

纳米酶在食品保鲜中的应用

崔方超¹, 李兰玲¹, 王当丰¹, 励建荣^{1*}, 李婷婷^{2*}

(¹渤海大学食品科学与工程学院 生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心

中国轻工业海水鱼加工重点实验室 辽宁锦州 121013

²大连民族大学生命科学院 辽宁大连 116600)

摘要 具有优异广谱抗菌特性的纳米酶,为解决由微生物引起的食品腐败问题提供了一种全新策略。纳米酶可在生理环境中催化相应的底物而产生活性氧,因其制备简便、成本低、催化效率高,易于规模化生产和稳定性高等优点,故在食品保鲜领域具有广阔的应用前景。本文综述纳米酶的分类,包括金属或金属氧化物基纳米酶、碳基纳米酶、聚合物基纳米酶及其它材料,调控纳米酶抗菌活性的主要因素(大小、形态、涂层及改性、组成成分等),为如何设计高效抗菌纳米酶提供了参考。本文还阐述纳米酶在食品保鲜中的应用,包括纳米酶基抗菌薄膜应用及其在检测食品中细菌污染水平中的应用。由于其广谱抗菌特性和可忽略的生物毒性,抗菌纳米酶能降低食品工业中微生物的危害,而且有助于控制食品生产及加工中的交叉污染问题,对保障食品安全,促进食品工业健康可持续发展具有十分重要的现实意义。总而言之,抗菌纳米酶有望成为一种新型的抗菌剂和/或策略,在食品保鲜中展现出广阔的应用前景。

关键词 纳米酶; 抑菌; 微生物; 食品保鲜; 应用

文章编号 1009-7848(2024)03-0405-13 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.03.039

新鲜水果、蔬菜、水产品和肉类在收获、运输和储存过程中极易受到微生物污染。据世界卫生组织的报告,由微生物污染引发的食源性疾病,导致全世界约 6 亿人口感染和 42 万人死亡,严重威胁公众健康^[1]。每年全球约 25% 的食品损失来源于微生物污染,食品微生物污染是导致食品变质的重要原因之一^[2-3]。食品变质和污染会导致许多问题,如质地、颜色、营养率的损失,并引起病原体生长,从而降低产品质量并使其不可食用。为了避免上述情况,人们使用不同保存方法来减少食品腐败并延长食品货架期,如加热、干燥^[4]、盐渍^[5]、冷冻^[6]、发酵^[7]和活性抗菌包装系统^[8]。天然抗菌剂因对食品中微生物的抗性而受到越来越多的关注。然而,天然抗菌剂(精油^[9]、抗菌肽^[10]等)和防腐剂^[11]由于性质不稳定或抗菌效果差,在减少微生物负荷和维持食品质量的效率方面存在若干缺点和限

制。有必要开发新的抗菌策略来缓解食品微生物污染导致的腐败问题。

一种新颖的抗菌方式——基于纳米材料的抗菌策略正在兴起。基于纳米材料的抗菌策略为有效抑制微生物和生物膜感染提供了新的机会。这种材料既可直接作为新型抗菌剂,也可作为抗菌剂的纳米载体。此外,生物体内还可利用生物催化剂来抑制细菌生长或破坏生物膜,如天然酶。天然酶因优异的催化活性和对特定底物的高选择性而被认为是抗生素的首选替代品。然而,天然酶的一些内在缺点极大地限制了其作为抗菌剂的潜力,如生产成本低、生产条件复杂、催化稳定性低。纳米酶作为一种新型、基于纳米材料的酶,因与天然酶相比具有制备简便、成本低、易于规模化生产和稳定性高等优点而引起极大的关注。纳米酶由碳纳米管^[12]、氧化石墨烯^[12]、富勒烯^[13]、聚合物基材料^[14]、贵金属和非贵金属^[15]及其衍生物组成,可在一定生理环境中催化相应的底物产生活性氧(ROS),在抗菌领域拓展中具有广阔的应用前景。

目前为止,绝大多数纳米酶的研究主要集中于生物传感器^[16-17]和生物医学^[18-20]等方面。有关抗菌纳米酶在食品保鲜中的应用尚未得到较深入的探讨。本文综述纳米酶的分类及影响其抑菌性的

收稿日期: 2023-03-07

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U20A2067);辽宁省自然科学基金博士科研启动基金计划项目(2022-BS-301)

第一作者: 崔方超,男,博士,副教授

通信作者: 励建荣 E-mail: lijr6491@163.com

李婷婷 E-mail: tingting780612@163.com

因素,抗菌纳米酶在食品保鲜中的应用。

1 纳米酶的概念

在早期的研究中,发现了富勒烯衍生物的超氧化物歧化酶(SOD)模拟活性^[21]。随后发现 Fe_3O_4 具有与天然酶辣根过氧化物酶(HRP)相似的生物活性^[22-23]。从那时起,“纳米酶”概念得到发展,研究出版物数量不断增加^[24-25]。纳米材料指的是尺寸(至少在一个维度上)为1~100 nm的材料。在这种维度下,纳米材料可能具有独特的化学、物理和机械性能,而这些性能与散装材料不同。纳米酶是一种无机纳米颗粒,在氧化还原反应中具有类似酶的特性,因此加工的纳米材料既具有独特的性能又具有催化功能^[26-27]。由于纳米酶具有合成方便、高催化活性、高稳定性和成本等优点,近年来成为研究的热点。

2 纳米酶的分类

受天然酶的优越性启发,开发具有酶模拟功能的新型替代品是近年来的热点。数十种被称为纳米酶的新兴纳米材料具有意想不到的酶模拟活性。最近,研究人员专注于探索在生物传感、诊断、免疫测定和治疗等众多领域具有广泛应用的酶模拟物的潜力^[28-29]。特别是,纳米酶的强大抗菌性能催生了各种新的抗菌策略。在本节中,根据元素组成和形态结构,列出了各种具有代表性的纳米酶和相关的抗菌策略的抗菌剂,包括金属氧化物、金属、聚合物基纳米材料和碳基纳米材料。

2.1 金属或金属氧化物基纳米酶

2.1.1 铜基纳米酶 近期的许多报道指出,金属纳米材料也可以成为酶模拟物的潜在候选者^[30-32]。Cu表现出良好的抗菌性能,但高毒性限制了其在活体中的直接使用。目前,已经证明低毒性Cu基纳米材料更优选作为纳米酶,因为其催化活性的pH值范围比铁基纳米酶宽。因此,大量的Cu基纳米材料被报道用作细菌催化治疗的纳米酶。例如,基于Cu离子与氨基酸的高配位能力,构建了一种具有类过氧化物酶催化活性的Cu基纳米酶,用于同时杀灭细菌和加速伤口愈合。虽然铜基水凝胶纳米酶具有良好的抗菌性能,但其催化活性难以调节以增强抗菌效果。最近,研究表明一些外部刺

激,如光、温度和pH值可以特异地激活纳米酶,提高其催化活性。

Xi等^[27]表明,Cu修饰的Cu/碳纳米酶比CuO修饰的Cu/碳纳米酶具有更高的类过氧化物酶催化活性,可以催化 H_2O_2 产生更多的 $\cdot\text{OH}$,从而实现有效的广谱抗菌。此外,与单金属CuS和CoS相比,双金属 CuCoS_4 纳米粒子在中性pH值下表现出优异的过氧化物酶样活性和抗菌能力,适用于烧伤感染的治疗^[33]。综上所述,上述工作不仅为全面了解Cu基纳米酶的催化机制以提高纳米酶的治疗效率提供了有价值的参考,而且为设计选择性抗菌疗法提供了新的策略。

2.1.2 铁基纳米酶 铁基纳米材料因其独特的顺磁性或超顺磁性磁化行为而被广泛用于生物医学应用,特别是在生物分离、靶向药物递送、磁共振成像、生物传感器和热疗等方面。2007年,Gao等^[34]首次报道磁铁矿(Fe_3O_4)纳米粒子由于其表面富含 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 而具有内在的过氧化物酶样活性。这项原创工作推动了铁基纳米酶在各种生物领域的应用,包括生物测定、肿瘤治疗和抗菌。之后,一种氧化铁纳米酶可以在酸性条件下催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$,以对抗细菌并防止生物膜形成。最近,Xu等^[35]通过转化大蒜中的天然有机硫化物,合成了一种具有优异抗菌活性的新型纳米硫化铁。他们发现纳米铁硫化物可释放硫化氢,与大蒜衍生的有机硫化物相比,在杀死多种致病菌和耐药菌方面的抗菌效力提高近500倍。此外,纳米硫化铁是一种纳米酶,具有过氧化物酶样活性,可催化 H_2O_2 的氧化,加速多 H_2S 的释放,从而提高其抗菌效率。试验结果表明,纳米硫化铁不仅具有广谱抗菌性能,还能破坏人体龋齿上的生物膜,加速创面愈合。此外,铁基纳米酶的催化活性与它们的大小有关。一些研究表明^[36],较小尺寸(6 nm)的 Fe_3O_4 纳米粒子比13 nm尺寸的纳米粒子具有更高的催化活性,因为它们的大表面积可以为反应底物提供更多的结合位点。此外,Durmus等^[37]发现果糖代谢刺激可以提高 Fe_3O_4 纳米粒子对革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌感染的吸收和功效。

Wei等^[38]开发了用于 H_2O_2 和葡萄糖检测的传感平台 Fe_3O_4 纳米粒子作为过氧化物酶的模拟物。底物如ABTS(2,2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-

6-磺酸)二铵盐)或 TMB(3,3',5,5'-四甲基离苯胺)用于通过比色反应来检查过氧化物酶样性质。Zhang 等^[39]进行了详细的研究,以研究水-有机溶剂对 HRP 和 Fe₃O₄ 基纳米酶活性的影响。结果表明,纳米酶的相对催化活性通常优于 HRP。

除了类似过氧化物酶的活性外,铁基纳米酶还可以作为过氧化氢酶、超氧化物歧化酶和葡萄糖氧化酶等,调节疾病治疗中的活性氧(ROS)水平。Durmus 等^[37]通过重组人铁蛋白壳层与 Fe₃O₄ 纳米酶核心,开发出一种铁蛋白纳米酶(Fenozyme),具有特异性靶向血脑屏障和类过氧化氢酶活性。Fenozyme 具有预防脑型疟疾的能力。简而言之,上述基于铁纳米酶显示出作为治疗生物膜相关疾病的候选者的强大潜力。此外,将铁基纳米酶的独特磁性与其仿生催化特性相结合可能是一种对抗细菌的新策略。

2.2 碳基纳米酶

碳基纳米材料,如碳点、氧化石墨烯、碳纳米管和富勒烯,已被广泛发现用于催化应用。最近有研究团队报道了碳纳米管的过氧化物酶样活性。Song 等^[40]研究了单壁碳纳米管(SWNT)内在的过氧化物酶样的活性,其活性取决于 pH 值、温度和 H₂O₂, 结果证实催化活性是由于 SWNT 而不是痕量的金属催化剂。然而,如 Cui 等^[41]的研究表明,Fe 含量确实影响了螺旋碳纳米管的活性。结果表明,较高的铁含量会导致更好的催化活性。尽管它们表明螺旋碳纳米管比多壁碳纳米管(MWNT)具有更好的催化性能,但没有对螺旋碳纳米管和单壁碳纳米管进行直接比较。需要更进一步的研究来了解这些研究之间的差异。

Lin 等^[42]还发现氧化石墨烯具有内在的过氧化物酶模拟活性。由于其非常大的比表面积以及对有机基材的高亲和力,氧化石墨烯对 TMB 具有一定的亲和力(氧化石墨烯 K_m 为 0.0237 mmol/L)。Guo 等^[43]首次合成了一种以血红素作为过氧化物酶模拟物的功能化石墨烯。功能性混合纳米片是通过石墨烯和血红素之间的 p-p 相互作用形成的。Wei 等^[28]和 Liu 等^[44]的研究小组的结果表明,其它纳米材料可以与石墨烯复合,由于协同作用而增强了过氧化物酶模拟活性。

石墨烯基纳米粒子具有良好的过氧化物酶样

活性。石墨烯基纳米粒子的抗菌性能主要取决于其大小、形状和电子传递特性。石墨烯量子点(GQDs)在低水平的 H₂O₂ 下产生的·OH 导致对革兰氏阴性和革兰氏阳性病原菌均有抑菌作用。模型研究结果也显示,在小鼠模型^[45]中使用石墨烯模拟酶治疗感染伤口时,抗菌活性增强,且 H₂O₂ 浓度较低。

其它形式的碳,例如纳米点、纳米颗粒和氮掺杂纳米点也被研究以模拟过氧化物酶的活动。

2.3 聚合物基纳米酶

由天然聚合物和人工合成聚合物制备的导电聚合物纳米复合材料也可用于制备新型酶膜材料。例如,壳聚糖或 β-聚赖氨酸作为天然聚合物可用于合成带正电的抗菌纳米材料。掺杂合成的聚合物可以提供官能团和增加表面电荷,从而提高聚合物材料的催化效率。导电聚合物基纳米复合材料由于官能团众多、表面积大、氧化还原性能优异,已成为一种新型的酶模拟材料。

Li 等^[46]合成了一种新型有机聚合物 FeP-POPBFPB,具有三维互联多孔结构,具有高比表面积和丰富的表面催化活性位点。FePPOPBFPB 在长波可见光和近红外区(NIR)表现出良好的吸收能力,在底物 TMB 上表现出良好的过氧化物酶样活性。基于 FePPOPBFPB 的特点,Li 建立了一种灵敏度高、稳定性好的金黄色葡萄球菌快速目视检测方法。通过芬顿反应,FePPOPBFPB 可以有效地分解低浓度物质,而 H₂O₂ 又生成了大量的·OH 自由基,从而避免了高浓度 H₂O₂ 的使用。在近红外辐射下,其对金黄色葡萄球菌具有良好的杀菌效果。

Niu 等^[47]合成了一种柠檬酸酐修饰的 PEI-MoS₂(Cit-MoS₂),通过调节 pH 值响应型柠檬酸酐进行电荷转换。此外,pH 值的降低激活了 MoS₂ 过氧化物酶的活性。随着正电荷的结合和酶活性的激活,通过改变照射时间,可以在短时间内选择性杀灭革兰氏阴性菌。基于可调节的表面电荷特性,Cit-MoS₂ 在照射 10 min 和 25 min 内可完全杀灭金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。

Hu 等^[48]使用 CeO_{2-x} 纳米棒(NRs)和聚乙烯醇(PVA)制备了具有氟过氧化物酶活性的自支撑纳米纤维毡。结果表明,PVA 纤维包埋后,CeO_{2-x} 的

催化活性仍保持在聚合物基体中。对大肠杆菌污染的研究表明,嵌入的 CeO_{2-x} 纳米粒子像天然的氟过氧化物酶,获得类似的氟过氧化物酶活性,催化 Br^- 和 H_2O_2 氧化生成 HOBr 。由于无机活性成分具有持续的防污性能,该 PVA/CeO_{2-x} 纳米纤维毡材料作为一种新型的防污涂层,可应用于水净化等领域。

2.4 其它纳米酶

除上述纳米酶外,其它纳米酶也表现出优异的抗菌效率。Li 等^[49]通过将 GOx 和血红蛋白偶联到 MnCO_3 模板 (GOx-Hb MRs) 中制造酶级联微反应器。在弱酸性条件下, GOx 可有效消耗葡萄糖生成 H_2O_2 , H_2O_2 可进一步被释放的 Fe^{3+} 催化成 $\cdot\text{OH}$, 从而显著抑制细菌生长和生物膜形成。Wang 等^[50]合成了一种新型 Co-V 混合金属氧化物 (MMO) 纳米线,具有过氧化物酶和类超氧化物歧化酶催化活性,对大肠杆菌表现出强大的抗菌活性。为了在复杂的生物环境中实现良好的抗菌性能,设计出人工酶级联微反应器。

3 影响纳米酶催化抑菌活性的因素

类似于天然酶,纳米酶的抑菌活性可以通过许多因素进行调节(图1)。纳米酶独特的物理化学性质,如尺寸、形状、组成成分和表面化学等,会影响其催化抑菌活性。不同纳米酶的尺寸和形状与细菌生物分子的尺寸和形状相似,提供了多种可以通过表面功能化调节的相互作用^[51]。例如,高

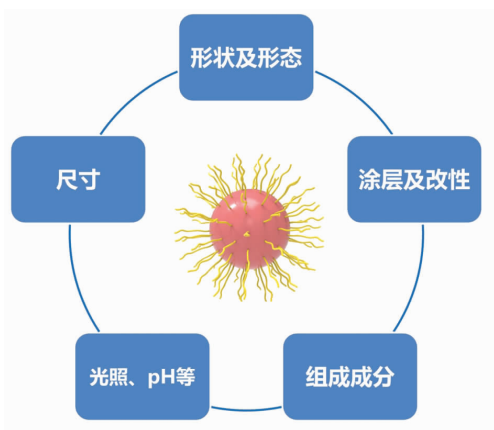


图1 影响纳米酶催化抑菌活性的因素

Fig.1 Factors affecting the antibacterial catalytic activity of nanozymes

比表面积和多价相互作用是研发新型抗菌纳米酶的重要因素^[52]。接下来,对几个重要因素进行简单总结。

3.1 尺寸

纳米酶的大小可调节催化活性,这已在许多研究中得到证明。2007年,Gao 等^[53]研究了不同尺寸的 Fe_3O_4 纳米粒子的催化活性,并在试验中选择了 30, 150 和 300 nm 的 Fe_3O_4 纳米粒子。试验数据表明,30 nm Fe_3O_4 纳米粒子具有最高的类过氧化物酶特性,而 300 nm Fe_3O_4 纳米粒子表现出最低的催化活性。这可能是由于较小的纳米粒子具有较高的比表面积以与相应的基材结合。在此基础上可通过改变纳米酶的大小来调节其催化活性。

3.2 形状和形态

纳米酶的生物催化性能也可以通过控制形状和形态来调控。为了验证这一点,Ge 等^[53]制造了两种 Pd 纳米材料:立方体和八面体。通过使用电子自旋共振 (ESR) 光谱,他们发现具有较低表面能的 Pd 八面体具有比 Pd 纳米立方体更高的超氧化物歧化酶和过氧化氢酶特性。进一步的细胞试验表明,在相同条件下,钯八面体具有更高的 ROS 去除率与 Pd 纳米立方体相比的能力。这项工作可能会促进纳米酶的发展具有高催化性能以对抗氧化应激。

3.3 表面涂层及改性

表面改性,包括涂层、官能团和表面电荷也会影响纳米酶催化能力。柠檬酸盐修饰的 Au 纳米粒子具有类似 GOx 的特性,而半胱氨酸修饰的 Au 纳米粒子可以作为过氧化物酶模拟物。Irreverre 等^[54]探索了具有不同表面修饰的 Au 纳米粒子的过氧化物酶样性能的差异。在他们的工作中,选择了“裸”、氨基修饰以及柠檬酸盐修饰的 Au 纳米粒子进行比较。通过一系列试验,他们发现“裸露”的 Au 纳米粒子与其它 Au 纳米粒子相比表现出更高的催化活性。

天然酶的超高酶催化活性是归因其固有的催化结构,如催化活动中心和底物结合位点。例如,通过对碳点上的 Cu^{2+} 进行修饰,Vazquez 等^[55]证明了 Cu^{2+} -C dots 可以作为辣根过氧化物酶的模拟物,因为 Cu^{2+} 可以模拟催化中心。借助 Cu^{2+} -C dots 表面的 β -环糊精 (β -CD) 基团的功能,获得

的 β -CD-Cu²⁺-C dots 点可以表现出增强的类过氧化物酶特性。这可能是因为 β -CD 作为底物结合位点以丰富底物。

Wang 等^[56]还发现高效的石墨烯基可以通过合理优化构建纳米酶特定表面官能团的数量。在他们的工作中,石墨烯量子点被选为纳米酶模型。在简单的氧化回流方法之后,获得了富含氧化基团的石墨烯量子点(o-GQDs)。由于 o-GQDs 表面有丰富的羰基和羧基,以及可忽略不计的羟基,所获得的纳米材料在较宽的 pH 值范围内表现出优异的类过氧化物酶性质。动力学分析进一步表明,o-GQDs 的 K_m 值比其它 GQDs 低 5 倍,甚至比辣根过氧化物酶低一个数量级。此外,对于双金属纳米酶,可通过简单地验证金属成分的比例来实现可调节的酶活性。这项研究可能会促进纳米酶通过简单合成和表面修饰的探索。

3.4 组成成分

纳米酶的催化活性也可以通过改变纳米材料中组分比例来调节,例如,受天然酶的结构和催化机制的启发,Sang 等^[57]提出了一种提高纳米酶催化能力的仿生策略。在天然辣根过氧化物酶中,铁卟啉被认为是催化中心,而暴露的血红素边缘则作为底物结合位点。在他们的工作中,Fe³⁺掺杂的介孔碳纳米球(Fe³⁺-MCNs)被设计用来模拟天然过氧化物酶的结构和功能。由于 Fe 组分可以作为催化中心,而羧基修饰的 MCNs 有利于与底物结合,所获得的纳米酶表现出优异的类过氧化物酶能力。

Zhou 等^[58]成功合成了一系列钴掺杂石墨氮化碳纳米材料(Co-g-C₃N₄)。结果表明,Co-g-C₃N₄ 的类过氧化物酶活性高度依赖于钴在纳米材料中的掺杂含量。当掺杂量为 2.5% 时,Co-g-C₃N₄ 纳米材料可以达到光催化性能。Co-g-C₃N₄ 纳米酶的催化机理可能是由于钴组分的掺杂可以有效地促进纳米酶从 TMB 到 H₂O₂ 的电子转移,从而提高催化性能。与此类似,Yang 等^[59]提出了一种有效且通用的策略,专门增加碳基纳米材料的类过氧化物酶能力。通过将杂原子氮掺杂到还原的氧化石墨烯(rGO)和中孔碳(MC)中,与未掺杂的纳米材料相比,所得纳米酶的催化活性分别提高了 100 倍和 60 倍以上。

此外,形成双金属或多金属纳米复合材料也可以获得改进的生物催化反应性能。例如,He 等^[60]设计了 3 种具有固有类过氧化物酶活性的银基中空/多孔双金属合金纳米颗粒(AgAu、AgPd 和 AgPt)。随后,他们成功地在金纳米棒表面合成了 PdPt 合金纳米点。生成的 Au@PdPt 合金纳米粒子可用作氧化酶模拟物,在 O₂ 存在下催化 TMB 或抗坏血酸(AA)的氧化。对于 AA 的氧化,将 Pd 组分加入 Pt 纳米结构中可以有效地提高反应性能。随着 Pd 纳米组分的增加,Au@PdPt 合金 NR 的催化能力明显增强。对于 TMB 氧化,当 Pd 与 Pt 的比例从 0.2 增加到 5 时,Au@PdPt 合金纳米粒子的类氧化酶性质逐渐增加。总之,适当的 Pd 和 Pt 合金化为调节类氧化酶活性提供了可行的策略 Au@PdPt 纳米复合材料。

3.5 其它因素

其它因素,如 pH 值、光照和温度,也会影响纳米酶的催化活性^[61]。例如,Zhao 等^[62]通过在羧基功能的氧化石墨烯纳米片(GO-COOH)表面修饰手性金属超分子化合物([Fe₂L₃]⁴⁺)构建了一种新型纳米酶。借助手性成分和氧化石墨烯成分的类过氧化物酶特性,该功能系统可以实现对 PC12 细胞中 H₂O₂ 的胞内检测。此外,该纳米酶具有出色的对映选择性,可以区分左旋多巴和右旋多巴。此外,试验数据表明[Fe₂L₃]⁴⁺-GO-COOH 纳米酶具有温度依赖性。由于氧化石墨烯纳米片在近红外(NIR)区域的高光热转换效率,在近红外照射下纳米酶的催化活性可以显著提高。

4 纳米酶抑菌性在食品保鲜中的应用

近年来,由于纳米酶固有的物理和化学性质^[21,27,63],各种研究试图证明抗菌纳米酶在食品领域的潜力。从食品检测到食品保鲜,纳米酶正在成为催化新兴食品技术发展的有力工具。微生物是导致食品腐败的主要原因,食品中微生物污染水平是决定食品货架期的重要因素。因此,为了能更好发挥纳米酶的抑菌作用,在食品保鲜之前利用纳米酶检测食品中微生物水平是极其必要的,尤其是水产品 and 动物源食品等易腐烂食品。通常,纳米酶的杀菌作用是通过破坏细菌生物膜或诱导细菌细胞中活性氧(ROS)的积累来实现的^[47,64](图

2)。纳米酶在食品保鲜中的应用面临的主要挑战是纳米酶的易团聚和纳米酶抗菌稳定性的长期保持。有趣的是,纳米酶与底物的有效结合解决了这

个问题,不仅降低了纳米酶的不稳定性,而且通过控制释放确保了抗菌性能。

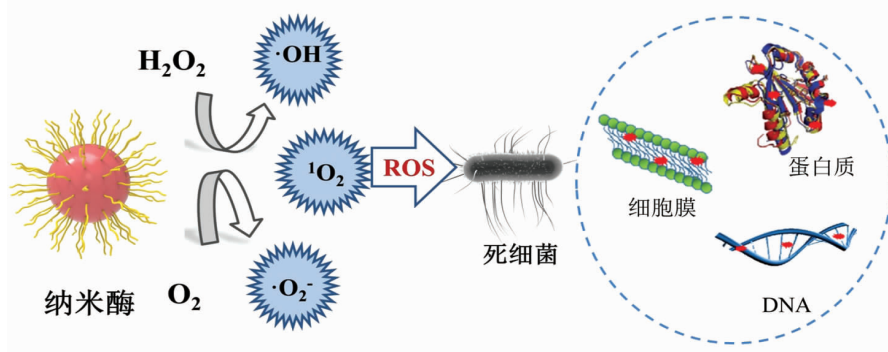


图2 纳米酶诱导细菌中ROS的产生

Fig.2 Nanozyme induces ROS production in bacteria

4.1 纳米酶在检测食品细菌污染水平中的应用

由于纳米技术的快速发展,纳米酶在食品和农产品微生物污染分析中的应用越来越广泛。基于纳米酶的检测策略在食品成分和食品污染物的

分析或检测的应用中具有不同的优势^[65,66](图3)。食品污染物可以是有意或无意添加到食品中的任何有害物质,可能是天然来源或食品加工过程中形成的化学或微生物物质^[67]。

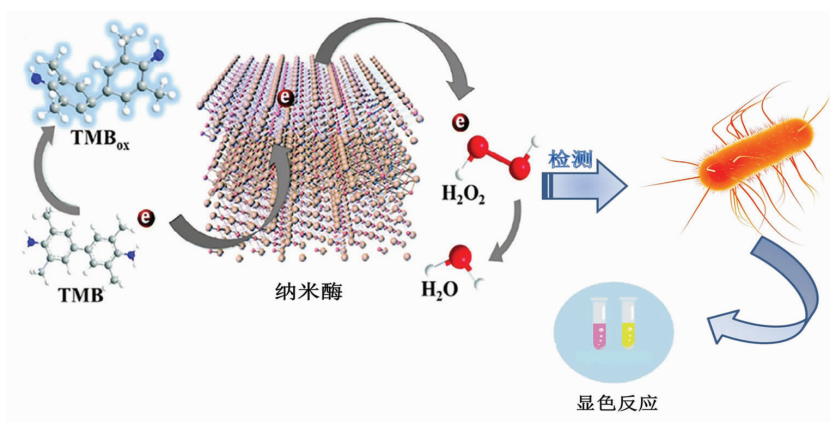


图3 纳米酶用于检测食品中微生物污染水平

Fig.3 Nanozymes for detection of microbial contamination levels in food

细菌污染水平是食品健康和安全的指标。因此,构建一种能够同时检测葡萄糖和细菌活性的方法非常重要^[68-69]。Zhang等^[70]将天然化合物(没食子酸和葡萄糖氧化酶)组装成纳米酶(GOx@GA-Fe(ii))用于温和的级联检测。纳米酶催化葡萄糖产生过氧化氢,然后将过氧化氢从蓝色氧化的TMB转化为·OH和氧化的无色TMB。在最佳条件下,该方法在葡萄糖浓度1~500 μmol/L($R^2=0.993$)范围内具有良好的线性关系,最

低检测浓度为0.43 μmol/L。基于细菌代谢的葡萄糖消耗,然后应用级联反应检测5种常见细菌的活力。因此,制造了一种基于天然自组装纳米酶的级联方法来监测食品的质量。Cheng等^[71]合成了介孔核壳钯@铂(Pd@Pt)纳米粒子,然后将其用作双侧向流动免疫分析(LFIA)中的信号放大器,并与基于智能手机的设备集成用于同时检测肠炎沙门氏菌和大肠杆菌O157:H7。优化后,肠炎沙门氏菌的检测限计算为~20 CFU/mL,大肠杆菌O157:

H7 的检测限分别为~34 CFU/mL。Pd@Pt 纳米粒子的过氧化物酶样催化活性用于信号增强和双重检测的并行设计消除了交叉干扰,这大大提高了灵敏度。这种方法为使用基于智能手机进行肠炎沙门氏菌和大肠杆菌 O157:H7 检测提供了一个有吸引力的平台。

快速准确地监测食品新鲜度,为消费者提供优质肉类和乳制品,对于食品行业来说仍然非常重要。Zhang 等^[72]通过高温水热法合成了一种具有模拟过氧化物酶活性的高效铁掺杂聚多巴胺(Fe-PDA)纳米酶,并将其应用于分光光度传感系统,成功报告了次黄嘌呤(Hx)的浓度与肉类新鲜度有关。Fe-PDA 纳米酶表现出优异的过氧化物酶模拟活性,这主要通过稳态动力学实验得到验证。在黄嘌呤氧化酶(XOD)存在的情况下,Hx 可以与溶解的 O₂ 定量反应生成 H₂O₂,在酸性条件下 Hx 可以通过 Fe-PDA 纳米酶进一步催化生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。在 5.13~200 $\mu\text{mol/L}$ 范围内,653 nm 处的吸光度与次黄嘌呤浓度呈明显的线性关系,检测限为 1.54 $\mu\text{mol/L}$ 。通过测量添加到肉类样品中 Hx 的回收率进一步评估了该方法,结果的准确性为肉类新鲜度测定提供了一种高效且低成本的传感系统。Han 等^[73]通过使用凹面 Pd-Pt 纳米粒子作为纳米酶探针,开发了一种基于夹心形式的灵敏侧向流动分析(LFA),用于对大肠杆菌 O157:H7 进行定性和定量检测。LFA 的灵敏度通过将 TMB 底物应用到在分析物存在下积累纳米酶的测试线上来提高。纳米酶对 TMB 表现出较高的催化性能,大大增强了测试线的信号强度。基于纳米酶的 LFA 在牛奶中的灵敏度为 9.0×10^2 CFU/mL,是传统胶体金基 LFA 的 111 倍。所提出的方法在检测真实样品中的各种病原体方面具有显著的潜力。

4.2 纳米酶抑菌性在食品保鲜中的应用

基于纳米酶的抗菌涂层/薄膜的设计及其在食品保鲜中的应用探索。许多基于纳米酶的抗菌涂层/薄膜广泛应用于新鲜果蔬、肉制品等生鲜食品中^[64,74-75],对延长食品的保质期,特别是保证微生物食品的安全和质量发挥了重要的作用。将纳米酶掺入到生物聚合物基质中是克服普通薄膜机械性能和阻隔性能差、热稳定性差、抗菌效果差等缺点的有效方法。生物聚合物基质因其优异物

理性能特性、成本效益和可持续性而成为传统聚合物的新兴替代品。其中包括植物来源(淀粉、纤维素、琼脂、玉米醇溶蛋白等)、动物来源(壳聚糖、明胶、乳清、酪蛋白、蜂蜡等)和微生物衍生的(黄原胶、葡聚糖、细菌纤维素等)。目前,已经进行了许多研究尝试来开发符合无毒、可持续和可降解食品包装材料要求的抗菌包装^[76-77]。

基于纳米酶的抗菌薄膜/涂层已成为提高新鲜水果和蔬菜保质期的新兴包装策略。除了出色的抗菌性能外,基于纳米酶的抗菌薄膜/涂层还可以通过减少水分流失、延缓呼吸和氧化反应速率来延长新鲜食品的保质期^[78-79]。例如,CS/带负电的石墨氮化碳(NCN)复合膜是为保存橘子而开发的^[79]。橘子的保鲜试验表明,未包装的橘子在第 18 天已经严重腐烂。但值得注意的是,CS-NCN-30 组橘子的失重率和 pH 值并没有随着贮藏期的延长而发生明显变化。同时,CS-NCN-30 组橘子的硬度始终保持在最高水平,可见其对橘子保鲜的有效性。类似地,将石墨氮化碳纳米片($g\text{-C}_3\text{N}_4$)和 MoS₂ 纳米点(CNMo)掺入 KGM 基质中以制备 KGM/CNMo 纳米复合薄膜^[80],有效地保存了樱桃番茄。此外,对新鲜樱桃番茄和包装 KGM/CNMo-10 的番茄 18 d 的相对溶血率和细胞毒性试验进行了评价,证明了 KGM/CNMo 薄膜是安全且低毒的。纳米酶可以延缓生鲜食品的生理变化,延长其保质期,因此纳米酶值得关注,在未来果蔬保鲜方面具有重要的潜在应用。

目前,已经有学者研究出微生物检测和食品保鲜一体化的纳米材料人工酶,能够模拟自然系统的复杂性和功能。例如,Qu 等^[81]开发了一种使用含有铜的单层石墨氮化碳制造的仿生纳米酶,它触发了用于葡萄糖传感和杀菌作用的催化级联反应。在可见光照射下,这种纳米酶能原位 H₂O₂,之后使显色底物的氧化在同一催化剂上完成双功能氧化酶-过氧化物酶的作用。双功能级联催化已成功应用于葡萄糖的实时比色传感,检测限(LOD)为 0.71 $\mu\text{mol/L}$ 。此外,该系统对革兰氏阴性菌腐败希瓦氏菌(与食物腐败相关)表现出惊人的杀菌性能,这归因于通过纳米酶催化产生有害自由基。该研究不仅为构建类酶级联系统提供了思路,也为食品保鲜中的缺陷工程提供了一条有效

途径。

尽管纳米酶为提高食品微生物安全性提供了可能,但随着食品工业中对纳米酶的大规模研究,纳米酶暴露的潜在毒性引起了人们的关注。平衡纳米酶的抗菌效率和毒性对于食品工业应用至关重要。许多研究试图开发新的无毒纳米酶。负载天然抗菌活性物质是降低纳米酶毒性的有效策略。例如,负载姜黄素的石墨烯量子点(Cur-GQDs)的细胞毒性测定表明,当Cur-GQDs从50 $\mu\text{g/mL}$ 增加到100 $\mu\text{g/mL}$,与空白GQD相比,毒性可忽略不计^[82]。此外,可生物降解的纳米材料比不易代谢的纳米材料具有更高的安全性^[83]。例如,通过简单的溶剂热法制备的可生物降解的二硫化镍(ND)纳米酶展示出优异的抗菌性能。ND纳米酶的体外细胞毒性测定表明,即使质量浓度高达100 $\mu\text{g/mL}$,它们也没有表现出显著的细胞毒性。

5 结论与展望

近年来,纳米酶在开发可生物降解食品包装材料的多种性能方面发挥着重要作用,例如机械性能、水或气体阻隔性和抗菌活性,从而导致在一定程度上通过抑菌来延长储存食品的保质期。因此,本综述对影响纳米酶的抑菌活性因素及其抑菌性在食品保鲜中的应用进行了全面综述,为如何设计高效的抗菌纳米酶提供了有效的指导。重要的是,基于纳米酶的抗菌薄膜/涂层在食品保鲜中的应用的最新进展受到关注,因为该技术可以有效延长食品的货架期,同时减少珍贵原材料的使用和废物的产生,在食品保鲜方面显示出巨大潜力。然而,纳米酶在对抗细菌方面取得了显著进展,但用于食品保鲜应用的抗菌纳米酶领域仍然面临着许多问题和挑战。

首先,安全性和潜在毒性是纳米酶进一步在食品保鲜中应用的主要挑战。纳米酶的安全问题是其在食品工业中应用的主要挑战,包括纳米颗粒是否会迁移到食品中并对人类食用构成风险,要进一步的研究来克服毒性方面的挑战并获得更安全的剂量限制。

第二,尽管一些研究提出了纳米酶可能的催化机制,但仍存在障碍和瓶颈,无法充分阐明其催化机制。特别是很少有从基因组学角度解释抗菌

机制的报道。因此,需要更多的努力来探索纳米酶的催化动力学和机制。

第三,纳米酶的催化活性仍远低于天然酶,不能完全满足抑菌应用的要求。但最近的研究表明,纳米酶的催化活性受固有的物理化学性质(例如形状、尺寸和表面改性)和外因素(例如温度、pH值和底物浓度)的影响。在进一步研究中,可充分利用这一特性探索出更高效催化的纳米酶在食品保鲜领域的应用。

最后,由于食品本身的复杂性及其腐败过程,食品保鲜必然是一项繁琐但重要的工作。因此,应从腐败源的靶向抑制等角度研究纳米酶的抑菌活性,提高食品的微生物安全性,减少浪费,延长保质期,促进纳米酶在食品保鲜领域的进一步应用。

参 考 文 献

- [1] ANAS M, SAMI M A, SIDDIQUI Z, et al. Impact of climate change on the incidence and transfer of food-and water-borne diseases[J]. *Microbiomes and the Global Climate Change*, 2021, 7(2): 123-144.
- [2] BATIHA G E-S, HUSSEIN D E, ALGAMMAL A M, et al. Application of natural antimicrobials in food preservation: Recent views[J]. *Food Control*, 2021, 126(1): 108066.
- [3] MA F, XU S, TANG Z, et al. Use of antimicrobials in food animals and impact of transmission of antimicrobial resistance on humans[J]. *Biosafety and Health*, 2021, 3(1): 32-38.
- [4] O'CONNOR P M, KUNIYOSHI T M, OLIVEIRA R P, et al. Antimicrobials for food and feed; a bacteriocin perspective[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2020, 61(1): 160-167.
- [5] CACCIATORE F A, BRANDELLI A, MALHEIROS P D, et al. Combining natural antimicrobials and nanotechnology for disinfecting food surfaces and control microbial biofilm formation[J]. *Critical Review in Food Science and Nutrition*, 2021, 61(22): 3771-3782.
- [6] IBRAHIM M, AHMAD F, YAQUB B, et al. Current trends of antimicrobials used in food animals and aquaculture[J]. *Antibiotics and Antimicrobial Resistance Genes in the Environment*, 2020, 1(2): 39-69.

- [7] QUINTO E J, CARO I, VILLALOBOS-DELGADO L H, et al. Food safety through natural antimicrobials [J]. *Antibiotics*, 2019, 8(4): 208.
- [8] PISOSCHI A M, POP A, GEORGESCU C, et al. An overview of natural antimicrobials role in food [J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2018, 143(2): 922-935.
- [9] BASAVEGOWDA N, BAEK K. Synergistic antioxidant and antibacterial advantages of essential oils for food packaging applications[J]. *Biomolecules*, 2021, 11(9): 1267.
- [10] RAI M, PANDIT R, GAIKWAD S, et al. Antimicrobial peptides as natural bio-preservative to enhance the shelf-life of food[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2016, 53(9): 3381-3394.
- [11] MENG S, XU H, WANG F, et al. Research advances of antimicrobial peptides and applications in food industry and agriculture[J]. *Current Protein and Peptide Science*, 2010, 11(4): 264-273.
- [12] JI S, JIANG B, HAO H, et al. Matching the kinetics of natural enzymes with a single-atom iron nanozyme[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2021, 4(5): 407-417.
- [13] WANG Z, LI Z, SUN Z, et al. Visualization nanozyme based on tumor microenvironment "unlocking" for intensive combination therapy of breast cancer[J]. *Science Advances*, 2020, 6(48): 8733.
- [14] LI S, SHANG L, XU B, et al. A nanozyme with photo-enhanced dual enzyme-like activities for deep pancreatic cancer therapy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 131(36): 12754-12761.
- [15] UNNIKRISHNAN B, LIEN C W, CHU H W, et al. A review on metal nanozyme-based sensing of heavy metal ions: Challenges and future perspectives [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401(2): 123397.
- [16] LIANG Q, XI J, GAO X J, et al. A metal-free nanozyme-activated prodrug strategy for targeted tumor catalytic therapy[J]. *Nano Today*, 2020, 35(7): 100935.
- [17] LIU D, JU C, HAN C, et al. Nanozyme chemiluminescence paper test for rapid and sensitive detection of SARS-CoV-2 antigen[J]. *Biotechnology & Applied Microbiology*, 2021, 173(5): 112817.
- [18] CAI X, JIAO L, YAN H, et al. Nanozyme-involved biomimetic cascade catalysis for biomedical applications[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2021, 44: 211-228.
- [19] SANG Y, CAO F, LI W, et al. Bioinspired construction of a nanozyme-based H₂O₂ homeostasis disruptor for intensive chemodynamic therapy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(11): 5177-5183.
- [20] XI J, ZHANG R, WANG L, et al. A nanozyme-based artificial peroxisome ameliorates hyperuricemia and ischemic stroke[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(9): 2007130.
- [21] HU W C, YOUNIS M R, ZHOU Y, et al. In situ fabrication of ultrasmall gold nanoparticles/2D MOFs hybrid as nanozyme for antibacterial therapy [J]. *Small*, 2020, 16(23): 2000553.
- [22] JIANG Y, ZHAO X, HUANG J, et al. Transformable hybrid semiconducting polymer nanozyme for second near-infrared photothermal ferrotherapy [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1-13.
- [23] WANG Q, WEI H, ZHANG Z, et al. Nanozyme: An emerging alternative to natural enzyme for biosensing and immunoassay[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 105(8): 218-224.
- [24] ZHU Y, WU J, HAN L, et al. Nanozyme sensor arrays based on heteroatom-doped graphene for detecting pesticides[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 92(11): 7444-7452.
- [25] JANA D, WANG D, BINDRA A K, et al. Ultrasmall alloy nanozyme for ultrasound-and near-infrared light-promoted tumor ablation[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 7774-7782.
- [26] ZHANG Y, JIN Y, CUI H, et al. Nanozyme-based catalytic theranostics[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(1): 10-20.
- [27] XI J, WEI G, AN L, et al. Copper/carbon hybrid nanozyme: tuning catalytic activity by the copper state for antibacterial therapy[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(11): 7645-7654.
- [28] WEI H, WANG E. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(14): 6060-6093.
- [29] YANG D, CHEN Z, GAO Z, et al. Nanozymes used for antimicrobials and their applications[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2020, 195: 111252.

- [30] CHANG M, HOU Z, WANG M, et al. Cu single atom nanozyme based high - efficiency mild photothermal therapy through cellular metabolic regulation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(50): e202209245.
- [31] OU H, QIAN Y, YUAN L, et al. Spatial position regulation of Cu single atom site realizes efficient nanozyme photocatalytic bactericidal activity[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(46): 2305077.
- [32] QIU X, ZHUANG L, YUAN J, et al. Constructing multifunctional Cu Single-Atom nanozyme for synergistic nanocatalytic therapy-mediated multidrug-resistant bacteria infected wound healing[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 652(9): 1712-1725.
- [33] LI D, GUO Q, DING L, et al. Bimetallic CuCo_2S_4 nanozymes with enhanced peroxidase activity at neutral pH for combating burn infections [J]. *Chemistry Europe*, 2020, 21(18): 2620-2627.
- [34] GAO L, ZHUANG J, NIE L, et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles [J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(9): 577-583.
- [35] XU Z, QIU Z, LIU Q, et al. Converting organosulfur compounds to inorganic polysulfides against resistant bacterial infections[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-13.
- [36] ZHANG D, ZHAO Y X, GAO Y J, et al. Anti-bacterial and in vivo tumor treatment by reactive oxygen species generated by magnetic nanoparticles [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(38): 5100-5107.
- [37] DURMUS N G, TAYLOR E N, KUMMER K M, et al. Enhanced efficacy of superparamagnetic iron oxide nanoparticles against antibiotic - resistant biofilms in the presence of metabolites[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(40): 5706-5713.
- [38] WEI H, WANG E. Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as peroxidase mimetics and their applications in H_2O_2 and glucose detection[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(6): 2250-2264.
- [39] ZHANG Z, WANG Z, WANG X, et al. Magnetic nanoparticle-linked colorimetric aptasensor for the detection of thrombin[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 147(2): 428-433.
- [40] SONG Y, WANG X, 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, 16(12): 3617-3621.
- [41] CUI R, HAN Z, ZHU J. Helical carbon nanotubes: intrinsic peroxidase catalytic activity and its application for biocatalysis and biosensing[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(34): 9377-9384.
- [42] LIN L, SONG X, CHEN Y, et al. Intrinsic peroxidase-like catalytic activity of nitrogen -doped graphene quantum dots and their application in the colorimetric detection of H_2O_2 and glucose[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 869(4): 89-95.
- [43] GUO Y, DENG L, LI J, et al. Hemin? graphene hybrid nanosheets with intrinsic peroxidase-like activity for label-free colorimetric detection of single-nucleotide polymorphism[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(2): 1282-1290.
- [44] LIU M, ZHAO H, CHEN S, et al. Stimuli-responsive peroxidase mimicking at a smart graphene interface[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(56): 7055-7067.
- [45] SUN H, GAO N, DONG K, et al. Graphene quantum dots-band-aids used for wound disinfection[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 6202-6210.
- [46] LI D, FANG Y, ZHANG X, et al. Bacterial detection and elimination using a dual-functional porphyrin-based porous organic polymer with peroxidase-like and high near-infrared-light-enhanced antibacterial activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(8): 8989-8999.
- [47] NIU J, SUN Y, WANG F, et al. Photomodulated nanozyme used for a gram-selective antimicrobial[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(20): 7027-7033.
- [48] HU M, KORSCHOLT K, VIEL M, et al. Nanozymes in nanofibrous mats with haloperoxidase-like activity to combat biofouling[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(51): 44722-44730.
- [49] LI T, LI J, PANG Q, et al. Construction of microreactors for cascade reaction and their potential applications as antibacterial agents[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(7): 6789-6795.
- [50] WANG Y, CHEN C, ZHANG D, et al. Bifunctionalized novel Co-V MMO nanowires; Intrinsic oxidase and peroxidase like catalytic activities for antibacterial application[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 261: 118256.

- [51] LUO Q, LI Y, HUO X, et al. Stabilizing ultrasmall ceria - cluster nanozyme for antibacterial and antibiofouling applications[J]. *Small*, 2022, 18(16): 2107401.
- [52] GAO F, SHAO T, YU Y, et al. Surface-bound reactive oxygen species generating nanozymes for selective antibacterial action[J]. *Nature Communication*, 2021, 12(1): 1-18.
- [53] GE C, FANG G, SHEN X, et al. Facet energy versus enzyme-like activities: the unexpected protection of palladium nanocrystals against oxidative damage[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(11): 10436-10445.
- [54] IRREVERRE F, MUDD S H, HEIZER W D, et al. Sulfite oxidase deficiency: Studies of a patient with mental retardation, dislocated ocular lenses, and abnormal urinary excretion of S-sulfo-L-cysteine, sulfite, and thiosulfate[J]. *ACS Nano*, 1967, 1(2): 187-217.
- [55] VAZQUEZ-GONZALEZ M, LIAO W-C, CAZELLES R, et al. Mimicking horseradish peroxidase functions using Cu²⁺-modified carbon nitride nanoparticles or Cu²⁺-modified carbon dots as heterogeneous catalysts [J]. *Microchimica Acta*, 2017, 11(3): 3247-3253.
- [56] WANG H, LIU C, LIU Z, et al. Specific oxygenated groups enriched graphene quantum dots as highly efficient enzyme mimics[J]. *Small*, 2018, 14(13): 1703710.
- [57] SANG Y, HUANG Y, LI W, et al. Bioinspired design of Fe³⁺ - doped mesoporous carbon nanospheres for enhanced nanozyme activity[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(28): 7259-7263.
- [58] ZHOU Y, SUN H, XU H, et al. Mesoporous encapsulated chiral nanogold for use in enantioselective reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(51): 17033-17047.
- [59] YANG W, HUANG T, ZHAO M, et al. High peroxidase-like activity of iron and nitrogen co-doped carbon dots and its application in immunosorbent assay[J]. *Talanta*, 2017, 164: 1-6.
- [60] HE W, WU X, LIU J, et al. Design of AgM bimetallic alloy nanostructures (M=Au, Pd, Pt) with tunable morphology and peroxidase-like activity[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(9): 2988-29894.
- [61] JIANG D, NI D, ROSENKRANS Z, et al. Nanozyme: new horizons for responsive biomedical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(14): 3683-3704.
- [62] ZHAO C, GENG J, FENG L, et al. Chiral metallo-supramolecular complexes selectively induce human telomeric G - quadruplex formation under salt - deficient conditions[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(29): 8209-8215.
- [63] SANG Y, LI W, LIU H, et al. Construction of nanozyme - hydrogel for enhanced capture and elimination of bacteria[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2019, 29(22): 1900518.
- [64] LI Y, WANG D, WEN J, et al. Chemically grafted nanozyme composite cryogels to enhance antibacterial and biocompatible performance for bioliquid regulation and adaptive bacteria trapping[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 19672-19683.
- [65] HUANG L, SUN D W, PU H, et al. Development of nanozymes for food quality and safety detection: Principles and recent applications[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2019, 18(5): 1496-513.
- [66] ZHANG X, WU D, ZHOU X, et al. Recent progress in the construction of nanozyme -based biosensors and their applications to food safety assay [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 121: 115668.
- [67] ALVARADO-RAMÍREZ L, ROSTRO-ALANIS M, RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ J, et al. Enzyme (single and multiple) and nanozyme biosensors: Recent developments and their novel applications in the water-food-health nexus[J]. *Biosensors*, 2021, 11(11): 410.
- [68] HUANG H, LI M, HAO M, et al. A novel selective detection method for sulfide in food systems based on the GMP-Cu nanozyme with laccase activity[J]. *Talanta*, 2021, 235: 122775.
- [69] XU Z, LONG L L, CHEN Y Q, et al. A nanozyme -linked immunosorbent assay based on metal-organic frameworks (MOFs) for sensitive detection of aflatoxin B1[J]. *Food Chemistry*, 2021, 338: 128039.
- [70] ZHANG Q, WANG X, KANG Y, et al. Natural products self-assembled nanozyme for cascade detection of glucose and bacterial viability in food[J]. *Analyst*, 2021, 10(11): 2596.
- [71] CHENG N, SONG Y, ZEINHOM M M, et al. Nanozyme -mediated dual immunoassay integrated

- with smartphone for use in simultaneous detection of pathogens[J]. *ACS Applied Material*, 2017, 9(46): 40671–40680.
- [72] ZHANG Y, GAO X, YE Y, et al. Fe-Doped polydopamine nanoparticles with peroxidase-mimicking activity for the detection of hypoxanthine related to meat freshness[J]. *Analyst*, 2022, 147(5): 956–964.
- [73] HAN J, ZHANG L, HU L, et al. Nanozyme-based lateral flow assay for the sensitive detection of *Escherichia coli* O157: H7 in milk[J]. *Journal of Dairy Science*, 2018, 101(7): 5770–5779.
- [74] MIRHOSSEINI M, SHEKARI-FAR A, HAKIMIAN F, et al. Core-shell Au@Co-Fe hybrid nanoparticles as peroxidase mimetic nanozyme for antibacterial application[J]. *Process Biochemistry*, 2020, 95(8): 131–138.
- [75] XIA M Y, XIE Y, YU C H, et al. Graphene-based nanomaterials; the promising active agents for antibiotics-independent antibacterial applications[J]. *Journal of Controlled Release*, 2019, 307(8): 16–31.
- [76] OMEROVIC N, DJISALOV M, ŽIVOJEVIĆ K, et al. Antimicrobial nanoparticles and biodegradable polymer composites for active food packaging applications[J]. *Reviews in Food Science and Food Safety*, 2021, 20(3): 2428–2454.
- [77] AL-TAYYAR N A, YOUSSEF A M, AL-HINDI R. Antimicrobial food packaging based on sustainable Bio-based materials for reducing foodborne Pathogens: A review[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 310(5): 125915.
- [78] BHATTACHARYYA S, ALI S R, VENKATESWARULU M, et al. Self-assembled Pd12 coordination cage as photoregulated oxidase-like nanozyme[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(44): 18981–18989.
- [79] RANJAN S, DASGUPTA N, SINGH S, et al. Toxicity and regulations of food nanomaterials [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 17(2): 929–944.
- [80] NI Y, SUN J, WANG J. Enhanced antimicrobial activity of konjac glucomannan nanocomposite films for food packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 267(5): 118215.
- [81] QU L, FANG X, XIE T, et al. Nanozyme-catalyzed cascade reactions for high-sensitive glucose sensing and efficient bacterial killing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 353(12): 131156.
- [82] MUSHTAQ S, YASIN T, SALEEM M, et al. Potentiation of antimicrobial photodynamic therapy by curcumin-loaded graphene quantum dots[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2022, 98(1): 202–210.
- [83] DE FRANCISCO E V, GARCÍA-ESTEPA R. Nanotechnology in the agrofood industry[J]. *Journal of Food Engineering*, 2018, 238(12): 1–11.

Application of Nanozyme in Food Preservation

Cui Fangchao¹, Li Lanling¹, Wang Dangfeng¹, Li Jianrong^{1*}, Li Tingting^{2*}

¹College of Food Science and Technology, Bohai University; National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, China Light Industry Key Laboratory of Marine Fish Processing, Jinzhou 121013, Liaoning

²College of Life Science, Dalian Minzu University, Dalian 116600, Liaoning)

Abstract Nanozymes with excellent broad-spectrum antibacterial properties provide a novel strategy to solve the problem of food spoilage caused by microorganisms. Nanozymes can catalyze the corresponding substrates to generate reactive oxygen species (ROS) in a physiological environment. At the same time, because of their simple preparation, low cost, high catalytic efficiency, easy large-scale production and high stability, they have broad applications in the field of food preservation prospect. Therefore, this review comprehensively summarizes the classification of nanozymes, including metal or metal oxide-based nanozymes, carbon-based nanozymes, polymer-based nanozymes, and other materials, and also elaborates on the main factors regulating the antibacterial activity of nanozymes (size, morphology, coating and modification, composition, etc.), which provides effective guidance for how to design efficient antibacterial nanozymes. Most im-

portantly, the unique application of nanozymes in food preservation, including the application of nanozyme-based antibacterial films and its application in the detection of bacterial contamination levels in food, is described in this paper. Due to its broad-spectrum antibacterial properties and negligible biotoxicity, antibacterial nanozymes can reduce the harm of microorganisms in the food industry, and help to control cross-contamination problems in food production and processing. Sustainable development is of great practical significance. All in all, antibacterial nanozymes are expected to become a novel antibacterial agent and/or strategy, and show broad application prospects in food preservation.

Keywords nanozyme; antibacterial; microorganism; food preservation; application