

普鲁士蓝纳米酶比色体系构建及在食用植物油过氧化值快速检测中的应用

刘妍慧^{1,2}, 刘兆东^{1,2}, 张文², 姜俊², 张良晓², 陈苗苗¹, 王督^{2*}

(1. 湖北大学 化学化工学院, 湖北 武汉 430062; 2. 中国农业科学院油料作物研究所/农业部油料作物生物学与遗传育种重点实验室/农业部生物毒素检测重点实验室/农业部油料产品质量安全风险实验室/农业部油料及制品质量检验检测中心, 湖北 武汉 430062)

摘要: 该研究通过化学共沉淀法成功制备了普鲁士蓝(PB)纳米酶, 并对其形貌、组分及结构等表征分析。酶促动力学研究表明, PB纳米酶对 H_2O_2 和TMB的米氏常数 K_m 分别为1.65 mmol/L和1.79 mmol/L, 最大反应速率 V_{max} 分别为 $1.87 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.55 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 表明其具有良好的类过氧化物酶(POD)催化活性。基于此, 构建了一种基于PB纳米酶的食用植物油过氧化值(POV)快速检测的比色方法。结果表明, 样品过氧化值与检测体系吸光度呈线性关系, 检测范围为0~0.30 g/100 g, 检出限(LOD)为0.020 g/100 g, 该方法与国标法检测结果的相关系数(r^2)为0.9724, 相对标准偏差(RSD) < 9.5%。该方法具有操作简单、准确度高、稳定性好等优点, 为食用植物油氧化程度的检测提供了新的路径。

关键词: 普鲁士蓝(PB)纳米酶; 食用植物油; 过氧化值; 比色检测

中图分类号: O657.3; TS225.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-11

Construction of Prussian Blue Nanozyme Colorimetric System and Its Application in Rapid Determination of Peroxide Value of Edible Vegetable Oils

LIU Yan-hui^{1,2}, LIU Zhao-dong^{1,2}, ZHANG Wen², JIANG Jun², ZHANG Liang-xiao², CHEN Miao-miao¹, ZHANG Qi², WANG Du^{2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China; 2. Oil Crops Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Biology and Genetic Breeding of Oil Crops of the Ministry of Agriculture/Key Laboratory of Biotxin Detection of the Ministry of Agriculture/ Laboratory of Risk Assessment for Oil Product Quality and Safety of the Ministry of Agriculture/ Quality Inspection and Testing Center for Oils and Oil Products of the Ministry of Agriculture, Wuhan 430062, China)

Abstract: Prussian blue (PB) nanozymes were prepared via chemical co-precipitation, and their morphology, composition, and structure were characterized. Kinetic analyses of the enzymatic activity indicated that the Michaelis constant (K_m) of the PB nanozymes in the reaction with H_2O_2 and TMB was 1.65 and 1.79 mmol/L, respectively, with corresponding maximum reaction rates (V_{max}) of 1.87×10^{-8} and $1.55 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. These data prove that the PB nanozymes possess favorable peroxidase-like (POD) catalytic activity. We further established a colorimetric method for the rapid determination of the peroxide value (POV) in edible vegetable oil using the PB nanozymes. The experimental results demonstrated a linear correlation between the POV and absorbance of the detection system. The linear detection range was 0 - 0.30 g/100 g, and the limit of detection (LOD) was 0.020 g/100 g. The correlation coefficient (r^2) for this method versus the national standard method reached 0.9724, with a relative standard deviation (RSD) of less than 9.5%. The developed colorimetric method features simple operation, high accuracy, and excellent stability. It offers a new technical strategy for evaluating the oxidation degree of edible vegetable oils.

收稿日期: 2026-04-07; 修回日期: 2026-06-26

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFF1104603-05); 湖北省自然科学基金面上项目(JCZRMS202602206)

* 通讯作者: 王督, 硕士, 副研究员, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: wangdu@caas.cn

Key words: Prussian blue (PB) nanozyme; edible vegetable oil; peroxide value; colorimetric detection

食用植物油在生产、加工、运输及储存过程中,若保存不当会加速脂肪酸氧化,产生不稳定的氢过氧化物,其可进一步分解为小分子醛、酮类物质,长期摄入此类油脂会对人体健康产生潜在危害^[1-3]。过氧化值(POV)是评价油脂氧化状况的重要指标,数值越大,其油脂酸败程度越严重^[4]。GB 2716-2018《食品安全国家标准 植物油》^[5]规定食用植物油(含植物原油、调和油)的过氧化值均不得超过0.25 g/100 g。

现有食用植物油过氧化值的分析方法主要包括碘量法、色谱法、光谱法、电位滴定法、试纸法和比色法等^[6-10]。碘量法检测结果重复性差,滴定速率和终点判定等环节易受人为因素影响;色谱法、光谱法需依赖专业仪器,且操作步骤繁琐^[11-12];试纸法检测结果易受样本基质本底颜色干扰;而比色法具有操作简便、检测高效且成本低等优点^[13]。Jia等^[14]制备了基于辣根过氧化物酶(HRP)的酶电极用于植物油的过氧化值检测,但HRP存在环境稳定性差、制备成本高等缺点,限制了其在食用植物油快速检测中的应用。

纳米酶是一类兼具纳米材料优异理化特性与天然酶高效催化活性的新型模拟酶,可催化底物发生高效特异性转化,催化过程符合经典酶促反应动力学规律^[15-16]。普鲁士蓝(PB)纳米酶利用铁离子($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)作为催化活性中心,介导过氧化氢分解生成强氧化性羟基自由基($\cdot\text{OH}$),催化显色底物显色,既克服了天然酶稳定性差、制备成本高的固有缺陷,又兼具优异的储存稳定性、催化活性与简便的储存条件等优点^[17]。周长进等^[18]利用不同金属掺杂的普鲁士蓝纳米酶,构建比色传感及智能手机辅助比色平台,实现了 H_2O_2 的快速检测。Zhu等^[19]制备了普鲁士蓝纳米颗粒负载的二硫化钼纳米复合材料($\text{MoS}_2\text{-CPBNPs}$),基于多巴胺对3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)氧化的抑制作用,实现了多巴胺的定性定量检测。本研究采用实验室自制的PB纳米酶作为催化核心,利用其类过氧化物酶(POD)催化活性,构建了一种操作简便、响应快速和灵敏度高的比色分析方法,实现了对食用植物油POV的高效、准确定量检测。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

食用植物油:玉米油、花生油、大豆油、芝麻油、菜籽油、葵花籽油均购自超市。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)、铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)、四水合氯化亚铁($\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)均购自上海源叶生物科技有限公司;盐酸(HCl)、无水乙醇、二甲亚砜(DMSO)、异辛烷(C_8H_{18})、冰乙酸(CH_3COOH)、可溶性淀粉均购自国药集团化学试剂有限公司;碘化钾(KI)购自天津市东丽区天大化学试剂厂;TMB购自阿拉丁生化科技股份有限公司;过氧化氢(H_2O_2)购自西格玛奥德里奇贸易有限公司;硫代硫酸钠标准溶液(0.1004 mol/L)购自北京中科质检生物技术有限公司。0.010 mol/L磷酸盐缓冲溶液(PBS)和PB纳米酶为本实验室自行制备。本实验所用试剂均为分析纯。

磁力搅拌器(SN-MS-6D,尚普仪器设备有限公司),微孔板恒温振荡器(WKB-300,拓赫机电科技有限公司),电子分析天平(BSA224S,赛多利斯科学仪器有限公司),移液器(Finnpipette F2,赛默飞世尔科技公司),紫外消毒灯(FY-30DC,江阴市飞扬器械有限公司),电热恒温鼓风干燥箱(CT80-TGF,博安特仪器有限公司),多模式微孔板读板机(SpectraMax i3x,美谷分子仪器有限公司),离心机(Velocity 14R Pro, Dynamica公司)。

1.2 方法

1.2.1 PB纳米酶的制备 采用化学共沉淀法制备PB纳米酶,具体步骤为:称取2.0 g的PVP-K30溶于80 mL的稀HCl(0.10 mol/L)中,将其平均分为A和B两份;在A中加入0.180 g的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,持续搅拌至固体完全溶解;B中加入0.167 g的 $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,搅拌至全部溶解。在500 r/min磁力搅拌条件下缓慢将A加入B中,搅拌反应1 h;随后于25 °C、3000 r/min条件下离心5 min,取上层溶液,经0.22 μm 水相滤膜过滤,即制得PB纳米酶。

1.2.2 PB纳米酶类POD催化活性探究 为探究PB纳米酶类POD催化活性,将100 μL 缓冲溶液

($V_{\text{DMSO}}:V_{\text{PBS}}=1:1$, PBS, pH 3.0) 加入至微孔板中, 依次加入 30 μL TMB (8.0 mmol/L)、30 μL PB 纳米酶 (1.0 mg/mL) 和 30 μL H_2O_2 (0.020 mol/L), 置于 42 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器中反应 3 min, 在 500~750 nm 范围内扫描吸收光谱。

1.2.3 PB 纳米酶比色检测 POV 条件优化 为探究各反应条件对 PB 纳米酶类 POD 催化活性的影响, 本实验采用单变量控制法, 分别以磷酸盐缓冲溶液 pH 值、PB 纳米酶浓度、TMB 浓度及反应时间为考察变量, 以 654 nm 处吸光度与相对标准偏差 (RSD) 作为评价指标; 每组设置 5 次平行测试, 以此筛选显色体系最优反应条件。

1.2.3.1 磷酸盐缓冲溶液 pH 值 取 30 μL H_2O_2 (0.020 mol/L)、30 μL TMB (8.0 mmol/L) 和 30 μL PB 纳米酶 (1.0 mg/mL), 依次加入 pH 值分别为 2.0、3.0、4.0、6.0、7.0 的 100 μL 缓冲溶液 ($V_{\text{DMSO}}:V_{\text{PBS}}=1:1$) 中, 置于 42 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器中反应 3 min, 测定不同 pH 值体系的吸光度, 筛选最优反应 pH 值。

1.2.3.2 PB 纳米酶浓度 取 100 μL 缓冲溶液 ($V_{\text{DMSO}}:V_{\text{PBS}}=1:1$, PBS, pH 3.0)、30 μL H_2O_2 (0.020 mol/L)、30 μL TMB (8.0 mmol/L), 依次加入 30 μL 浓度分别为 0.12、0.14、0.16、0.18、0.20、0.24 mg/mL 的 PB 纳米酶, 置于 42 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器中反应 3 min, 测定不同浓度的吸光度, 筛选最优 PB 纳米酶溶液浓度。

1.2.3.3 TMB 浓度 取 100 μL 缓冲溶液 ($V_{\text{DMSO}}:V_{\text{PBS}}=1:1$, PBS, pH 3.0)、30 μL H_2O_2 (0.020 mol/L)、30 μL 筛选出的最优浓度 PB 纳米酶, 依次加入 30 μL 浓度分别为 0.80、1.0、1.2、1.4、1.6、1.9、2.2 mmol/L 的 TMB, 置于 42 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器中反应 3 min, 测定不同浓度的吸光度, 筛选最优 TMB 浓度。

1.2.3.4 反应时间 取 100 μL 缓冲溶液 ($V_{\text{DMSO}}:V_{\text{PBS}}=1:1$, PBS, pH 3.0)、30 μL H_2O_2 (0.020 mol/L)、30 μL 筛选出的最优浓度 PB 纳米酶和 TMB, 置于 42 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器中反应 0、1、2、3、4、5、6、7 min, 并测定其吸光度, 筛选最优反应时间。

1.2.4 PB 纳米酶的酶促动力学探究 选取“1.2.3”中得到的最优条件, 固定 TMB 浓度, 设置系列梯度 H_2O_2 溶液, 测定 PB 纳米酶催化 H_2O_2 的稳态动力学曲线。类似地, 固定 H_2O_2 浓度, 改变 TMB 浓度, 测定 PB 纳米酶对 TMB 的稳态动力学曲线。

依据双倒数方程 $\frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_{\max}} \times \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$ 进行拟合, 其中 V 是吸光度随时间变化曲线斜率, $[S]$ 是底物浓度, 进而计算得到米氏常数 (K_m) 与最大反应速率 ($V_{\max}$)^[20]。

1.2.5 PB 纳米酶的稳定性测试 为探究 PB 纳米酶的稳定性, 将所制备的 PB 纳米酶置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 间隔 10 d 采用“1.2.2”方法测定其催化活性变化, 每个实验平行测定 5 次。

1.2.6 基于 PB 纳米酶比色测定食用植物油 POV 采用紫外氧化法制备梯度过氧化值的食用植物油样品, 参照 GB 5009.227-2023 中第一法指示剂滴定法^[6]检测过氧化值含量, 具体步骤: 称取食用植物油 2~3 g (精确到 0.001 g), 置于 250 mL 碘量瓶中, 加入 30 mL 异辛烷-冰乙酸 ($V_{\text{异辛烷}}:V_{\text{冰乙酸}}=2:3$) 溶液, 轻轻振摇至完全溶解。准确加入 1.0 mL 碘化钾饱和溶液, 轻轻振摇 0.5 min 并在暗处放置 3 min。取出, 加 100 mL 水, 摇匀后立即用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色, 加入 1.0 mL 淀粉指示剂继续滴定并振摇, 蓝色消失即为滴定终点, 根据消耗的总积计算 POV 值。

食用植物油样品比色法检测步骤: 准确称取 0.50 g 食用植物油样品置于 2.0 mL 离心管, 加入 500 μL 缓冲液 ($V_{\text{DMSO}}:V_{\text{PBS}}=1:1$, PBS, pH 3.0), 涡旋振荡 0.5 min, 随后 2000 r/min 离心 1 min; 取 100 μL 下层提取液, 依次添加 30 μL TMB 和 30 μL PB 纳米酶于离心管中, 混匀后转移至微孔板, 42 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡反应 3 min, 于 654 nm 处测定吸光度。以国标法测得的 POV 为横坐标、本方法吸光度为纵坐标, 绘制标准工作曲线。

1.2.7 实际油样的检测 选取 6 种不同批次的花生油、菜籽油、大豆油等共 30 份样品, 参照 GB 5009.227-2023 中第一法指示剂滴定法^[6]和本实验所构建的比色法同步测定样品过氧化值, 并对结果进行对比分析。

1.3 数据处理

所有实验均设置5次平行测定,以结果平均值和RSD为判定指标,采用Origin 2021和SPSS软件进行数据处理与图表绘制。

2 结果与讨论

2.1 PB纳米酶类POD催化活性的探究

由透射电镜 (TEM) 图 (图 1A、B) 可知, PB 纳米酶主要呈类立方/多面体形貌, 且分布较为均匀、无明显团聚, 表明化学共沉淀法合成的 PB 纳米酶颗粒规整、分散性好。由图 1C 可知, 本实验制备的 PB 纳米酶的平均粒径约 125.72 nm, 粒径呈正态分布。由图 1D 所示, PB 纳米酶的 XRD 图谱在 17.5° 、 24.8° 、 35.1° 、 39.5° 处出现的明显的衍射峰分别匹配于普鲁士蓝标准卡片 (PDF#73-0687) 的 (200)、(220)、(400)、(420) 晶面, 表明其具有立方面心结构, 图谱中未出现明显杂峰, 表明制备的 PB 纳米酶具有较高的纯度。由图 1E 所示, PB 纳米酶的 XPS 图谱中含有 C、N、O 和 Fe 元素, 与目标产物组成一致。对 Fe 2p 高分辨 XPS 图谱进行分峰拟合, 结果显示其特征结合能分别为 708.3 eV 和 721.1 eV 的特征峰对应于 $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$, 而 712.5 eV 和 723.5 eV 的特征峰峰则对应于 $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$ (图 1F), 这些结果表明所制备的 PB 纳米酶中存在 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原电对, 这是其具备良好催化性能的重要结构基础, 上述结果共同验证了 PB 纳米酶的成功制备。

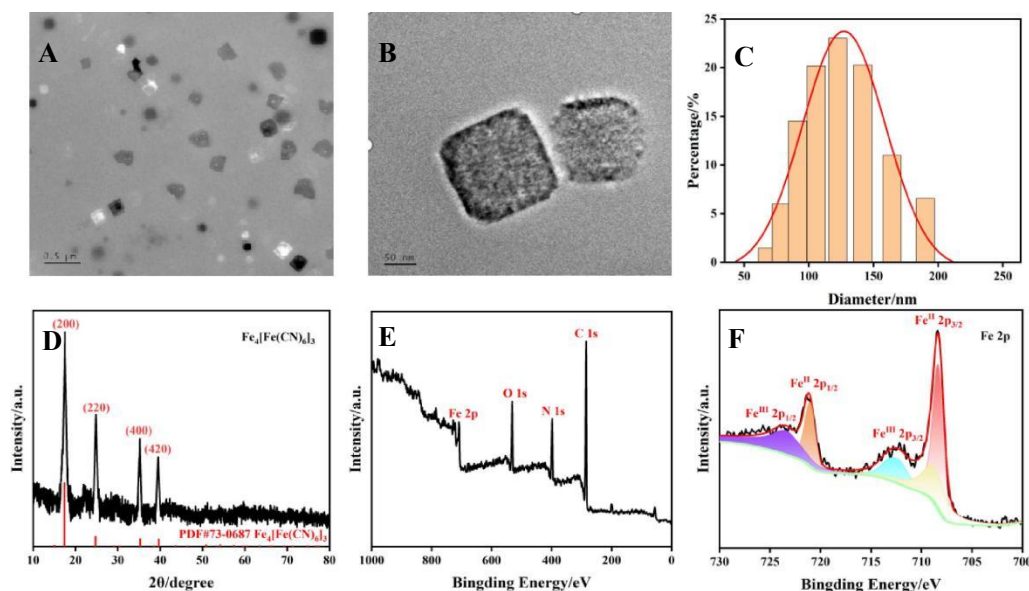


图 1 PB 纳米酶的 TEM 图 (A、B)、粒径分布直方图 (C)、XRD 图谱 (D)、XPS 图谱 (E) 和 Fe 2p 的 XPS 图谱 (F)
Fig. 1 TEM images (A, B), histogram of particle size distribution (C), X-ray diffraction (XRD) pattern (D), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) profile (E) of Prussian blue (PB) nanozymes, and Fe 2p XPS spectrum (F)

从图 2 可以看出, PB 纳米酶、 H_2O_2 和 TMB 共同存在时, 反应体系在 500~750 nm 波长处产生了显著的吸收峰; 图 3 为 PB 纳米酶在反应体系中的催化机理图。当缺少 PB 纳米酶、 H_2O_2 或 TMB 任一关键组分时, 均无法出现显著的 TMB 氧化反应, 吸光度均很小且无明显特征峰。此外, 当反应体系中存在 TMB 时, 会出现一个弱的吸收峰, 原因可能是 TMB 在自然条件下发生微弱的自氧化, 或在微量活性氧的作用下生成少量显色产物, 但其氧化程度极低; 只有在 PB 纳米酶与 H_2O_2 共同存在时, 才能高效催化产生大量羟基自由基, 快速将 TMB 氧化, 从而表现出较强的吸收峰。上述结果表明, 本实验制备的 PB 纳米酶表现出典型的类 POD 催化活性; 以 TMB 为显色底物时, 其特征最大吸收峰为 654 nm。

2.2 比色检测条件的优化

为确定最优比色检测条件, 研究了不同磷酸盐缓冲溶液 pH 值、PB 纳米酶浓度、TMB 浓度及反应时间对其催化活性的影响。

如图 4A 所示, 吸光度随 pH 值的增加呈先升后降趋势, 其中 pH 3.0 时的吸光度达到最大, 故在酸性环境下 PB 纳米酶能表现出良好的类 POD 催化活性^[21]。因此反应体系的最优 pH 值为 3.0。

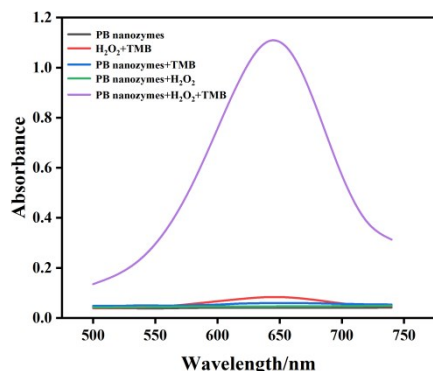


图 2 不同反应体系的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of different reaction systems

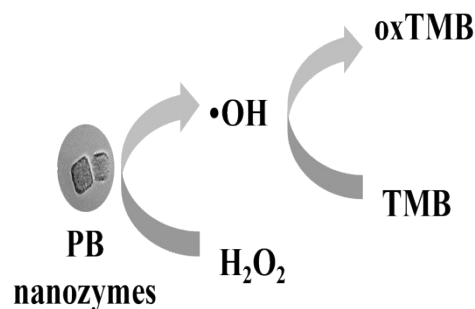


图 3 PB纳米酶的类过氧化物酶催化机理

Fig. 3 Peroxidase-like catalytic mechanism of PB nanozymes

反应体系吸光度随PB纳米酶浓度的升高而增大(图4B)。当PB纳米酶质量浓度为0.16 mg/mL时, PB纳米酶的催化位点已被完全饱和, 吸光度达到最大。浓度进一步升高, 吸光度无明显变化, 这可能是因为体系中酶与底物已基本结合完全。故反应体系的最优PB纳米酶质量浓度为0.16 mg/mL。

图4C显示, 体系吸光度随TMB浓度升高逐步上升, 并在1.9 mmol/L时达到最大, 继续增大底物浓度, 吸光度基本保持不变。这是因为随着TMB用量增加, 参与反应的显色底物达到饱和, 吸光度达到最大值, 继续增加TMB浓度时吸光度不再明显升高, 趋于平稳。故反应体系的最优TMB浓度为1.9 mmol/L。

如图4D所示, 随着反应时间延长, 吸光度逐渐升高, 这是由于PB纳米酶持续催化 H_2O_2 氧化TMB, 显色产物不断积累所致。当反应时间大于3 min时, 体系吸光度基本趋于稳定。故反应体系的最优反应时间为3 min。



图4 pH值(A)、PB纳米酶浓度(B)、TMB浓度(C)、反应时间(D)对吸光度的影响

Fig. 4 Influence of pH (A), concentration of PB nanozyme (B), concentration of TMB (C), and reaction time (D) on absorbance

2.3 PB纳米酶的酶促动力学探究

酶促动力学特性通常以米氏常数 (K_m) 和最大反应速率 (V_{max}) 进行评价。 K_m 值可直观表征酶与底物的亲和能力, 该数值越小, 表明酶对底物的亲和力越强, 催化效率相对越高。根据图 5 中 H_2O_2 和 TMB 的双倒数拟合方程可知, PB 纳米酶对 H_2O_2 与 TMB 的 K_m 值分别为 1.65 mmol/L 和 1.79 mmol/L, 栗鑫等^[22]测得 HRP 对 H_2O_2 与 TMB 的 K_m 值分别为 2.345 mmol/L 和 5.56 mmol/L, 因此所制备的 PB 纳米酶对 H_2O_2 和 TMB 的 K_m 值均低于 HRP, 表明其对 H_2O_2 和 TMB 的亲和力优于 HRP, 与底物的结合能力更强, 在低底物浓度下仍可保持较高催化效率^[23]。通过双倒数拟合方程可得 PB 纳米酶对 H_2O_2 和 TMB 的 V_{max} 值分别为 $1.87 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.55 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 栗鑫等^[22]测得的 HRP 对 H_2O_2 和 TMB 的 V_{max} 值分别为 $2.38 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $0.503 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 其中对 H_2O_2 的 V_{max} 略低于 HRP, 由此可知其催化反应速率与天然酶反应速率相当, 具有良好的类 POD 活性, 可满足快速检测的需求。

2.4 PB纳米酶的稳定性测试

将 PB 纳米酶于 4 °C 下分别保存 0~60 d, 由图 6 可知, 在保存 60 d 后, 测得吸光度的 RSD 为 2.7%, 说明 PB 纳米酶在长期保存后仍具有高效的类 POD 催化活性, 具有良好的稳定性。

2.5 PB纳米酶比色检测食用植物油 POV

利用紫外加速氧化构建了玉米油、花生油、大豆油、芝麻油、菜籽油、葵花籽油 6 种常见食用植物油的不同梯度过氧化值样品。在最优比色检测条件下, 采用多模式微孔板读板机测定其吸光度, 步骤如图 7 所示。结果显示, POV 在 0~0.30 g/100 g 范围内时, 样品过氧化值与体系吸光度均呈现出良好的线性关系。不同食用植物油标准曲线的斜率与截距存在显著差异, 这可能是由于不同植物油氧化生成的过氧化物种类及基质成分各异, 影响了反应体系的显色效率, 导致相同过氧化值下的吸光强度产生偏差^[24-25]。采用 $3\sigma/k$ 法计算 (其中 σ 为空白吸光度标准偏差, k 为标准曲线斜率) 计算得到最低方法检出限 (LOD, $S/N=3$) 为 0.020 g/100 g, 表明本方法具备良好的检测灵敏度, 满足样品 POV 的测定需求。

2.6 实际样品的检测

分别采用所建立的比色法与国标方法, 对 30 份食用植物油样品 (玉米油、花生油、大豆油等) 进行 POV 测定, 检测结果见图 8 和表 1。两种检测方法的结果经正态性检验 (Shapiro-Wilk), 数据不服从正态分布, 因此选择 Spearman 秩相关分析进行相关性评价, 结果显示两种方法具有极强正相关关系, 数值变化趋势一致, 其检测结果的相关系数 r^2 为 0.972 4, $RSD < 9.5\%$ 。上述结果表明, 本研究构建的

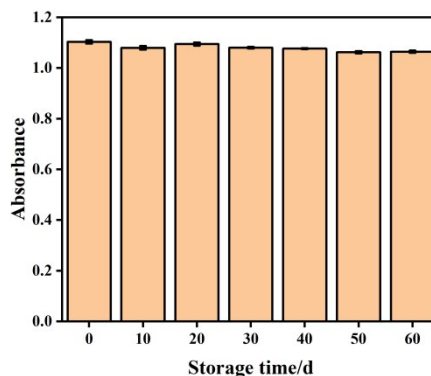


图 6 PB 纳米酶的保存时间

Fig. 6 Storage stability of PB nanozymes

比色法具有良好的准确性,可用于食用植物油 POV 的快速检测。

3 结 论

本文通过化学共沉淀法究成功制备了具有优异类 POD 活性的 PB 纳米酶。其颗粒规整、分散性好,4 °C 下储存 60 d 仍保持稳定催化性能。结果表明,植物油过氧化值与体系吸光度呈良好线性关系,线性检测范围为 0~0.30 g/100 g, LOD 为 0.020 g/100 g;实际样品检测与国标法一致性良好,精密度满足检测要求。该方法在食用植物油 POV 检测中具有良好的实用性与可靠性。相比于传统 POV 检测方法,本方法检测耗时短,具有操作简便、稳定性好、检测成本更低等优势,具备广阔的实际应用前景。

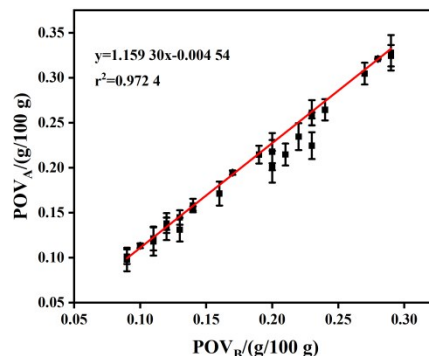


图 9 比色法与国标法检测实际样品 POV 的线性关系

Fig. 9 Linear relationship between POV of real samples detected by colorimetric method and national standard method

POV_A: POV determined by colorimetric method (比色法); POV_B: POV determined by national standard method (国标法)

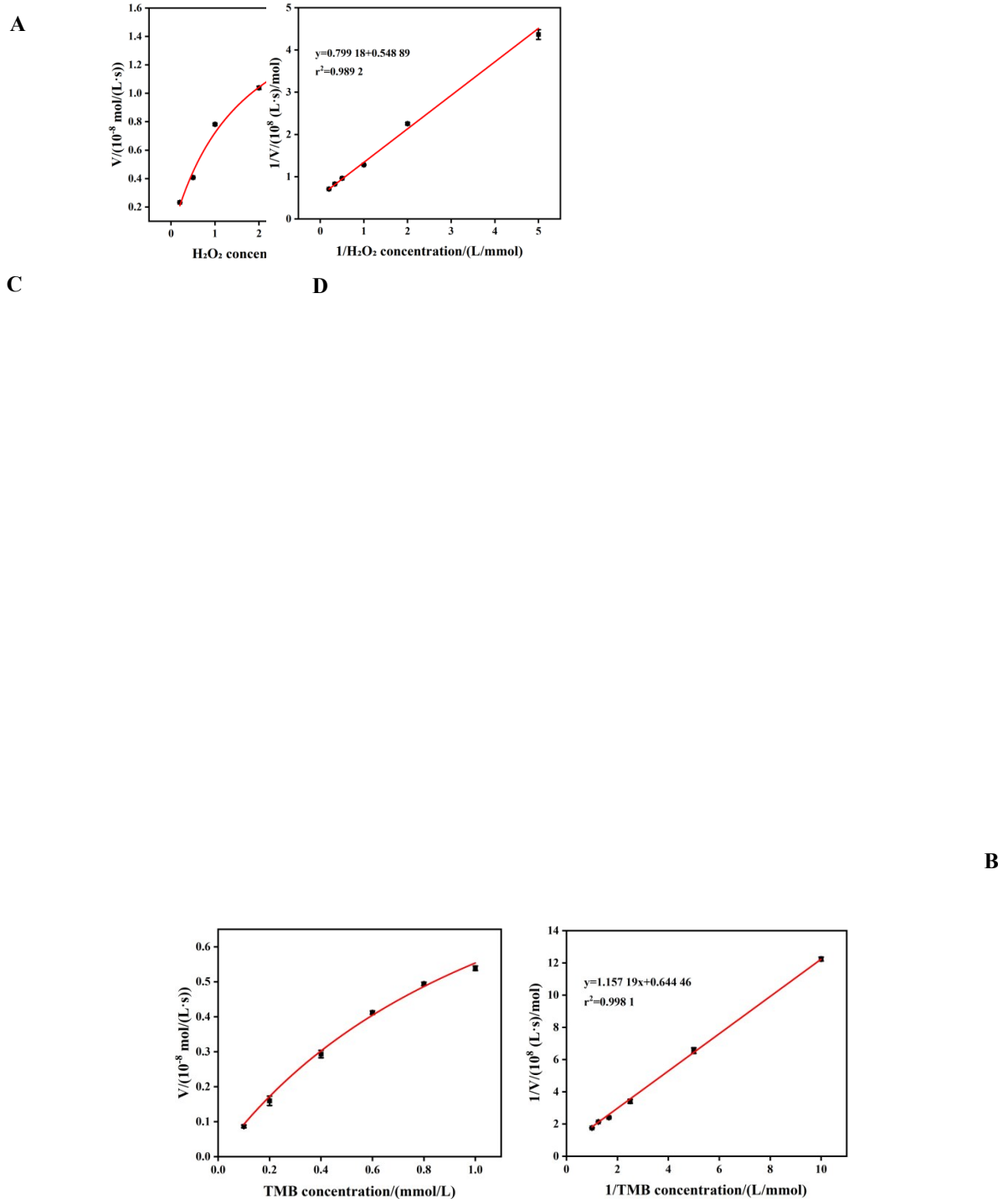


图 5 PB 纳米酶的 Michaelis-Menten 曲线和 Lineweaver-Burk 图

Fig. 5 Michaelis - Menten curves and Lineweaver - Burk plots of PB nanozymes

A, B: H_2O_2 ; C, D: TMB

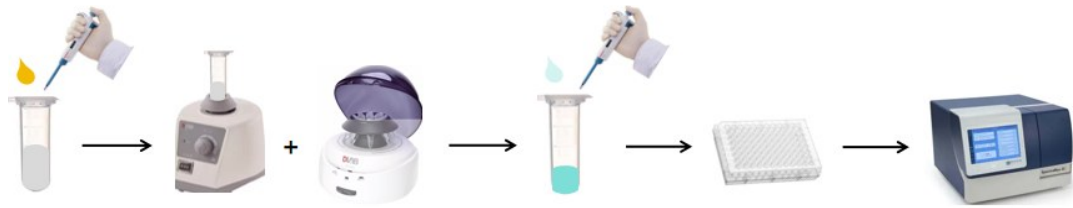


图 7 比色法检测食用植物油过氧化值步骤

Fig. 7 Steps for detecting edible vegetable oil using colorimetry

表 1 不同方法测定食植物用油的 POV
Table 1 POV of oil samples measured by different methods

Sample	POV/ (g/100 g)		RSD /%	Sample	POV/ (g/100 g)		RSD /%
	Colori-metric method	National stan- dard method			Colori-metric method	National stan- dard method	
Corn oil 1	0.13	0.12	8.0	Sesame oil 1	0.14	0.13	7.5
Corn oil 2	0.22	0.23	1.7	Sesame oil 2	0.19	0.17	9.5
Corn oil 3	0.15	0.14	8.0	Sesame oil 3	0.20	0.20	0.4
Corn oil 4	0.22	0.20	6.1	Sesame oil 4	0.12	0.11	4.9
Corn oil 5	0.26	0.23	9.0	Sesame oil 5	0.30	0.27	8.5
Peanut oil 1	0.11	0.09	8.8	Rapeseed oil 1	0.14	0.12	9.2
Peanut oil 2	0.10	0.09	6.0	Rapeseed oil 2	0.19	0.17	9.3
Peanut oil 3	0.16	0.14	8.5	Rapeseed oil 3	0.26	0.23	8.1
Peanut oil 4	0.23	0.22	4.5	Rapeseed oil 4	0.24	0.22	6.8
Peanut oil 5	0.33	0.29	8.6	Rapeseed oil 5	0.21	0.18	8.6
Soybean oil 1	0.13	0.13	0.6	Sunflower oil 1	0.10	0.09	8.2
Soybean oil 2	0.17	0.16	4.8	Sunflower oil 2	0.14	0.12	8.8
Soybean oil 3	0.22	0.20	6.0	Sunflower oil 3	0.21	0.21	1.5
Soybean oil 4	0.26	0.23	9.0	Sunflower oil 4	0.32	0.28	9.3
Soybean oil 5	0.12	0.11	6.9	Sunflower oil 5	0.32	0.29	7.9

参考文献:

- [1] Zhou Y, Zhao W W, Lai Y, Zhang B H, Zhang D Q. *Front. Plant Sci.*, **2020**, 11: 1315.
- [2] Ma Y, Wang G Y, Deng Z Y, Zhang B, Li H Y. *Foods*, **2023**, 12 (11): 2273.
- [3] Abo-Elwafa G A, Hashim A F, Afifi S M, Ahmed M Y S, Youssef A M. *J. Food Meas. Charact.*, **2026**, 20: 1895-1911.
- [4] Zhang N, Li Y L, Wen S S, Sun Y W, Chen J, Gao Y, Sagymbek A, Yu X Z. *Food Chem.*, **2021**, 358: 129834.
- [5] GB 2716-2018. *National Food Safety Standard-Vegetable Oils. National Standards of the People's Republic of China* (食品安全国家标准-植物油. 中华人民共和国国家标准).
- [6] GB 5009.227-2023. *Determination of Peroxide Value in Food. National Standards of the People's Republic of China* (食品中过氧化值的测定. 中华人民共和国国家标准).
- [7] Lou T T, Liu Y, Wang Y, Zhang H. *Food Res. Dev.* (娄婷婷, 刘旸, 王禹, 章骅. 食品研究与开发), **2020**, 41 (1): 218-224.
- [8] Zhang L. *China Food Saf. Mag.* (张乐. 食品安全导刊), **2020**, 35: 42-43.
- [9] Zhao M, Zhu Z Z, Wang T, Liu C, Chen Z T. *Chin. Cereals Oils Assoc.* (赵敏, 朱振中, 王艇, 刘超, 陈志涛. 中国粮油学报), **2015**, 30 (5): 67-70.
- [10] He L J, Zhang Y M. *J. Nucl. Agric. Sci.* (何连军, 张宜明. 核农学报), **2023**, 37 (6): 1227-1235.
- [11] Li S H, Li S, Li C C. *Food Sci. Technol.* (李少华, 李申, 李翠翠. 食品工业科技), **2022**, 43 (20): 430-436.
- [12] Lu Y, Xiong R, Zhang L, Tang Y, Meng X, Yu N, Nie X. *Food Chem.*, **2025**, 463: 141443.
- [13] Liu B, Zhuang J, Wei G. *Environ. Sci. Nano*, **2020**, 7: 2195-2213.
- [14] Jia J B, Wang B Q, Wu A G, Cheng G J, Li Z, Dong S J. *Anal. Chem.*, **2002**, 74 (9): 2217-2223.
- [15] Zhang Z H Z, Li M, Guan H N. *J. Instrum. Anal.* (张朱泽惠, 李明, 关桦楠. 分析测试学报), **2024**, 43 (6): 945-954.
- [16] Zhang R, Yan X, Fan K. *Acc. Mater. Res.*, **2021**, 2 (7): 534-547.
- [17] Gu Y L, Zhu J Y, Xiong J B, Ailifu N N S. *J. Med. Phys.* (顾亚龙, 朱静雨, 熊加宝, 努尔尼沙·阿力甫. 中国医学物理学杂志), **2023**, 40 (9): 1161-1166.
- [18] Zhou C J, Wu W Z, Shao D, Tian Z F, Zhu J L. *J. Anal. Lab.* (周长进, 吴婉卓, 邵东, 田正芳, 祝俊伦. 分析实验室), **2025**, 44 (9): 1291-1296.
- [19] Zhu Z, Gong L, Miao X, Chen C, Su S. *Biosensors*, **2022**, 12 (5): 260.
- [20] Luo Q, Chen D, Boom R M, Janssen A E M. *Food Chem.*, **2018**, 268: 94-100.
- [21] Gu J J, Li Z J, Li Y H. *J. Instrum. Anal.* (顾婧婧, 李钟杰, 李宇浩. 分析测试学报), **2024**, 43 (2): 236-246.
- [22] Li X, Luo L, Xiong Y Z, Wang L, Li M Q, Liu X. *J. Food Sci.* (栗鑫, 罗磊, 熊莹姿, 王玲, 李脉泉, 刘霞. 食品科学), **2023**, 44 (24): 352-359.
- [23] Gunatilake U B, Pérez-López B, Urpi M, Prat-Trunas J, Carrera-Cardona G, Félix G, Sene S, Beaudhuin M, Dupin J-C, Allouche J, Guari Y, Larionova J, Baldrich E. *Nanomaterials*, **2024**, 15 (1): 41.
- [24] Liu Y, Wang C L, Cao P R, Li J W, Liu Y F. *Chin. J. Oils Fats*. (刘阳, 王春立, 曹培让, 李进伟, 刘元法. 中国油脂), **2017**, 42 (10): 63-68.
- [25] Fu Q, Liu F M, He Y W, Yu J B. *Food Ind.* (傅群, 刘凤鸣, 何毓文, 余建兵. 食品工业), **2024**, 45 (3):

297-301.

(责任编辑：盛文彦)