

新型“触发型”碲纳米酶的合成、表征及其用于汞离子检测的分析

刘泳淇¹, 刘佳燕¹, 马诗琪¹, 张媛媛¹, 陈忠正¹, 叶锡光^{2*}, 林晓蓉^{1*}

(1. 华南农业大学食品学院, 农业农村部茶叶综合利用技术集成科研基地, 广东广州 510642)

(2. 广东药科大学食品科学学院, 广东中山 528458)

摘要: 纳米碲因其光电性能和生物活性而备受关注, 但其类酶活性研究仍相对有限。为了合成新型碲纳米酶并探究其在汞离子(Hg^{2+})检测中的潜在应用, 本文以普洱茶水提取物为软模板, 利用维生素 C 还原亚碲酸钠制备纳米碲(Pu'erh Infusion-tellurium Nanoparticles, PI-TeNPs); 以原子力显微镜等技术表征其基本特性, 探究 Hg^{2+} 对 PI-TeNPs 类氧化酶活性的特异性触发作用, 优化反应条件, 解析其催化动力学并揭示催化机制; 进而以 PI-TeNPs 为比色探针, 构建用于水体中 Hg^{2+} 检测的新型纳米酶传感方法。结果: 成功合成了粒径均一(约 8.8 nm)、分散性良好的球形 PI-TeNPs; Hg^{2+} 可特异性触发 PI-TeNPs 的类氧化酶活性, 米氏常数(K_m)为 $0.8947 \text{ mmol L}^{-1}$, 最大反应速率($V_{\max}$)为 $8.7719 \times 10^{-8} \text{ mol (L s)}^{-1}$; Hg^{2+} 通过与 PI-TeNPs 结合形成 HgTe , 产生单线态氧(Singlet Oxygen, $^1\text{O}_2$)和羟基自由基(Hydroxyl Radical, $\text{OH}^\cdot$)发挥类氧化酶催化作用; 利用这一特性, PI-TeNPs 可用于检测 Hg^{2+} , 浓度范围为 $12.5 \sim 100.0 \mu\text{mol L}^{-1}$, 检出限为 $10.77 \mu\text{mol L}^{-1}$, 在自来水、纯净水和湖泊水的 Hg^{2+} 加标回收率为 $96.30\% \sim 105.68\%$, RSD 小于 4.01% 。本研究为纳米碲的绿色合成提供了新模板, 为水环境中 Hg^{2+} 的快速筛查提供了新方法。

关键词: 普洱茶水提取物; 纳米碲; 纳米酶; 类氧化酶活性; 汞离子检测

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2027.8.0969

Synthesis, Characterization, and Application in Mercury Ion Detection of Novel “Trigger-Activated” Tellurium Nanozymes

LIU Yongqi¹, LIU Jiayan¹, MA Shiqi¹, ZHANG Yuanyuan¹, CHEN Zhongzheng¹, YE Xiguang^{2*}, LIN Xiaorong^{1*}

(1.College of Food Science, Scientific Research Base of Tea Comprehensive Utilization Technology Integration of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(2.School of Food Science, Guangdong Pharmaceutical University, Zhongshan 528458, China)

Abstract: Tellurium nanoparticles have attracted considerable attention for their optoelectronic properties and biological activities; however, research on their enzyme-like activities remains relatively limited. To synthesize novel tellurium nanozymes and explore their potential application in the detection of mercury ions (Hg^{2+}), Pu'erh infusion-tellurium nanoparticles (PI-TeNPs) were prepared by reducing sodium tellurite with vitamin C, using an aqueous extract of Pu'erh tea as a soft template. The basic characteristics of the nanoparticles were characterized by atomic force microscopy and other techniques. The specific triggering effect of Hg^{2+} on the oxidase-like activity of PI-TeNPs nanozymes was investigated, reaction conditions were optimized, catalytic kinetics were analyzed, and the catalytic mechanism was elucidated. Subsequently, a novel nanozyme sensing method for the detection of Hg^{2+} in aqueous systems was constructed using PI-TeNPs as colorimetric probes. The results showed that spherical PI-TeNPs with uniform particle size (approximately 8.8 nm) and good dispersibility were successfully synthesized. Hg^{2+} could specifically trigger the oxidase-like activity of PI-TeNPs nanozymes, with a Michaelis constant (K_m) of $0.8947 \text{ mmol L}^{-1}$ and a maximum reaction rate ($V_{\max}$) of $8.7719 \times 10^{-8} \text{ mol (L s)}^{-1}$. The oxidase-like catalytic effect was exerted through the formation of HgTe via the binding of Hg^{2+} with PI-TeNPs, generating singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) and hydroxyl radicals ($\text{OH}^\cdot$). Utilizing this characteristic, PI-TeNPs nanozymes were used for the detection of Hg^{2+} in a concentration range of 12.5 to $100.0 \mu\text{mol L}^{-1}$, with a detection

收稿日期: 2026-06-29; 修回日期: 2026-08-18; 接受日期: 2026-08-18

基金项目: 国家自然科学基金 (31901652)

作者简介: 刘泳淇 (2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品纳米技术, E-mail: 1748122290@qq.com

通讯作者: 叶锡光 (1992-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 食品纳米技术, E-mail: yexiguang@gdpu.edu.cn; 共同通讯作者: 林晓蓉 (1986-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品纳米技术、茶叶深加工, E-mail: xiaoronglin@scau.edu.cn

limit of $10.77 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The spiked recoveries of Hg^{2+} in tap water, purified water, and lake water ranged from 96.30% to 105.68%, with a relative standard deviation (RSD) less than 4.01%. This study provides a new template for the green synthesis of tellurium nanoparticles and a novel method for the rapid screening of Hg^{2+} in water environments.

Key words: Pu'erh tea extract; tellurium nanozyme; nanozyme; oxidase-like activity; mercury ion detection

纳米酶是一类具有类酶催化活性的纳米材料,兼具天然酶的高效催化性能和纳米材料独特的理化性质,如制备成本低、稳定性高、结构和功能可调等优点^[1]。自 2007 年 Fe_3O_4 纳米颗粒被发现具有类过氧化物酶活性以来,研究者已陆续发现金属、金属氧化物、碳基材料及金属有机框架等多种纳米材料均展现出类酶催化特性^[2]。基于其优异的催化性能和良好的环境适应性,纳米酶在生物传感、环境监测、疾病诊疗等领域展现出广阔的应用前景^[3]。然而,现有纳米酶体系仍普遍面临选择性差、催化效率低、作用机制不明晰及功能模式单一等共性挑战,限制了其检测灵敏度和应用范围^[4]。因此,开发具有高催化活性、明确作用机制及特异性响应能力的新型纳米酶材料,对于提升纳米酶传感性能、拓展其在智能检测及环境修复等领域的应用具有重要意义。

碲(Tellurium, Te)是一种类金属元素,因其独特的窄带隙(约 0.34 eV)和压电效应,在光电器件、热电材料和传感器等领域备受关注^[5,6]。当碲材料尺寸减小至纳米尺度时,纳米碲(Tellurium Nanoparticles, TeNPs)不仅保留了块体材料的本征特性,还因量子尺寸效应和高比表面积而展现出增强的光电性能和生物活性(如抗氧化、抗菌及抗癌活性),在生物医学和光电领域具有重要的应用潜力^[7]。碲与硒同属硫族元素,二者具有相似的化学性质^[8]。研究表明,纳米硒不仅具有良好的生物相容性,且具有类氧化酶催化活性;尤为重要的是,基于硒与 Hg^{2+} 的高亲和力相互作用, Hg^{2+} 可特异性调控纳米硒的类酶活性,据此已成功建立多种 Hg^{2+} 的比色检测方法^[9-11]。

普洱茶水提物(Pu-erh Tea Extract, PI)富含茶多酚、茶多糖、茶褐素等多种生物活性成分,其丰富的羟基、羧基等官能团可通过静电相互作用和空间位阻效应与其他原子发生相互作用,有效抑制纳米颗粒团聚,是一种理想的绿色软模板^[12-14]。基于此,本研究以 PI 为功能性软模板,通过软模板法制备普洱茶水提取物-纳米碲(PI-TeNPs),系统表征其形貌、结构及表面特性,考察其类酶催化活性,探究其催化机制,并构建一种基于 PI-TeNPs 纳米酶活性的 Hg^{2+} 比色检测新方法。本研究旨在拓展纳米碲在纳米酶领域的应用,为环境中 Hg^{2+} 的快速监测提供一种绿色、简便、高效的新策略。

1 材料与方法

1.1 材料

普洱茶,广东省茶叶进出口公司;再生纤维素透析袋(截留分子量为 8 000 Da),上海源叶生物科技有限公司;屈臣氏纯净水,校园超市;湖泊水,校园人工湖;自来水,实验室。

维生素 C、氯化汞(HgCl_2)、对苯醌(Para-Benzoquinone, p-BQ)、乙二胺四乙酸二钠盐(Disodium Edetate Dihydrate, EDTA-2Na)、叠氮化钠(Sodium Azide, NaN_3),北京普博欣生物科技责任有限公司;亚碲酸钠(Na_2TeO_3)、3,3',5,5'-四甲基联苯胺(3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine, TMB),上海麦克林生化科技有限公司;二甲基亚砷,上海凌峰化学试剂有限公司;冰乙酸(CH_3COOH),天津市大茂化学试剂厂;三水合乙酸钠($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$),广东光华化学厂有限公司;氯化钠(NaCl)、氯化镁(MgCl_2)、硝酸铅($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$),广东广试试剂科技有限公司;硫脲(Thiourea, TH)、氯化钙(CaCl_2)、氯化镉(CdCl_2)、氯化钡(BaCl_2)、无水硫酸铜(CuSO_4),天津市科密欧化学试剂有限公司;氯化镍(NiCl_2)、氯化钴(CoCl_2)、氯化锶(SrCl_2)、氯化锌(ZnCl_2)、硝酸铬(CrNO_3)、氯化铝(AlCl_3)、氯化钾(KCl),天津大茂化学试剂厂;硫酸锰(MnSO_4),广东台山粤侨试剂塑料有限公司;上述试剂均为分析纯。

HITACHI U-2900 双光束紫外分光光度计,日立高新技术公司;Zetasizer Nano ZS 90 纳米粒度仪,英国 Malvern 公司;K-Alpha X-射线光电子能谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;VersaMax 酶标仪,美国 Molecular Device 公司;Milli-Q Integral 3 纯水机,德国 Merck-Millipore 公司;Alpha 1-2 LD plus 冷冻干燥机,德国 Martin Christ 公司;PB-10 pH 计,德国 Sartorius 公司;IRTracer 100 傅里叶红外光谱仪,日本岛津公司;国仪量子 SEM5000 场发射扫描电镜,国仪量子技术有限公司;Bruker-D8 ADVANCE X 射线多晶衍射、Bruker-Dimension Icon 原子力显微镜,德国 Bruker Corporation 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 PI-TeNPs 的合成

普洱茶按照 GB/T8303-2013《茶-磨碎试样的制备及其干物质含量测定》磨碎, 筛取 20~30 目碎茶, 参考叶锡光^[15]的方法制备冻干普洱茶水提取物。取 2.5 mg 普洱茶水提取物冻干粉溶解于 5 mL 超纯水 (500 mg L^{-1}), 作为模板加入 14.8 mL 超纯水中, 加入 2 mL Na_2TeO_3 溶液 (100 mmol L^{-1}), 磁力搅拌 1 min, 静置 15 min 后, 加入 3.2 mL 维生素 C 溶液 (500 mmol L^{-1}), 磁力搅拌 1 min, 于 40°C 静置反应 1 h 后, 吸取 20 mL 反应液于透析袋中透析 24 h, 收集透析袋内 PI-TeNPs 溶液。

1.2.2 PI-TeNPs 的表征

以 PI-TeNPs 溶液为研究材料, 采用 Zetasizer Nano ZS 90 测定其 Zeta 电位, 通过 5000X+UltimMax 40 场发射扫描电镜 (测试模式: 二次电子, 放大倍数: 10 万倍以内)、Bruker-Dimension Icon 原子力显微镜 (扫描范围: $1 \mu\text{mol L}^{-1} \times 1 \mu\text{mol L}^{-1}$, $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$, $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$)、IRTracer 100 傅里叶红外光谱仪、K-Alpha X-射线光电子能谱仪 (全谱扫描: 通能为 200 eV , 步长 1.0 eV ; 窄谱扫描: 通能为 50 eV , 步长 0.1 eV) 和 Bruker-D8 ADVANCE X 射线多晶衍射 (扫描范围: $5^\circ\sim 90^\circ$; 扫描方式: 连续式步进扫描, 扫描速度: $10^\circ \text{ min}^{-1}$) 表征其表面形态形貌、化学键和结构, 利用 HITACHI U-2900 双光束紫外分光光度计 (测定温度: 25°C , 扫描范围: $200\sim 800 \text{ nm}$) 对其物质组成特征吸收、能级带隙进行表征。

1.2.3 Hg^{2+} 触发的 PI-TeNPs 类氧化酶活性测试

将 $50 \mu\text{L}$ PI-TeNPs 溶液与 $412.5 \mu\text{L}$ 的乙酸钠 (Sodium Acetate, NaAc) 缓冲液 (0.2 mol L^{-1} , pH 值 4.0) 混合, 加入 $12.5 \mu\text{L}$ HgCl_2 溶液 (2 mmol L^{-1}) 和 $25 \mu\text{L}$ 显色底物 TMB 溶液 (4 g L^{-1}), 立即吸取 $200 \mu\text{L}$ 混合液于 96 孔板中, 通过酶标仪的时间驱动模式检测其在 652 nm 处的吸光值变化曲线, 设定温度 30°C , 总时长 30 min, 每 1 min 测定一次。其余混合液于 30°C 水浴反应 10 min, 取出置于冰浴 30 s 终止反应, 测定体系 UV-Vis 吸收光谱 (扫描范围 $400\sim 800 \text{ nm}$)。

1.2.4 各因素对 PI-TeNPs 类氧化酶活性的影响

采用单因素试验分析反应 pH 值、温度、TMB 浓度和 PI-TeNPs 质量浓度对 Hg^{2+} 触发的 PI-TeNPs 类氧化酶活性的影响。

(1) 反应 pH 值: 固定反应时间为 10 min, 将 NaAc 缓冲液 pH 值调节为 2、3、4、5、6、7、8、9、10, 其他条件同 1.2.3;

(2) 反应温度: 固定 NaAc 缓冲液 pH 值为 4, 设定反应温度为 20、25、30、40、50、60、70、80、 100°C , 其他条件同 (1);

(3) TMB 浓度: 固定反应温度为 30°C , 设定 TMB 终浓度为 0.208、0.416、0.624 1、0.832 1、1.040 1、1.248 2、1.456 2、1.664 2 mmol L^{-1} , 其他条件同 (2);

(4) PI-TeNPs 质量浓度: 固定 TMB 浓度为 1.040 1 mmol L^{-1} , 设定 PI-TeNPs 质量终浓度为 0.009 1、0.018 2、0.036 5、0.073、0.146、0.292、0.584 g L^{-1} , 其他条件同 (3)。

1.2.5 PI-TeNPs 类氧化酶活性的表观动力学测试

根据 1.2.3 的方法, 固定反应时间为 10 min, NaAc 缓冲液 pH 值为 4, 反应温度为 30°C , PI-TeNPs 质量浓度为 $0.036 5 \text{ g L}^{-1}$, 设定 TMB 浓度为 0.208、0.416、0.624 1、0.832 1、1.040 1、1.248 2、1.456 2、1.664 2 mmol L^{-1} , 测定波长 652 nm 处的吸光值随时间变化曲线, 参考式 (1) 计算 PI-TeNPs 类酶活性的表观动力学常数。

$$V = \frac{V_{\max} * [S]}{K_m + [S]} \quad (1)$$

式中:

V ——酶促反应初速度, mol (L s)^{-1} ;

$V_{\max}$ ——反应的最大速度, mol (L s)^{-1} ;

$[S]$ ——底物浓度, mmol L^{-1} ;

K_m ——米氏常数, mmol L^{-1} 。

1.2.6 Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 类氧化酶活性的选择性和抗干扰能力

根据 1.2.3 的方法, 固定反应时间为 10 min, NaAc 缓冲液 pH 值为 4, 反应温度为 30 °C, PI-TeNPs 质量浓度为 0.036 5 g L^{-1} , TMB 浓度为 1.040 18 g L^{-1} , 分别用不同金属离子 (NaCl、 MgCl_2 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl_2 、 CdCl_2 、 BaCl_2 、 CuSO_4 、 NiCl_2 、 CoCl_2 、 SrCl_2 、 ZnCl_2 、 CrNO_3 、 AlCl_3 、KCl、 MnSO_4) 溶液代替 HgCl_2 加入反应体系中测定其 PI-TeNPs 类氧化酶活性对金属离子的选择性。另取 12.5 μL 金属离子溶液 (2 mmol L^{-1}) 加入反应体系中, 测定 PI-TeNPs 类氧化酶活性对其他金属离子的抗干扰能力。

1.2.7 PI-TeNPs 对 Hg^{2+} 的检测研究

(1) 比色检测 Hg^{2+} : 根据 1.2.3 的方法, 固定反应时间为 10 min, NaAc 缓冲液 pH 值为 4, 反应温度为 30 °C, PI-TeNPs 质量浓度为 0.036 5 g L^{-1} , TMB 浓度为 1.040 18 g L^{-1} , 设定 HgCl_2 终浓度为 0、0.390 625、0.781 25、1.562 5、3.125、6.25、12.5、18.75、25、31.25、37.5、43.75、50、75、100、125、150 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 实际水样中 Hg^{2+} 的检测: 根据 1.2.3 的方法, 固定反应时间为 10 min, NaAc 缓冲液 pH 值为 4, 反应温度为 30 °C, PI-TeNPs 质量浓度为 0.036 5 g L^{-1} , TMB 浓度为 1.040 18 L^{-1} , 以未添加或添加了不同浓度 Hg^{2+} (0.5、2.0、4.0 mmol L^{-1}) 的自来水、纯净水和湖泊水 (湖泊水经 0.22 μm 滤膜过滤去除固体颗粒) 代替 HgCl_2 加入反应体系中, 分析 PI-TeNPs 用于实际水样 Hg^{2+} 检测的实用性。

1.2.8 Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 类氧化酶活性的作用机制研究

根据 1.2.3 的方法, 选择 TH 清除 OH, NaN_3 清除 $^1\text{O}_2$, 利用 p-BQ 清除超氧自由基 (Superoxide Radical, O_2^-) 和 EDTA-2Na 清除氧空位 (Oxygen Vacancy, OV), 分别在反应体系中加入上述四种清除剂 (0.5、1.0、2.0 mmol L^{-1}), 测定体系在 652 nm 处吸光值。

1.3 数据处理

所有实验重复 3 次, 实验数据以平均值 $\pm$ 标准偏差表示。图表采用 Origin 2018 软件绘制, 统计分析采用 SAS 9.2 软件, 根据 Fisher 最小显著性差异法进行多重比较, 分析各样品组间显著性差异, 不同上标小写字母表示组间存在显著性差异 ($P < 0.05$), 相同字母表示组间差异不显著。

2 结果与分析

2.1 PI-TeNPs 的基本特性

本研究通过 AFM、SEM、LDV、UV-Vis、TEM-EDS、FT-IR、XPS 和 XRD 等技术对 PI-TeNPs 的颗粒大小、形貌、表面电荷、元素组成、价态、表面官能团及物相结构进行表征, 结果见图 1~2。AFM 表征结果显示, PI-TeNPs 颗粒为类球形结构, 尺寸分布窄, 颗粒直径为 8.80 nm (图 1a、b、c); SEM 观察发现, PI-TeNPs 为纳米级球型颗粒, 形貌、大小均一, 分散性较好 (图 1d); PI-TeNPs 具有良好的水溶性, 其溶液呈麦秆黄色 (图 1e); LDV 分析显示, PI-TeNPs 表面带负电荷, Zeta 电位大于 -30 mV, 具有良好静电稳定性 (图 1e); UV-Vis 分析发现, PI-TeNPs 在波长 190~600 nm 范围内具有宽吸收 (图 1f), 说明具有较好的光学特性, 可能在光热转换、传感器等方面具有应用潜力^[16]。

XPS 分析显示, PI-TeNPs 的全谱扫描图中出现 C 1s、O 1s、Te 3d 的 XPS 特征峰 (图 2a), 表明其含有 C、O、Te 元素; C 1s 的高分辨图谱中出现归属于 C=C/C-C、C-OH 及 -O-C=O 官能团的特征峰 (284.4 eV、286.5 eV 和 288.45 eV)^[17,18] (图 2b), O 1s 的高分辨图谱中存在归因于 O=C-C 和 O-H 官能团的特征峰 (531.3 eV 和 532.92 eV)^[19,20] (图 2c), 这些官能团可能来自普洱茶水提取物^[21]; Te 3d 的高分辨图谱中存在 Te^0 的特征峰 (576.05 eV 和 586.3 eV)^[22] (图 2d), 说明所合成 PI-TeNPs 为单质碲。XRD 表征结果显示, PI-TeNPs 的特征峰与 Te (PDF#36-1 452) 的 (101)、(102) 和 (110) 晶面对齐 (图 2e), 说明合成的 PI-TeNPs 为单质碲^[23]。FT-IR 分析发现, PI-TeNPs 在指纹区的吸收峰与普洱茶水提取物高度相似, 且无新吸收峰产生, 说明普洱茶水提取物模板与纳米碲通过次级键稳定结合; 其中, 波数 3 382.01 cm^{-1} 处的 -OH 和 -NH₂ 的特征吸收峰^[24] 发生蓝移, 提示普洱茶水提取物中茶褐素、茶多糖等化合物的 -OH 和蛋白质、氨基酸等化合物的 -NH₂ 通过诱导效应与 TeNPs 结合, 波数 1 647.87 cm^{-1} 处的多糖 C=O 特征吸收峰和 1 100.29 cm^{-1} 处的蛋白质和氨基酸特征吸收峰^[25,26] 发生红移, 提示普洱茶水提取物的多糖、蛋白质和氨基酸可能通过共轭效应与 PI-TeNPs 结合 (图 2f)。

上述结果表明本研究利用普洱茶水提取物作为模板成功制备了尺寸均一、分散稳定、水溶性好的 PI-TeNPs。其中,普洱茶水提取物中的多种生物活性分子通过非共价相互作用稳定分散 PI-TeNPs。此外,UV-Vis 结果提示 PI-TeNPs 展现出的良好光学特性, 为其在传感领域的应用提供了可能。

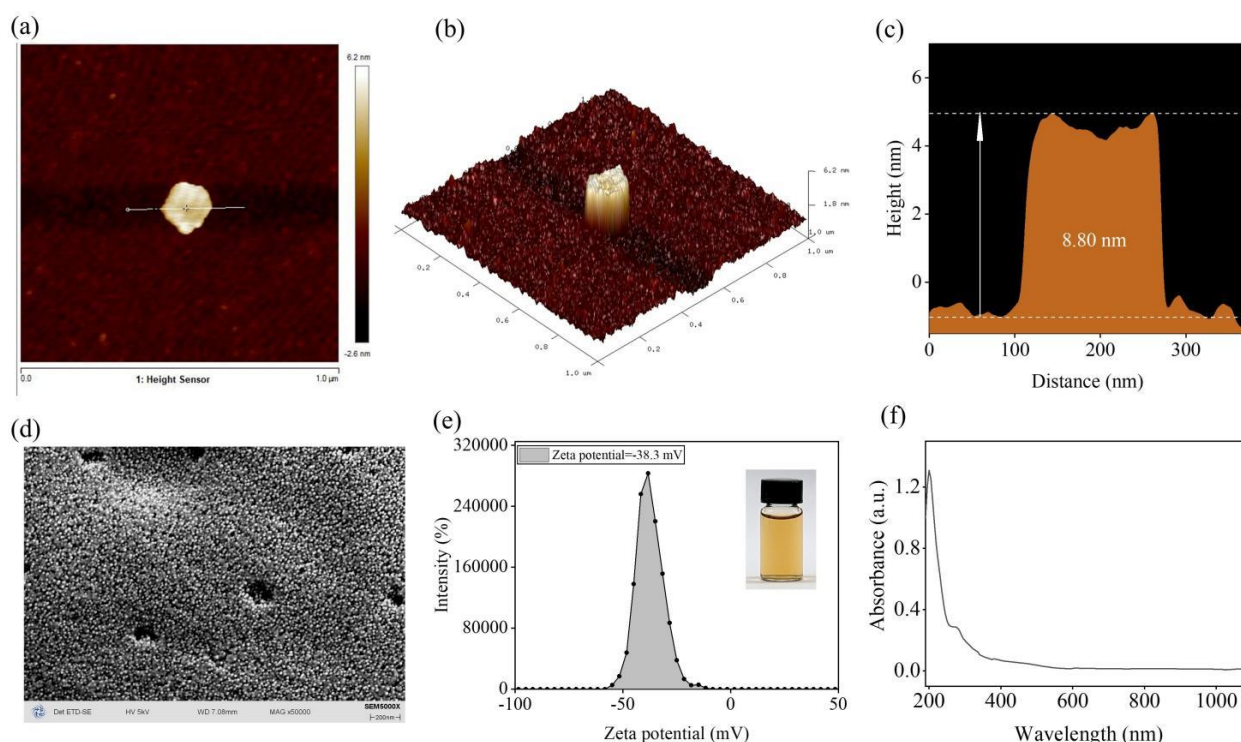


图1 PI-TeNPs 的大小、形貌、电位及光谱特性

Fig.1 Size, morphology, Zeta potential, and absorption spectrum of PI-TeNPs

注: (a): AFM 图; (b): AFM 三维图像; (c): AFM 高度分析; (d): SEM 图; (e): Zeta 电位及溶液外观; (f): UV-Vis 谱图。

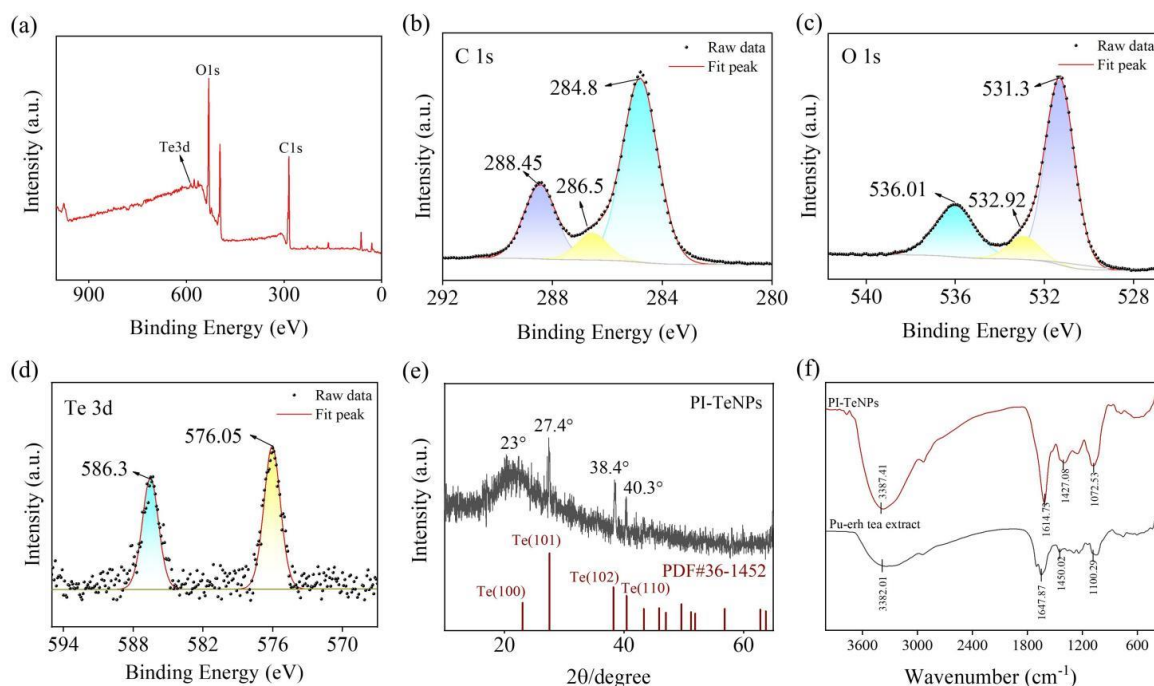


图2 PI-TeNPs 的元素组成、价态、晶型和表面官能团

Fig.2 Elemental composition, valence state, crystal form, and functional groups of PI-TeNPs

注: (a): XPS 全谱扫描图; (b): C 1s 峰的高分辨图谱; (c): O 1s 峰的高分辨图谱; (d): Te 3d 峰的高分辨图谱; (e): XRD 图谱; (f): FT-IR 图谱。

2.2 Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 类氧化酶活性研究

为初步评估 Hg^{2+} 能否触发 PI-TeNPs 的类氧化酶活性, 采用 UV-Vis 分析 Hg^{2+} (0.05 mmol L^{-1}) 对 PI-TeNPs (0.292 g L^{-1}) 催化 TMB ($0.832 \text{ mmol L}^{-1}$) 氧化过程中的吸收光谱及产物特征吸收随时间变化的曲线, 结果见图 3。

由图 3a 可知, Hg^{2+} 作用于 TMB 溶液时, 体系在 652 nm 处有弱吸收峰, 说明 Hg^{2+} 可加速氧气氧化 TMB, 但作用效果较弱; PI-TeNPs 与 TMB 混合后体系无明显吸收, 但加入 Hg^{2+} 后, 体系在 652 nm 有明显吸收峰, 说明 Hg^{2+} 存在下, PI-TeNPs 可催化 TMB 氧化, Hg^{2+} 触发了 PI-TeNPs 的类氧化酶活性。由图 3b 可知, Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 催化 TMB 氧化在 4~10 min 范围内具有良好的线性关系, 故后续选择 10 min 作为 Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 类氧化酶活性的反应时间。

与天然酶相似, 纳米酶的催化活性同样受到反应温度、pH 值、底物浓度和酶的质量浓度等因素的影响^[27]。为优化 Hg^{2+} 触发的 PI-TeNPs 类氧化酶活性, 本文比较分析了反应 pH 值、温度、TMB 浓度和 PI-TeNPs 质量浓度对 PI-TeNPs 类氧化酶活性的影响, 结果见图 4。

由图 4a 可知, 当反应 pH 值由 2 增大至 4 时, 体系吸光值大幅提高, 但继续增大反应 pH 值至 5, 体系吸光值大幅下降, 继续增大反应 pH 值, 体系吸光值变化较小, 说明 Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 类氧化酶活性对反应 pH 值较为敏感, 仅在反应 pH 值为 3~4 时具备类氧化酶活性, 且最适反应 pH 值为 4。由图 4b 可知, 随反应温度由 20°C 升高至 35°C , 体系吸光值显著增大, 但继续升高反应温度至 50°C , 体系吸光值大幅降低, 随反应温度升高至 100°C , 体系吸光值基本不变, 说明反应温度会显著影响 Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 的类氧化酶活性, 仅在反应温度低于 50°C 时具备类氧化酶活性, 且最适反应温度为 30°C ; 适当提高反应温度有利于 Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 的类氧化酶活性, 但过高温度可能导致 PI-TeNPs 团聚而发生一定程度的结构转变, 进而影响 Hg^{2+} 触发其类酶催化活性^[28]。由图 4c 可知, 体系吸光值随 TMB 浓度增大呈先增大后趋缓的变化, 并在 TMB 浓度达到 $1.04018 \text{ mmol L}^{-1}$ 时达到最大值, 说明当 PI-TeNPs 与 Hg^{2+} 浓度不变且 TMB 浓度较低时, PI-TeNPs 浓度大于底物 TMB 浓度, 其类氧化酶活性随底物 TMB 浓度增大而增强, 但当 TMB 浓度达到 PI-TeNPs 所能结合的饱和浓度时, PI-TeNPs 的类氧化酶活性最强且不受底物浓度变化影响。由图 4d 可知, 体系吸光值随 PI-TeNPs 浓度增大呈先增大后降低的变化趋势, 当 PI-TeNPs 浓度为 0.0365 g L^{-1} 时, Hg^{2+} 触发的类氧化酶活性最强。

为进一步评价 Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 类氧化酶活性的催化效率, 以 TMB 为底物进行典型的稳态催化动力学研究, 结果如图 5 所示, 根据 Michaelis-Menten 曲线图可知, Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 类氧化酶的初始速率随 TMB 浓度 ($0.1040175 \sim 1.24821 \text{ mmol L}^{-1}$) 增大而提高, 当 TMB 浓度为 $1.66428 \text{ mmol L}^{-1}$ 时, PI-TeNPs 类氧化酶的初始速率开始降低; 通过 Lineweaver-Burk 拟合线性方程计算得出, Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 类氧化酶的米氏常数 K_m 为 $0.8947 \text{ mmol L}^{-1}$, 最大反应速率 V_{max} 为 $8.7719 \times 10^{-8} \text{ mol (L s)}^{-1}$ 。

由表 1 可知, Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 类氧化酶的催化效率与 SA-FeNC 单原子纳米酶接近, 优于部分碳点复合材料如 CDs、S、N-CDs@Ce-MOF, 但逊于一些催化活性极高的贵金属基纳米酶如 CeO_2^3 , 说明 PI-TeNPs 具备较好的催化活性和中等的底物亲和力, 适用于检测领域。

上述结果表明本研究成功验证了 Hg^{2+} 能触发 PI-TeNPs 的类氧化酶活性, 通过系统优化, 确定了最佳反应条件, 并明确了其催化动力学参数, 为后续基于此原理构建 Hg^{2+} 检测的方法奠定了实验基础。

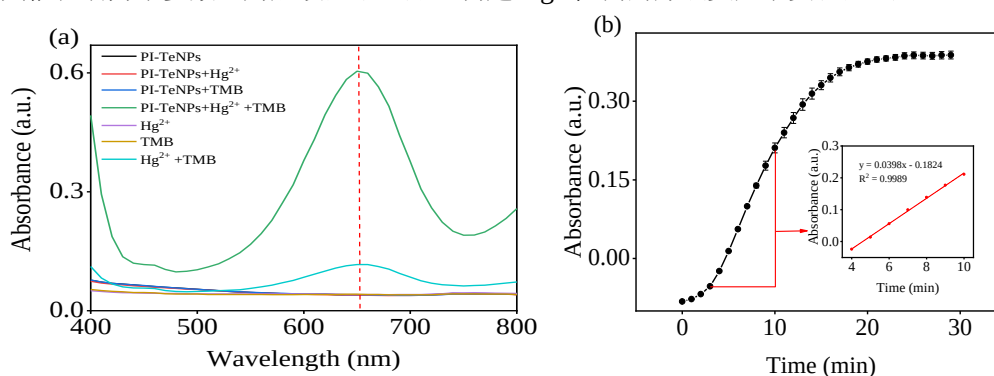


图 3 Hg^{2+} 对 PI-TeNPs 催化 TMB 氧化的影响

Fig.3 Effect of Hg^{2+} on PI-TeNPs-catalyzed oxidation of TMB

注: (a): 不同体系的紫外-可见吸收光谱; (b): TMB 氧化产物吸光值随时间的变化曲线, 内插图 4~10 min 范围内吸光值随时间的线性变化。 $n=3$, $RSD<5\%$ 。

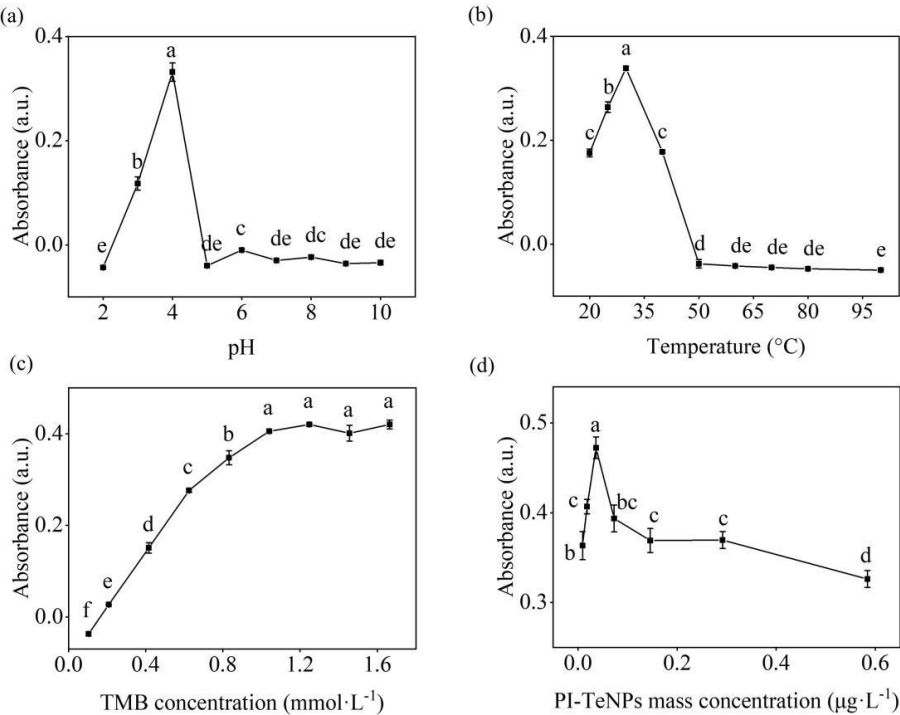


图 4 反应条件对 Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 催化 TMB 氧化体系吸光值的影响

Fig.4 Effects of reaction conditions on the absorbance of the TMB oxidation system catalyzed by PI-TeNPs in the presence of Hg^{2+}
注: (a): 反应 pH 值; (b): 反应温度; (c): TMB 浓度; (d): PI-TeNPs 质量浓度。不同字母表示同一因素、不同水平下体系吸光值差异显著 ($P<0.05$)。 $n=3$, $RSD<5\%$ 。

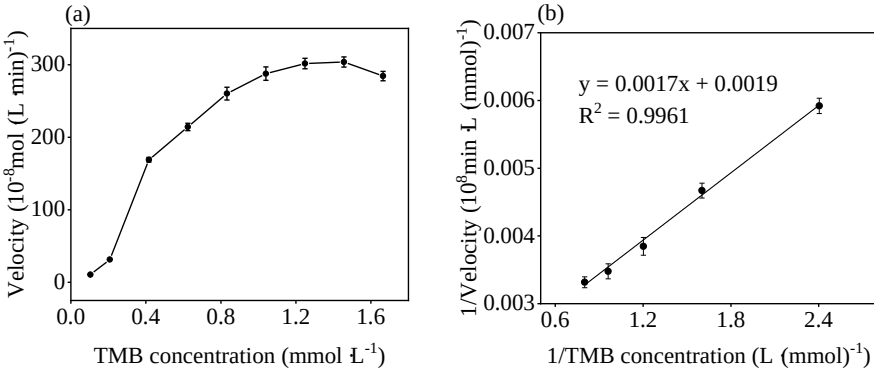


图 5 Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 类氧化酶活性的表观动力学

Fig.5 Apparent kinetics of PI-TeNPs-like oxidases in the presence of Hg^{2+}
注: 图 (a): TMB 浓度为 $0.104\ 02\sim1.664\ 28\ mmol\ L^{-1}$ 时的反应速率; 图 (b): 米氏方程的双倒数的 Lineweaver-Burk 图。 $n=3$, $RSD<5\%$ 。

表 1 PI-TeNPs 与其他材料类氧化酶的 K_m 和 V_{max} 值

Table 1 K_m and V_{max} values of PI-TeNPs and Other Oxidase-like Nanomaterials			
Material	$K_m/(mmol\ L^{-1})$	$V_{max}/(10^{-8}\ mol\ (L\ s)^{-1})$	Reference
PI-TeNPs	0.894 7	8.771 9	-
SA-FeNC	0.836	10.57	[29]
S, N-CDs@Ce-MOF	1.145	5.17	[30]
CeO23	3.8	70	[31]
CDs	0.35	1.29	[32]

2.3 Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 类氧化酶活性的作用机制

为探究 Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 类氧化酶活性的机制, 采用 XPS 分析 PI-TeNPs 与 Hg^{2+} 作用后元素组成及价态的变化, 结果如图 6 所示。与图 2 相比, PI-TeNPs 在 Hg^{2+} 触发下, 其 XPS 全谱图出现了 Hg 4f 的特征峰 (图 6a), 表明 PI-TeNPs 成功捕获了 Hg^{2+} ; 其 C 1s 和 O 1s 高分辨率光谱中特征峰的数量与结合能均未改变, 表明 Hg^{2+} 并未通过结合 PI-TeNPs 表面官能团触发其类氧化酶活性 (图 6b、6c); 其 Hg 4f 的高分辨光谱中出现 101 eV 和 105.05 eV 的特征峰 (图 6d), 表明其与汞化物存在强烈结合作用^[33]; 其 Te 3d 高分辨光谱中出现了新的特征峰 (564.61 eV) (图 6e), 与 HgTe 中 Te 的结合能高度吻合^[34], 表明 Hg^{2+} 与 PI-TeNPs 结合后保持二价的氧化态^[35]。这一结果表明, Hg^{2+} 与 PI-TeNPs 结合形成 HgTe, 触发其类氧化酶活性。

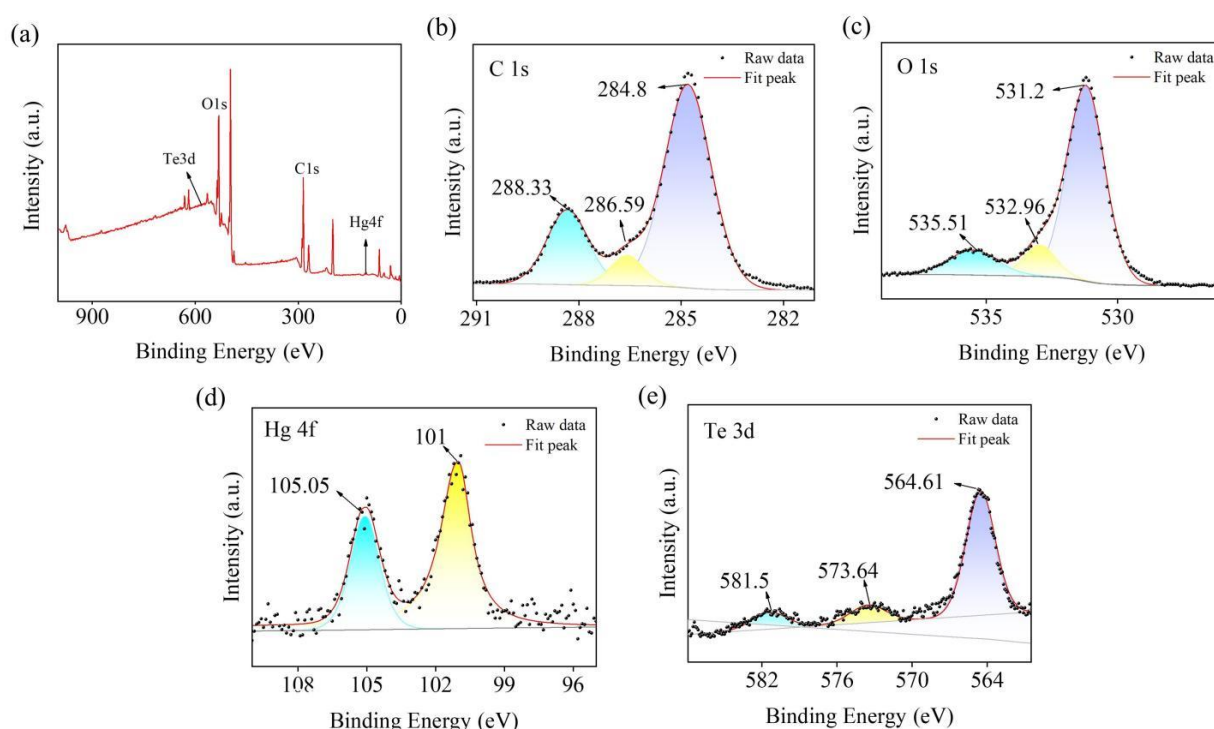


图 6 Hg^{2+} 触发后 PI-TeNPs 的 XPS 谱图

Fig.6 XPS spectra of PI-TeNPs in presence of Hg^{2+}

注: (a): 全扫描谱图; (b): C 1s 高分辨光谱; (c): O 1s 高分辨光谱; (d): Hg 4f 高分辨光谱; (e): Te 3d 高分辨光谱。

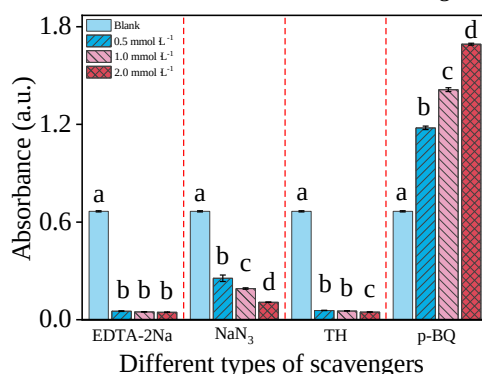


图 7 不同清除剂对 Hg^{2+} 触发的 PI-TeNPs 催化 TMB 氧化体系吸光值的影响

Fig.7 Effects of various quenchers on the absorbance of the TMB oxidation system catalyzed by PI-TeNPs in the presence of Hg^{2+}

注: 不同字母表示同一清除剂不同浓度组间体系吸光值差异显著 ($P < 0.05$)。n=3, RSD<5%。

纳米酶主要通过 ROS 的产生和电子转移发挥类氧化酶催化活性^[36], 此外, OV 也会显著提高纳米酶类氧化酶活性^[37,38]。为进一步探究 Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 类氧化酶活性的机制, 将 OH $^{\cdot}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 OV 的清除剂 TH、 NaN_3 、p-BQ 和 EDTA-2Na 添加至反应体系中, 分析体系吸光值变化, 结果见图 7, 加入 EDTA-2Na、 NaN_3 和 TH 后,

Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 类氧化酶活性被显著抑制,说明在催化反应过程中存在 OV,且 PI-TeNPs 通过催化 O_2 产生 $^1\text{O}_2$ 和 OH 发挥类氧化酶活性。加入 p-BQ 后, Hg^{2+} 触发 PI-TeNPs 的类氧化酶活性随 p-BQ 浓度增大而增强,说明催化反应过程中未产生 O_2^- 。

上述结果表明, Hg^{2+} 通过与 PI-TeNPs 结合产生 TeHg, 催化溶液中的 O_2 产生 $^1\text{O}_2$ 和 OH, $^1\text{O}_2$ 和 OH 进一步催化 TMB 氧化生成蓝色产物 oxTMB, 同时, 催化过程中存在的 OV 可以加快 TMB 的氧化速率。

2.4 基于 PI-TeNPs 的类氧化酶活性检测 Hg^{2+}

基于 Hg^{2+} 对 PI-TeNPs 类氧化酶活性的触发作用, 本文在上述优化的反应条件下, 在反应体系中加入不同浓度 Hg^{2+} ($0\sim150\ \mu\text{mol}\ \text{L}^{-1}$), 分析体系吸光值随 Hg^{2+} 浓度的变化规律, 结果显示, PI-TeNPs 的类氧化酶活性随 Hg^{2+} 浓度增大呈先增强后趋缓的变化 (图 8A), 在 Hg^{2+} 浓度为 $12.5\sim100\ \mu\text{mol}\ \text{L}^{-1}$ 范围内, 二者呈线性关系 (图 8B), 相关系数 R^2 为 0.9914, 检测限为 $10.769\ 6\ \mu\text{mol}\ \text{L}^{-1}$ 。

本研究合成的 PI-TeNPs 对 Hg^{2+} 的比色检测方法所得的检测限与基于煤副产品衍生纳米酶的检测限处于相近的微摩尔数量级, 低于 Q-TEPA ($4\ \text{mmol}\ \text{L}^{-1}$)-AgNPs 但高于大多数基于贵金属、碳点或复合纳米结构的先进传感器, 如铜纳米颗粒 Citrate-Capped Cu NPs 的检测限、金纳米颗粒纸基器件的检测限 (表 2)。

进一步评估该方法的选择性和抗干扰能力, 以 Na^+ 等金属离子替代反应体系中的 Hg^{2+} 以及在 Hg^{2+} 存在的条件下添加其他金属离子, 比较分析 PI-TeNPs 催化 TMB 体系的吸光值变化, 结果如图 9 所示。

由图 9a 可知, 16 种金属离子中, 仅 Hg^{2+} 能够有效触发 PI-TeNPs 的类氧化酶催化活性, 说明基于 PI-TeNPs 的类氧化酶活性能够特异性检测 Hg^{2+} 。由图 9b 可知, 其他 15 种金属离子存在的条件下, Hg^{2+} 同样能够触发 PI-TeNPs 的类氧化酶活性, 吸光值为原始数值的 0.59~1.06 倍, 具有良好的抗干扰能力, 但 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 对体系干扰较大。

在此基础上, 利用 Hg^{2+} 对 PI-TeNPs 类氧化酶活性的触发效应应用于不同水体中 Hg^{2+} 的检测, 以自来水、纯净水和湖泊水为基底, 加入不同浓度 Hg^{2+} , 评估 Hg^{2+} 的加标回收率, 结果见表 3, PI-TeNPs 检测自来水、纯净水和湖泊水中 Hg^{2+} 的加标回收率为 96.3%~105.68%, RSD 为 4.01%, 表明本方法可用于自来水、纯净水和湖泊水中 Hg^{2+} 的检测, 具有较好的准确性和实用性。

为评估本方法的绿色合成优势, 将本方法与典型 Au@GOr 纳米材料的合成方法^[43]进行对比, 结果见表 4 可知, 本方法的合成过程以水为唯一溶剂, 反应温度仅 $40\ ^\circ\text{C}$, 反应时间仅 1 h, 采用可再生普洱茶提取物为模板, 维生素 C 为温和还原剂, 有效避免有机溶剂和有毒化学试剂的使用, 符合绿色化学的核心原则。与 Au@GOr 等多步化学还原法相比, 本方法在反应条件温和性、合成简捷性和原料可再生性方面具有显著优势。

为评估本方法的实际应用潜力, 将本方法与当前主流的电化学法^[44]和荧光法^[45] Hg^{2+} 检测技术进行多维度对比 (表 5)。由表可知, 本方法的检出限虽然显著高于电化学法和荧光法, 但在预处理时间、操作专业性、检测模式等方面具有显著优势。此外, 本方法全程无需有机溶剂, 符合现场快检场景的便携化需求。因此, 本方法适用于资源有限地区或应急场景下微摩尔级以上 Hg^{2+} 的现场快速筛查。

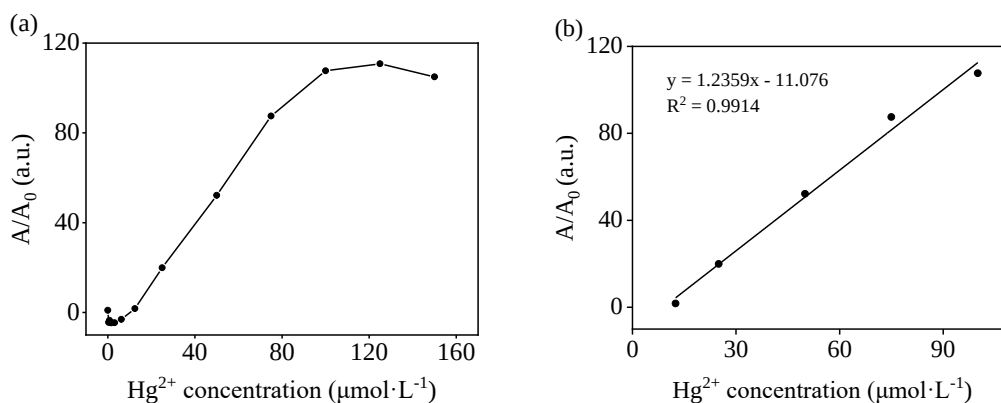


图 8 Hg^{2+} 浓度对 PI-TeNPs 催化 TMB 氧化体系吸光值的影响及二者的线性拟合

Fig.8 Effects of Hg^{2+} concentration on the absorbance of the TMB oxidation system catalyzed by PI-TeNPs and their linear correlation

注: (a): Hg^{2+} 浓度对体系吸光值的影响曲线; (b): Hg^{2+} 浓度与吸光值的线性拟合图。 $n=3$, RSD<5%。

表 2 PI-TeNPs 与其他纳米材料比色信号检测 Hg²⁺ 的检测范围和检出限

Table 2 Linear range and LOD of PI-TeNPs and Other nanomaterials for Colorimetric Hg²⁺ Detection

Material	Linear range/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOD/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Reference
Q-TEPA(4 mmol L ⁻¹)-AgNPs	20~100	20.26	[39]
PI-TeNPs	12.5~100	10.769 6	-
Ag@FeOOH-GO nanozyme	5~30	5.4	[40]
Citrate-Capped Cu NPs	0.05~10	0.185	[41]
AuNP-based μPAD	0.05~2	0.017	[42]

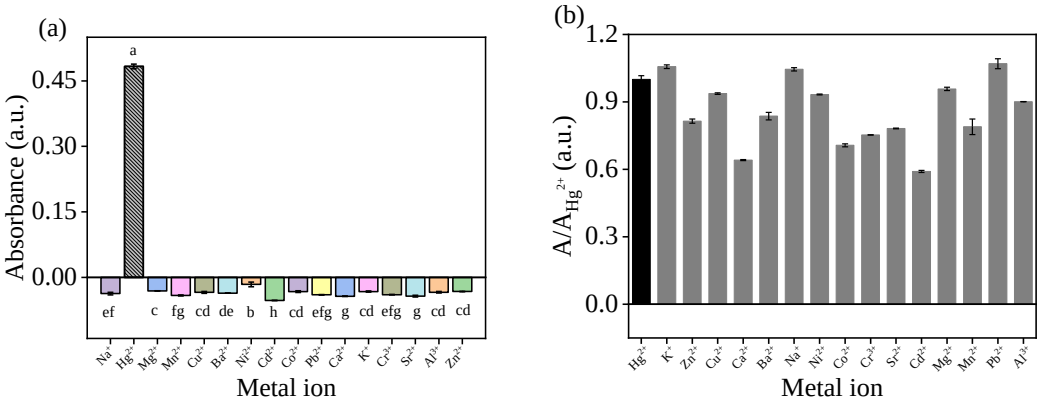


图 9 金属离子对 PI-TeNPs 催化 TMB 氧化体系吸光值的影响

Fig.9 Effects of metal ions on the absorbance values for the catalytic oxygen oxidation of TMB

注: (a): 添加不同金属离子的体系; (b): 添加不同金属离子和 2 mmol L⁻¹ Hg²⁺ 的体系。图中不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)。n=3, RSD<5%。

表 3 不同水体 Hg²⁺ 加标回收实验

Table 3 Hg²⁺ Spiking Recovery Experiments in Different Water Systems

Sample	Added amount/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery amount/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%	Recovery rate/%
Tap water	12.5	12.37	3.04	98.99
	50	50.2	0.96	100.41
	100	96.3	3.21	96.3
Purified water	12.5	12.5	4.01	100
	50	50.46	2.11	100.93
	100	103.38	0.02	103.38
Lake water	12.5	12.83	3.63	102.64
	50	52.84	0.96	105.68
	100	101.49	1.53	101.49

表 4 PI-TeNPs 合成与 Au@GOr 合成工艺的绿色化学指标对比

Table 4 Comparison of Green Chemistry Metrics between PI-TeNPs and Au@GOr Synthesis

Green chemistry metric	PI-TeNPs	Au@GOr synthesis method
Reaction solvent	Water only	Water and strong acids
Reaction temperature	40 °C	Room temperature to 80 °C
Reaction time	1 h	>24 h
Reducing agent	Ascorbic acid	Chemical reducing agents
Template/stabilizer	Pu-erh tea water extract	Chemical surfactants or GO
Use of organic solvents	None	Strong acids/oxidizing agents

表 5 本方法与电化学法、荧光法检测 Hg²⁺的多维度对比

Table 5 Multi-dimensional Comparison of the Proposed Method with Electrochemical and Fluorescence Methods for Hg²⁺ Detection

Comparison metric	Electrochemical method	Fluorescence method	This work
LOD	0.2 nmol L ⁻¹	1 nmol L ⁻¹	10 μmol·L ⁻¹
Pretreatment time	>30 min	15~60 min	3 min
Analysis time	30 min	10~30 min	10 min
Operational expertise	Requires professional training	Moderate	Very low
Cost per test	Medium-high	Medium	Very low
Use of organic solvents	Generally not required	Partial involvement	None
Detection mode	Requires signal conversion	Requires instrument collection	Direct colorimetric

2.5 结论

本研究以普洱茶水提物为绿色模板，成功构建了粒径均一、分散性良好的新型碲纳米酶（PI-TeNPs）。研究发现，Hg²⁺能特异性触发 PI-TeNPs 的类氧化酶活性，其机制在于 Hg²⁺与 PI-TeNPs 结合形成 HgTe，进而催化溶解氧产生 ¹O₂ 和 OH 等活性氧物种，并伴随氧空位的参与。在最优反应条件下（pH 值 4.0，30 ℃），PI-TeNPs 对底物 TMB 展现出良好的催化效率（*K_m*=0.894 7 mmol L⁻¹，*V_{max}*=8.771 9×10⁻⁸ mol (L s)⁻¹）。基于此触发效应，成功构建了一种简单、快速、可视化的 Hg²⁺比色检测方法，线性范围为 12.5~100.0 μmol L⁻¹，检出限为 10.77 μmol L⁻¹，并成功应用于实际水样的检测。本研究拓展了普洱茶在绿色合成功能纳米材料中的应用，证实纳米碲可作为 Hg²⁺触发型纳米酶用于比色传感，为纳米碲在纳米酶领域的应用开辟了新方向，也为环境中 Hg²⁺的现场快速监测提供了新的技术途径。未来可在此基础上，通过表面修饰等方法进一步优化 PI-TeNPs 的类酶活性和稳定性，提高其对 Hg²⁺的检测灵敏度及对复杂基质的抗干扰能力。

参考文献

[1] BILAL M, KHALIQ N, ASHRAF M, et al. Enzyme mimic nanomaterials as nanozymes with catalytic attributes [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2023, 221: 112950.

[2] WANG Z, ZHANG R, YAN X, et al. Structure and activity of nanozymes: nspirations for de novo design of nanozymes [J]. Materials Today, 2020, 41: 81-119.

[3] 杜鹏,高利增,焦健,等.纳米酶:结合天然酶和人工催化的力量[J].中国科学院院刊,2024,39(5):809-820.

[4] 吴坤.纳米酶的研究及应用进展[J].工业微生物,2023,53(6):84-87.

[5] 向征.碲基纳米材料设计、制备及其性能研究[D].太原:太原科技大学,2022.

[6] 王广兰.碲纳米材料的可控制备、复合及其电催化性能研究[D].徐州:中国矿业大学,2023.

[7] 车惹惹.碲纳米材料的可控制备及生物效应研究[D].长春:长春理工大学,2023.

[8] 王起程.硫族元素修饰铁基电催化剂的原位合成及其析氧性能研究[D].马鞍山:安徽工业大学,2023.

[9] GUO L, MAO L, HUANG K, et al. Pt-Se nanostructures with oxidase-like activity and their application in a selective colorimetric assay for mercury(II) [J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(18): 10738-10750.

[10] CAO H, XIAO J, LIU H. Enhanced oxidase-like activity of selenium nanoparticles stabilized by chitosan and application in a facile colorimetric assay for mercury (II) [J]. Biochemical Engineering Journal, 2019, 152: 107384.

[11] YE X, FENG H, CHEN Z, et al. Soft-templated fabrication of multifunctional selenium nanozymes using carbon quantum dots for sensing applications [J]. Carbon, 2026, 246: 120859

[12] 胡伟英,叶锡光,陈忠正等.普洱茶-硒掺杂碳量子点和单质硒的同时制备及其在 Fe³⁺检测中的应用[J].食品工业科技,2023,44(3):316-324.

[13] NUNE S K, CHANDA N, SHUKLA R, et al. Green nanotechnology from tea: phytochemicals in tea as building blocks for production of biocompatible gold nanoparticles [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(19): 2912-2920.

[14] ONITSUKA S, HAMADA T, OKAMURA H. Preparation of antimicrobial gold and silver nanoparticles from tea leaf extracts [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2019, 173(1): 242-248.

- [15] 叶锡光.茶-纳米硒构建、表征及其应用研究[D].广州:华南农业大学,2018.
- [16] MA C, YAN J, HUANG Y, et al. The optical duality of tellurium nanoparticles for broadband solar energy harvesting and efficient photothermal conversion [J]. *Science Advances*, 2018, 4(8): 9886-9894.
- [17] HUANG G, LIN Y, ZHANG L, et al. Synthesis of sulfur-selenium doped carbon quantum dots for biological imaging and scavenging reactive oxygen species [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 19651.
- [18] YAN W, LI S, FAN C, et al. Effect of surface carbon-oxygen complexes during NO reduction by coal char [J]. *Fuel*, 2017, 204: 40-46.
- [19] MIAO Y, WEN S, ZUO Q, et al. Co-adsorption of NaOL/SHA composite collectors on cassiterite surfaces and its effect on surface hydrophobicity and floatability [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 308(21): 2451-2459.
- [20] WANG J, WU D, ZHAO H, et al. Facile synthesis of DES-based functionalized polyaniline@Fe₃O₄ magnetic microspheres for continuous and efficient dye removal: properties and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 344: 126984.
- [21] JIANG L, ZHENG K. A rapid classification method of tea products utilizing X-ray photoelectron spectroscopy: relationship derived from correlation analysis, modeling, and quantum chemical calculation [J]. *Food Research International*, 2022, 160: 111689.
- [22] YU H, CHU Y, ZHANG T, et al. Recovery of tellurium from aqueous solutions by adsorption with magnetic nanoscale zero-valent iron (NZVFe) [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 177: 1-8.
- [23] PENG M, XIE R, WANG Z, et al. Blackbody-sensitive room-temperature infrared photodetectors based on low-dimensional tellurium grown by chemical vapor deposition [J]. *Science Advances*, 2021, 7(16): eabf7358.
- [24] LI G, ZHANG D, QIN S. Preparation and performance of antibacterial polyvinyl alcohol/polyethylene glycol/chitosan hydrogels containing silver chloride nanoparticles via one-step method [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(7): 972.
- [25] 李灿,吕金博,刘会平,等.分级醇沉裙带菜褐藻糖胶及其体外降血糖活性研究[J].食品工业科技,2024,45(8):309-317.
- [26] 陈平,殷辉莉,刘涛.食用菌中氨基酸与铜离子配合工艺优化[J].食品科学,2011,32(18):123-127.
- [27] GAO L, ZHUANG J, NIE L, et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles [J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(9): 577-583.
- [28] 郭磊磊.纳米硒和铂纳米材料模拟氧化酶特性及纳米硒抗动脉粥样硬化活性的研究[D].武汉:华中科技大学,2017.
- [29] LIU F, JIAO F, WANG T, et al. Free reactive oxygen species-independent dual enzymatic activity of iron single-atom catalyst for hydrogel-assisted portable visual analysis [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 686: 420-429.
- [30] JESURAJ R, PERUMAL P. A highly effective peroxidase-mimic nanozyme of S, N-carbon dot-decorated cerium organic framework-based colorimetric detection of Hg²⁺ ion and thiophanate methyl [J]. *Analytical Methods*, 2024, 16(22): 3562-3576.
- [31] WANG L, ZENG Y, SHEN A, et al. Three dimensional nano-assemblies of noble metal nanoparticle-infinite coordination polymers as specific oxidase mimetics for degradation of methylene blue without adding any cosubstrate [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(11): 2052-2055.
- [32] JIA Z, LIU Y, CHENG L, et al. Carbon dots with light-responsive oxidase-like activity for colorimetric detection of dopamine and the catalytic mechanism [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2023, 11: 1288418.
- [33] ALNOMAN R B, ALJOHANI M S, ALHARBI H Y, et al. Designing and evaluation of thiosemicarbazide-functionalized/ion-imprinted cellulose for selective removal of mercury (II) ion [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2024, 198: 105882.
- [34] CHEN X, FENG H, XIAN H, et al. Construction of stable and multifunctional tellurium nanoparticles using chitosan and carbon quantum dots as functional templates [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 312: 144101.
- [35] XIONG C, WANG H, DENG L, et al. Novel triazine-based sulfur-containing polyamides: preparation, adsorption efficiency and mechanism for mercury ions [J]. *European Polymer Journal*, 2024, 202: 112588.
- [36] 冯路平.二硫化钼基纳米酶类酶催化与比色分析应用研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2022.
- [37] 白爽.高分散镍基催化剂的制备及其 CO₂ 加氢催化反应性能研究[D].北京:中国石油大学,2020.
- [38] ZHAO L, LIU Y, XI X, et al. Design of dual-LSPR Bi/W₁₈O₄₉ composite and its red-light driven photocatalytic property in the photocatalytic degradation of PPCPs [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148119.
- [39] ALHARTHI M D, ALZAHIRANI K E, ALSWIELEH A M. Quaternized tetraethylenepentamine-capped AgNPs for selective and rapid colorimetric detection of mercury(II) in water [J]. *Scientific Reports*, 2025, 15(1): 39850.
- [40] DAS T, BORAH P, SAIKIA M, et al. Transforming coal byproducts into a novel oxidase-mimetic nanozyme for colorimetric detection of

- mercury ions [J]. ACS Sustainable Resource Management, 2025, 2(8): 1379-1389.
- [41] LI Q, WU F, MAO M, et al. A dual-mode colorimetric sensor based on copper nanoparticles for the detection of mercury-(ii) ions [J]. Analytical Methods, 2019, 11(31): 4014-4021.
- [42] MAO M X, ZHENG R, PENG C F, et al. DNA-Gold nanozyme-modified paper device for enhanced colorimetric detection of mercury ions [J]. Biosensors, 2020, 10(12): 211.
- [43] WOJNICKI M, MICHORCZYK B, WOJTASZEK K, et al. Zero waste, single step methods of fabrication of reduced graphene oxide decorated with gold nanoparticles [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2022, 31: e00387.
- [44] 王玲丽,杨通,黄龙等.基于双重信号放大策略的生物传感器用于汞离子的灵敏可视化检测[J].分析化学,2024,52(11):1678-1686.
- [45] 刘婷,王文琪,刘志群,等.基于量子点和倏逝波的汞离子检测光纤传感器[J].光学学报,2018,38(10):122-127.