文章编号:1000-5854(2026)05-0481-09

单宁酸检测方法的研究进展:从传统技术到纳米酶基传感器

王馨慧, 牛赛唯, 白雨婷, 刘晓欣, 牛蕴泽, 孙雪珂

(河北师范大学 生命科学学院,河北 石家庄 050024)

摘 要:单宁酸(tannic acid,TA)作为一种广泛存在于植物中的多酚类化合物,在食品、医药和工业领域具有重要的应用,但其过量摄入或排放会对人体健康和生态环境造成危害.本文系统综述了近年来单宁酸检测方法的研究进展,从传统检测方法(分光光度法、电化学法和色谱法)的原理与局限性出发,详细讨论了基于纳米酶的传感器在单宁酸检测中的优势,包括金属氧化物纳米酶、碳基纳米酶和复合纳米酶等体系的构建及其在比色、荧光和电化学检测中的应用.此外,汇总了双信号检测单宁酸的策略以及应用案例.最后,对单宁酸检测技术的发展趋势进行了展望,并指出高选择性、高灵敏度、便携化和智能化将是未来的重要研究方向.

关键词:单宁酸; 纳米酶; 传感器; 检测

中图分类号:N 34; TB 33 **文献标志码**:A **DOI**:10.13763/j.cnki.jhebnu.nse.202604011

Research progress in tannic acid detection: from traditional techniques to nanozyme-based sensors

Wang Xinhui, Niu Saiwei, Bai Yuting, Liu Xiaoxin, Niu Yunze, Sun Xueke

(College of Life Sciences, Hebei Normal University, Shijiazhuang Hebei 050024, China)

Abstract: Tannic acid(TA), a polyphenolic compound widely found in plants, holds significant applications in food, pharmaceuticals, and industrial fields. However, its excessive intake or discharge can pose risks to human health and ecosystems. This review systematically summarizes recent advances in TA detection methods, with a focus on novel nanozyme-based techniques. Starting from the principles and limitations of traditional methods—such as spectrophotometry, electrochemical assays, and chromatography—the review elaborates on the advantages of nanozyme-based sensors for TA detection. These include the construction of metal oxide nanozymes, carbon-based nanozymes, and composite nanozyme systems, as well as their applications in colorimetric, fluorescent, and electrochemical detection. Furthermore, the dual-signal detection strategies for TA and their application cases are also introduced. Finally, the future development trends of TA detection technology are prospected, with high selectivity, high sensitivity, portability, and intelligentization as critical research priorities.

Key words: tannic acid; nanozyme; sensor; detection

单宁酸(tannic acid,TA),又称鞣酸[1],是一种由葡萄糖核心与多个没食子酸基团通过酯键连接而成的

收稿日期:2025-07-14; **修回日期**:2026-01-02

基金项目:国家自然科学基金(12204147); 河北省自然科学基金(B2024205019)

作者简介:王馨慧(2001-),女,河北邢台人,硕士研究生,研究方向为生物化学与分子生物学.

通信作者:孙雪珂(1991-),女,副教授,博士,硕士生导师,研究方向为肿瘤治疗纳米材料.E-mail:xuekesun@hebtu.edu.cn

天然多酚类化合物[2]，结构如图 1 所示，广泛存在于茶叶[3-4]、葡萄酒[5-8]、啤酒[9-10]、饮料[11-16]等食品及某些工业原料中[17]. TA 具有抗氧化[18]、抗炎[19]、抗菌[20]等多种生物活性[21]，在食品工业中常用作澄清剂[22]、风味改良剂和抗氧化剂[23]，在医药领域也有潜在的应用价值[24]. 然而，过量摄入 TA 会导致消化不良[25]、营养吸收障碍[17]甚至肝损伤等健康问题[1]，工业废水中的 TA 排放也会对水生生态系统造成破坏[26]. 因此，建立高效、准确的 TA 检测方法对于食品安全监控[27]、环境监测和医药研究[19]具有重要意义. 传统的 TA 检测方法包括分光光度法[28]、高效液相色谱法[29]、电化学法[12,30]等，这些方法各有优势，但也存在操作繁琐、仪器昂贵或灵敏度不足等问题.

纳米酶[31]是指具有类酶催化活性的纳米材料，能够模拟天然酶的催化功能[20]，克服了天然酶稳定性差、成本高的缺点[32]. 近年来，随着纳米材料科学的发展，基于纳米酶的检测技术凭借其具有独特的催化活性、稳定性和易于功能化等特点[32-33]，在 TA 检测领域展现出巨大潜力. 本文将从传统检测方法出发，重点综述纳米酶基 TA 检测传感器的研究进展，并对未来发展方向进行展望.

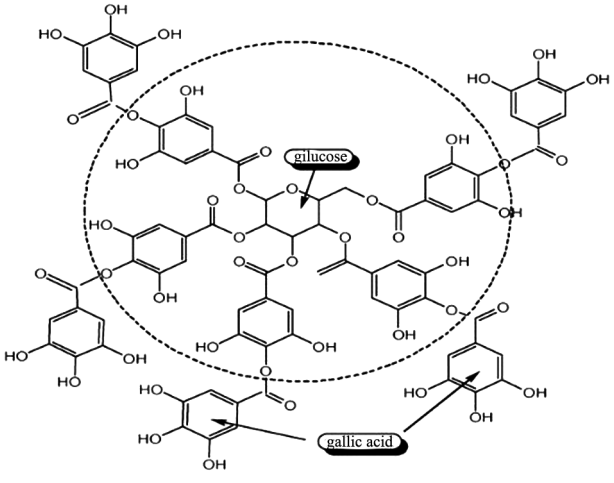


图 1　单宁酸结构[21]

Fig.1　The molecular structure of tannic acid[21]

1　传统 TA 检测方法

1.1　分光光度法

分光光度法[34]是检测 TA 最常用的传统方法之一，其原理是利用 TA 与特定试剂反应生成有色产物，通过测定吸光度变化来定量 TA 含量. 经典的 Folin-Ciocalteu 法[28]就是基于此原理，TA 在酸性条件下与 Folin-Ciocalteu 试剂（磷钼钨酸-磷钨酸混合物）反应生成蓝色复合物，在 765 nm 处有最大吸收峰[28]. 该方法操作简便，成本低廉，但选择性较差，容易受到其他多酚类化合物的干扰，且灵敏度有限.

1.2　高效液相色谱法

高效液相色谱法[12]因其高分离效率和准确性，常用于 TA 的定量分析. Rodríguez 等[35]使用反相 Novapack C_{18} 色谱柱分离，梯度洗脱（水/乙酸和乙腈/水/乙酸），在 220～380 nm 波长下检测植物乳杆菌的无细胞提取物对 TA 的降解作用. 通过比较保留时间和光谱数据，确定 TA 的组成及降解中间产物，如没食子酸、焦性没食子酸，该方法具有良好的重复性和准确性，适用于复杂基质中 TA 的检测. 然而，高效液相色谱法需要昂贵的仪器和专业的操作人员[36]，且样品前处理过程繁琐，耗时较长，难以满足现场快速检测的需求.

1.3　电化学法

电化学方法[37]以其高灵敏度和便携性成为 TA 检测的重要手段. 2013 年，Vu 等[30]使用硅胶修饰碳糊电极（Si-gel/CPE）结合阳极溶出微分脉冲伏安法（ASDPV），先优化 pH、硅胶含量等参数，再在最佳条件下对 TA 进行测定. 该方法检测限低至 0.3×10^{-9} mol/L，但样品中抗坏血酸等有机物可能干扰测定，需预处理消除干扰. 2015 年，Dai 等[12]改进方法，又研究了通过计时电流法预处理铅笔石墨电极（Pre-PGE），同样采用 ASDPV 测定. 优化相关参数后，检测限为 1.5×10^{-9} mol/L. 但其不足是预处理需精确控制参数，复杂基质样

品中可能受共存物质干扰，对更复杂体系适应性待验证.

2 基于纳米酶的 TA 检测方法

相较于传统检测方法存在的操作繁琐、仪器昂贵、选择性不足或抗干扰能力弱等局限，纳米酶在 TA 检测中展现出显著优势.纳米酶集天然酶活性与纳米材料稳定性于一体，经缺陷/掺杂调控可精准匹配 TA，催化效率提升数倍，无需复杂预处理即可实现 TA 的快速响应，其多信号适配特性可灵活构建比色、荧光、电化学等多样化检测体系，双信号策略更能有效规避基质干扰，进一步保障检测准确性.此外，纳米酶制备成本低、易于功能化修饰，可结合便携设备实现现场快速检测，在复杂食品、环境水样等实际样品分析中展现出良好的实用性与兼容性，为 TA 检测提供了更高效、灵敏且经济的新路径.本文主要对金属氧化物纳米酶、碳基纳米酶、复合纳米酶这几种纳米酶的应用进行了阐述.

2.1 金属氧化物纳米酶

金属氧化物纳米酶[3]具有丰富的表面活性位点和可调的催化性能，并且其催化性能与自身结构特性密切相关，如氧空位数量、金属价态可逆转换、活性位点暴露等.在 TA 检测中，凭借其高催化效率、良好稳定性、成本低、易制备等优势[38]，可以实现对 TA 的高灵敏、高选择性检测，且适用于食品和环境等实际样品分析.不同金属氧化物纳米酶体系的设计思路、性能表现与应用场景存在显著差异.

CeO_2 纳米酶[39]是研究较多的体系之一，其表面的氧空位和 Ce^{4+}/Ce^{3+} 价态转换能力赋予其良好的过氧化物酶(peroxidase，POD)活性.Fan 等[40]采用控制气氛热处理法制备了富氧缺陷的 CeO_2 纳米酶(Cb—H)，通过 H_2/Ar 气氛热处理诱导的 $Ce^{4+}\rightarrow Ce^{3+}$ 价态转换，氧空位可吸附并活化 H_2O_2，促进 O—O 键断裂生成 O_2^-、$^1O_2$ 等活性氧，进而氧化 3，3′，5，5′-四甲基联苯胺(3，3′，5，5′-tetramethylbenzidine，TMB)生成蓝色产物(氧化型 TMB，oxTMB).具有还原性的 TA 会还原 oxTMB，使体系吸光度降低，从而实现 TA 的比色检测，其原理如图 2 所示，该体系构建的比色传感器线性范围为 0～2.5 μmol/L，检测限低至29.7 nmol/L，展现出低浓度 TA 检测的高灵敏性，成功应用于茶和果汁等食品样品分析，其设计思路聚焦于“氧空位调控”以提升催化效率，适用于基质相对简单的食品样品中痕量 TA 的检测.

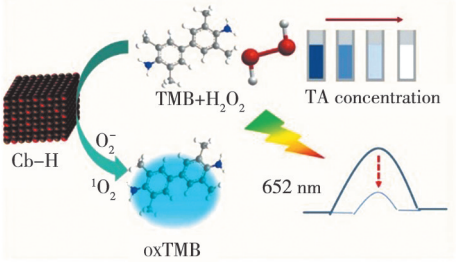


图 2 Cb-H 纳米酶检测 TA 机制示意图[40]

Fig.2 Schematic diagram of the detection mechanism of tannic acid by Cb-H nanozyme[40]

与单一 CeO_2 纳米酶不同，Kang 等[41]制备的 Au@CuO 异质结构纳米酶突破了单酶活性限制，兼具 POD、过氧化氢酶(catalase，CAT)、谷胱甘肽过氧化物酶(glutathione peroxidase，GSH-Px)和氧化酶(oxidase，OXD)4 种天然酶模拟功能，其异质结构设计可能通过界面电子转移调控与活性位点互补，Au@CuO 促进 H_2O_2 分解生成 ·OH、O_2^-、$^1O_2$ 等活性氧.活性氧获取 TMB 电子使其氧化为 oxTMB，TA 加入后夺取 oxTMB 电子使其还原为 TMB，电子在 H_2O_2、活性氧、TMB 与 TA 间有序转移，构成催化循环，实现 TA 检测，强化对 TA 的识别与催化响应.该体系的线性范围为 0.3～2.4 μmol/L，检测限为 0.25 μmol/L，虽检测限略高于 Cb—H(29.7 nmol/L)，但多酶活性协同作用提升了对复杂基质的适应性，成功应用于实际茶样品检测.其设计亮点在于“异质结构构建”用以拓展酶学功能，更适合应对茶样品中多种干扰成分共存的场景，通过多酶活性的协同作用增强检测选择性.此外，Wu 等[42]开发了 Fe 和 N 共掺杂的微米花(Fe—N—C MFs)单原子催化剂.以“单原子活性位点精准调控”为设计核心，展现出优异的类氧化物酶催化活性与稳定性.该体系通过 TA 对纳米酶催化活性的抑制作用构建比色传感器，最显著优势在于极宽的线性范围 0.2～50 mmol/L，覆盖了从痕量到常量的 TA 检测需求，且检测限低至 0.15 μmol/L，选择性突出，成功实现

湖水、酒和果汁等多类型样品的 TA 检测.更重要的是,该体系结合智能手机“Thing Identify”应用程序实现了 TA 的实时检测,突破了传统比色检测的场景限制,其设计逻辑兼顾“宽检测范围、高选择性与现场实用性”,适用于环境水样(湖水)、食品(果汁)、饮品(酒)等不同基质、不同浓度范围的 TA 检测,实用性最强.

2.2 碳基纳米酶

碳基纳米材料如碳点(carbon dots,CDs)[43]、石墨烯量子点(graphene quantum dots,GQDs)[44]等均具有良好的生物相容性[45]、光学性能[46]和催化活性[47],在 TA 的荧光和比色检测中具有独特优势,能通过荧光或化学发光增强/淬灭等机制实现高灵敏度[48]、高选择性检测,且操作简便、响应快速,适用于复杂样品如红酒、食品等的分析.

2020 年,Li 等[49]开发了氮掺杂碳点(N-CDs)增强的 H_2O_2-$K_3Fe(CN)_6$ 化学发光体系检测 TA 的方法.以增强化学发光为设计核心,水热法合成的 N-CDs 可放大 H_2O_2-$K_3Fe(CN)_6$ 体系发光信号,TA 通过还原性抑制该信号.线性范围 0.2~10.0 μmol/L,检测限 39.3 nmol/L,红酒检测回收率 98.9%~102.1%,基质兼容性强,适配复杂食品样品.MoO_{3-x} 量子点(MoO_{3-x} QDs)也被用于 TA 的荧光检测.Liu 等[50]制备了 MoO_{3-x} QDs,该 QDs 能选择性捕获 TA 形成有机钼酸盐复合物,导致 QDs 荧光淬灭,原理如图 3 所示,基于此建立的荧光法线性范围为 0.1~10 μmol/L,检测限为 30 nmol/L,对葡萄酒、茶等样品中的 TA 检测具有良好的选择性,常见干扰物质如抗坏血酸、葡萄糖等在高浓度下(1 000 μmol/L)对检测结果影响较小,选择性优异,无需前处理即可用于葡萄酒、茶样品检测.此外,Sistani 等[18]开发了一种基于胺改性碳量子点(amine-modified carbon quantum dots,a-CQDs)表面分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers,MIPs)的荧光传感器,用于检测 TA.TA 与 a-CQDs/MIPs 结合后,电子从 TA 转移至 a-CQDs,导致荧光猝灭.该传感器在 TA 浓度为 1~200 nmol/L 范围内呈线性响应,检测限为0.6 nmol/L.将其应用于葡萄汁、绿茶和红茶样品检测中,回收率 97.4%~103.6%,相对标准偏差小于 3.8%,展现出高灵敏度和选择性.

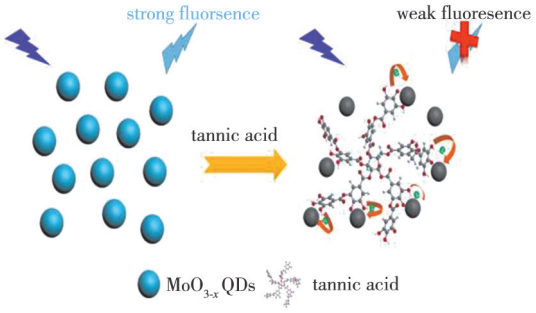


图 3 MoO_{3-x} QDs 用于 TA 检测的机制示意图[49]

Fig.3 Schematic diagram of the detection mechanism of tannic acid by MoO_{3-x} QDs nanozyme[49]

这几种基于碳点设计的纳米酶通过不同的设计思路优化了 TA 传感器,3 类体系的设计差异本质上是性能优先级的取舍,N-CDs 聚焦基质适配性,MoO_{3-x} QDs 优化选择性,a-CQDs/MIPs 突破灵敏度极限,均通过材料表面修饰实现“特异性-灵敏度-实用性”协同,为不同需求场景的 TA 检测提供多元化技术方案.

2.3 复合纳米酶

复合纳米酶[33]通过将不同功能的纳米材料整合,实现性能互补和协同效应,可基于竞争关系构建高性能检测体系,实现高灵敏度、高选择性检测,还能借助智能手机平台实现便捷、快速、廉价的定量分析,适用于复杂食品样品中 TA 的测定.金属-有机框架(metal-organic framework,MOF)材料的高比表面积和多孔结构为纳米酶提供了丰富的活性位点,并且其可设计性允许对其结构和功能进行调控,便于与不同纳米酶适配,拓展了检测 TA 方法的多样性.

例如,Yu 等[51]制备了双金属卟啉基金属有机框架($Zr\text{-}MOF_{Fe/CuPh}$)纳米酶,该纳米酶中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 和 Cu^{2+}/Cu^{+} 之间价态的相互转化加快了氧化还原循环,极大地提高了双金属纳米酶的催化活性,基于此,构建了三通道比色传感器阵列检测 TA.TA 会抑制纳米酶催化 TMB、邻苯二胺(o-phenylene diamine,OPD)和 2,2′-联氮-双-(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐[2,2′-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)di-

ammonium salt,ABTS]氧化,使吸光度降低.该方法检测 TA 的线性范围为 0.5～6.0 μmol/L,检测限为 0.143 μmol/L.结合线性判别分析(linear discriminant analysis,LDA)和层次聚类分析(hierarchical clustering analysis,HCA),传感器阵列能准确识别 TA 及其他抗氧化剂,特异性与抗干扰性突出,成功适配茶、红酒等复杂食品样品检测,其设计逻辑更侧重"精准识别",适用于基质复杂、需排除干扰物的检测场景.除了比色检测外,Xu 等[11]制备了 Tb-MOF 荧光传感器,Tb-MOF 在 365 nm 激发下发出 Tb^{3+} 的特征荧光(545 nm),TA 的加入会与 Tb^{3+} 配位,导致荧光淬灭,基于此,建立的方法线性范围为10～900 μmol/L,检测限为 0.13 μmol/L,兼顾了宽浓度范围检测与高准确性,且选择性良好,适用于各类饮料中 TA 的定量分析.其设计亮点在于"广谱适配性",无需复杂信号解析手段,即可满足不同浓度梯度 TA 的检测需求,操作更简便.

2 类复合纳米酶体系形成明确功能互补:$Zr\text{-}MOF_{Fe/CuPh}$ 通过双金属协同催化与传感器阵列的组合,解决了复杂样品中 TA 与其他抗氧化剂的区分难题,凸显"特异性优先"的设计逻辑;Tb-MOF 则以宽线性范围和简便的荧光检测模式,满足不同浓度 TA 的快速定量需求,体现"实用性优先"的设计思路.这 2 者均依托 MOF 材料的结构优势实现性能优化,为食品样品中 TA 检测提供了"精准识别"与"广谱适配"2 种差异化技术方案.

3 基于纳米酶的双信号检测策略

单一信号检测方法虽然操作简便[52],但容易受到样品基质和外界环境的干扰[53],导致假阳性结果.尽管金属氧化物纳米酶、碳基纳米酶及复合纳米酶已在 TA 检测中形成"痕量灵敏、宽范围覆盖、复杂基质适配"的多元化技术布局,且各自通过结构修饰实现了核心性能的优化,但现有体系多依赖单一信号模态(比色、荧光或化学发光)完成检测,所以单一信号易受样品自身颜色、环境光波动、基质成分干扰等因素制约,难以同时满足"超高灵敏度、宽浓度跨度、强抗干扰性、精准识别"的综合检测需求,尤其在复杂食品或环境样品中多种抗氧化剂共存的场景下[54],单一信号的特异性响应不足可能影响定量准确性.为突破这一局限,双信号检测[55-56]策略通过整合不同信号模态的优势,构建"信号互补、协同验证"的检测体系[57],既能借助多通道响应强化对 TA 的特异性识别,又能通过信号交叉校准提升定量精度、拓宽检测范围,为 TA 检测在更复杂场景下的应用提供了更全面的技术解决方案.

基于此,Liu 等[58]构建了一种比色和荧光双信号传感器,用于检测 TA,极大地提高了灵敏度,比传统的单一信号通路检测更精准,准确度更高,通过水热法合成磷和铁掺杂的碳点(P,Fe-CD),其兼具过氧化物酶活性和荧光性能.在 TMB 和 H_2O_2 存在下,P,Fe-CD 催化氧化 TMB 生成蓝色产物(oxTMB),使吸光度增加,同时 oxTMB 通过荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer,FRET)猝灭 P,Fe-CD 的荧光.加入 TA 后,其与 oxTMB 发生还原反应,导致吸光度降低、荧光恢复.比色法检测 TA 的线性范围为 0.5～2.5 μmol/L,检测限为 0.093 μmol/L;荧光法线性范围为 0.125～3.75 μmol/L,检测限为 0.053 μmol/L,且成功应用于红酒中 TA 的检测.Tang 等[59]制备了 KL@PPIX-血红素(hemin)复合材料,基于其比色/荧光双信号检测 TA.自组装肽纳米管(PNTs)为 hemin 和原卟啉 IX(PPIX)提供疏水环境,激活其过氧化物酶活性和荧光.该复合材料催化 H_2O_2 氧化 TMB 生成蓝色的 oxTMB,oxTMB 通过内滤效应猝灭 PPIX 荧光,而 TA 可将蓝色的 oxTMB 还原为 TMB,使吸光度降低、荧光恢复.比色法检测 TA 的线性范围为 0.030～2.4 μmol/L,检测限为 13.9 nmol/L;荧光法线性范围为 0.030～3.0 μmol/L,检测限为 13.2 nmol/L.该方法成功应用于茶样品中 TA 的检测,还结合智能手机实现可视化检测.另一种双信号策略是结合比色和温度信号.Peng 等[60]制备了迷迭香酸-铈(RA-Ce)纳米粒子,该纳米粒子具有优异的类过氧化物酶活性,在 H_2O_2 存在下催化 TMB 氧化生成 oxTMB,oxTMB 在 808 nm 激光照射下产生光热效应,导致温度升高,TA 的加入会抑制该反应,导致吸光度降低和温度变化减小,基于此建立的比色和温度方法线性范围分别为 0.05～3.5 μmol/L 和 0.1～4 μmol/L,检测限为 25 nmol/L 和 50 nmol/L,对实际样品的检测展现出良好的性能.温度信号作为一种物理信号,不易受化学干扰,与比色信号结合后,显著提高了检测的选择性和准确性.

双信号体系通过"化学信号-化学信号"(比色/荧光)或"化学信号-物理信号"(比色/温度)的协同响应,既保留单一信号的高灵敏特性,又通过信号交叉校准降低基质干扰,且适配红酒、茶等实际样品,为 TA

的精准检测提供了更可靠的技术路径.

4 总结与展望

本文系统梳理了 TA 检测技术从传统方法到纳米酶基新策略的发展脉络.传统分光光度法、高效液相色谱法与电化学法虽各有应用,但存在选择性差、仪器昂贵、操作复杂等局限.与之相比,纳米酶基检测技术凭借独特的催化活性与功能可调性,实现了检测灵敏度与选择性的显著提升.金属氧化物、碳基及复合纳米酶通过多样化设计,结合比色、荧光、电化学等检测手段,构建了多维度检测体系,而双信号检测策略进一步增强了方法的可靠性,在食品、饮料、环境及医药等领域的实际样品检测中展现出良好的准确性与适用性.

未来纳米酶基 TA 检测技术将聚焦 3 大核心方向实现突破.首先,在性能优化方面,可借助理论计算与先进表征技术,深入解析纳米酶与 TA 的作用机制,通过原子级结构调控实现催化活性与选择性的精准提升;其次,将纳米酶基传感器与现代科学技术融合,整合微流控、人工智能与 5G 通信技术,开发便携式智能检测平台,能够满足现场快速检测与实时监测需求;最后,要以绿色安全为可持续发展理念,探索生物模板合成路径降低纳米酶制备的环境负荷,同时完善纳米酶的生物安全性评估体系,推动技术向临床诊断、环境在线监测等领域的深度拓展.随着多学科协同创新,相信纳米酶基检测技术会成为 TA 精准检测与风险防控的关键支撑,为人类生命健康安全与环境保护做出贡献.

参考文献:

[1] Sharma K,Kumar V,Kaur J,et al.Health effects,sources,utilization and safety of tannins:a critical review[J].Toxin Reviews,2021,40(4):432-444.DOI:10.1080/15569543.2019.1662813.

[2] Raj M A,Revin S B,John S A.Synthesis,characterization and modification of functionalized pyrimidine stabilized gold nanoparticles on ITO electrode for the determination of tannic acid[J].Bioelectrochemistry,2013,89:1-10.DOI:10.1016/j.bioelechem.2012.08.003.

[3] Liang T,Huang Y L,Yang L,et al.Hollow Mn/Co-MOF as a powerful oxidase-like nanozyme for detection of total antioxidant capacity and black tea fermentation degree[J].Small,2025,21(12):2411275.DOI:10.1002/smll.202411275.

[4] Zhu X Y,Chen C,Che D,et al.A high oxidase-like activity,bimetallic single-atom nanozyme FeCe/NC prepared by FeCe-ZIF-8 approach for sensing tannic acid in tea[J].Food Chemistry:X,2024,23:101552.DOI:10.1016/j.fochx.2024.101552.

[5] Zhang Y,Qin H W,Peng D N,et al.Au confined covalent organic frameworks nanoenzyme integrated with sodium alginate microsphere for portable colorimetric tannic acid detection[J].International Journal of Biological Macromolecules,2025,308:142556.DOI:10.1016/j.ijbiomac.2025.142556.

[6] Wu C H,Qin Z Y,Liu Y X,et al.Amorphous iron-catecholates featuring efficient peroxidase-like activity for quick colorimetric detection of tannic acid[J].LWT,2024,197:115896.DOI:10.1016/j.lwt.2024.115896.

[7] Suc L,Rigou P,Mouls L.Detection and identification of oxidation markers of the reaction of grape tannins with volatile thiols commonly found in wine[J].Journal of Agricultural and Food Chemistry,2021,69(10):3199-3208.

[8] Ahmed G H G,Laíño R B,Calzón J A G,et al.Fluorescent carbon nanodots for sensitive and selective detection of tannic acid in wines[J].Talanta,2015,132:252-257.DOI:10.1016/j.talanta.2014.09.028.

[9] Piovesan J V,Santana E R,Spinelli A.A carbon paste electrode improved with poly(ethylene glycol) for tannic acid surveillance in beer samples[J].Food Chemistry,2020,326:127055.DOI:10.1016/j.foodchem.2020.127055.

[10] Yang H,He L,Pan S,et al.Nitrogen-doped fluorescent carbon dots for highly sensitive and selective detection of tannic acid[J].Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy,2019,210:111-119.DOI:10.1016/j.saa.2018.11.029.

[11] Xu X K,Li W Q,Jing B,et al.A highly selective and sensitive Tb-MOF sensor for the fluorescence detection of tannic acid in beverages[J].Microchemical Journal,2024,202:110845.DOI:10.1016/j.microc.2024.110845.

[12] Dai Long V U,Ertek B,Dilgin Y,et al.Voltammetric determination of tannic acid in beverages using pencil graphite electrode[J].Czech Journal of Food Sciences,2015,33(1):72-76.DOI:10.17221/221/2014-cjfs.

[13] Rai P,Mehrotra S,Sharma S K.Development of a paper-based chromogenic strip and electrochemical sensor for the detection of tannic acid in beverages[J].LWT,2022,169:113999.DOI:10.1016/j.lwt.2022.113999.

[14] Lerdpiriyaskulkij N,Mathaweesansurn A,Monvisade P,et al.Aggregated gallic acid-modified platinum nanoparticles as colorimetric sensor for tannic acid detection in beverages based on displacement phenomenon[J].Microchemical Journal,

2024,205:111201.DOI:10.1016/j.microc.2024.111201.

[15] Arul P,Nandhini C,Huang S T,et al.Development of water-dispersible Dy(Ⅲ)-based organic framework as a fluorescent and electrochemical probe for quantitative detection of tannic acid in real alcoholic and fruit beverages[J].Analytica Chimica Acta,2023,1274:341582.DOI:10.1016/j.aca.2023.341582.

[16] Liu J Y,Lv Y T,Zhou C Y,et al.Dual-signal determination of tannic acid based on DNA modified copper manganese oxide nanosheets and strong fluorescence copper doped silicon quantum dots[J].Microchemical Journal,2025,208:112539.DOI:10.1016/j.microc.2024.112539.

[17] Kapolou A,Karantonis H C,Rigopoulos N,et al.Association of mean daily polyphenols intake with mediterranean diet adherence and anthropometric indices in healthy greek adults:a retrospective study[J].Applied Sciences,2021,11(10):4664.DOI:10.3390/app11104664.

[18] Sistani S,Shekarchizadeh H.Fabrication of fluorescence sensor based on molecularly imprinted polymer on amine-modified carbon quantum dots for fast and highly sensitive and selective detection of tannic acid in food samples[J].Analytica Chimica Acta,2021,1186:339122.DOI:10.1016/j.aca.2021.339122.

[19] Ren A X,Zhang W Q,Thomas H G,et al.A tannic acid-based medical food,cesinex©,exhibits broad-spectrum antidiarrheal properties:a mechanistic and clinical study[J].Digestive Diseases and Sciences,2012,57(1):99-108.DOI:10.1007/s10620-011-1821-9.

[20] Sun M M,Wang L L,Zhuo Y,et al.Multi-enzyme activity of MIL-101 (Fe)-derived cascade nano-enzymes for antitumor and antimicrobial therapy[J].Small,2024,20(17):2309593.DOI:10.1002/smll.202309593.

[21] Gülçini,Huyut Z,Elmastaş M,et al.Radical scavenging and antioxidant activity of tannic acid[J].Arabian Journal of Chemistry,2010,3(1):43-53.DOI:10.1016/j.arabjc.2009.12.008.

[22] Qiao C L,Wang X R,Luo H B,et al.From discoloration to color enhancement:a novel approach to high-concentration tannic acid detection based on VCo-N-C bimetallic nanozyme[J].Food Chemistry,2025,481:144021.DOI:10.1016/j.foodchem.2025.144021.

[23] Wang X H,Liu W L,Ma H Y,et al.Glutathione-mediated copper sulfide nanoplatforms with morphological and vacancy-dependent photothermal catalytic activity for multi-model tannic acid assays[J].Journal of Colloid and Interface Science,2024,670:460-472.DOI:10.1016/j.jcis.2024.05.128.

[24] Guo X Y,Wu L L,Ma L Z,et al.White nanozymes with enhanced alkaline phosphatase-mimicking activity and selective inhibition effect:enzyme-free colorimetric test strip of pesticide[J].Advanced Functional Materials,2026,36(11):e09324.DOI:10.1002/adfm.202509324.

[25] Chung K T,Wong T Y,Wei C I,et al.Tannins and human health:a review[J].Critical Reviews in Food Science and Nutrition,1998,38(6):421-464.DOI:10.1080/10408699891274273.

[26] Chen X,Huang Z H,Ji Z Y,et al.Efficient treatment of pure terephthalic acid wastewater with $Na_2S_2O_8$ based on thermal activation[J].Environmental Technology & Innovation,2020,19:100897.DOI:10.1016/j.eti.2020.100897.

[27] Shahidi F,Ambigaipalan P.Phenolics and polyphenolics in foods,beverages and spices:antioxidant activity and health effects:a review[J].Journal of Functional Foods,2015,18:820-897.DOI:10.1016/j.jff.2015.06.018.

[28] Feng S L,Tang A N,Jiang J H,et al.Spectrofluorimetric determination of tannins based on their activative effect on the Cu(Ⅱ) catalytic oxidation of rhodamine 6G by hydrogen peroxide[J].Analytica Chimica Acta,2002,455(2):187-191.DOI:10.1016/S0003-2670(01)01602-6.

[29] Sharma O P,Bhat T K,Singh B.Thin-layer chromatography of gallic acid,methyl gallate,pyrogallol,phloroglucinol,catechol,resorcinol,hydroquinone,catechin,epicatechin,cinnamic acid,p-coumaric acid,ferulic acid and tannic acid[J].Journal of Chromatography A,1998,822(1):167-171.DOI:10.1016/S0021-9673(98)00490-7.

[30] Vu D L,Ertek B,Červenka L,et al.Determination of tannic acid using silica gel modified carbon paste electrode[J].International Journal of Electrochemical Science,2013,8(7):9278-9286.DOI:10.1016/S1452-3981(23)12967-1.

[31] Xue P P,Zhuang H L,Shao S J,et al.Engineering biodegradable hollow silica/iron composite nanozymes for breast tumor treatment through activation of the "ferroptosis storm"[J].ACS Nano,2024,18(37):25795-25812.

[32] Shu R,Liu S J,Zhao C,et al.Two birds with one stone:gold "bridging" both nanozyme and immunosensor for sensitive double-response detection of T-2 toxin[J].Chemical Engineering Journal,2024,481:148473.DOI:10.1016/j.cej.2023.148473.

[33] Wu P, Ding P, Ye X S, et al. One-pot synthesized Cu/Au/Pt trimetallic nanoparticles as a novel enzyme mimic for biosensing applications[J]. RSC Advances, 2019, 9(26): 14982-14989.

[34] Nakamura T, Coichev N, Moya H D. Modified CUPRAC spectrophotometric quantification of total polyphenol content in beer samples using Cu(Ⅱ)/neocuproine complexes[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2012, 28(2): 126-134. DOI: 10.1016/j.jfca.2012.07.012.

[35] Rodríguez H, de las Rivas B, Gómez-Cordovés C, et al. Degradation of tannic acid by cell-free extracts of *Lactobacillus plantarum*[J]. Food Chemistry, 2008, 107(2): 664-670. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.08.063.

[36] Arapitsas P, Menichetti S, Vincieri F F, et al. Hydrolyzable tannins with the hexahydroxydiphenoyl unit and the m-depsidic link: HPLC-DAD-MS identification and model synthesis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(1): 48-55.

[37] Xu W H, Han E H, Wang Z Y. Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(1): 64-75. DOI: 10.1016/j.jmst.2018.09.001.

[38] Han L, Zhang H J, Chen D Y, et al. Protein-directed metal oxide nanoflakes with tandem enzyme-like characteristics: colorimetric glucose sensing based on one-pot enzyme-free cascade catalysis[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(17): 1800018. DOI: 10.1002/adfm.201800018.

[39] Montini T, Melchionna M, Monai M, et al. Fundamentals and catalytic applications of CeO_2-based materials[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(10): 5987-6041. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00603.

[40] Fan X K, Yu H F, Zhang M P, et al. Oxygen defects enriched cerium oxide nanozyme for sensitive colorimetric detection of tannic acid[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2025, 42(7): 2400249. DOI: 10.1002/ppsc.202400249.

[41] Kang X, Ren Y, Wang J, et al. A noble metal-enhanced Au@CuO heterostructure with multienzyme-mimicking activities for colorimetric detection of tannic acid[J]. Analyst, 2024, 149(19): 4889-4898. DOI: 10.1039/D4AN01013B.

[42] Wu X P, Wang Z C, Liu Y L, et al. Polymeric schiff base assisted synthesis of Fe-N-C MFs single-atom nanozymes for discrimination and intelligent sensing of tannic acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 468: 143638. DOI: 10.1016/j.cej.2023.143638.

[43] Liu C T, Ye F, Fu Y. Nanoscale light warriors: a review of carbon dot-based optical sensors for insecticide residue detection in food and ecosystems[J]. Talanta, 2026, 296: 128445. DOI: 10.1016/j.talanta.2025.128445.

[44] Serag A, Abdelazim A H, Ramzy S, et al. A fluorescent sensor based on nitrogen-doped graphene quantum dots and molecularly imprinted polymers for selective and sensitive detection of meropenem in environmental and clinical matrices [J]. Talanta, 2026, 296: 128442. DOI: 10.1016/j.talanta.2025.128442.

[45] Asif S, Morgan D, Sen K. Graphene quantum dots from pyrolytic condensation of aspartic acid and glycerol for ratiometric fluorosensing of lactic acid in cancer cells[J]. Diamond and Related Materials, 2025, 157: 112547. DOI: 10.1016/j.diamond.2025.112547.

[46] Hou L M, Hu X L, Pang W Y, et al. A dual-channel fluorescent sensing system based on carbon dots and photoswitchable Pdots for sensitive detection of acetamiprid and carbendazim in food samples[J]. Talanta, 2026, 296: 128444. DOI: 10.1016/j.talanta.2025.128444.

[47] Zhang Y, Zhao Z Y, Wu H. Sensitive fluorescence sensor for isoliquiritigenin determination based on N-doped carbon dots [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2025, 343: 126554. DOI: 10.1016/j.saa.2025.126554.

[48] Fu Q J, Liang S, Su X G. Nanowire-like phosphorus modulated carbon-based iron nanozyme with oxidase-like activity for sensitive detection of choline and dye degradation[J]. Talanta, 2025, 283: 127169. DOI: 10.1016/j.talanta.2024.127169.

[49] Li Y, Yang Y Q, Jiang Y M, et al. Detection of tannic acid exploiting carbon dots enhanced hydrogen peroxide/potassium ferricyanide chemiluminescence[J]. Microchemical Journal, 2020, 157: 105113. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105113.

[50] Liu X N, Zhang W T, Yang C Y, et al. Rapid and selective fluorometric determination of tannic acid using MoO_{3-x} quantum dots[J]. Microchimica Acta, 2019, 186(4): 247. DOI: 10.1007/s00604-019-3311-2.

[51] Yu B, Bai Y J, Gao W Q, et al. Colorimetric sensor array constructed based on bimetallic porphyrin-based metal organic framework nanozyme for the detection and recognition of tannic acid[J]. Food Chemistry, 2025, 486: 144592. DOI: 10.1016/j.foodchem.2025.144592.

[52] Wang C Y, Huang P, You T, et al. 1D MnO_2 nanowires as active oxidase mimics in fabrication of colorimetric/photother-

mal dual-mode detection system for cysteine in soy sauce[J].Food Chemistry,2025,489:144950.DOI:10.1016/j.foodchem.2025.144950.

[53] Huang Y,Ji Y X,Wu M Y,et al.TA-$TaTe_2$@lysozyme-based smartphone-integrated lateral flow biosensor for colorimetric and photothermal dual-mode bacterial label-free detection[J].Sensors and Actuators B:Chemical,2025,438:137779.DOI:10.1016/j.snb.2025.137779.

[54] Sun S J,Yang J Q,Yang G G,et al.Cyclodextrin reduced Fe(Ⅲ) nanozyme-based colorimetric and photothermal dual-mode assay for early monitoring meat freshness by sensitive detection of hypoxanthine[J].Food Chemistry,2025,480:143917.DOI:10.1016/j.foodchem.2025.143917.

[55] Zhou Z F,Li Y,Wen D Y,et al.A CRISPR-Cas13a powered electrochemical sensor based on reduced graphene oxide,polypyrrole and gold nanoparticles nanocomposites for PEDV detection[J].Bioelectrochemistry,2025,166:109019.DOI:10.1016/j.bioelechem.2025.109019.

[56] Li K R,Guo W S,Yu H,et al.A versatile strategy for constructing background fluorescence-free and dual-mode hydrogel nanosensor for sensitive detection of amikacin[J].Talanta,2026,296:128410.DOI:10.1016/j.talanta.2025.128410.

[57] Wang W T,Ren Y P,Guan B,et al.Flower-like ytterbium prussian blue analogue nanozyme with freeze-drying method for colorimetric/photothermal/smartphone triple-mode detection of thiosulfate[J].Biosensors and Bioelectronics,2025,290:117997.DOI:10.1016/j.bios.2025.117997.

[58] Liu B,Yin Y,Li Q W,et al.Dual-signal detection of tannic acid in red wines based on the peroxidase activity of carbon dots[J].Analytical Methods,2024,16(18):2948-2958.

[59] Tang R,Zhang C L,Liu B L,et al.Colorimetry/fluorescence dual-signal sensing system based on peptide nanotubes activating hemin and PPIX for sensitive detection of tannic acid[J].Talanta,2025,287:127663.DOI:10.1016/j.talanta.2025.127663.

[60] Peng J S,Liu Y F,Cheng X,et al.Race nanoparticles with peroxidase-like activity for colorimetric and temperature detection of tannic acid[J].Microchemical Journal,2024,199:110205.DOI:10.1016/j.microc.2024.110205.

(责任编辑　张晓曼)