韩博林, 关桦楠, 刘颖. 碳基纳米酶活性及其在食品分析检测中的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(16): 482−492. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025010196

HAN Bolin, GUAN Huanan, LIU Ying. Research Progress on Carbon Based Nanoenzyme Activity and Its Application in Food Analysis and Detection[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(16): 482−492. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025010196

· 专题综述 ·

碳基纳米酶活性及其在食品分析检测中的研究进展

韩博林[1], 关桦楠[1,2,*], 刘　颖[1,*]

（1.哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江哈尔滨 150028;
2.江苏科技大学粮食学院, 江苏镇江 212100）

摘　要: 纳米酶是一种具有酶催化性能的纳米材料，与天然酶相比具有储存时间长、成本低、稳定性高等优点。近年来，多种纳米材料已被证明具有类似酶的内在特性，其中碳基纳米酶具有丰富的活性位点、优异的稳定性、良好的生物相容性等优势，表现出巨大的应用潜力。本文结合近年来碳基纳米酶最新研究进展，基于维度特征系统总结了碳基纳米酶的零维、一维、二维及三维结构分类，介绍了表面官能团修饰、杂原子掺杂等结构调控策略对酶活性的影响，初步讨论了碳基纳米酶的催化机理，总结了其在农药残留、食源性致病菌、生物毒素、抗生素及药物残留等食品分析检测领域的应用，并对碳基纳米酶应用面临的关键问题和研究前景提出了思考和建议，旨在为开发具有模拟酶催化活性的新型纳米材料及拓展其应用领域提供参考。

关键词: 纳米酶, 碳基纳米材料, 模拟酶活性, 催化, 食品分析

中图分类号: TS207.3　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)16−0482−11

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025010196　　本文网刊:

Research Progress on Carbon Based Nanoenzyme Activity and Its Application in Food Analysis and Detection

HAN Bolin[1], GUAN Huanan[1,2,*], LIU Ying[1,*]

（1.College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China;
2.School of Gain Science and Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212100, China）

Abstract: Nanoenzymes are nanomaterials with intrinsic enzyme-like catalytic activities, which have the advantages of long storage time, low cost and high stability compared with natural enzymes. In recent years, various nanomaterials have been demonstrated to possess enzyme-mimicking properties, among which carbon-based nanoenzymes have attracted increasing attention due to their abundant active sites, excellent stability, and good biocompatibility, demonstrating significant application potential. This paper combines the latest research progress of carbon-based nanoenzymes in recent years, systematically summarizes the zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional structural classifications of carbon-based nanoenzymes based on the dimensional characteristics, introduces the effects of structural modification strategies such as surface functional group modification and heteroatom doping on the enzyme activity, preliminarily discusses the catalytic mechanism of carbon-based nanoenzymes, and summarizes their applications in food safety analysis such as pesticide residues, foodborne pathogens, biotoxins, antibiotics, and pharmaceutical residues. Furthermore, critical challenges and future research directions for carbon-based nanozyme applications are proposed, aiming to provide a reference for the design of novel nanozymes with enzyme-mimetic catalytic activity and for expanding their applications.

收稿日期: 2025−01−21

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目（31201376）; 黑龙江省自然科学基金项目（LH2022C046）。

作者简介: 韩博林（1993−）, 男, 博士, 讲师, 研究方向: 食品安全检测分析, E-mail: hanbolin23@163.com。

*** 通信作者:** 关桦楠（1983−）, 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品安全检测分析, E-mail: guanhuanan3@163.com。

刘颖（1968−）, 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: 154057693@qq.com。

Key words: nanoenzymes; carbon-based nanomaterials; mimetic enzymatic activity; catalysis; food analysis

天然酶是一类具有高选择性和高催化效率的生物催化剂，然而由于其蛋白质本质，天然酶在极端环境中易失活，同时存在分离回收困难、保存条件苛刻及生产成本高等问题，限制了其在实际场景中的应用[1]。2007 年，阎锡蕴院士科研团队首次提出基于 Fe_3O_4 磁性颗粒的无机纳米材料具有类过氧化物酶（POD）催化活性，并研究了其酶学特性[2]。随后，陆续有研究报道了包括金属纳米粒子、金属有机框架（MOF）、碳基纳米粒子在内的无机纳米材料模拟酶活性[3]。然而，基于金属的纳米酶，特别是贵金属（例如 Pt、Ag）纳米酶，因其高昂的成本、易在水相聚集等因素阻碍了其大规模应用。

碳纳米材料被认为是细胞外基质成分的类似物[4]，这一特性极大拓宽了其应用领域。1996 年，研究人员首次发现富勒烯（C_{60}）具有超氧化物歧化酶（SOD）活性[5]。随着纳米技术的迅速兴起，具有明确电子和几何结构的碳纳米材料，如碳纳米管（CNTs）、石墨烯等都被证明具有模拟酶活性，其发展历程时间线如图 1 所示。与天然酶相比，碳基纳米酶既具有无机材料的理化性质，还具有模拟天然酶的催化特性（图 2），使其在催化效率、环境适应性、结构稳定性及功能可调性等方面展现出显著优势，不仅能在极端环境下保持较高的催化活性，还具备良好的稳定性与耐久性，避免了天然酶易变性的问题。此外，碳源丰富、制备工艺多样，使其具备低成本和规模化制备的潜力，同时通过掺杂改性与表面调控，碳基纳米酶可实现多酶活性整合与靶向功能化，为其在复杂体系中

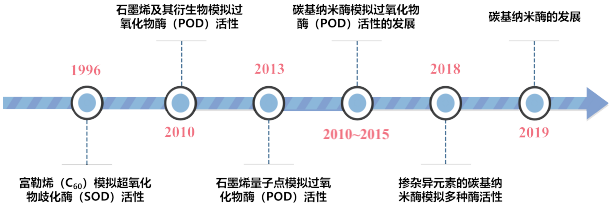


图 1　碳基纳米酶发展时间轴

Fig.1　Time axis of development of carbon-based nanozymes

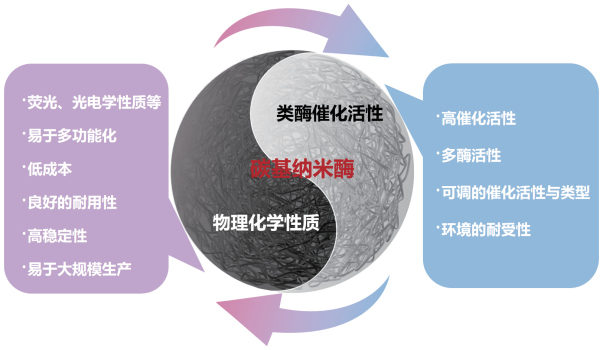


图 2　碳基纳米酶理化性质和类酶催化特点

Fig.2　Physicochemical properties and enzyme like catalytic characteristics of carbon-based nanoenzyme

的应用提供了更多可能。

本文介绍了不同维度碳基纳米酶结构及其调节催化行为的特征，初步探讨了其模拟酶催化机理，论述了其在食品分析检测领域中的应用进展（图 3），并提出了碳基纳米酶发展面临的挑战以及研究方向。以期为新型纳米材料模拟酶的合理设计与开发提供有价值的参考。

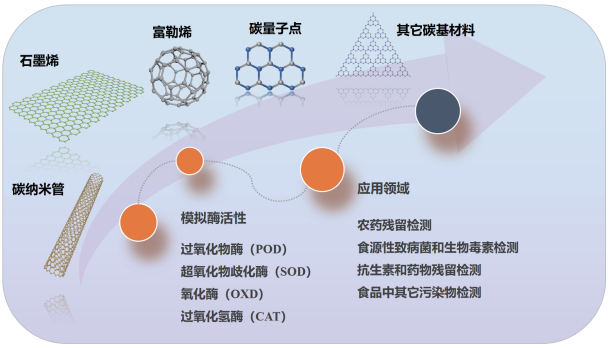


图 3　碳基纳米酶活性及应用

Fig.3　Carbon-based nanoenzymes activity and applications

1　碳基纳米酶的结构分类

随着纳米技术的发展，众多纳米级碳的同素异形体相继被发现。Kroto 等[6] 发现的具有独特“足球”结构的富勒烯（C_{60}），开创了碳化学研究的新分支。1991 年，Iijima[7] 首次发现碳纳米管 CNTs，开辟了材料科学的一个新领域。2010 年石墨烯的发现为碳材料领域带来了继富勒烯之后的另一个诺贝尔奖[8]。碳元素通过不同的杂化方式（sp、sp^2 和 sp^3），形成线性、平面及三维结构的多样化纳米结构。根据碳基纳米酶在空间维度上受纳米尺度约束的程度，可将其分为零维、一维、二维及三维。

1.1　零维碳基纳米酶

1.1.1　富勒烯　零维（0D）碳基纳米酶是指在空间三维方向尺度均在纳米级的材料。最早发现具有模拟酶活性的碳基纳米材料是富勒烯[5]，研究发现多羟基化富勒烯衍生物可清除羟基自由基（·OH），可作为神经保护剂阻止皮层神经元细胞的凋亡[9−10]。在 2004 年，有研究进一步证实富勒烯衍生物可以清除超氧阴离子自由基（$O_2^{-}\cdot$），至此基于其模拟酶活性的研究也越来越多[11]。Quick 等[12] 发现羧基富勒烯衍生物（C_3）具有 SOD 活性，能够缓解小鼠脑内氧化应激并改善认知功能。近年来，基于 C_{60} 的结构优势，用官能团对 C_{60} 进行改性制备新型碳基纳米酶也成为研究的新方向。Li 等[13] 制备了一种水溶性羧基修饰富勒烯衍生物 $C_{60}[C(COOH)_2]_2$，因 C_{60} 碳笼独特的电子结构和亲水基团，该衍生物展现出比辣根过氧化物酶（HRP）更高的 POD 活性。Gülseren 等[14] 用天然氨基酸和含有咪唑和羟基的衍生物功能化多羟基富勒醇，复合微粒显示出显著的水解酶催化活性，以上

研究表明富勒烯衍生物作为酶模拟物具有巨大的应用潜力。

1.1.2 碳点 碳点(CDs)是一类由 sp^2 杂化碳和含官能团聚合物组成的碳基纳米材料[15]。自 2011 年 Shi 等[16] 发现其 POD 活性以来,CDs 作为一种新兴的纳米酶逐渐受到广泛关注。CDs 包括石墨烯量子点(GQDs)、碳纳米点(CNDs)和聚合物点(PDs)(图 4A)[17]。制备方法分为“自上而下”和“自下而上”两类(图 4B),CDs 因碳化过程中碳核的石墨化程度和表面官能团差异导致其结构不同,进而影响 CDs 的模拟酶活性[18]。Das 等[19] 使用不同含羧酸化合物作为 CDs 合成前体,相比琥珀酸、L-谷氨酰胺和柠檬酸,具有较多-COOH 基团的 L-谷氨酸制备的 CDs 具有更高的 POD 活性。CDs 模拟酶性质主要通过三类不同方式展现(图 4B),分别为具有固有酶活性的原始 CDs;异原子掺杂的 CDs;与其他材料复合的 CDs 基纳米酶[20]。Zhu 等[21] 以 β-环糊精为原料制备了具有类 POD 催化活性的 CDs,此 CDs 可在 H_2O_2 存在下催化氧化底物 3,3,5,5-四甲基联苯胺(TMB)产生显色反应。由于碳与杂原子间电负性的差异,调控碳基材料的电子结构可有效降低反应的吸附能垒,进而提高催化活性。Xie 等[22] 通过 Fe 掺杂提高了 CDs 对 H_2O_2 的亲和力,K_m 值是 HRP 的 18 倍。一些研究进一步通过 CDs 与其他材料结合增强催化性能。Zhou 等[23] 制备了 CDs/CuS/MnO_2 复合纳米材料,CDs 和 CuS 通过类芬顿反应产生活性氧(ROS)表现出优异的 POD 活性,实现了儿茶酚的高效检测。此外,通过修饰亲水性基团和掺杂金属离子,CDs 可以表现出多种酶活性。Gao 等[24] 合成了具有 SOD 活性的 CDs,其表面羧基、羟基和羰基等含氧官能团,可靶向脑损伤区域并清除过量 ROS。Dong 等[25] 合成了具有不同金属离子的碳点-金属纳米酶,CDs_{EDTA}-Fe、CDs_{EDTA}-Cu 和 CDs_{EDTA}-Co 分别表现出 POD 和 SOD 催化活性和·OH 清除能力。此外,CDs 基纳米材料大多具有多重活性,Zhao 等[26] 合成的 4-ASA/Gd-CDs 表现出优异的 SOD 活性,可在紫外光照射下展现出光响应性 OXD 活性。以上研究可以看出 CDs 在医疗、生物和食品检测等领域具有很大的应用潜力。

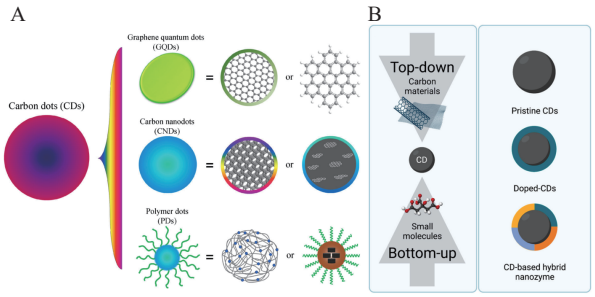


图 4 碳点分类及其合成方法示意图

Fig.4 Schematic of the classification of carbon dots and their synthesis methods

注:A:三种类型的碳点(CDs)(石墨烯量子点(GQDs)、碳纳米点(CNDs)和聚合物点(PDs))及其结构[17];B:合成碳点(CDs)的途径及其修饰方式分类(CDs)[20]。

1.2 一维碳基纳米酶

1.2.1 碳纳米管 一维(1D)碳基纳米酶是指在三维空间只有两个维度处于纳米尺度的碳基纳米材料。CNTs 是单层或多层的石墨烯层围绕中心轴按一定的螺旋角卷曲而成的无缝纳米级管状结构[27]。2010 年,Song 等[28] 首次提出单壁碳纳米管(SWCNTs)具有内在 POD 活性,并证明了 CNTs 的 POD 活性来自其本身,而不是金属残留物。由于 CNTs 的大比表面积以及独特的管状结构特性,使其在新型纳米酶的制备中受到青睐。Song 等[29] 制备了掺杂 Fe 和 N 的碳纳米管(Fe-NC NTs),其独特的管状结构为电子的传递提供了有效的通道,具有比 FeNPs 更高的 POD 催化效率。CNTs 除了可以作为载体外,还因其独特的结构在化学反应中发挥良好的催化作用,Dadi 等[30] 合成了由 HRP 和 Cu^{2+}组成的纳米花(HRP-NF@CNTs),其管状结构为 HRP 提供更多的负载位点,HRP-NF 的活性随着 CNTs 含量的增加而逐渐增强。目前,一维 CNTs 已被发现具有多种酶活性,Lu 等[31] 制备了具有 OXD 活性的 Co、N 共掺杂碳基纳米酶(Co@NCNTs/NC),其混合维结构融合二维片状多孔碳和一维 CNTs 比表面积高、导电性好的特点,具有优异的电化学氧化还原活性,成功用于多巴胺(DA)的检测。上述研究表明,CNTs 凭借其独特的结构优势和优异的模拟酶活性,已成为碳基纳米酶领域研究和应用的重要方向之一。

1.3 二维碳基纳米酶

1.3.1 石墨烯及其衍生物 二维(2D)碳基纳米酶是指在三维空间仅一个维度处于纳米尺度的碳基材料,通常是具有纳米级厚度的薄片材料。石墨烯是一种由碳原子通过 sp^2 杂化轨道形成的六边形蜂巢状晶格平面薄膜,具有多种衍生物,如氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(rGO)等[27]。Song 等[32] 首次发现羧基修饰的氧化石墨烯(GO-COOH)具有内在的 POD 活性,羧基(O=C−O−)和羰基(−C=O)基团分别是底物结合位点和催化位点,POD 活性是 GO-COOH 本身固有性质,与其中痕量的金属离子催化剂无关。随后,该团队首先合成了具有优异 POD 活性的 GO-Au NCs 杂化物(GA),利用叶酸偶联 GO-Au NC,设计了一种用于癌症细胞检测的比色传感器[33]。GO 作为碳基载体,能高效分散并稳定其他纳米颗粒及小分子,增强复合材料的稳定性。Li 等[34] 合成了一种基于 CuO 纳米棒修饰的血红素功能化石墨烯纳米复合材料(CuO/H-Gr),与单独 CuO 相比,利用 H-Gr 作为支撑材料,CuO/H-Gr 表现出更强的 POD 活性。石墨烯基纳米酶研究最多的是其 POD 活性,但单一的模拟酶活性很大程度上阻碍了其实际应用。最近,Geng 等[35] 通过将蛋白质修饰的银纳米团簇(BSA-

AgNCs）与 GO 结合制备了一种可见光驱动的具有 OXD 活性的碳基纳米酶 AgNCs/GO，这种可控的催化反应使石墨烯基纳米酶具有广阔的应用前景。目前，已发现众多石墨烯基纳米材料具有不同的模拟酶活性，形成了丰富的碳基纳米酶体系。

1.3.2　石墨相氮化碳和石墨炔　石墨相氮化碳（g-C_3N_4）是一种由碳和氮组成的无金属半导体。Han 等[36] 将 Fe 掺杂到 Zn-MOF 中并引入 g-C_3N_4 制备了一种具有 POD 活性的二维碳基纳米片（Fe-N_{800}CS），并应用于碱性磷酸酶（ALP）和抗坏血酸氧化酶（AAO）的检测。Zhou 等[37] 制备了 Cu 负载的二维碳基纳米酶（Cu/NC-NS），Cu/NC-NS 对 TMB 和 H_2O_2 的 V_{max} 值远高于 HRP 和大多数纳米酶，基于三酶串联反应首次实现了乳糖和 β-半乳糖苷酶（β-Gal）在单一比色传感平台上的测定（图 5A）。石墨炔（GDY）是一种新兴的二维碳材料，由李玉良院士团队首次发现，是由炔键（sp-C）和苯环（sp^2-C）连接形成的二维平面网络。GDY 具有丰富的自由流动 π 电子和分布均匀的三角形孔隙，使其成为理想的无金属纳米酶。Ma 等[38] 制备了类似于 GO 的片状形貌的氧化石墨二炔（GDYO），其活性来源于 H_2O_2 分解产生的超氧阴离子（$O_2^{-}\cdot$）。Bi 等[39] 合成了具有 POD 活性的硼掺杂的 GDY 纳米片（B-GDY），其抗菌活性与金属基杀菌剂相当，并优于其他 2D 碳基纳米酶包括 GO、GDY、GDYO 和硼掺杂还原氧化石墨烯（B-rGO）。类似的，Qi 等[40] 在硼掺杂的基础上引入酮羰基（-C=O）修饰 B-GDY，POD 活性较不含硼原子的 GDY 高近 4.2 倍，较低-C=O 负载的 GDYO 高 6.6 倍。通过杂原子掺杂和表面功能化调控，g-C_3N_4 与 GDY 在构建高活性碳基纳米酶方面展现出巨大的潜力和广阔的应用前景。

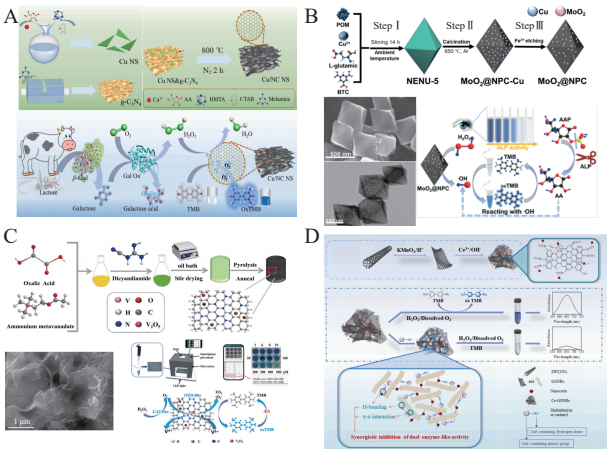


图 5　碳基纳米酶合成及检测原理示意图

Fig.5　Schematic diagram of the synthesis and detection principle of carbon-based nanozymes

注：A. Cu/NC NS 制备及检测乳糖和 β-半乳糖苷酶示意图[37]；B. MoO_2@NPC 的合成过程及检测原理示意图[41]；C. 3D-V_2O_5/NC 纳米复合材料合成示意图[42]；D. Ce-GONRs 合成及西维因的检测原理示意图[43]。

1.4　三维碳基纳米酶

三维（3D）碳基纳米酶一般是由 1D 或者 2D 碳基纳米材料构建起来的体相纳米材料。Xue 等[41] 制备了碳基纳米八面体 MoO_2@NPC，Mo 的电子价态受 MoO_2@NPC 中 C-O 键的调控，利用其 POD 活性构建了一种简单高效的 ALP 比色法，检出限为 0.02 U/L（图 5B）。3D 碳基纳米材料能在有限的空间内提供更多的催化位点，赋予其多重酶活性。Wang 等[42] 制备了 3D-V_2O_5/NC 纳米复合材料，其催化活性源于 V_2O_5 纳米颗粒的超细结构与多孔掺氮碳框架之间的协同效应，过氧化氢酶（CAT）和 OXD 双重活性可以催化体系生成 $^1O_2$、h^+和 $O_2^{-}\cdot$3 种自由基参与反应，建立了一种检测总抗氧化能力（TAC）的可视化比色传感平台（图 5C）。Tai 等[43] 制备了具有 POD 和 OXD 活性的铈掺杂氧化石墨烯纳米带（Ce-GONRs），GONRs 通过羰基、羧基和羟基基团与 Ce^{3+}络合形成三维多孔结构，降低了空间位阻，促进了催化位点的暴露。根据硫脲类和氨基甲酸酯类杀虫剂对 Ce-GONRs 酶活性的抑制作用，建立了农药的比色检测方法（图 5D）。3D 碳基纳米酶具有丰富的孔结构、高比表面积，可以有效解决低维纳米材料易堆积的问题，最大限度地保留各组分的活性位点，因此其应用场景更为广泛。

2　碳基纳米酶催化反应机理

纳米材料展现出氧化还原酶、水解酶和裂解酶等多种模拟酶活性，其中氧化还原纳米酶占主导地位。氧化还原纳米酶通过产生羟基自由基（·OH）、超氧自由基（$O_2^{-}\cdot$）和单线态氧（$^1O_2$）等 ROS 参与催化反应。碳基氧化还原纳米酶活性主要分为超氧化物歧化酶（SOD）、过氧化物酶（POD）、氧化酶（OXD）、过氧化氢酶（CAT）四类。天然酶催化过程为底物结合、催化反应、产物解吸三步，而碳基纳米酶涉及底物吸附、表面反应、产物解离及活性位点再生。因此，碳基纳米酶催化性能可通过形状、尺寸及表面官能团的控制进行调整。

2.1　过氧化物酶活性及机理

目前，大部分研究认为表面修饰和化学掺杂可以调节碳基纳米酶 POD 催化活性。Dong 等[44] 研究指出碳基纳米酶 POD 活性主要来源于碳材料中的铁离子，催化机制见以下化学方程式，H_2O_2 将 Fe^{3+}还原成 Fe^2 并形成氢过氧自由基（$HO_2\cdot$），随后 Fe^2 又被 H_2O_2 氧化生成 Fe^{3+}和·OH，该过程中电子的循环转移在 Fe^{3+}/Fe^2 之间实现。此外，Co、Ni、Cu 等可变价过渡金属也可作为催化活性中心，形成以金属离子为活性位点的类芬顿体系。一些研究指出碳基纳米酶的 POD 活性与其内在性质有关，羟基（-C-OH）、羰基（-C=O）、羧基（O=C-O-）和酯基（-COOC-）等表面官能团起关键作用，而不是金属杂质。Zhao 等[45] 研究了 14 种羧基功能化的无金属碳基纳米酶的 POD 活性，将其催化机理分为两个阶段，首先羧基被

氧化成过氧羧基(-COOOH)。随后,-COOOH 基团发生同源裂解生成·OH(图 6A),催化反应中-COOH 基团是反应位点,具有芳香结构域且羧基丰富的碳基纳米材料是理想的 HRP 模拟物。然而,关于哪个官能团主导 POD 活性仍存在争议,Sun 等[46]首次阐明了 GQDs 表面氧官能团在催化反应中的功能,-C=O 官能团是 H_2O_2 转化为·OH 的催化活性位点,O=C-O-官能团是底物结合位点,而-C-OH 抑制催化反应。碳基纳米酶的 POD 活性可以通过控制形态、杂原子掺杂和表面功能化来微调。

$$Fe^{3+}+H_2O_2 \rightarrow FeOOH^{2+}+H^+$$

$$FeOOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+}+HO_2\cdot$$

$$Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+OH^-+\cdot OH$$

2.2 超氧化物歧化酶活性及机理

最早发现具有 SOD 活性的是富勒烯及其衍生物。C_{60} 以静电方式将 $O_2^{-}\cdot$吸引到其表面缺电子区域,随后 $O_2^{-}\cdot$在羧基提供的质子和周围的水分子的引导下与第二个 $O_2^{-}\cdot$结合,进一步分解实现歧化[47],SOD 活性与富勒烯表面羧基的数量和分布密切相关。此外,相关研究在分子水平上解释了反应过程中 CDs 电子结构的动态变化[24](图 6B)。CDs 类 SOD 催化过程由氧化和还原两个基本反应组成,$O_2^{-}\cdot$从水溶液中捕获质子形成 $HO_2\cdot$和 OH^-,首先 CDs 的-C=O 通过氧化 $HO_2\cdot$自由基生成 O_2 转化为-C-OH,CDs 的-C-OH 通过还原 $HO_2\cdot$自由基转化为-C=O 并生成 H_2O_2,最终催化循环完成将 $HO_2\cdot^{-}$转化为 O_2 和 H_2O。与不含羟基的 CDs 相比,含羟基的 CDs 与 $HO_2\cdot$之间的结合能要低得多,因此含羟基的 CDs 具有更强的捕获 $HO_2\cdot$的能力。羟基是 CDs 类 SOD 催化活性位点的关键结构,SOD 活性主要依赖于其表面的官能团。

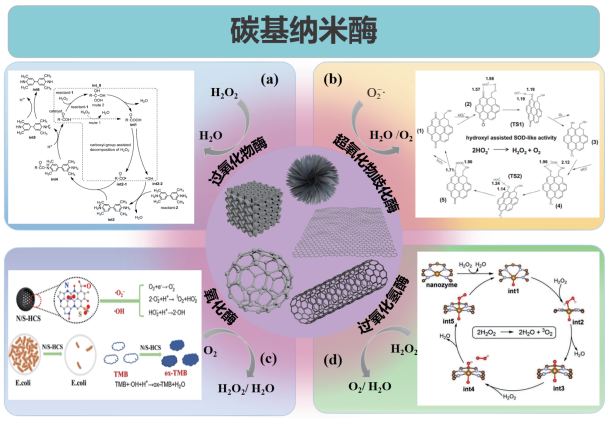


图 6 碳基纳米酶类型及催化反应示意图

Fig.6 Schematic diagram of carbon-based nanoenzymes types and catalytic reactions

注:(a)羧基功能化碳基纳米酶氧化 TMB 的催化循环途径[45];(b)碳点(CDs)类 SOD 催化循环途径[24];(c)氮硫共掺杂纳米碳(N/S-HCS)类 OXD 催化机理[49];(d)类 CAT 活性纳米酶催化反应路径[54]。

$$O_2\cdot^{-}+2H_2O \rightarrow H_2O_2+O_2+2OH^-$$

$$O_2\cdot^{-}+H_2O \rightarrow HO_2\cdot+OH^-$$

$$HO_2\cdot+O=(CDs)=O \rightarrow O_2+HO-(CDs)-O\cdot$$

$$HO_2\cdot+HO-(CDs)-O\cdot \rightarrow H_2O_2+O=(CDs)=O$$

$$2HO_2\cdot \rightarrow O_2+H_2O_2$$

表面可调的 CDs 具有多种模拟酶活性,但决定酶活性种类的因素仍不明确。Liu 等[48]提出决定模拟酶活性类型的因素可能是含氧官能团与 π 电子体系之间的共轭作用。该团队通过钝化 CDs 表面的氨基、羧基、羟基,探究表面结构对 SOD 活性的影响,超氧化物通过与羧基、羟基和胺基的氢键固定在 CDs 表面,其缺电子结构获得超氧阴离子的一个电子,并生成 O_2 和还原态 CDs,由于 CDs 的大 π 体系(C=C/C=N),与获得的电子形成 p-π 共轭,从而稳定了中间产物(还原态 CDs 点),随后另一种超氧化物从还原态 CDs 点获得电子,生成 H_2O_2 的同时 CDs 的结构又恢复到原来的结构,该理论与上述提出的催化过程经历氧化和还原两个反应的观点类似。碳基纳米材料的类 SOD 机理是其表面官能团与超氧自由基的结合,促进了电子转移,最终加速了超氧自由基的分解。

2.3 氧化酶活性及机理

OXD 是氧代谢的重要酶,以 O_2 作为电子受体,氢原子作为供体对底物进行氧化,生成 H_2O 和 H_2O_2。近年来,陆续发现了几种碳基纳米材料表现出类 OXD 活性。Liu 等[49]制备了纳米空心碳(N/S-HCS),孔隙结构提高了氧吸附能力。表面的吡啶-N 捕获质子和 O_2,O_2 吸附在 N/S-HCS 表面后迅速还原为 $O_2^{-}\cdot$,在酸性条件下进一步转化为 $HO_2\cdot$和 $^1O_2$,形成的 $HO_2\cdot$在酸性缓冲液中生成高活性的·OH,并将 TMB 氧化为 ox-TMB 生成 H_2O,$O_2^{-}\cdot$和·OH 是催化过程中的主要反应基团(图 6C)。此外一些研究者认为·OH 是催化反应中唯一的中间产物,Li 等[50]利用叔丁醇(TBA)、SOD、色氨酸、CAT 和 EDTA 分别作为·OH、$O_2^{-}\cdot$、$^1O_2$、H_2O_2 和 h^+的清除剂,证实了催化过程中·OH 是主要中间体。大部分碳基材料掺杂了变价金属和 N,但氮掺杂形式与 OXD 活性之间的相关性尚不清楚。Li 等[51]提出了 N 掺杂的构型及金属元素与 OXD 催化活性的关系,该课题组制备了 Fe/N 掺杂碳纳米材料(Fe_3C@Fe-N-CMs),吡咯氮作为 TMB 的底物结合位点和氧的主要吸附位点,增加了 Fe 位点的电子密度,提高了电子迁移速率。此外,石墨氮不仅作为活性位点,还可以作为电子传递介质,加速电子从碳材料向 O_2 和底物的转移,但与上述研究的作用基团不同,催化过程激活 O_2 形成 $^1O_2$ 自由基,没有 $O_2^{-}\cdot$、·OH 和 H^+生成。目前 OXD 活性催化机制通用性较差,总结来说,其催

化过程首先是与 O_2 分子结合生成中间体，中间体用于催化底物氧化，不同的反应中间体具有不同的反应途径，但最终生成的产物为 H_2O_2、H_2O 和 $O_2^{-}\cdot$。在众多的模拟酶活性中，类 OXD 能够在不添加任何氧化剂的情况下催化底物的氧化，因此相比与其他酶活性具有更大的应用前景。

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2\cdot^-$$

$$2O_2\cdot^- + H^+ \rightarrow {}^1O_2 + HO_2\cdot$$

$$HO_2\cdot + H^+ \rightarrow 2\cdot OH$$

$$TMB + \cdot OH + H^+ \rightarrow ox - TMB + H_2O$$

2.4　过氧化氢酶活性及机理

CAT 是减少 ROS 引起的氧化应激的重要酶。截至目前，CAT 催化机制还没有统一的共识。从化学键断裂的角度，其催化机理可分为异质裂解和同质裂解，异质裂解途径会优先破坏 H_2O_2 的 H-O 键，而均质裂解 O=O 键更容易断裂[52−53]。Zhang 等[54] 制备了单原子纳米酶 Fe-N-C SANzymes，Fe 原子的电荷密度为+1.46，大于 FeN_4C 的+0.58，Fe-N_4 原子边缘缺陷位点促进了 Fe 原子的电荷转移到碳基体上，使中心 Fe 原子处于高自旋态，加强了与 H_2O_2 相互作用，削弱了 O=O 键，反应途径中的中间体 int1、int2、int3、int4 和 int5 催化 H_2O_2 分解为 O_2 和 H_2O（图 6D）。此外，有研究明确了碳基纳米酶的 CAT 活性来自于复合材料金属组分。Zhang 等[55] 将 CNDs 与 PtNPs 结合，其中 PtNPs 具有 CAT 活性，CNDs 的加入使复合材料结构变化增强了结合和活化 H_2O_2 的能力。虽然具有金属组分的碳基纳米材料能够展现出 CAT 活性，但催化活性和反应机理会随着应用环境而变化。Yang 等[56] 设计了以 Fe_3O_4 NPs 为催化剂的氧氮功能化 O/N-CQDs，其 POD/CAT 活性可通过光照强度精确控制，光照后 O/N-CQDs 表面醌型氮极化，带正电的氮与阴离子自由基 $O_2^{-}\cdot$ 反应生成 O_2 和仲氨基，仲胺进一步被·OH 氧化，并返回到醌型氮结构生成 H_2O。机理研究结果表明，其 CAT 活性与聚苯胺前体中的醌型氮的极化高度相关，与金属 Fe 掺杂无关。此外，大部分碳基纳米酶需通过外部条件调控表达 CAT 活性，Jannesar 等[57] 制备的富氧石墨烯/ZnO_2-Ag 纳米框架可通过调节 pH 从碱性/中性到酸性，在 CAT 酶和 POD 酶活性之间切换。总体来说，关于 CAT 单独的机制研究较少，多以应用为导向。因此，进一步探索其催化机制，对于合理调控其活性具有重要意义。

3　碳基纳米酶在食品分析与检测中的应用

碳基纳米酶在食品分析与检测中展现出广阔的应用前景，利用碳基纳米酶与污染物的相互作用开发出大量光学、电化学及比色传感器，用于食品中农药、生物毒素、食源性致病菌和食品添加剂等污染物的检测（表 1）。

3.1　农药残留检测

目前大部分农药检测方法依赖于乙酰胆碱酯酶（AChE）的抑制作用，通常缺乏选择性，Zhu 等[58] 将丁硫克百威的水解反应与 CeO_2@NC 的抑制作用相结合设计了一种新型比色传感器。丁硫克百威水解过程中 N-S 键断裂产生的还原性硫化物消耗 CeO_2@NC 催化产生的 ROS 从而抑制底物氧化。硫化物不仅屏蔽 Ce 活性位点，而且消耗活性氧，因此 CeO_2@NC 基传感器灵敏度高，检测限低至 3.3 nmol/L。在农药残留检测的实际应用中，样品普遍存在基质干扰，导致假阳性结果。Yang 等[59] 建立了一种无背景干扰的光热检测法，敌敌畏通过静电吸引和 π-π 堆叠相互作用与 CDs-Fe 特异性络合，增强了 CDs-Fe 催化活性，ox-TMB 通过吸收近红外光产生光热效应，将检测信息转化为热信号，消除了实际样品的颜色干扰，解决了比色/荧光传感系统的局限性。已报道的大部分检测方法是在液相中构建的，限制了其现场快检的应用。Song 等[60] 基于 SACe-N-C 与 AChE 的级联催化反应构建了一种生物活性试纸，能够在 30 min 内快速检测果蔬中的农药残留。为了避免复杂的实验室程序，在此基础上集成了 3D 打印平台，实现了氧化乐果、甲胺磷、克百威和丁硫克百威等农药的现场便携式检测（图 7A）。类似的，Chang 等[61] 合成了具有 POD 活性的 Cu-C_3N_4，将反应溶液冷冻干燥，制备了一种便携式生物活性胶囊。基于应用程序对 TMB 溶液灰度值变化的分析，设计了一种检测对氧磷的智能手机检测平台，检测限为 13 nmol/L，低于我国食品安全国家标准（GB 2763-2021）果蔬中最大残留限量（0.01~0.5 mg/kg）（图 7B）。

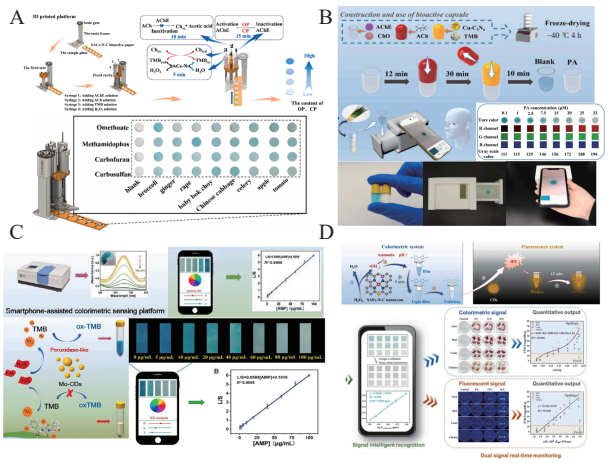


图 7　碳基纳米酶检测平台构建示意图

Fig.7　Schematic diagram of the construction of carbon-based nanozyme detection platform

注：A. 基于 SACe-N-C 检测农药的 3D 打印平台构建示意图[60]；B. Cu-C_3N_4 便携式生物活性胶囊的制备及智能手机快检平台[61]；C. 基于 Mo-CDs 试纸条检测氨苄青霉素可视化检测平台[68]；D. 肉类新鲜度检测比色-荧光双信号便携式传感平台[75]。

表 1 碳基纳米酶在食品分析与检测中的应用

Table 1 Application of carbon based nanoenzymes in food analysis and detection

碳基纳米材料	纳米酶活性	目标物	检测方法	检测限	样品基质	参考文献
CeO_2@NC/NC	氧化酶	丁硫克百威	比色检测	3.3 nmol/L	水样	[58]
CDs-Fe	过氧化物酶	敌敌畏	光热检测	4.85 ng/mL	蔬菜	[59]
SACe-N-C	过氧化物酶	氧化乐果 甲胺磷 克百威 丁硫克百威	比色检测	55.83 ng/mL 71.51 ng/mL 81.81 ng/mL 74.98 ng/mL	蔬菜	[60]
Cu-C_3N_4	过氧化物酶	对氧磷	比色检测	13 nmol/L	蔬菜	[61]
BQDs-AuNPs	过氧化物酶	阪崎克罗诺肠杆菌	电化学检测	2.6 CFU/mL	奶粉	[62]
Pt/HCNs	过氧化物酶	单核细胞增生李斯特菌	电化学检测	2 CFU/mL	牛奶/生菜	[63]
MLCN	过氧化物酶	沙门氏菌	比色检测	0.2 CFU/mL	牛奶	[64]
Cu-C_3N_4-TiO_2	过氧化物酶	金黄色葡萄球菌	光电化学检测	3.4 CFU/mL	橙汁/牛奶	[65]
Co-CD/PMOF	过氧化物酶	黄曲霉毒素	化学发光/荧光检测	0.217 ng/mL 0.027 ng/mL	河水/牛奶	[66]
S-CDs/AuNPs	过氧化物酶	赭曲霉毒素	比色检测SERS	0.29 μg/mL 0.16 μg/mL	咖啡	[67]
Mo-CDs	过氧化物酶	氨苄青霉素	比色检测	12 ng/mL	水样	[68]
CeFe-NCMzyme	过氧化物酶	诺氟沙星	比色检测	54.1 nmol/L	水样	[69]
Fe@Co-N	氧化酶	四环素	比色检测	0.33 ng/mL	牛奶/牛肉	[70]
MoS_2-COOH-MWCNT	氧化酶	5-硝基愈创木酚钠	电化学检测	0.02 μmol/L	番茄/饲料	[71]
BC-CDs@Cu	过氧化物酶	特丁基对苯二酚	比色检测	70 nmol/L	食用油	[72]
MnO_2/GQD	氧化酶	没食子酸 单宁酸	比色检测	0.07 μmol/L 0.28 μmol/L	饮料	[73]
V_2O_5@C	过氧化物酶	焦磷酸盐	比色检测	2.6 nmol/L	水样	[74]
SAFe-N-C	过氧化物酶	挥发性胺	比色/荧光检测	0.9840 ppm 0.0838 ppm	肉类	[75]
FeCoZn-TAC/SNC	过氧化物酶	防腐剂	比色检测	0.4 μmol/L	橙汁	[76]
Fe/NC	氧化酶	辣椒素	比色检测	0.046 ng/mL	辣椒酱	[77]

3.2 食源性致病菌及生物毒素检测

食源性病原体和食物基质中残留的生物毒素是引发食品安全问题的常见元凶。婴儿配方奶粉中的阪崎克罗诺肠杆菌会引起脑膜炎和新生儿败血症等疾病。Cao 等[62] 基于 BQDs-AuNPs 的 POD 活性和外切酶 III 辅助的目标信号循环放大法，提出了一种检测阪崎克罗诺肠杆菌外膜蛋白基因(*ompA*)的电化学生物传感器，该传感器对 *ompA* 具有优异的灵敏度，检测限至 2.6 CFU/mL，在经过 3、7 和 14 d 的储存后，仍保持其初始信号响应的 94.2%、90.3% 和 81.3%，具有良好的稳定性。单核细胞增生李斯特菌(LM)在食物中的生存能力极强，是最危险的病原体之一。Jiang 等[63] 以邻苯二胺(OPD)为底物，利用 Pt/HCNs 的 POD 活性，通过适配体(Apt)对 LM 的特异性识别而恢复的机制，设计了一种 Apt 调控的电化学传感器，检测限为 2 CFU/mL。对传感器在牛奶和生菜匀浆中的实际应用进行了验证，回收率分别为 95.56%~97.78% 和 97.33%~100.44%。Jiang 等[64] 提出了一种基于二维多孔多层碳纳米片(MLCN)的比色传感器用于沙门氏菌的检测。MLCN 不仅可以作为装载酶和适体的载体，还作为信号转导的级联催化探针，当沙门氏菌存在时，MLCN 与适配体修饰的磁性纳米颗粒特异性结合形成 GOx-MLCN-Apt 和 MNPs-Apt 三明治结构，夹层结构中的 GOx 氧化葡萄糖生成 H_2O_2 触发检测系统，检测限为 0.2 CFU/mL。Luo 等[65] 建立了一种光电化学(PEC)检测金黄色葡萄球菌的方法，适配体修饰的 Cu-C_3N_4@Apt 作为信号放大器与金黄色葡萄球菌特异性地锚定在电极表面，Cu-C_3N_4 催化 4-氯-1-萘酚(4-CN)氧化，在电极表面产生不溶性沉淀，导致光电流下降，所构建的 PEC 传感器检测限低至 3.4 CFU/mL。

黄曲霉毒素 B1(AFB1)被国际癌症研究机构列为 I 类致癌物，主要是由曲霉寄生产生的次生代谢产物。利用碳纳米材料在比色和荧光输出方面的优势，Yi 等[66] 提出了一种基于 Co-CD/PMOF 的 AFB1 化学发光/荧光(CL/FL)检测方法。其中化学发光模式使用 AFB1-卵清蛋白(OVA)功能化的探针进行生物识别、分离和信号传导，AFB1 检测限为 0.217 ng/mL。此外，基于三明治免疫原理建立了 AFB1 的荧光模式检测方法，检测限为 0.027 ng/mL，双模检测读数相互校准，极大地提高了检测的可靠性。类似地，Li 等[67] 设计了一种比色-SERS 双模赭曲霉毒素 A(OTA)检测方法，S-CDs 作为稳定剂和还原剂，通过 Au-S 键合成了 S-CDs/AuNPs，利用 OTA 对 S-CDs/AuNPs 的抑制作用，减弱了紫外吸收信号和 SERS 信号。两种检测模式下 OTA 的检测限分别为 0.29 μg/mL(比色法)和 0.16 μg/mL(SERS)，成

功用于咖啡样品中 OTA 的分析。

3.3　抗生素及药物残留检测

抗生素与激素在农业中广泛应用，因此检测食品基质中抗生素及其代谢物残留对于确保食品安全越发重要。氨苄青霉素（AMP）已被广泛应用于畜牧和水产养殖业。Lu 等[68] 设计了一种具有 POD 活性的掺杂钼碳点纳米酶（Mo-CDs），利用 AMP 与 $^1O_2$ 的竞争性抑制作用，结合智能手机构建了检测 AMP 的比色传感平台，检测限低至 12 ng/mL（图 7C）。Liu 等[69] 基于半胱氨酸（Cys）和诺氟沙星（NOR）对金属间电子转移的阻碍与恢复作用，构建了 CeFe-NCMzyme+TMB+H_2O_2 比色传感系统，通过彩色照片数字 B/G 值与 NOR 浓度的关系，实现了水样中 NOR 的现场可视化检测，检测限低至 54.10 nmol/L，远低于国家标准（GB 31656.3-2021）对水产品 NOR 的限量（21.0 μmol/L 至 420.9 μmol/L）。比色法干扰信号高的缺点限制了其应用前景。Xu 等[70] 构建了 Fe@Co-N 与 G-四链体/血红素 DNAzyme 双酶催化的比色传感器用于四环素类抗生素的检测。该方法结合了核酸外切酶 I（Exo.I）辅助的循环信号放大原理和血红素的吸附特性，降低了背景干扰，具有较高的灵敏度，牛奶中四环素的检测限仅为 0.33 ng/mL。Lu 等[71] 设计了由羰基化多壁碳纳米管（COOH-MWCNT）和二硫化钼（MoS_2）纳米片组成的纳米酶传感器，用于番茄中 5-硝基愈创木酚钠（5-NG）的检测，所制备的传感器具有良好的电化学响应，检测限为 0.02 μmol/L。

3.4　食品中其他污染物

除农药、抗生素、生物毒素和食源性病原体外，还存在其他食源性危害。这些物质通过生产加工过程、包装材料等途径进入食品，对健康构成潜在威胁。Fan 等[72] 利用特丁基对苯二酚（TBHQ）对水凝胶纳米酶（BC-CDs@Cu）催化 H_2O_2 介导的多巴胺（DA）过氧化反应的抑制作用，实现了食用油中 TBHQ 的检测，凝胶便携式生物传感器检测限为 70 nmol/L，相对标准偏差（RSD）小于 7%。对于食品中多种抗氧化剂检测，Facure 等[73] 基于 MnO_2/GQD 复合材料的 OXD 活性，结合抗氧化剂对 ox-TMB 的还原能力，建立了没食子酸（GA）、单宁酸（TA）的比色检测传感器，检测限分别为 0.07、0.28 μmol/L，成功应用于实际食品样品中 GA、TA 的检测。焦磷酸盐（PPi）可作为食品中的改良剂、酸度调节剂和防腐剂。Li 等[74] 制备了具有 POD 活性的 V_2O_5@C，为了提高实用性，构建了便携式一次性纸基分析芯片（PAchip），ppi 触发对 V_2O_5@C 活性的抑制作用引起失色效应，实现了对 PPi 的快速、直观分析，检测限为 2.6 nmol/L，回收率为 90.2%~96.8%。食品在加工、运输、储存等阶段极易受到微生物的污染，这些微生物可以分解蛋白质产生挥发性胺（VAs），导致食物变质。Song 等[75] 基于 SAFe-N-C 和 CDs 构建了一种用于肉类新鲜度检测的比色-荧光双信号生物传感器。该方法基于 SAFe-N-C 的 POD 活性和 ox-TMB、CDs 之间的内部内滤效应（IFE），实现了肉类变质过程中 VAs 的无损检测。双信号传感器检测限分别为 0.9840 ppm 和 0.0838 ppm，可重复使用 4 次以上（图 7D）。防腐剂是延长食品货架期常用的添加剂。Li 等[76] 构建了双通道传感器阵列，该阵列通过 FeCoZn-TAC/SNC 催化 OPD 与 H_2O_2 的反应和 TMB 与 H_2O_2 的两个反应通道组成。食品防腐剂通过 π-π 堆叠相互作用和氢键吸附在 FeCoZn-TAC/SNC 表面，根据两者之间不同相互作用产生的显色信号差异实现了山梨酸、苯甲酸、对羟基苯甲酸丙酯、乳酸链球菌素、纳他霉素、聚赖氨酸、溶菌酶的检测，对 7 种食品防腐剂的判别率达到 100%，检测限低至 0.4 μmol/L。辣椒素（CAP）是地沟油的标志物之一，因此开发简便、快速的 CAP 检测方法对食用油安全检测具有重要意义。Yu 等[77] 利用具有 OXD 活性的 Fe/NC 构建检测 CAP 的免疫传感器。CAP 抗体和 CAP 进行竞争性结合形成抗原-抗体偶联物。Fe/NC-IgG 复合物特异性识别 CAP 抗体，信号触发 TMB 显色系统，Fe/NC-IgG 复合物的固定化能力与 CAP 浓度呈负相关，构建的免疫传感器检测限为 0.046 ng/mL，在实际样品辣椒酱 CAP 检测分析中显示出良好的可行性。

4　结论与展望

基于碳基纳米酶的最新研究进展，总结了碳基纳米酶的分类、催化机理及其在食品分析检测中的应用。虽然相关研究取得了显著进展，但仍存在一些问题。首先，碳基纳米酶类型非常有限，研究主要集中在氧化还原模拟酶上，多功能结构设计不足，未来可通过表面修饰、元素掺杂或与其他纳米酶协同组装等方式，赋予材料更丰富的电子结构和反应路径，以丰富碳基纳米酶种类，实现多酶协同催化功能，为复杂样品中多物质同步检测提供可能。其次，催化机制研究仍相对浅显，缺乏微观层面的解析。因此，结合密度泛函理论（DFT）等理论模拟和实验分析手段、机器学习等人工智能新技术，进一步揭示电子迁移路径、中间态形成机制及反应能垒变化，从而明确构效关系，提升催化效能是未来研究方向之一。此外，大多数碳基纳米酶缺乏特异性，难以满足食品中复杂基质和痕量污染物的检测需求。未来研究应注重功能化策略的发展，通过分子印迹聚合物（MIPs）、适配体识别元件等方式，提升检测平台的选择性和稳定性。鉴于食品安全检测技术对于高效、便捷检测手段的需求，便携化和智能化检测平台的构建将是未来热点方向之一。碳基纳米酶可与纸基微流控芯片、手机分析系统及可穿戴设备相结合，开发实时监测、数据无线传输的智能检测系统。最后，碳基纳米酶可与信号转换元件（如光热、磁性、光致发光材料）耦合，构建多模态响应系统，拓展功能边界，推动其在

智能包装、食品溯源、可视化质量评估等新兴领域的应用。

© 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] PENG C, PANG R Y, LI J, et al. Current advances on the single-atom nanozyme and its bioapplications[J]. Advanced Materials, 2024, 36(10): 2211724.

[2] GAO L Z, ZHUANG J, NIE L, et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles[J]. Nature Nanotechnology, 2007, 2(9): 577−583.

[3] WANG Y Y, GAO L, CAO Y, et al. Research progress on the synthesis, performance regulation, and applications of Prussian blue nanozymes[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 295: 139535.

[4] ZHUANG Z Q, YU Y N, DONG S P, et al. Carbon-based nanozymes: Design, catalytic mechanisms, and environmental applications[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2024, 416(27): 5949−5964.

[5] PESADO-GÓMEZ C, SERRANO-GARCÍA J S, AMAYA-FLÓREZ A, et al. Fullerenes: Historical background, novel biological activities versus possible health risks[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2024, 501: 215550.

[6] KROTO H W, HEATH J R, O'BRIEN S C, et al. C_{60}: Buckminsterfullerene[J]. Nature, 1985, 318(6042): 162−163.

[7] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56−58.

[8] TAN Z Y, DONG J K, LIU Y, et al. Nonlinear optics of graphitic carbon allotropes: From 0D to 3D[J]. Nanoscale, 2025, 17(3): 1171−1212.

[9] OMAR KHUDHUR Z, H MAAD A, A GHANIMI H, et al. Fullerene nanoparticle as new therapeutic agent for the nervous system disorders[J]. Nanomedicine Journal (NMJ), 2024, 11(4): 342−359.

[10] DUGAN L L, TURETSKY D M, DU C, et al. Carboxyfullerenes as neuroprotective agents[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1997, 94(17): 9434−9439.

[11] ALI S S, HARDT J I, QUICK K L, et al. A biologically effective fullerene (C_{60}) derivative with superoxide dismutase mimetic properties[J]. Free Radical Biology and Medicine, 2004, 37(8): 1191−1202.

[12] QUICK K L, ALI S S, ARCH R, et al. A carboxyfullerene SOD mimetic improves cognition and extends the lifespan of mice[J]. Neurobiology of Aging, 2008, 29(1): 117−128.

[13] LI R, ZHEN M, GUAN M, et al. A novel glucose colorimetric sensor based on intrinsic peroxidase-like activity of C_{60}-carboxyfullerenes[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2013, 47: 502−507.

[14] GULSEREN G, SAYLAM A, MARION A, et al. Fullerene-based mimics of biocatalysts show remarkable activity and modularity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(38): 45854−45863.

[15] ZHANG H, LIU H, LIU X H, et al. Progress on carbon dots with intrinsic bioactivities for multimodal theranostics[J]. Advanced Healthcare Materials, 2025, 14(1): 2402285.

[16] 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.

[17] SEMENIUK M, YI Z H, POURSORKHABI V, et al. Future perspectives and review on organic carbon dots in electronic applications[J]. ACS Nano, 2019, 13(6): 6224−6255.

[18] KONG J C, ZHOU F. Preparation and application of carbon dots nanozymes[J]. Antioxidants, 2024, 13(5): 535.

[19] DAS S, NGASHANGVA L, MOG H, et al. An insight into the mechanism of peroxidase-like activity of carbon dots[J]. Optical Materials, 2021, 115: 111017.

[20] LOPEZ-CANTU D O, GONZÁLEZ-GONZÁLEZ R B, MELCHOR-MARTÍNEZ E M, et al. Enzyme-mimicking capacities of carbon-dots nanozymes: Properties, catalytic mechanism, and applications-A review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 194: 676−687.

[21] ZHU W F, ZHANG J, JIANG Z C, et al. High-quality carbon dots: synthesis, peroxidase-like activity and their application in the detection of H_2O_2, Ag^+ and Fe^{3+}[J]. Rsc Advances, 2014, 4(33): 17387−17392.

[22] XIE S J, ZENG Y T, LI J F, et al. Fe-codoped carbon dots serving as a peroxidase mimic to generate in situ hydrogen peroxide for the visual detection of glucose[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2024, 416: 6079−6089.

[23] ZHOU S X, WANG Y, CAO W Y. Multifunctional CuS-based micro-flower loaded with carbon dots/laccase for effectively detection and removal of catechol[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 434: 139939.

[24] GAO W H, HE J Y, CHEN L, et al. Deciphering the catalytic mechanism of superoxide dismutase activity of carbon dot nanozyme[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 160.

[25] DONG J X, LIU G X, PETROV Y V, et al. EDTA-functionalized carbon dots–metal nanozymes based on coordination chemistry: Species of metal ions determines enzyme-mimicking catalyzed activities[J]. ACS Materials Letters, 2024, 6: 1112−1119.

[26] ZHAO D, ZHANG C P, LIU H, et al. Gadolinium-doped carbon dots with dual enzyme activity for visual detection of Cu^{2+} and antibacterial applications[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7: 4228−4238.

[27] SHENG J Y, WU Y H, DING H, et al. Multienzyme-like nanozymes: Regulation, rational design, and application[J]. Advanced Materials, 2024, 36(10): 2211210.

[28] SONG Y J, WANG X H, ZHAO C, et al. Label-free colorimetric detection of single nucleotide polymorphism by using single-walled carbon nanotube intrinsic peroxidase-like activity[J]. Chemistry–A European Journal, 2010, 12(16): 3617−3621.

[29] SONG N, ZHONG M X, XU J Q, et al. Single-atom iron confined within polypyrrole-derived carbon nanotubes with exceptional peroxidase-like activity for total antioxidant capacity[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 351: 130969.

[30] DADI S, TEMUR N, GUL O T, et al. *In situ* synthesis of horseradish peroxidase nanoflower@carbon nanotube hybrid nanobiocatalysts with greatly enhanced catalytic activity[J]. Langmuir, 2023, 39(13): 4819−4828.

[31] LU N N, YAN X Y, GU Y, et al. Cobalt-decorated 3D hybrid nanozyme: A catalytic amplification platform with intrinsic oxidase-like activity[J]. Electrochimica Acta, 2021, 395: 139197.

[32] SONG Y J, QU K G, ZHAO C, et al. Graphene oxide: Intrinsic peroxidase catalytic activity and its application to glucose

detection[J]. Advanced Materials, 2010, 22(19): 2206−2210.
[33] TAO Y, LIN Y H, HUANG Z Z, et al. Incorporating graphene oxide and gold nanoclusters: A synergistic catalyst with surprisingly high peroxidase-like activity over a broad pH range and its application for cancer cell detection[J]. Advanced Materials, 2013, 25(18): 2594−2599.
[34] LI M M, PENG X Y, LIU Z G, et al. CuO nanorod-decorated hemin-graphene with enhanced peroxidase-mimicking performance for the colorimetric and electrochemical determination of 4-aminophenol with a smartphone[J]. Analyst, 2023, 148(12): 2709−2716.
[35] GENG X Y, XUE R S, LIANG F, et al. Synergistic effect of silver nanoclusters and graphene oxide on visible light-driven oxidase-like activity: Construction of a sustainable nanozyme for total antioxidant capacity detection[J]. Talanta, 2023, 259: 124565.
[36] HAN Z X, FU Q J, WANG N, et al. A two-dimensional iron-doped carbon-based nanoenzyme with catalase-like activity for the detection of alkaline phosphatase and ascorbate oxidase[J]. Talanta, 2024, 272: 125704.
[37] ZHOU X B, WANG M J, CHEN J Y, et al. Cascade reaction biosensor based on Cu/N co-doped two-dimensional carbon-based nanozyme for the detection of lactose and β-galactosidase[J]. Talanta, 2022, 245: 123451.
[38] MA W J, XUE Y F, GUO S Y, et al. Graphdiyne oxide: A new carbon nanozyme[J]. Chemical communications, 2020, 56(38): 5115−5118.
[39] BI X L, BAI Q, WANG L, et al. Boron doped graphdiyne: A metal-free peroxidase mimetic nanozyme for antibacterial application[J]. Nano Research, 2022, 15(2): 1446−1454.
[40] QI H L, TONG Y X, ZHANG M Y, et al. Boron-doped and ketonic carbonyl group-enriched graphdiyne as a dual-site carbon nanozyme with enhanced peroxidase-like activity[J]. Analytical Chemistry, 2022, 94(49): 17272−17278.
[41] XUE L H, WANG G, LIU J, et al. MoO_2 and N-doped carbon nano-octahedron nanozymes for sensitive detection of alkaline phosphatase[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6(9): 7775−7784.
[42] WANG Q, DING Y L, DAHLGREN R A, et al. Ultrafine V_2O_5-anchored 3D N-doped carbon nanocomposite with augmented dual-enzyme mimetic activity for evaluating total antioxidant capacity [J]. Analytica Chimica Acta, 2023, 1252: 341072.
[43] TAI S M, PAN Q L, CHEN X J, et al. Selective inhibition toward the enzyme-like activity of 3D porous cerium-doped graphene oxide nanoribbons for highly sensitive and enzyme-free colorimetric detection of pesticides[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 378: 133130.
[44] DONG Y, LI J, SHI L, et al. Iron impurities as the active sites for peroxidase-like catalytic reaction on graphene and its derivatives[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(28): 15403−15413.
[45] ZHAO R S, ZHAO X, GAO X F. Molecular-level insights into intrinsic peroxidase-like activity of nanocarbon oxides[J]. Chemistry–A European Journal, 2015, 21(3): 960−964.
[46] SUN H J, ZHAO A D, GAO N, et al. Deciphering a nanocarbon-based artificial peroxidase: Chemical identification of the catalytically active and substrate-binding sites on graphene quantum dots[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(24): 7176−7180.
[47] ALI S S, HARDT J I, DUGAN L L. SOD activity of carboxyfullerenes predicts their neuroprotective efficacy: A structure-activity study[J]. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2008, 4(4): 283−294.
[48] LIU C, FAN W B, CHENG W X, et al. Red emissive carbon dot superoxide dismutase nanozyme for bioimaging and ameliorating acute lung injury[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(19): 2213856.
[49] LIU L Q, DENG J, WANG Y L, et al. N-rich and sulfur-doped nano hollow carbons with high oxidase-like activity prepared using a green template of $CaCO_3$ for bacteriostasis[J]. Langmuir, 2023, 39(37): 13279−13286.
[50] LI J Q, ZHOU Y, XIAO Y, et al. Carbon dots as light-responsive oxidase-like nanozyme for colorimetric detection of total antioxidant capacity in fruits[J]. Food Chemistry, 2023, 405: 134749.
[51] LI R, QIAO X H, MA H J, et al. In situ generated Fe_3C embedded Fe-N-doped carbon nanozymes with enhanced oxidase mimic activity for total antioxidant capacity assessment[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2022, 10(17): 3311−3319.
[52] XU D T, WU L Y, YAO H D, et al. Catalase-like nanozymes: Classification, catalytic mechanisms, and their applications[J]. Small, 2022, 18(37): 2203400.
[53] WAN X Y, GE Y L, ZHANG J, et al. A covalent organic framework derived N-doped carbon nanozyme as the all-rounder for targeted catalytic therapy and NIR-II photothermal therapy of cancer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(38): 44763−44772.
[54] ZHANG R F, XUE B, TAO Y H, et al. Edge-site engineering of defective Fe–N_4 nanozymes with boosted catalase-like performance for retinal vasculopathies[J]. Advanced Materials, 2022, 34(39): 2205324.
[55] ZHANG Y J, GAO W H, MA Y, et al. Integrating Pt nanoparticles with carbon nanodots to achieve robust cascade superoxide dismutase-catalase nanozyme for antioxidant therapy[J]. Nano Today, 2023, 49: 101768.
[56] YANG W, LENG T C, MIAO W C, et al. Photo-switchable peroxidase/catalase-like activity of carbon quantum dots[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(22): e202403581.
[57] JANNESARI M, AKHAVAN O, HOSSEINI H R M, et al. Oxygen-rich graphene/ZnO_2-Ag nanoframeworks with pH-switchable catalase/peroxidase activity as O_2 nanobubble-self generator for bacterial inactivation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 637: 237−250.
[58] ZHU D Q, LI N, ZHANG M L, et al. Hydrolysis enabled specific colorimetric assay of carbosulfan with sensitivity manipulation via metal-doped or metal-free carbon nanozyme[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2024, 243: 115786.
[59] YANG Y Y, XU J J, ZHOU R R, et al. Coordinated carbon dots-Fe featuring synergistically enhanced peroxidase-like activity at neutral pH for specific and background-free detection of dichlorvos [J]. Carbon, 2024, 219: 118831.
[60] SONG G C, ZHANG J J, HUANG H X, et al. Single-atom Ce-NC nanozyme bioactive paper with a 3D-printed platform for rapid detection of organophosphorus and carbamate pesticide residues[J]. Food Chemistry, 2022, 387: 132896.
[61] CHANG G R, LI S R, WANG Y Q, et al. Cu-C_3N_4 nanoenzyme-based freezing-dried bioactive capsule integrated with 3D-printed smartphone platform for visual detection of organophosphorus pesticides paraoxon in scallion[J]. Sensors and Actuators B:

Chemical, 2024, 398: 134584.
[62] CAO X D, LIU M L, LU J, et al. An ultrasensitive biosensor for virulence ompA gene of Cronobacter sakazakii based on boron doped carbon quantum dots-AuNPs nanozyme and exonuclease III-assisted target-recycling strategy[J]. Food Chemistry, 2022, 391: 133268.
[63] JIANG X H, LV Z W, RAO C Q, et al. Simple and highly sensitive electrochemical detection of *Listeria monocytogenes* based on aptamer-regulated Pt nanoparticles/hollow carbon spheres nanozyme activity[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 392: 133991.
[64] JIANG R, LU L, CAO X Y, et al. A low-background aptasensor based on enzyme-linked multifunctional carbon nanosheets for the detection of *Salmonella*[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 370: 132412.
[65] LUO S Y, LIU F L, GU S Y, et al. Nanozyme-mediated signal amplification for ultrasensitive photoelectrochemical sensing of *Staphylococcus aureus* based on Cu-C_3N_4-TiO_2 heterostructure [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2022, 216: 114593.
[66] YI Z H, XIAO S, KANG X Z, et al. Bifunctional MOF-encapsulated cobalt-doped carbon dots nanozyme-powered chemiluminescence/fluorescence dual-mode detection of aflatoxin B1[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(13): 16494−16504.
[67] LI Q L, HAN Q Q, YANG D Z, et al. Methylmercury-sensitized “turn on” SERS-active peroxidase-like activity of carbon dots/Au NPs nanozyme for selective detection of ochratoxin A in coffee[J]. Food Chemistry, 2024, 434: 137440.
[68] LU W J, GUO Y J, YUE Y F, et al. Smartphone-assisted colorimetric sensing platform based on molybdenum-doped carbon dots nanozyme for visual monitoring of ampicillin[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 468: 143615.
[69] LIU Y, CAI T M, CHEN S, et al. CeFe nanofibrous carbon nanozyme integrated with smartphone for the point-of-care testing of norfloxacin in water[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2024, 14(10): 101023.
[70] XU D Y, SHEN Z, WANG G X, et al. Dual-catalytic colorimetric biosensor based on double-active Fe@Co-N stellate porous carbon and DNAzyme for simultaneous detection of tetracycline antibiotics[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 376: 133024.
[71] LU X Y, LIU G X, DI P W, et al. Electrochemical nanozyme sensor based on MoS_2-COOH-MWCNT nanohybrid for a new plant growth regulator 5-nitroguaiacol[J]. Food Analytical Methods, 2020, 13: 2028−2038.
[72] FAN W F, GUO L H, QU Y, et al. Copper-crosslinked carbon dot hydrogel nanozyme for colorimetric-tert-butylhydroquinone biosensing and smartphone-assisted visual ratiometric assay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 468: 133795.
[73] FACURE M H M, ANDRE R S, MERCANTE L A, et al. Colorimetric detection of antioxidants in food samples using MnO_2/graphene quantum dot composites with oxidase-like activity[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(10): 15211−15219.
[74] LI H Y, ZHAO S X, WANG Z X, et al. Engineering a two-dimensional metal-carbon nanozyme-based portable paper-based colorimetric chip for onsite and visual analysis of pyrophosphate[J]. Talanta, 2024, 278: 126490.
[75] SONG G C, ZHANG Z D, FAUCONNIER M L, et al. Bimodal single-atom iron nanozyme biosensor for volatile amine and food freshness detection[J]. Nano Today, 2023, 53: 102025.
[76] LI H, SUN M R, GU H F, et al. Peroxidase-like FeCoZn triple-atom catalyst-based electronic tongue for colorimetric discrimination of food preservatives[J]. Small, 2023, 19(15): 2207036.
[77] YU S Y, JIA P, XING K Y, et al. Novel immunosensor based on metal single-atom nanozymes with enhanced oxidase-like activity for capsaicin analysis in spicy food[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2024, 72(22): 12832−12841.