，对人体的神经系统、肾脏、消化系统和视觉系统等造成危害，即使在超低浓度条件下也具有极高的毒性和致癌性，长期暴露于含汞环境中可能会导致记忆力减退、失眠、抑郁、呼吸困难等症状，甚至可能导致死亡<sup>[48-49]</sup>。表2列举了基于氧化还原型纳米酶的比色传感器在检测食品中汞的应用。

表2 不同氧化还原型纳米酶在检测食品中Hg<sup>2+</sup>的应用

Table 2 Application of different redox-type nanozymes in the detection of Hg<sup>2+</sup> in foods

纳米酶	类酶活性	检测样品	K <sub>d</sub> / (mmol/L)		V <sub>max</sub> / (nmol/s)		检测限/ (nmol/L)	参考文献
			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB		
AuNPs	POD、OXD	自来水	190	0.30	2.78×10 <sup>4</sup>	3.1×10 <sup>5</sup>	0.4	[50]
CS-MoSe <sub>2</sub> NS	POD	饮用水	12.89	1.317	2.326	4.685	3.5	[51]
Cu-MOF	POD	—	2.646×10 <sup>3</sup>	47.7	126	3.125×10 <sup>2</sup>	5.5×10 <sup>2</sup>	[52]
CGO	POD	河水	—	—	—	—	24.9	[53]
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs	OXD	自来水、河水、湖水	—	0.022	—	2.743	18.9	[54]
Ag <sub>2</sub> S@GO	OXD	自来水	—	0.10	—	0.394	9.8	[55]
FA@Ag-Pt QDs	POD	自来水、苏打水、牛奶	1.15	0.01	0.388	0.295	0.4	[56]

注：CS，壳聚糖（chitosan）；FA，叶酸（folic acid）。

Preman等<sup>[50]</sup>直接制备尺寸小于10 nm的AuNPs，利用其类POD活性构建了一种用于检测Hg<sup>2+</sup>的比色传感器。当添加Hg<sup>2+</sup>时，AuNPs的类POD活性显著增强，这与Hg<sup>2+</sup>沉积在AuNP表面形成稳定的Au-Hg合金有关，使TMB在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>存在下被氧化进而发生颜色反应，从而实现Hg<sup>2+</sup>的检测。Huang Lunjie等<sup>[51]</sup>采用CS功能化硒化钼纳米材料（CS-MoSe<sub>2</sub>NS）构建比色传感器检测Hg<sup>2+</sup>。当加入Hg<sup>2+</sup>后，CS-MoSe<sub>2</sub>NS的类POD和OXD活性显著增强，这是由于Hg<sup>2+</sup>被MoSe<sub>2</sub>NS表面的CS捕获，并部分还原成Hg，改变了CS-MoSe<sub>2</sub>NS的表面性质，从而产生更高的催化活性，使TMB发生颜色变化。Kirandeep等<sup>[52]</sup>采用类POD活性的Cu-MOF比色检测Hg<sup>2+</sup>。添加Hg<sup>2+</sup>后，Cu-MOF的催化活性增强，Hg<sup>2+</sup>通过表面相互作用被还原，形成明显的颜色变化，实现Hg<sup>2+</sup>的可视化检测。因此，可以进一步探讨Hg<sup>2+</sup>与氧化还原型纳米酶的相互作用机制，开发更高效、稳定的Hg<sup>2+</sup>传感器。

2.1.3 在铬检测中的应用

六价铬（Cr<sup>6+</sup>）可以通过消化道、呼吸道、皮肤和黏膜侵入人体并对人体造成伤害<sup>[57-58]</sup>。表3列举了基于氧化还原型纳米酶的比色传感器在检测食品中Cr<sup>6+</sup>的应用。

表3 不同氧化还原型纳米酶在检测食品中Cr<sup>6+</sup>的应用  
Table 3 Application of different redox-type nanozymes in the detection of Cr<sup>6+</sup> in foods

纳米酶	类酶活性	实际样品	K <sub>m</sub> / (mmol/L)		V <sub>max</sub> / (nmol/s)		检测限/ (nmol/L)	参考文献
			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB		
BiO-BDC-NH <sub>2</sub>	POD	饮用水	7.19	0.410	3.85×10 <sup>-2</sup>	5.81×10 <sup>-2</sup>	2.19	[59]
CD/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	POD	自来水	5.76	0.35	38	26.7	310	[60]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA/PB	POD	自来水	10.70	0.118 2	1.62×10 <sup>2</sup>	1.62×10 <sup>2</sup>	51.1	[61]
R-CuO	POD	—	5.42	0.142	3.39×10 <sup>2</sup>	80.8	1.91×10 <sup>3</sup>	[62]
PEI-AgNCs	OXD	自来水	—	—	—	—	1.1×10 <sup>3</sup>	[63]
Cu-PyC MOF	POD	池塘水	3.009	—	22.96	—	51	[64]
CuO	OXD	自来水	—	1.097	—	3.32×10 <sup>4</sup>	79	[65]

注：BDC.对苯二甲酸（phthalic acid）；PDA.聚多巴胺（polydopamine）；PB.普鲁士蓝（Prussian blue）；R-CuO.菱形氧化铜（rhombohedral-CuO）；PEI.聚乙烯亚胺（polyethylenimine）；Cu-PyC.吡唑-4-甲酸铜配合物（pyrazole-4-carboxylic acid copper）。

Yang Qiuyu等<sup>[59]</sup>构建了一种基于Bi-MOF纳米酶的比色方法检测Cr<sup>6+</sup>。以三维球型花状甲酸BiO为前体和模板，制备了具有类POD活性的Bi-MOF纳米酶（BiO-BDC-NH<sub>2</sub>），当Cr<sup>6+</sup>存在时，类POD活性被激发，在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>存在的情况下可将无色的TMB氧化成蓝色，从而实现Cr<sup>6+</sup>的检测。Goswami等<sup>[60]</sup>利用CD修饰类石墨相氮化碳（CD/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）制备出类POD活性的纳米酶，可以分解H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产生羟自由基，进而氧化TMB发生颜色变化。在酸性介质中，Cr<sup>6+</sup>的存在使CD/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的催化活性增强，因此，开发了一种比色传感器检测Cr<sup>6+</sup>，检测限为0.31 μmol/L。Xu Xianyuan等<sup>[61]</sup>以Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、PDA及PB制备出具有类POD活性的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA/PB纳米复合材料比色检测Cr<sup>6+</sup>。当添加Cr<sup>6+</sup>时，纳米酶活性增强，在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>存在下可将无色TMB催化氧化成蓝色产物，实现了对Cr<sup>6+</sup>的快速检测。

2.1.4 在其他重金属检测中的应用

除铅、汞、铬外，如砷、镉也可以通过食物链在人体内富集，对人们的身体健康造成威胁。表4列出了基于氧化还原型纳米酶的比色传感器在检测食品中其他重金属的应用。

表4 不同氧化还原型纳米酶在检测食品中其他重金属的应用  
Table 4 Application of different redox-type nanozymes in detecting other heavy metals in foods

检测物	纳米酶	类酶活性	实际样品	K <sub>m</sub> / (mmol/L)		V <sub>max</sub> / (nmol/s)		检测限/ (nmol/L)	参考文献
				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB		
As <sup>5+</sup>	Ce(IV)-ATP-Tris CPNs/CNF	OXD	大米	—	0.049	—	2.35×10 <sup>2</sup>	5.87	[66]
As <sup>3+</sup>	Pd-DTT	OXD	饮用水	—	0.15	—	0.38	1.59	[67]
Cd <sup>2+</sup>	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	OXD	自来水	—	0.022	—	2.743	46.15	[54]
Cd <sup>2+</sup>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	POD	自来水	5.29	0.43	8.39×10 <sup>4</sup>	3.51×10 <sup>4</sup>	1.63	[46]

注：CPN.配位聚合物纳米颗粒（coordination polymer nanoparticles）；CNF.纤维素纳米纤维（cellulose nanofiber）；DTT.双硫苏糖醇（dithiothreitol）。

Wang Linjie等<sup>[66]</sup>采用Ce<sup>3+</sup>和ATP在Tris-HCl缓冲溶液中自组装氧化后得到具有类OXD活性的Ce(IV)-ATP-

Tris CPNs，构建了一种用于As<sup>5+</sup>检测的比色传感系统。当引入As<sup>5+</sup>后，激活纳米酶可触发TMB的颜色反应实现对As<sup>5+</sup>的检测，并已成功应用于实际样品中As<sup>5+</sup>的检测。Wang Jiajia等<sup>[54]</sup>发现寡核苷酸可以调控Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs的类OXD活性，即寡核苷酸吸附在其表面可以抑制其酶活性，导致TMB氧化程度降低，进而使吸光度降低，溶液呈浅绿色。在Cd<sup>2+</sup>存在下，溶液的颜色从浅绿色变为黄色，这是由于Cd<sup>2+</sup>与寡核苷酸中的碱基结合使抑制作用失效，从而实现了Cd<sup>2+</sup>的检测。

综上所述，在检测多种重金属混合物时，需要考虑这类重金属之间的干扰性，可以通过引入专一性更强的适配体、DNAzyme等解决传感器的选择性问题。

2.2 基于氧化还原型纳米酶的比色传感器在农药残留检测中的应用

在种植、养殖或加工过程中使用的农药可能会残留在食品中，长期摄入含有农药残留的食品会导致慢性中毒，损害人体的肝、肾、神经系统、免疫系统等器官和组织，引起多种疾病<sup>[68-69]</sup>。表5列出了基于氧化还原型纳米酶的比色传感器在检测食品中农药的应用。

表5 不同氧化还原型纳米酶在检测食品中农药的应用  
Table 5 Application of different redox-type nanozymes in the detection of pesticides in foods

农药	纳米酶	类酶活性	实际样品	K <sub>m</sub> / (mmol/L)		V <sub>max</sub> / (nmol/s)		检测限/ (nmol/L)	参考文献
				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB		
乐果	Ag <sub>2</sub> O	OXD	辣椒 青豆 卷心菜	—	0.025	—	3.094×10 <sup>2</sup>	61	[70]
毒死蜱	NH <sub>2</sub> -CuBDC	POD	苹果	3.2	14.52	13.3	1.32×10 <sup>2</sup>	4.48	[71]
多菌灵	Ag <sub>2</sub> O NPs	OXD	甘蓝 苹果 黄瓜	—	0.200	—	40	38.4	[72]
马拉硫磷	Ag <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> /UiO-66	OXD	葡萄 大米	—	0.255	—	82.6	22.7	[73]
	CeO <sub>2</sub> @AuPt NRs	POD	黄瓜	0.070	0.39	63	5.2×10 <sup>2</sup>	1.5	[74]
草甘膦	N-CDs/FMOF-Zr	POD	大米 小米 大豆	1.45	0.37	3.3×10 <sup>2</sup>	1.32×10 <sup>3</sup>	77.5	[75]
敌敌畏	FeMnO <sub>2</sub>	OXD	小白菜 生菜 黄瓜 茶叶	—	0.052 2	—	17.7	1.21	[12]

Zhan Xiangqiang等<sup>[70]</sup>建立了一种基于立方体型Ag<sub>2</sub>O比色检测蔬菜中乐果的方法。乐果能促进电子从Ag<sub>2</sub>O向溶解氧转移，加速O<sub>2</sub><sup>-</sup>和<sup>1</sup>O<sub>2</sub>的释放，促进显色底物的催化氧化，从而实现可视化检测。Liu Shuli等<sup>[71]</sup>使用比色和荧光法检测有机磷农药毒死蜱，以Cu<sup>2+</sup>和NH<sub>2</sub>-BDC为材料制备了双功能MOF（NH<sub>2</sub>-CuBDC）。NH<sub>2</sub>-CuBDC既具有类POD活性，又是荧光示踪剂，当毒死蜱存在时，其抑制AChE的催化活性，减弱底物ATCh转化为TCh的能力，因TCh能与NH<sub>2</sub>-CuBDC结合抑制其酶活性，从

而使TMB催化氧化以及邻苯二胺（*o*-phenylenediamine, OPD）氧化减弱，分别可对毒死蜥进行比色和荧光检测，检测限低至4.48 nmol/L和6.65 nmol/L。Luo Feng等<sup>[72]</sup>基于多菌灵（carbendazim, CBZ）特异性适配体（CZ-13）能够增强Ag<sub>2</sub>O纳米颗粒（Ag<sub>2</sub>ONPs）的类OXD活性，建立了一种比色适配体传感器检测CBZ。在CBZ存在时，能特异性结合CZ-13，使CZ-13从Ag<sub>2</sub>ONPs表面脱落，使酶活性降低，从而发生颜色变化，实现CBZ的检测。

因此，可以将农药的电子转移、抑制酶活性、与适配体特异性结合等特性有机结合从而构建比色或荧光传感器，实现对多种农药的同时检测。

2.3 基于氧化还原型纳米酶的比色传感器在真菌毒素检测中的应用

在食品原料生产、加工、贮存和运输过程中均可能引起真菌毒素的污染，对人体造成潜在危害<sup>[76]</sup>。因此对食品中真菌毒素的检测十分必要。

2.3.1 在黄曲霉毒素（aflatoxin, AF）B<sub>1</sub>检测中的应用

AF是黄曲霉和寄生曲霉等某些菌株产生的双呋喃环类毒素，其衍生物约20种且在自然界中分布广泛，其中AFB<sub>1</sub>的毒性最大，致癌性最强<sup>[77-78]</sup>。表6列出了氧化还原型纳米酶在检测食品中AFB<sub>1</sub>的应用。

表6 不同氧化还原型纳米酶在检测食品中AFB<sub>1</sub>的应用

Table 6 Application of different redox-type nanozymes in detecting AFB<sub>1</sub> in foods

纳米酶	类酶活性	实际样品	K <sub>m</sub> / (mmol/L)		V <sub>max</sub> / (nmol/s)		检测限/ (nmol/L)	参考文献
			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB		
L-Cys-FeNiNPs	POD	小米玉米	8.6×10 <sup>-3</sup>	0.581 8	12.58	107.8	1.17×10 <sup>2</sup>	[79]
Au/Ni-Co LDH NC	POD	玉米	—	—	—	—	2.27×10 <sup>-4</sup>	[80]
MnO <sub>2</sub>	POD	牛奶	—	0.103	—	1.87×10 <sup>2</sup>	3.75×10 <sup>-2</sup>	[81]
MNPs/PBNPs	POD	花生	0.215	6.8×10 <sup>-2</sup>	—	—	4.83×10 <sup>-5</sup>	[82]
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> NEs	POD	花生	38.24	0.94	42.3	56.7	3.07	[83]

注：Cys.半胱氨酸（cysteine）；LDH.层状双氢氧化物（layered double hydroxides）；MNPs.磁性纳米颗粒（magnetic nanoparticles）；Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>NEs. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>纳米酶（Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> nano-enzymes）。

将氧化还原型纳米酶与适配体结合，可以实现AFB<sub>1</sub>的高效、专一检测。Fan Yuxiu等<sup>[79]</sup>使用L-Cys-FeNiNPs制备了一种用于检测AFB<sub>1</sub>的比色适配体传感器。L-Cys-FeNiNPs具有类POD活性，当AFB<sub>1</sub>存在时，与L-Cys-FeNiNPs表面的适配体结合减少了其活性位点，使得H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解产生的H<sup>+</sup>和O<sub>2</sub><sup>-</sup>减少，进而减弱TMB的颜色反应，实现对AFB<sub>1</sub>的检测。Zhang Xiaobo等<sup>[80]</sup>使用AuNPs锚定Ni-Co层状双氢氧化物纳米笼（Au/Ni-CoLDHNC）构建了一种检测AFB<sub>1</sub>的电化学和比色方法。通过适配体与互补DNA的杂交，将具有类POD活性的Au/Ni-CoLDHNCs结合在DNA四面体上，产生显著的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>还原电化学信号，同时，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解产生的羟自由基催化TMB的氧化并产生比色信号，实现AFB<sub>1</sub>的双模式特异性检测。

Li Shuofeng等<sup>[81]</sup>构建了一种基于MnO<sub>2</sub>纳米花（MnO<sub>2</sub>NFs）的比色和荧光双模式适配体传感器检测AFB<sub>1</sub>。磁珠修饰的适配体与MnO<sub>2</sub>NFs修饰的互补链配对结合，当AFB<sub>1</sub>存在时，与适配体特异性结合使MnO<sub>2</sub>NFs释放出来，通过外加磁场获得游离的MnO<sub>2</sub>NFs，因其具有类POD活性可以催化TMB氧化发生颜色变化，同时，MnO<sub>2</sub>NFs在抗坏血酸的作用下产生大量的Mn<sup>2+</sup>，Mn<sup>2+</sup>可以猝灭钙黄绿素的荧光，从而分别产生比色和荧光信号，实现AFB<sub>1</sub>的灵敏、准确检测。

综上所述，鉴于纳米酶可以产生比色、荧光、电化学等信号，可以构建多模式纳米酶基传感器，实现AFB<sub>1</sub>的特异性检测，多模式检测结果之间相互验证较单一检测模式可提供更可靠的检测结果。

2.3.2 在赭曲霉毒素（ochratoxin, OT）A检测中的应用

OT是继AF后又一个引起广泛关注的霉菌毒素，其中OTA毒性最大、分布最广<sup>[84-85]</sup>。表7列出了氧化还原型纳米酶在检测食品中OTA的应用。

表7 不同纳米酶在检测食品中OTA的应用

Table 7 Application of different nanozymes in detecting OTA in foods

纳米酶	类酶活性	实际样品	K <sub>m</sub> / (mmol/L)		V <sub>max</sub> / (nmol/s)		检测限/ (nmol/L)	参考文献
			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB		
Pd-PtNRs	OXD	红酒葡萄	—	—	—	—	9.7×10 <sup>-2</sup>	[86]
MnO <sub>2</sub>	OXD	小麦粉红酒	—	0.147	—	2.004×10 <sup>2</sup>	1.71×10 <sup>-1</sup>	[87]
AuPt@IL@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	POD	啤酒玉米	0.014 5	0.671 5	67.567	42.39	0.304	[88]
Fe(OH) <sub>3</sub>	POD	玉米小米	0.7	—	—	—	1.86×10 <sup>-3</sup>	[89]
CoNCNT	OXD	玉米小米	—	0.39	—	22	5.20×10 <sup>-4</sup>	[90]

注：IL.离子液体（ionic liquids）；NCNT.氮掺杂碳纳米管（N-doped carbon nanotubes）。

目前，对OTA检测使用较多的是适配体传感器，因此可以将纳米酶与适配体传感器结合开发多模式检测OTA。Li Min等<sup>[86]</sup>构建了一种基于Pd-Pt双金属纳米晶体（Pd-PtNRs）纳米酶的表面增强拉曼光谱（surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS）-比色双模式适配体传感器检测OTA。当OTA存在时，OTA和适配体特异性结合，使Pd-PtNRs@MNPs脱落并通过外加磁场进行分离，因其具有类OXD活性可以催化TMB氧化生成蓝色TMB<sup>2+</sup>，同时，以AuNPs作为活性基底的SERS信号发生了明显变化，实现了OTA的双模式特异性检测。Lv Xuqin等<sup>[87]</sup>利用OTA适配体增强MnO<sub>2</sub>NFs类OXD活性，构建了一种用于OTA检测的比色适配体传感器。由于适配体结合的MnO<sub>2</sub>对显色底物的亲和力增加，使纳米酶的催化活性提高。当OTA存在时，与适配体结合使其从MnO<sub>2</sub>表面脱落，这时纳米酶的催化活性降低，使TMB颜色变化减弱，从而实现对OTA的检测。Liu Qianwen等<sup>[88]</sup>



采用具有柔韧性的不锈钢网作为基底，在其表面原位合成AuNPs，通过Au-S键将OTA适配体结合到其表面，随后通过碱基互补配对固定AuPt@IL@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>修饰的互补DNA，因AuPt@IL@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>具有类POD催化活性，构建了一种比色传感器用于检测OTA。当OTA存在时，适配体与其特异性结合，使得与适配体连接的互补DNA-AuPt@IL@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>脱落并通过外加磁场进行分离，获得游离纳米酶进而在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>存在条件下催化氧化TMB产生颜色变化，实现OTA的准确、特异性检测。

### 2.3.3 在其他真菌毒素检测中的应用

除AFB<sub>1</sub>、OTA外，氧化还原型纳米酶还被应用于玉米赤霉烯酮（zearalenone，ZEN）、伏马毒素B<sub>1</sub>（fumonisin B<sub>1</sub>，FB<sub>1</sub>）及脱氧雪腐镰刀菌烯醇（deoxynivalenol，DON）等检测中。表8列出了氧化还原型纳米酶在检测食品中其他真菌毒素的应用。

表8 不同氧化还原型纳米酶在检测食品中其他真菌毒素的应用  
Table 8 Application of different redox-type nanozymes in the detection of other mycotoxins in foods

检测物	纳米酶	类酶活性	实际样品	$K_m$ / (mmol/L)		$V_{max}$ / (nmol/s)		检测限 / (nmol/L)	参考文献
				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TMB		
ZEN	Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /AuNPs	POD	大米 燕麦 玉米	7.97	0.30	—	—	4.71×10 <sup>-4</sup>	[91]
	Ce-ZrMOF	OXD	玉米 大豆	—	0.17	—	1.76×10 <sup>2</sup>	2.51×10 <sup>-3</sup>	[92]
	TiO <sub>2</sub> -PCA	OXD	玉米 小麦 大豆	—	—	—	—	2.73×10 <sup>-2</sup>	[93]
FB <sub>1</sub>	Mn-Zr BMNCs	POD	豌豆 玉米片 玉米 小麦	2.08	0.156	90	1.85×10 <sup>2</sup>	5.26×10 <sup>-4</sup>	[94]
DON	AuNPs@Ag	POD	玉米 小麦 大麦	0.15	0.22	4.67×10 <sup>2</sup>	9.87×10 <sup>2</sup>	4.61×10 <sup>-2</sup>	[95]
	PtNPs	POD	—	—	—	—	—	0.115	[96]

注：PCA. 4-二羟基苯甲酸（4-dihydroxybenzoic acid）；BMNC.双金属MOF纳米立方体（bimetallic MOF nanocubes）；M13<sub>DON</sub>.能够模拟DON抗原的M13噬菌体。

近年来，为实现ZEN、FB<sub>1</sub>、DON等真菌毒素的特异性检测，大多是与适配体或抗体结合构建传感器。Huang Na等<sup>[91]</sup>以Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>NSs为载体，负载大量AuNPs，合成了具有类POD活性的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/AuNPs纳米复合材料，构建了特异性检测ZEN的比色免疫传感器。当在96孔板中滴入ZEN和Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/AuNPs免疫探针上的ZEN抗体时，固定在平板中的ZEN抗原通过与游离的ZEN竞争，最后部分探针被固定在孔板中，探针中的纳米酶可将无色的TMB氧化为蓝色，从而实现ZEN的检测。Fang Hao等<sup>[95]</sup>通过化学修饰将M13噬菌体改造成既能模拟DON抗原又能作为纳米酶载体的生物组件，然后在Au-S键的作用下将AuNPs固定在其表面随后原位合成Ag得到M13<sub>DON</sub>@AuNPs@Ag，构建了DON比色免疫传感器。当DON分子存在时，会竞争性地与固定在96孔板上的抗体结合，

从而减少了M13<sub>DON</sub>@AuNPs@Ag的固定量，因其具有类POD活性，导致TMB氧化减弱，比色信号强度降低，从而实现DON的检测。

MOF具有高孔隙率、大比表面积等特点，其中锆基MOF（Zr-MOF）因具有高空隙比和高效氧化还原能力等优点受到研究人员的广泛关注<sup>[97]</sup>。因此，可以利用Zr-MOF纳米酶连接适配体或抗体实现真菌毒素的检测。Sun Yuhan等<sup>[94]</sup>基于磁珠修饰的DNA四面体、DNA水凝胶和双金属MOF纳米酶（Mn-Zr BMNCs）构建了FB<sub>1</sub>比色适配体传感器。当FB<sub>1</sub>存在时，与适配体特异性结合使得DNA四面体上的催化DNA释放，并在燃料DNA的共同作用下分解DNA水凝胶，将双金属MOF纳米酶暴露在TMB中，随后发生颜色反应，产生比色信号实现FB<sub>1</sub>的检测。同时，Zr-MOF具有大的比表面积，能够作为载体负载更多的纳米酶。Hong Feng等<sup>[96]</sup>利用Zr-MOF（PCN-224）大的比表面积制备了PCN-224/PtNPs/葡萄糖氧化酶（glucose oxidase，GOx）（PPG）复合物，构建了比色传感器检测DON。当DON存在时，与固定在96孔板上的DON竞争结合一抗，导致上清液中结合二抗的PPG增多，在葡萄糖存在下，GOx氧化葡萄糖产生H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，随后PtNPs催化TMB氧化产生颜色反应，从而实现DON的比色检测。

综上所述，对OTA、ZEN、FB<sub>1</sub>、DON等真菌毒素的检测均为单一检测，因此，可以通过适配体或抗体与毒素之间的特异性结合，并偶联纳米酶催化多种颜色反应构建比色传感器，实现对多种真菌毒素的同时可视化检测。

## 3 结 语

本文介绍了近5年氧化还原型纳米酶在检测食品中有害物质如重金属、农药残留及真菌毒素等的应用。氧化还原型纳米酶展现出优越的性能，其主要归因于：1）具有天然酶的催化活性，一些纳米材料能够模拟天然酶的活性位点，例如贵金属纳米颗粒、铁基纳米材料等，它们的表面原子或团簇能够像天然酶的活性中心一样高效地催化底物转化，并且活性可通过改变纳米酶的尺寸、形态结构以及对纳米酶功能化进行调控；2）制备工艺相对简单，通常无需高温、高压等严苛条件即可制备，相对蛋白质类酶，纳米酶的成本较低；3）稳定性好，与天然酶相比能够在高温环境下维持较高的催化活性，甚至在极端的pH值中仍能维持其催化能力。但是目前在实际应用中仍存在不足：1）由于特定结构、组成和尺寸的纳米材料是在精确的实验条件下获得的，一旦扩大反应体系，实验条件很难做到精准控制，因此，具有类酶活性的纳米材料无法大批量稳定制备；2）食品中常见的有害物质大多是以小分子形式呈现，这对传感器的特异性提出了更高的要求，然而，纳米酶不能像某些

天然酶一样通过调整构型达到对小分子底物的绝对专一性。为了使其在食品安全检测中有更好的应用前景,本文提出两点建议:1)通过微流控等技术集成开发更加温和的制备方法;2)综合密度泛函理论计算和实验结果设计更加精准的空间结构。随着新技术的应用和对氧化还原原型纳米酶的深入研究,其在食品安全检测领域将展现出更广阔的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] 国家卫生健康委员会食品安全标准与监测评估司.《食品安全标准与监测评估“十四五”规划》解读[J].中国卫生资源,2022,25(5):662.
- [2] SOYLAK M, OZALP O, UZCAN F. Determination of trace ziram in food by magnesium hydroxide coprecipitation with indirect detection by flame atomic absorption spectrometry (FAAS)[J]. Analytical Letters, 2023, 56(9): 1525-1534. DOI:10.1080/00032719.2022.2136191.
- [3] XING P Z, LI X, FENG L, et al. Novel solid sampling electrothermal vaporization atomic absorption spectrometry for fast detection of cadmium in grain samples[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2021, 36(2): 285-293. DOI:10.1039/D0JA00387E.
- [4] XU C, HE M, CHEN B B, et al. Magnetic porous coordination networks for preconcentration of various metal ions from environmental water followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection[J]. Talanta, 2022, 245: 123470. DOI:10.1016/j.talanta.2022.123470.
- [5] PÉREZ E, MARTÍNEZ-PEINADO P, MARCO F, et al. Determination of aflatoxin M<sub>1</sub> in milk samples by means of an inductively coupled plasma mass spectrometry-based immunoassay[J]. Food Chemistry, 2017, 230: 721-727. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.03.078.
- [6] DURMUS Z, KURT B Z, GAZIOĞLU I, et al. Spectrofluorimetric determination of aflatoxin B<sub>1</sub> in winter herbal teas via magnetic solid phase extraction method by using metal-organic framework (MOF) hybrid structures anchored with magnetic nanoparticles[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2020, 34(3): e5375. DOI:10.1002/aoc.5375.
- [7] SILVA C C, DA CRUZ DE OLIVEIRA G, DO AMARAL CARVALHO H R, et al. Detection and quantification of heavy metals in blood and milk of Amazon river dolphin (*Inia geoffrensis*) (Cetartiodactyla: Iniidae) using wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. X-Ray Spectrometry, 2023, 52(3): 121-129. DOI:10.1002/xrs.3336.
- [8] JIANG J, LI Z J, WANG Y Y, et al. Rapid determination of cadmium in rice by portable dielectric barrier discharge-atomic emission spectrometer[J]. Food Chemistry, 2020, 310: 125824. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.125824.
- [9] HAN B J, LI Y, HE Y, et al. Miniaturized dielectric barrier discharge-atomic emission spectrometer for pesticide: sensitive determination of thiram after derivatization with mercurial ion[J]. Microchemical Journal, 2018, 138: 457-464. DOI:10.1016/j.microc.2018.01.026.
- [10] YANG M, LI P H, CHEN S H, et al. Nanometal oxides with special surface physicochemical properties to promote electrochemical detection of heavy metal ions[J]. Small, 2020, 16(25): e2001035. DOI:10.1002/smll.202001035.
- [11] GAO L Z, ZHUANG J, NIE L, et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles[J]. Nature Nanotechnology, 2007, 2(9): 577-583. DOI:10.1038/nnano.2007.260.
- [12] LIU S G, WANG H Y, ZHAO Q, et al. A portable colorimetric sensing platform for rapid and sensitive quantification of dichlorvos pesticide based on Fe-Mn bimetallic oxide nanzyme-participated highly efficient chromogenic catalysis[J]. Analytica Chimica Acta, 2024, 1292: 342243. DOI:10.1016/j.aca.2024.342243.
- [13] ZHOU J J, LIU Y T, LV X Q, et al. Aptamers adsorbed on WSe<sub>2</sub> nanosheets in a label-free colorimetric aptasensor for ochratoxin A[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(5): 4835-4842. DOI:10.1021/acsanm.3c05483.
- [14] 张卫丹, 辛嘉英, 贺姣, 等. 纳米酶构效关系及其在食品检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(19): 78-88. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2023.19.020.
- [15] LIU Q W, ZHANG A M, WANG R H, et al. A review on metal- and metal oxide-based nanozymes: properties, mechanisms, and applications[J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13(1): 154. DOI:10.1007/s40820-021-00674-8.
- [16] COMOTTI M, PINA C D, MATARRESE R, et al. The catalytic activity of “naked” gold particles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(43): 5812-5815. DOI:10.1002/anie.200460446.
- [17] CHEN J X, MA Q, LI M H, et al. Glucose-oxidase like catalytic mechanism of noble metal nanozymes[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 3375. DOI:10.1038/s41467-021-23737-1.
- [18] SHAH M, SHAH J, ARYA H, et al. Biological oxidase enzyme mimetic Cu-Pt nanoalloys: a multifunctional nanzyme for colorimetric detection of ascorbic acid and identification of mammalian cells[J]. ChemistrySelect, 2019, 4(21): 6537-6546. DOI:10.1002/slct.201900681.
- [19] HE W W, CAI J H, ZHANG H, et al. Formation of PtCuCo trimetallic nanostructures with enhanced catalytic and enzyme-like activities for biodetection[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(1): 222-231. DOI:10.1021/acsanm.7b00109.
- [20] MA Y Y, TIAN Z M, ZHAI W F, et al. Insights on catalytic mechanism of CeO<sub>2</sub> as multiple nanozymes[J]. Nano Research, 2022, 15(12): 10328-10342. DOI:10.1007/s12274-022-4666-y.
- [21] YANG Y C, LI T, QIN Y, et al. Construct of carbon nanotube-supported Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid nanzyme by atomic layer deposition for highly efficient dopamine sensing[J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 564968. DOI:10.3389/fchem.2020.564968.
- [22] WANG S L, YU X, XU F, et al. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hydrogen titanate composite nanomaterials with enhanced enzyme-like activity for antibacterial application[J]. Materials Letters, 2023, 343: 134381. DOI:10.1016/j.matlet.2023.134381.
- [23] CHEN Z J, HUANG Z C, SUN Y M, et al. The most active oxidase-mimicking Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanzyme for biosensor signal generation[J]. Chemistry, 2021, 27(37): 9597-9604. DOI:10.1002/chem.202100567.
- [24] CHENG Y, CHENG C Q, YAO J, et al. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanzyme for inflammatory bowel disease therapy[J]. Advanced Therapeutics, 2021, 4(9): 2100081. DOI:10.1002/adtp.202100081.
- [25] FAN K L, WANG H, XI J Q, et al. Optimization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanzyme activity via single amino acid modification mimicking an enzyme active site[J]. Chemical Communications, 2017, 53(2): 424-427. DOI:10.1039/C6CC08542C.
- [26] SONG C, LIU H B, ZHANG L L, et al. FeS nanoparticles embedded in 2D carbon nanosheets as novel nanozymes with peroxidase-like activity for colorimetric and fluorescence assay of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and antioxidant capacity[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 353: 131131. DOI:10.1016/j.snb.2021.131131.
- [27] ALI S, SIKDAR S, BASAK S, et al. Label-free detection of epinephrine using flower-like biomimetic CuS antioxidant nanozymes[J]. Inorganic Chemistry, 2023, 62(29): 11291-11303. DOI:10.1021/acs.inorgchem.3c00538.



- [28] ZHANG K, ZHUO Z H, FAN G R, et al. Nano-ZnS decorated hierarchically porous carbon electrocatalyst with multiple enzyme-like activities as a nanozyme sensing platform for simultaneous detection of dopamine, uric acid, guanine, and adenine[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(47): 20078-20090. DOI:10.1039/d1nr06017a.
- [29] WANG W, LUO Q, LI L Q, et al. Hybrid nickel-molybdenum bimetallic sulfide nanozymes for antibacterial and antibiofouling applications[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(4): 139. DOI:10.1007/s42114-023-00718-0.
- [30] FANG G, BAO S X, ZHOU G X, et al. Activity regulation and applications of metal-organic framework-based nanozymes[J]. *Rare Metals*, 2024, 43(3): 900-914. DOI:10.1007/s12598-023-02311-2.
- [31] DALAPATI R, SAKTHIVEL B, GHOSALYA M K, et al. A cerium-based metal-organic framework having inherent oxidase-like activity applicable for colorimetric sensing of biothiols and aerobic oxidation of thiols[J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(39): 5915-5925. DOI:10.1039/C7CE01053B.
- [32] GUO J J, LIU Y Y, MU Z, et al. Label-free fluorescence detection of hydrogen peroxide and glucose based on the Ni-MOF nanozyme-induced self-ligand emission[J]. *Mikrochimica Acta*, 2022, 189(6): 219. DOI:10.1007/s00604-022-05313-6.
- [33] SHI W B, WANG Q L, LONG Y J, et al. Carbon nanodots as peroxidase mimetics and their applications to glucose detection[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(23): 6695-6697. DOI:10.1039/c1cc11943e.
- [34] WU G, BERKA V, DERRY P J, et al. Critical comparison of the superoxide dismutase-like activity of carbon antioxidant nanozymes by direct superoxide consumption kinetic measurements[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(10): 11203-11213. DOI:10.1021/acsnano.9b04229.
- [35] REN C X, HU X G, ZHOU Q X. Graphene oxide quantum dots reduce oxidative stress and inhibit neurotoxicity *in vitro* and *in vivo* through catalase-like activity and metabolic regulation[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(5): 1700595. DOI:10.1002/advs.201700595.
- [36] SUN Y, XU B L, PAN X T, et al. Carbon-based nanozymes: design, catalytic mechanism, and bioapplication[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 475: 214896. DOI:10.1016/j.ccr.2022.214896.
- [37] ZHAO R S, ZHAO X, GAO X F. Molecular-level insights into intrinsic peroxidase-like activity of nanocarbon oxides[J]. *Chemistry*, 2015, 21(3): 960-964. DOI:10.1002/chem.201404647.
- [38] LV Y, MA M R, HUANG Y C, et al. Carbon dot nanozymes: how to be close to natural enzymes[J]. *Chemistry*, 2019, 25(4): 954-960. DOI:10.1002/chem.201804419.
- [39] GUO W F, ZHANG C X, MA T T, et al. Advances in aptamer screening and aptasensors' detection of heavy metal ions[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2021, 19(1): 166. DOI:10.1186/s12951-021-00914-4.
- [40] MALIK L A, BASHIR A, QUREASHI A, et al. Detection and removal of heavy metal ions: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(4): 1495-1521. DOI:10.1007/s10311-019-00891-z.
- [41] KUMAR H N N, NAGARAJU D H, YHOBU Z, et al. Recent advances in on-site monitoring of heavy metal ions in the environment[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 182: 107894. DOI:10.1016/j.microc.2022.107894.
- [42] LIU J, HU Q Z, QI L B, et al. Liquid crystal-based sensing platform for detection of Pb<sup>2+</sup> assisted by DNazyme and rolling circle amplification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123218. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.123218.
- [43] SEREBRENNIKOVA K V, KOMOVA N S, BERLINA A N, et al. Tannic acid-capped gold nanoparticles as a novel nanozyme for colorimetric determination of Pb<sup>2+</sup> ions[J]. *Chemosensors*, 2021, 9(12): 332. DOI:10.3390/chemosensors9120332.
- [44] SUN K, LI S Y, CHEN H L, et al. MnO<sub>2</sub> nanozyme induced the chromogenic reactions of ABTS and TMB to visual detection of Fe<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions in water[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2019, 99(6): 501-514. DOI:10.1080/03067319.2019.1599875.
- [45] XU S Q, WANG S T, GUO L, et al. Nanozyme-catalysed CRISPR-Cas12a system for the preamplification-free colorimetric detection of lead ion[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2023, 1243: 340827. DOI:10.1016/j.aca.2023.340827.
- [46] ZOU W Y, TANG Y, ZENG H, et al. Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodisks as robust peroxidase mimetics in an ultrasensitive colorimetric sensor for the rapid detection of multiple heavy metal residues in environmental water samples[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 125994. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.125994.
- [47] LIU R, ZUO L, HUANG X R, et al. Colorimetric determination of lead(II) or mercury(II) based on target induced switching of the enzyme-like activity of metallothionein-stabilized copper nanoclusters[J]. *Mikrochimica Acta*, 2019, 186(4): 250. DOI:10.1007/s00604-019-3360-6.
- [48] MANOHARAN K, MANIMARAN G, YERRA S R. Effective removal of heavy metal: mercury concentration using natural adsorbents[J]. *Environment, Development and Sustainability*, 2023, 25(6): 5737-5752. DOI:10.1007/s10668-023-03123-1.
- [49] BALALI-MOOD M, NASERI K, TAHERGORABI Z, et al. Toxic mechanisms of five heavy metals: mercury, lead, chromium, cadmium, and arsenic[J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2021, 12: 643972. DOI:10.3389/fphar.2021.643972.
- [50] PREMAN N K, JAIN S, ANTONY A, et al. Stimuli-responsive copolymer-mediated synthesis of gold nanoparticles for nanozyme-based colorimetric detection of mercury(II) ions[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(8): 6377-6389. DOI:10.1021/acsapm.3c00977.
- [51] HUANG L J, ZHU Q R, ZHU J, et al. Portable colorimetric detection of mercury(II) based on a non-noble metal nanozyme with tunable activity[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(2): 1638-1646. DOI:10.1021/acs.inorgchem.8b03193.
- [52] KIRANDEEP, KAUR J, SHARMA I, et al. Fabrication of novel copper MOF nanoparticles for nanozymatic detection of mercury ions[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 22: 278-291. DOI:10.1016/j.jmrt.2022.10.167.
- [53] TIAN H, LIU J X, GUO J R, et al. L-Cysteine functionalized graphene oxide nanoarchitectonics: a metal-free Hg<sup>2+</sup> nanosensor with peroxidase-like activity boosted by competitive adsorption[J]. *Talanta*, 2022, 242: 123320. DOI:10.1016/j.talanta.2022.123320.
- [54] WANG J J, WANG J L, ZHOU P, et al. Oligonucleotide-induced regulation of the oxidase-mimicking activity of octahedral Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for colorimetric detection of heavy metals[J]. *Mikrochimica Acta*, 2020, 187(2): 99. DOI:10.1007/s00604-019-4069-2.
- [55] ZHAO Q, GOU W X, ZHANG X T, et al. Hg<sup>2+</sup>-activated oxidase-like activity of Ag<sub>2</sub>S@graphene oxide nanozyme and its naked-eye monitoring Hg<sup>2+</sup> application with obvious hyperchromic effect[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 545: 148973. DOI:10.1016/j.apsusc.2021.148973.
- [56] TANG Y L, GOU W X, LV X, et al. Convenient colorimetric-fluorescent dual-mode recognition of I<sup>-</sup> in agricultural products and visual determination of Hg<sup>2+</sup> in drinking beverages using Ag-Pt bimetal quantum dot nanozyme[J]. *Food Chemistry*, 2023, 408: 135259. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.135259.

- [57] ALVAREZ C C, GÓMEZ M E B, ZAVALA A H. Hexavalent chromium: regulation and health effects[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2021, 65: 126729. DOI:10.1016/j.jtmb.2021.126729.
- [58] HU L G, CAI Y, JIANG G B. Occurrence and speciation of polymeric chromium(III), monomeric chromium(III) and chromium(VI) in environmental samples[J]. Chemosphere, 2016, 156: 14-20. DOI:10.1016/j.chemosphere.2016.04.100.
- [59] YANG Q Y, WAN C Q, WANG Y X, et al. Bismuth-based metal-organic framework peroxidase-mimic nanozyme: preparation and mechanism for colorimetric-converted ultra-trace electrochemical sensing of chromium ion[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 451: 131148. DOI:10.1016/j.jhazmat.2023.131148.
- [60] GOSWAMI J, SAIKIA L, HAZARIKA P. Carbon dots-decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as peroxidase nanozyme for colorimetric detection of Cr(VI) in aqueous medium[J]. ChemistrySelect, 2022, 7(31): e202201963. DOI:10.1002/slct.202201963.
- [61] XU X Y, GUO J F, LEI Z. Ultrafast colorimetric detection of Cr(VI) using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@polydopamine/Prussian blue composites as a highly efficient peroxidase mimic[J]. Analytical Methods, 2023, 15(2): 221-227. DOI:10.1039/d2ay01849g.
- [62] ALI S, SIKDAR S, BASAK S, et al. Synthesis of  $\beta$ -cyclodextrin grafted rhombohedral-CuO antioxidant nanozyme for detection of dopamine and hexavalent chromium through off-on strategy of peroxidase mimicking activity[J]. Microchemical Journal, 2022, 179: 107514. DOI:10.1016/j.microc.2022.107514.
- [63] XUE Q S, LI X, PENG Y X, et al. Polyethylenimine-stabilized silver nanoclusters act as an oxidoreductase mimic for colorimetric determination of chromium(VI)[J]. Mikrochimica Acta, 2020, 187(5): 263. DOI:10.1007/s00604-020-04232-8.
- [64] KULANDAIVEL S, LO W C, LIN C H, et al. Cu-PyC MOF with oxidoreductase-like catalytic activity boosting colorimetric detection of Cr(VI) on paper[J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1227: 340335. DOI:10.1016/j.aca.2022.340335.
- [65] FEKE K, ALULA M T. Colorimetric detection of chromium (VI) via its instigation of oxidase-mimic activity of CuO[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2023, 294: 122539. DOI:10.1016/j.saa.2023.122539.
- [66] WANG L J, YANG J L, YAN Y, et al. A smartphone-integrated colorimetric quantitative analysis platform based on oxidase-like Ce(IV)-ATP-Tris CPNs/CNF test strip for detection of inorganic arsenic in rice[J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1227: 340308. DOI:10.1016/j.aca.2022.340308.
- [67] XU X C, WANG L J, ZOU X B, et al. Highly sensitive colorimetric detection of arsenite based on reassembly-induced oxidase-mimicking activity inhibition of dithiothreitol-capped Pd nanozyme[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 298: 126876. DOI:10.1016/j.snb.2019.126876.
- [68] PARKS C G, LEYZAROVICH D, LOVE S A, et al. High pesticide exposures events, pesticide poisoning, and shingles: a medicare-linked study of pesticide applicators in the agricultural health study[J]. Environment International, 2023, 181: 108251. DOI:10.1016/j.envint.2023.108251.
- [69] EDDLESTON M. Poisoning by pesticides[J]. Medicine, 2020, 48(3): 214-217. DOI:10.1016/j.mpmed.2019.12.019.
- [70] ZHAN X Q, TANG Y, LIU Y Y, et al. A novel colorimetric strategy for rapid detection of dimethoate residue in vegetables based on enhancing oxidase-mimicking catalytic activity of cube-shape Ag<sub>2</sub>O particles[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 361: 131720. DOI:10.1016/j.snb.2022.131720.
- [71] LIU S L, ZHOU J T, YUAN X, et al. A dual-mode sensing platform based on metal-organic framework for colorimetric and ratiometric fluorescent detection of organophosphorus pesticide[J]. Food Chemistry, 2024, 432: 137272. DOI:10.1016/j.foodchem.2023.137272.
- [72] LUO F, TANG Y, ZHENG J, et al. Smartphone-assisted colorimetric aptasensor for rapid detection of carbendazim residue in agriculture products based on the oxidase-mimicking activity of octahedral Ag<sub>2</sub>O nanoparticles[J]. Talanta, 2023, 265: 124845. DOI:10.1016/j.talanta.2023.124845.
- [73] LIU P, LI X, XU X C, et al. Analyte-triggered oxidase-mimetic activity loss of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/UiO-66 enables colorimetric detection of malathion completely free from bioenzymes[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 338: 129866. DOI:10.1016/j.snb.2021.129866.
- [74] CHEN D N, MAO Y W, QU P, et al. Bimetallic AuPt alloy/rod-like CeO<sub>2</sub> nanojunctions with high peroxidase-like activity for colorimetric sensing of organophosphorus pesticides[J]. Mikrochimica Acta, 2023, 190(6): 220. DOI:10.1007/s00604-023-05757-4.
- [75] LUO X L, HUANG G L, BAI C X, et al. A versatile platform for colorimetric, fluorescence and photothermal multi-mode glyphosate sensing by carbon dots anchoring ferrocene metal-organic framework nanosheet[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 443: 130277. DOI:10.1016/j.jhazmat.2022.130277.
- [76] RICHARD J L. Some major mycotoxins and their mycotoxicoses: an overview[J]. International Journal of Food Microbiology, 2007, 119(1/2): 3-10. DOI:10.1016/j.ijfoodmicro.2007.07.019.
- [77] PAYNE G, WIDSTROM N W. Aflatoxin in maize[J]. Critical Reviews in Plant Sciences, 1992, 10: 423-440. DOI:10.1080/07352689209382320.
- [78] DO J H, CHOI D K. Aflatoxins: detection, toxicity, and biosynthesis[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2007, 12(6): 585-593. DOI:10.1007/BF02931073.
- [79] FAN Y X, LI D, XIE X Y, et al. Flower-like L-Cys-FeNiNPs nanozyme aptasensor for sensitive colorimetric detection of aflatoxin B<sub>1</sub>[J]. Microchemical Journal, 2024, 197: 109842. DOI:10.1016/j.microc.2023.109842.
- [80] ZHANG X B, WANG F Y, LI Z R, et al. Dual-mode electrochemical/colorimetric microfluidic sensor integrated tetrahedral DNA nanostructures with Au/Ni-Co LDH NCs nanozyme for ultrasensitive detection of aflatoxin B<sub>1</sub>[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 393: 134322. DOI:10.1016/j.snb.2023.134322.
- [81] LI S F, WANG F F, ZHAO B, et al. MnO<sub>2</sub> nanoflowers based colorimetric and fluorescent dual-mode aptasensor for sensitive detection of aflatoxin B<sub>1</sub> in milk[J]. Analytica Chimica Acta, 2023, 1279: 341844. DOI:10.1016/j.aca.2023.341844.
- [82] LU D, JIANG H, ZHANG G Y, et al. An *in situ* generated Prussian blue nanoparticle-mediated multimode nanozyme-linked immunosorbent assay for the detection of aflatoxin B<sub>1</sub>[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(22): 25738-25747. DOI:10.1021/acsami.1c04751.
- [83] KONG Y Q, ZHU Y H, SONG J C, et al. A novel multimode biosensor for sensitive detection of AFB<sub>1</sub> in food based on Mxenes nano enzymes[J]. Food Chemistry, 2023, 426: 136645. DOI:10.1016/j.foodchem.2023.136645.
- [84] GONZÁLEZ-CURBELO M Á, KABAK B. Occurrence of mycotoxins in dried fruits worldwide, with a focus on aflatoxins and ochratoxin A: a review[J]. Toxins, 2023, 15(9): 576. DOI:10.3390/toxins15090576.
- [85] MWABULILI F, XIE Y L, LI Q, et al. Research progress of ochratoxin a bio-detoxification[J]. Toxicon, 2023, 222: 107005. DOI:10.1016/j.toxicon.2022.107005.

- [86] LI M, WANG H, YU X D, et al. A sensitive and simple competitive nanozyme-linked apta-sorbent assay for the dual-mode detection of ochratoxin A[J]. *The Analyst*, 2022, 147(10): 2215-2222. DOI:10.1039/d1an02335g.
- [87] LV X Q, FODA M F, HE J L, et al. Robust and facile label-free colorimetric aptasensor for ochratoxin A detection using aptamer-enhanced oxidase-like activity of  $\text{MnO}_2$  nanoflowers[J]. *Food Chemistry*, 2023, 401: 134144. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.134144.
- [88] LIU Q W, XIN S Y, TAN X, et al. Ionic liquids functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -based colorimetric biosensor for rapid determination of ochratoxin A[J]. *Mikrochimica Acta*, 2023, 190(9): 364. DOI:10.1007/s00604-023-05943-4.
- [89] ZHU H S, WANG B F, LIU Y J. Coordinating etching inspired synthesis of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  nanocages as mimetic peroxidase for fluorescent and colorimetric self-tuning detection of ochratoxin A[J]. *Biosensors*, 2023, 13(6): 665. DOI:10.3390/bios13060665.
- [90] CHEN M T, LIU Z X, GUAN Y Y, et al. Zeolitic imidazolate frameworks-derived hollow Co/N-doped CNTs as oxidase-mimic for colorimetric-fluorescence immunoassay of ochratoxin A[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 359: 131609. DOI:10.1016/j.snb.2022.131609.
- [91] HUANG N, SHENG W, JIN Z X, et al. Colorimetric and photothermal dual-mode immunosensor based on  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{AuNPs}$  nanocomposite with enhanced peroxidase-like activity for ultrasensitive detection of zearalenone in cereals[J]. *Mikrochimica Acta*, 2023, 190(12): 479. DOI:10.1007/s00604-023-06073-7.
- [92] SUN Y H, QI S, DONG X Z, et al. Colorimetric aptasensor targeting zearalenone developed based on the hyaluronic acid-DNA hydrogel and bimetallic MOFzyme[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 212: 114366. DOI:10.1016/j.bios.2022.114366.
- [93] HE Z Y, ZHANG J X, LIU M, et al. Polyvalent aptamer scaffold coordinating light-responsive oxidase-like nanozyme for sensitive detection of zearalenone[J]. *Food Chemistry*, 2024, 431: 136908. DOI:10.1016/j.foodchem.2023.136908.
- [94] SUN Y H, QI S, DONG X Z, et al. Colorimetric aptasensor for fumonisin B<sub>1</sub> detection based on the DNA tetrahedra-functionalized magnetic beads and DNA hydrogel-coated bimetallic MOFzyme[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130252. DOI:10.1016/j.jhazmat.2022.130252.
- [95] FANG H, ZHAN S N, FENG L, et al. Chemical modification of M13 bacteriophage as nanozyme container for dramatically enhanced sensitivity of colorimetric immunosensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 346: 130368. DOI:10.1016/j.snb.2021.130368.
- [96] HONG F, REN L Q, CHEN Y P. Kill three birds with one stone: Zr-MOF-mediated composite multi-functional materials to enhance the efficiency for fluorescent and colorimetric dual-signal readout bioassay[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139149. DOI:10.1016/j.cej.2022.139149.
- [97] DONG Y M, FENG N, LIU P Y, et al. Dual-track multifunctional bimetallic metal-organic frameworks for antibiotic enrichment and detection[J]. *Small*, 2024, 20(23): 2309075. DOI:10.1002/smll.202309075.