

过氧化物酶及其模拟物在食品分析中的应用研究进展

徐 阳¹, 辛嘉英^{1,2*}, 王雨晴¹, 王贵儒¹, 尹 一¹

(1. 哈尔滨商业大学食品科学与工程重点实验室, 哈尔滨 150076;
2. 中国科学院兰州物理化学研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: 过氧化物酶是一类在自然界中广泛存在的天然生物酶, 可催化过氧化氢参与的各种氧化还原反应, 因此经常被用来检测食品中过氧化氢、葡萄糖、血浆中胆固醇等, 还可用于检测谷胱甘肽、半胱氨酸等大分子物质, 广泛应用于食品检测和加工领域。但由于天然过氧化物酶存在稳定性差、易受外界环境影响、在酸碱环境下易失活等缺点, 而模拟酶因其稳定性强、耐酸、耐碱等优势而成为天然酶的高效替代品, 可代替天然过氧化物酶高效率地完成许多催化反应。目前, 使用模拟酶代替天然过氧化物酶已成为研究热点, 已广泛应用于食品中有害残留物质的检测, 为保障食品安全、维护人体健康, 模拟酶的研究已成为一种趋势。本研究综述了常见的过氧化物模拟酶催化机理, 以及其在食品分析中的应用研究进展, 并对其应用前景和发展方向进行展望, 以期今后模拟酶的合成提供新思路, 为保障食品安全提供新方法。

关键词: 过氧化物酶; 模拟酶; 食品分析

Research progress on the application of peroxidase and its mimetic enzyme in food analysis

XU Yang¹, XIN Jia-Ying^{1,2*}, WANG Yu-Qing¹, WANG Gui-Ru¹, YIN Yi¹

(1. Key Laboratory for Food Science and Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China;
2. State Key Laboratory for Oxo Synthesis & Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: Peroxidase is a kind of natural enzyme widely exists in the nature that can catalyze various oxidation reactions involving hydrogen peroxide, so it is often used to detect hydrogen peroxide, glucose in food, and cholesterol in plasma, etc. It can also be used for the detection of glutathione, cysteine and other macromolecular substances, it is widely used in food detection and processing. However, due to the disadvantages of natural peroxidases, such as poor stability, susceptibility to external environmental influences, easy inactivation in acid-base environments, and mimic enzymes have become an efficient substitute for natural enzymes due to their strong stability, acid resistance, and alkali resistance, it can replace natural peroxidase to complete many catalytic reactions with high efficiency. At present, the use of mimetic enzymes instead of natural peroxidase has become a research

基金项目: 中央支持地方高校改革发展资金人才培养支持计划项目(高水平人才)(304017)、黑龙江省自然科学基金项目(LH2020C063)

Fund: Supported by the Central Government Supports Local Colleges and Universities Reform and Development Fund Talent Training Support Project (high-level talents) (304017), and the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (LH2020C063)

*通信作者: 辛嘉英, 博士, 教授, 主要研究方向为生物催化。E-mail: xinjiayingvip@163.com

*Corresponding author: XIN Jia-Ying, Ph.D, Professor, Harbin University of Commerce; Lanzhou Institute of Chemical Physics Key Laboratory for Food Science and Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China. E-mail: xinjiayingvip@163.com

hotspot, and it has been widely used in the detection of harmful residues in food, to ensure food safety and maintain human health, the research of simulated enzymes has become a trend. This paper reviewed the common catalytic mechanism of peroxidase mimics, and their application in food analysis, and prospected their application and development directions, so as to provide new ideas for the synthesis of mimetic enzymes in the future, and provide new methods for food safety.

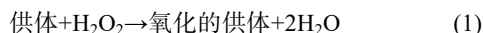
KEY WORDS: peroxidase; mimetic enzyme; food analysis

0 引言

过氧化物酶(peroxidase, POD)是由微生物或植物所产生的一类氧化还原酶,广泛存在于各种动物、植物和微生物体内。POD 催化由过氧化氢(H₂O₂)参与的各种还原剂的氧化反应以及芳香族化合物等有机电子给体的氧化反应^[1-2]。例如辣根过氧化物酶(horseradish peroxidase, HRP)是一种常用的天然过氧化物酶,应用于 H₂O₂ 等物质的检测,在检测体系中,其催化效果好、灵敏度高、检测成本低,是过氧化物酶研究的首选对象,已广泛应用于食品分析领域^[3-4]。然而,多数天然酶均为蛋白质,易受外界环境的影响,在酸性、碱性或者温度较高的情况下,结构往往会发生变化从而失去催化活性^[5]。同时,天然过氧化物酶具有纯化困难且纯化成本较高等缺点^[6-7]。因此,模拟酶作为天然酶的替代品而成为研究热点。与天然酶相比,传统模拟酶制备成本较低,且克服了天然酶在热稳定性、耐酸碱等方面的局限性^[8-9]。目前,模拟酶研究在抗菌、防污和消毒等方面均取得了有效成果^[10-11]。本研究对过氧化物酶模拟物反应机理、模拟酶在食品分析领域的研究进展进行综述,以期为今后模拟酶的合成提供新思路,提高检测食品中有害物质的效率,为保障食品安全提供了新方法。

1 过氧化物酶模拟物反应机理

从动物中获得的 POD 主要有乳过氧化物酶、髓过氧化物酶等;植物中获得的过氧化物酶主要有辣根过氧化物酶等^[12]。POD 能够催化许多化学反应,它是以过氧化氢为电子受体催化底物发生氧化反应的酶。常用的底物有季胺、4-氨基安替比林、3,3',5,5'-四甲基联苯胺(tetramethylbenzidine, TMB)等,其化学反应见公式(1):



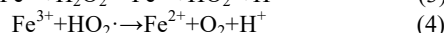
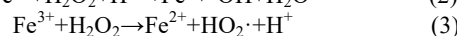
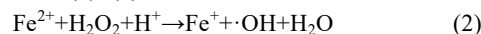
模拟酶是一类利用有机化学方法合成的,与天然酶相比,结构更简单、化学性质更稳定的非蛋白分子,模拟酶是用合成高分子来模拟酶的结构、特性等^[13]。目前,不同类型的模拟酶已被开发出来^[14],例如纳米材料模拟酶、甲烷氧化菌素模拟酶^[15]等,其反应机理也各不相同。

1.1 纳米材料模拟酶

纳米材料模拟酶是一类具有天然酶催化活性的新兴

纳米材料^[16],随着 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒被发现具有 POD 活性以来,各种具有 POD 活性的纳米材料相继被发现,如贵金属纳米复合材料^[17]、金属有机框架材料^[18]等。

贵金属纳米材料在酸性或中性条件下,使过氧化氢吸附在贵金属表面发生碱式分解反应,产生具有强氧化性的吸附氧物种,该物种能够夺取有机底物的氢原子使其发生氧化反应,表现出类 POD 活性^[19]。金属有机框架化合物(metal organic frameworks, MOFs)是由无机金属离子和有机配体通过配位键自组装得到的具有特定孔径结构的多孔纳米材料,其具有易于修饰、孔道多样等特点,已成为纳米酶领域的研究热点。Fe、Co、Cu 是常用的构建 MOFs 基纳米酶的金属中心^[20],其催化机理为芬顿/类芬顿反应,其化学反应见公式(2)~(4):



如今,纳米酶已在食品领域取得了瞩目的进展,但其目标物仍局限在少数污染物。因此,开发新的传感策略是拓展纳米酶在食品检测领域应用的重点研究方向之一^[21]。

1.2 甲烷氧化菌素模拟酶

甲烷氧化菌素(Mb)是甲烷氧化菌向周围环境中释放的一种铜捕获小肽,与铜离子结合时具有较高亲和力和特异性^[22-23]。目前报导的 Mb 具有能与铜配位的五元杂环尾基和含有巯基或二硫键的头基^[24],且配位后具有 POD 的活性。此外,相较于其他模拟酶,Mb 具有可以忽略不计的毒性,具有良好实用价值^[25]。辛嘉英等^[26]研究了 Mb-Cu 不同配位方式对催化速度的影响,结果表明,该配合物符合生物催化剂的一般规律,且比天然酶催化剂稳定性更高,Mb₂-Cu 配位形式具有最高的催化能力,是一种潜力巨大的模拟酶。

2 过氧化物酶及其模拟物对食品中有害物质的检测

2.1 过氧化物酶及其模拟物对面粉中过氧化钙的检测

过氧化钙(CaO₂)也称为二氧化钙,为白色晶状固体,难溶于水,不溶于乙醇、乙醚等有机溶剂,一般用作防腐剂、杀菌剂、增白剂等^[27-28]。将 CaO₂ 添加到小麦粉中,可提高小麦粉的面筋强度,并且是小麦粉的有效增白剂。由于 CaO₂

作为添加剂会对人体健康造成伤害,如刺激肠道,诱发癌症等^[29],因此,面粉中添加过氧化钙已被国家禁止,为了防止不法商家以此谋利,保障食品安全,面粉中过氧化钙的检测受到越来越大的重视。常用的过氧化钙检测方法有物理法^[30]、化学法^[31]等,热分解法是常用的物理法,它是利用加热分解 CaO₂所产生的氧气来计算 CaO₂含量,易受周围温度和压强干扰,测量时要不断维持量气管内外压强,并且要调整反应前后的温度。在一般情况下,实验所用到的简单加热分析仪器难以达到所要求的标准,使得实验所得的结果会有一定程度的偏差。常用的化学法为滴定法,但在实际操作时往往由于无法精准控制滴定速度等造成实验结果不理想。因此,快速、准确的生物酶法被广泛开发。其中,应用最广泛的是过氧化物酶,HRP 及其模拟物已经被广泛的应用于食品和生物领域^[32-33],应用价值和潜力巨大。

张玉荣等^[34]提出酶催化显色法测定小麦粉中 CaO₂含量,采用 HRP 催化季胺快速显色,从而对面粉中 CaO₂含量进行快速定性和定量分析,该方法实现了对 CaO₂含量测定的目视比色法,方法简便、结果可靠;宋桂雪等^[35]提出过氧化物酶-分光光度法测定小麦粉中 CaO₂含量,同样采用 HRP 实现了对小麦粉中 CaO₂的定量分析,但由于 HRP 易受温度和酸碱度的影响,易发生变性且稳定性降低^[36],需选择一种可替代的酶进行反应。张嘉钰等^[37]采用甲烷氧化菌素-铜配合物模拟过氧化物酶(Mb-Cu)对面粉中过氧化钙进行检测,Mb-Cu 模拟酶毒性极小且实用价值高,比天然酶催化剂稳定性高^[38],其催化对苯二酚生成对苯二醌显色,采用分光光度法进行检测,实现 CaO₂定性定量分析,实现了 CaO₂的快速测定,为面粉中 CaO₂的检测提供了新方法。以上报道中检测 CaO₂的相关参数见表 1。目前测定 CaO₂的方法比较少,只有少数利用过氧化物酶以及模拟物对其进行检测的方法,虽然利用天然的过氧化物酶对一些物质进行分析检测非常有效,但是 HRP 价格昂贵,并且它的制备和纯化非常烦琐耗时,在实际应用中难以推广。所以过氧化物酶的开发可有效解决天然酶所带来的局限性,未来能否找到更多获取方便、性质稳定的酶来代替天然过氧化物酶是检测过氧化钙含量过程中的重要问题。

2.2 过氧化物模拟酶对食品中重金属的检测

铅、镉、汞等重金属元素通过食物链会不断在人体内

积累,摄入过量会对人体造成严重的危害,因此重金属的检测已成为食品安全监督管控的重要内容^[39-40]。

汞(Hg)是一类有剧毒的重金属,用传统方法检测操作复杂,不利于实际应用^[41],因此开发简单、选择性好、灵敏度高、成本低的 Hg²⁺检测方法具有重要的实际应用价值。蔡宇玲等^[42]以谷胱甘肽(glutathione, GSH)为还原剂和稳定剂制备金纳米簇(Au nanoclusters, Au NCs)。Au NCs 是一类具有类过氧化物酶活性的物质,当 Hg²⁺吸附在金团簇表面时,反应体系的颜色会变浅,从而实现 Hg²⁺的含量测定,此方法选择性好、灵敏度高,可应用于食品中 Hg²⁺的实际检测。赵海萍等^[43]以 Ni/Co 层状氢氧化物(Ni/Co layered double hydroxides, Ni/Co LDHs)模拟 POD 制备传感器用以检测海产品中的 Hg²⁺,该模拟酶制备简单且检测效果良好,为海产品中 Hg²⁺的检测提供了一种新思路。彭池方等^[44]将 Hg²⁺沉积到吸附单链核酸(ssDNA)的纳米金(AuNanoparticles, AuNPs)表面后,可以提高纳米金的模拟 POD 活性,基于此原理实现了 Hg²⁺的高灵敏检测。该检测方法具有简便快速、成本低、稳定性高等优点,有望用于食品样品中 Hg²⁺的检测。

以铅(Pb)为代表的重金属,可以使人体中蛋白质变性,超过 4.80×10^{-6} mol/L 铅含量便会使人中毒^[45],因此,建立简便快速的检测方法至关重要。程春生等^[46]以铜、碘掺杂碳点(Cu, I-Carbon dots, Cu, I-CDs)模拟过氧化物酶,基于 Pb²⁺吸附于 Cu, I-CDs 表面后可加快反应体系速度的原理,结合比色探针建立了对 Pb²⁺检测的新方法,该方法检测限低、稳定、特异性强,可应用于茶叶中 Pb²⁺的实际检测。王佳佳^[47]利用寡聚核苷酸对 Mn₃O₄ 纳米粒子(Mn₃O₄ nanoparticles, Mn₃O₄NPs)的模拟过氧化物酶活性进行调控,建立了测定食品中镉(Cd)的比色分析方法。该方法简单可靠、成本低、不需要复杂的修饰,可用于实际食品样品中重金属的检测,对食品安全检测有一定的应用潜力。MoS₂ 纳米复合材料作为酶模拟物也可用来检测食品中的 Cd²⁺^[48],Cd²⁺适配体的互补链与 Au-MoS₂ 纳米复合材料相连,具有增强类过氧化物酶活性的功能,可实现对 Cd²⁺的视觉检测,方法快速简便,可用于白葡萄酒样品的实际检测。以上报道中关于食品中重金属检测的参数如表 2 所示。目前利用模拟酶检测食品中重金属方法有很多,不断开发新型模拟酶用以检测重金属离子已成为食品安全保障不可缺少的部分。

表 1 面粉中 CaO₂ 的检测参数
Table 1 Parameters of CaO₂ in flours

检测物质	过氧化物酶	线性范围/(mg/L)	检出限/(mg/L)	参考文献
CaO ₂	HRP	0~9	1.64×10^{-2}	[34]
CaO ₂	HRP	$0.4 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-2}$	1.74×10^{-2}	[35]
CaO ₂	Mb-Cu	0~8	1.82×10^{-2}	[37]

表 2 食品中重金属的检测参数
Table 2 Detection parameters of heavy metals in foods

检测物质	过氧化物酶	线性范围/(nmol/L)	检出限/(nmol/L)	参考文献
Hg ²⁺	Au NCs	10~300	6.26	[42]
Hg ²⁺	Ni/Co LDHs	0~8	1.82×10 ⁻²	[43]
Hg ²⁺	ssDNA-AuNPs	10~1000	3.0	[44]
Pb ²⁺	Cu, I-CDs	2.96×10 ⁻³ ~11.63×10 ⁻³	30.60	[46]
Cd ²⁺	Mn ₃ O ₄ NPs	0~0.2	2.4	[47]
Cd ²⁺	Au-MoS ₂	1~500	0.7	[48]

2.3 过氧化物模拟酶对鱼肉中有害物质的检测

鱼肉是人类爱食用的海产品之一, 大部分鱼类都含有组胺, 部分人群食用组胺含量较高的鱼肉会发生过敏的现象^[49], 因此, 检验鱼类样品中组胺含量非常重要。研究发现, 基于铁钴共掺杂碳点的模拟酶(Fe, Co)具有较高过氧化物酶活性, 以其替代过氧化物酶结合酶联免疫吸附法对鱼类样品中组胺含量进行测定, 检测速度快、准确度高、灵敏度强和稳定性好, 具有良好的发展前景^[50]。嘌呤是存在于人体内的一类物质, 高嘌呤食物对于人体健康具有很大的危害, 易引起多种疾病, 经常食用的水产品中嘌呤含量较高^[51-52], 因此对于食物中嘌呤的检测十分重要。赵子轩等^[53]以铜纳米簇模拟过氧化物酶活性, 基于次黄嘌呤(Hx)在黄嘌呤氧化酶的作用下生成 H₂O₂ 原理, 间接测定次黄嘌呤含量, 该方法首次建立了快速、灵敏检测 Hx 的比色分析方法, 并实际应用于草鱼鱼肉鲜度的评价腐胺(putrescine, Put)和尸胺(cadaverine, Cad)是一类具有腐臭气味的化合物, 同时还具有毒性, 可影响鱼类的品质, LI 等^[54]利用(Fe, Co)掺杂(carbon dots, CDs)过氧化物模拟酶, 结合比色法对建立 Put 和尸胺 Cad 进行测定, 该方法检测效率高, 检测限较低, 可用于实际中各种鱼类样品中 Put 和 Cad 的检测。以上报道中关于鱼肉中有害物质的检测参数如表 3 所示。目前利用模拟酶对鱼类中有害物质的检测技术尚未成熟, 未来应不断开发新技术以实现更高的检测的效率。

3 过氧化物模拟酶对生物大分子的检测

3.1 过氧化物模拟酶对食品中胆固醇的检测

胆固醇在人体内存在广泛, 较高的胆固醇会影响身体健康, 易引起多种疾病, 例如动脉粥样硬化、胆石症等^[55]。为更好地指导人们健康饮食, 对食品中的胆固醇含量的检测将更加重要。XU 等^[55]以 MOF@MnO 纳米复合材料模拟过氧化物酶对胆固醇进行检测, 方法灵敏性强准确度高。王令臣等^[56]以氯化血红素模拟酶催化 H₂O₂ 氧化酪胺, 结合荧光分析法测定牛奶中胆固醇含量, 该模拟酶获取成本低、易储存、不易变性, 该方法简便、准确性高, 可实现

食品中胆固醇的快速检测。薛中华等^[57]以二硫化钼(MoS₂)、K₃[Fe(CN)₆]和三氯化铁(FeCl₃)为原料, 制备了具有过氧化物模拟酶活性的普鲁士蓝-二硫化钼复合纳米材料(MoS₂@PBNCs), 该模拟酶具有价格低廉、制备过程简单、不需要严苛的制备条件等优点, 成功构建了灵敏的胆固醇测定体系, 该检测方法灵敏, 检测限较低。以上报道中关于胆固醇检测的相关参数如表 3 所示。目前检测胆固醇含量方法有很多, 例如薄层层析法和气相色谱法, 但其操作步骤复杂, 对试剂及仪器要求很高, 所以特异性强的酶法检测将是未来发展新趋势。

3.2 过氧化物模拟酶对食品中谷胱甘肽及半胱氨酸的检测

GSH 是细胞内一种重要物质, 是人体内重要抗氧化剂, 同时也可作为食品添加剂使用^[58]。FeS₂ 纳米粒子(nanoparticles, NPs)具有过氧化物酶催化活性, 其催化速度快, 可用来快速检测 GSH^[59]。铜基金属-有机骨架(Cu-MOF)均能催化 TMB 与 H₂O₂ 的反应, 表明其具有过氧化物酶催化活性, 利用(Cu-MOF)模拟酶在优化的条件下, 建立 GSH 比色法, 对血清中的 GSH 进行了检测, 取得了满意的结果^[60]。研究发现, 经葡聚糖、透明质酸和壳聚糖 3 种多糖修饰的氧化铁纳米粒子(IONanoparticles, IONPs)具有过氧化物酶活性, 并以此为材料成功的建立了 GSH 检测的高灵敏传感器, 此传感器灵敏度高、检测速度快^[61], 对 GSH 的检测打好了理论基础, 对未来开发更灵敏的检测体系提供了数据支持。

Cys 为生物体内常见氨基酸, 若 Cys 含量过高将引起冠心病等多种心脑血管疾病, 因此控制其含量对人体健康十分重要^[62]。WANG 等^[63]以金属有机骨架(MOF)模拟 POD 活性对 Cys 进行测定。MOF 模拟酶催化效果好、制备成本低, 结合比色法可实现对 Cys 的定量检测。Co₄S₃ 纳米颗粒也是具有过氧化物酶的活性的纳米材料。基于其 POD 活性构建了一种新型开关传感器用于检测 L-半胱氨酸(L-Cys)^[64], 该检测方法稳定性高, 选择性高, 实用性良好, 对今后 Cys 的检测提供了科学理论依据。以上研究中 GSH, Cys 检测

的相关参数如表 3 所示。

4 展 望

过氧化物酶及其模拟物已广泛应用于食品分析领域,在食品检测体系中模拟酶的催化效果好,特异性强,为食品检测提供了良好的方法,为食品安全提供了强有力的保障。对于仅限于实验室检测阶段的模拟酶,还需结合实际,扩大生产规模,达到市场需求。过氧化物模拟酶是根据酶的作用原理,模拟过氧化物酶的活性中心和催化

机制合成的一类稳定性较高的催化剂。与天然酶相比,其耐受能力强,制造成本低,因此,可替代过氧化物天然酶高效地完成许多反应,但模拟酶也存在一些不足,其催化机理研究并不成熟,要达到大规模实际应用还需更大的技术和理论突破,而提高其催化活性及开发更多功能仍是模拟酶未来的研究重点。随着酶模拟技术的发展,学者们对模拟酶性质及机理将会有更深入的研究,过氧化物模拟酶必将得到更大的发展,从而在食品加工等领域得到更大的发展与完善。

表 3 各类有害物质的检测参数
Table 3 Parameters of harmful substance

检测物质	过氧化物酶	线性范围/($\mu\text{mol/L}$)	检出限/($\mu\text{mol/L}$)	参考文献
组胺	(Fe, Co)	0.25~1.5	0.50	[50]
Hx	铜纳米簇模拟酶	0.4~10	1.2	[53]
Put, Cad	(Fe, Co, CDs)	0.25~10	0.06	[54]
胆固醇	MOF@MnO	0.1~0.36	0.157	[55]
胆固醇	氯化血红素模拟酶	$0.1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-2}$	0.08	[56]
胆固醇	(MoS ₂ @PBNCs)	0.3~100	12	[57]
GSH	FeS ₂ 纳米粒子	—	0.15	[59]
GSH	Cu-MOF	—	—	[60]
GSH	(IONPs)	—	—	[61]
Cys	MOF	$1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$	0.28	[63]
Cys	Co ₄ S ₃ 纳米颗粒	—	10	[64]

注: —表示文献中未给出数据。

参考文献

- 田国忠, 李怀方, 裴维蕃. 植物过氧化物酶研究进展[J]. 植物科学学报, 2001, 19(4): 332-344.
TIAN GZ, LI HF, QIU WF. Advance on research of of plant peroxidase [J]. Plant Sci J, 2001, 19(4): 332-344.
- RAY C. Intrinsic peroxidase-like activity of mesoporous nickel oxide for selective cysteine sensing [J]. J Mater Chem B, 2014, 2(36): 6097-6105.
- JAMPAIAH D, TELUKUTLA SR, KANDJANI AE, *et al.* Fe-doped CeO₂ nanorods for enhanced peroxidase-like activity and their application towards glucose detection [J]. J Mater Chem B, 2016, 4(22): 3874-3885.
- RAHIMI N, MEHDI, MIZANI, *et al.* Detection of hydrogen peroxide and glucose by using Tb₂(MoO₄)₃ nanoplates as peroxidase mimics [J]. Spectrochim Acta A, 2017, 186: 82-88.
- BEAUDRY AA, JOYCE. GF. Directed evolution of an RNA enzyme [J]. Science, 2020, 257(5070): 635-641.
- HAN L, SHI J, LIU A. Novel biotemplated MnO₂ 1D nanozyme with controllable peroxidase-like activity and unique catalytic mechanism and its application for glucose sensing [J]. Sens Actuat B-Chem, 2017, 252: 919-926.
- CAO G J, JIANG X, ZHANG H, *et al.* Mimicking horseradish peroxidase and oxidase using ruthenium nanomaterials [J]. Rsc Adv, 2017, 7(82): 52210-52217.
- 李得加, 胡绍云, 邹国林. 辣根过氧化物酶模拟酶研究进展[J]. 氨基酸和生物资源, 2003, (4): 43-47.
LI DJ, HU SY, ZOU GL. Progress of the mimic enzyme of horseradish peroxidase [J]. Biol Resour. 2003, (4): 43-47.
- 刘有芹, 颜芸, 沈含熙. 模拟酶的研究与发展[J]. 化学进展, 2005, (6): 121-127.
LIU YQ, YAN Y, SHEN HX. Research and progress of mimetic enzymes [J]. Prog Chem, 2005, (6): 121-127.
- LIU LX, ZHANG Y, ZHOU Y, *et al.* The application of supercritical fluid chromatography in food quality and food safety: An overview [J]. Crit Rev Anal Chem, 2020, 50(2): 136-160.
- WANG N, LI W, REN Y, *et al.* Investigating the properties of nano core-shell CeO₂@C as haloperoxidase mimicry catalyst for antifouling applications [J]. Colloid Surf A, 2021, 608: 125592.
- 陈建波, 夏春谷, 尉迟力, 等. 过氧化物酶催化反应机理和动力学研究进展[J]. 分子催化, 1999, (4): 312-320.
CHEN JB, XIA CG, WEI CL, *et al.* Research progress on the mechanism and kinetics of peroxidase catalytic reaction [J]. J Mol Catal. 1999, (4): 312-320.
- WANG TB, XUE L, WANG L, *et al.* Biomimetic design of graphdiyne supported hemin for enhanced peroxidase-like activity [J]. J Colloid Interf

- Sci, 2021, (607), 470–478.
- [14] 罗莎杰, 王妍斌, 饶含冰. 人工模拟酶的研究与应用进展[J]. 化学通报, 2017, (80): 642–648.
LUO SJ, WANG YY, RAO HB. Advances in research and application of artificial enzymes [J]. Chemistry, 2017, (80): 642–648.
- [15] XIONG X, TANG Y, XU C, *et al.* High carbonization temperature to trigger enzyme mimicking activities of silk-derived nanosheets [J]. Small, 2020. DOI: 10.1002/sml.202004129
- [16] ZHANG XL, WU D, ZHOU XX, *et al.* Recent progress in the construction of nanozyme-based biosensors and their applications to food safety assay [J]. TrAC Trends Anal Chem, 2019, 121: 115668.
- [17] JANGI A, JANGI M, JANGI S. Detection mechanism and classification of design principles of peroxidase mimic based colorimetric sensors: A brief overview [J]. Chin J Chem Eng, 2020, 28(6): 1492–1503.
- [18] ZHAOR S, ZHAO X, GAO XF, *et al.* Molecular-level insights into intrinsic peroxidase-like activity of nanocarbon oxides [J]. Chemistry, 2015, 21(3): 960–964.
- [19] LI JN, LIU WQ, WU XC, *et al.* Mechanism of pH-switchable peroxidase and catalase-like activities of gold, silver, platinum and palladium [J]. Biomaterials, 2015, 48: 37–44.
- [20] WU JX, WANG XY, WANG Q, *et al.* Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): Next-generation artificial enzymes (II) [J]. Chem Soc Rev, 2019, 48(4): 1004–1076.
- [21] KENNEY GE, ROSENZWEIG AC. Methanobactins: Maintaining copper homeostasis in methanotrophs and beyond [J]. J Biol Chem, 2018. DOI: 10.1074/jbc.TM117.000185
- [22] KENNEY GE, DASSAMA LMK, PANDELIA ME, *et al.* The biosynthesis of methanobactin [J]. Science, 2018, 359(6382): 1411–1416.
- [23] MCCABE JW, VANGALA R, ANGEL LA. Binding selectivity of methanobactin from *Methylosinus trichosporium* OB3b for copper (i), silver(i), zinc(ii), nickel(ii), cobalt(ii), manganese(ii), lead(ii), and iron(II) [J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2017, 28(12): 2588–2601.
- [24] DASSAMAL MK, KENNEY GE, ROSENZWEIG AC. Methanobactins: From genome to function [J]. Metallomics, 2016, 10: 1039.
- [25] DISPIRITO, ALAN A. An aminotransferase is responsible for the deamination of the N-terminal leucine and required for formation of oxazolone ring in methanobactin of *Methylosinus trichosporium* OB3b [J]. Appl Environ Microb, 2017. DOI: 10.1128/AEM.02619–16
- [26] 辛嘉英, 姜加良, 张师, 等. 甲烷氧化菌素-铜配合物催化过氧化氢氧化对苯二酚[J]. 高等学校化学学报, 2013, (5): 1233–1239.
XIN JY, JIANG JL, ZHANG S, *et al.* Oxidation of hydroquinone catalyzed by methanobactin-Cu with hydrogen peroxide [J]. Chem J Chin Univ, 2013, (5): 1233–1239.
- [27] LIU CC, WANG YN, FU LM, *et al.* Microfluidic paper-based chip platform for benzoic acid detection in food [J]. Food Chem, 2018. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.01.004
- [28] 高誉, 马兵, 潘易, 等. 过氧化钙含量分析方法的比较研究[J]. 湖北农业科学, 2011, (17): 178–180.
GAO Y, MA B, PAN Y, *et al.* Comparative study on calcium peroxide content by different determination methods [J]. Hubei Agric Sci, 2011, (17): 178–180.
- [29] QIAN Y, ZHOU X, ZHANG Y, *et al.* Performance and properties of nanoscale calcium peroxide for toluene removal [J]. Chemosphere, 2013, 91(5): 717–723.
- [30] PATHINAN P, SAIPHON. Towards green titration: Downscaling the sequential injection analysis lab-at-valve titration system with the stepwise addition of a titrant [J]. Anal Sci, 2019. DOI: 10.2116/analsci.18N018
- [31] DONG W, CHEN G, HU X, *et al.* Molybdenum disulfides nanoflowers anchoring iron-based metal organic framework: A synergetic catalyst with superior peroxidase-mimicking activity for biosensing [J]. Sens Actuat B-Chem, 2019. DOI: 10.1016/j.snb.2019.127530
- [32] JIAN Z, DONG H, WANG YH, *et al.* Synergy between nanozymes and natural enzymes on the hybrid MoS₂ nanosheets/graphite microfiber for enhanced voltammetric determination of hydrogen peroxide [J]. Microchim Acta, 2020. DOI: 10.1007/s00604-020-04299-3
- [33] ZHUO S, FANG J, ZHU C, *et al.* Preparation of palladium/carbon dot composites as efficient peroxidase mimics for H₂O₂ and glucose assay [J]. Anal Biol Chem, 2019, 412(4): 963–972.
- [34] 张玉荣, 张德伟, 周显青. 酶催化显色法测定小麦粉中的过氧化钙[J]. 现代食品科技, 2015, 31(5): 262–266.
ZHANG YR, ZHANG DW, ZHOU XQ. Enzyme catalytic chromogenic method for determination of calcium peroxide in wheat flour [J]. Mod Food Sci Technol, 2015, 31(5): 262–266.
- [35] 宋桂雪, 刘宁, 张溪, 等. 过氧化物酶—分光光度法测定小麦粉中的过氧化钙[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(8): 3376–3381.
SONG GX, LIU N, ZHANG X, *et al.* Determination of calcium peroxide in wheat flour by peroxidase-spectrophotometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(8): 3376–3381.
- [36] BILAL M, BARCELO D, IQBAL H. Nanostructured materials for harnessing the power of horseradish peroxidase for tailored environmental applications [J]. Sci Total Environ, 2020, 749(3): 142360.
- [37] 张嘉钰, 辛嘉英, 刘丰源, 等. 甲烷氧化菌素-铜配合物模拟过氧化物酶检测面粉中的过氧化钙[J]. 食品工业科技, 2021, 42(9): 257–262.
ZHANG JY, XIN JY, LIU FY, *et al.* The detection of calcium peroxide in flour by methanobactin-Cu simulated peroxidase method [J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(9): 257–262.
- [38] XIN JY, LIC Y, ZHANG S, *et al.* Cu-induced assembly of methanobactin-modified gold nanoparticles and its peroxidase mimic activity [J]. IET Nanobiotechnol, 2018, 12(7): 915–921.
- [39] LIU DP, YU HB, FENG HJ, *et al.* Revealing heavy metal correlations with water quality and tracking its latent factors by canonical correlation analysis and structural equation modeling in Dongjianghu lake [J]. Environ Monit Assess, 2021, 193(11): 111243.
- [40] 杨新涛. 食品中重金属元素检测方法研究进展[J]. 现代食品, 2021, (5): 212–214.
YANG XT. Research progress on detection methods of heavy metal elements in food [J]. Mod Food, 2021, (5): 212–214.
- [41] ZHOU Q, LIU Y, WU Y, *et al.* Measurement of mercury with highly selective fluorescent chemoprobe by carbon dots and silver nanoparticles [J]. Chemosphere, 2021, 274: 129959–129959.
- [42] 蔡宇玲, 张纪梅. 金纳米簇的制备及对重金属汞的检测[J]. 分析化学, 2018, 46(6): 952–959.
CAI YL, ZHANG JM. Synthesis and application of gold nanoclusters for detection of heavy metal mercury ions [J]. Anal Sci, 2018, 46(6): 952–959.
- [43] 赵海萍, 南丽娟, 雒雪丽, 等. Ni/Co 层状氢氧化物模拟氧化物酶可视化检测海产品中 Hg²⁺ [J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(8): 204–211.
ZHAO HP, NAN LJ, LUO XL, *et al.* Ni/Co layered hydroxide based oxidase-mimicking enzyme for colorimetric detection of mercury (II) in

- seafood [J]. Food Ferment Ind, 2021, 47(8): 204-211.
- [44] 彭池方, 洋秋立, 谢正军, 等. 基于单链核酸-纳米金-汞模拟酶的汞离子检测方法研究[J]. 分析测试学报, 2014, 33(11): 1312-1316.
PENG CF, PAN QL, XIE ZJ, *et al.* Study on detection of Hg (II) based on single nucleic acid/AuNPs/mercury ion enzyme mimetics [J]. J Instrum Anal, 2014, 33(11): 1312-1316.
- [45] 李培, 杨琰宁, 谢云飞, 等. 差分脉冲伏安法检测茶叶中痕量铅的研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(23): 301-305.
LI P, YANG YN, XIE YF, *et al.* Determination of lead in teaby plating mercury anodic stripping voltammetry [J]. Sci Technol Food Ind, 2015, 36(23): 301-305.
- [46] 程春生, 杨德志, 李宏, 等. Cu, I-CDs 过氧化物模拟酶比色探针检测茶叶中痕量 Pb(II) 研究 [J/OL]. 食品科学: 1-15. [2021-10-18]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210406.1513.051.html>
CHENG CS, YANG DZ, LI H, *et al.* A colorimetric probe for determination of trace Pb(II) in tea by Cu, I-CDs peroxidase-like activity [J/OL]. Food Sci: 1-15. [2021-10-18]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210406.1513.051.html>
- [47] 王佳佳. 基于纳米氧化锰模拟氧化酶活性的重金属检测新方法研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2020.
WANG JJ. Research on new method of heavy metal detection based on nano-manganese oxide simulated oxidase activity [D]. Guiyang: Guizhou University, 2020.
- [48] TAO Z, WEI L, WU S, *et al.* A colorimetric aptamer-based method for detection of cadmium using the enhanced peroxidase-like activity of Au-MoS₂ nanocomposites [J]. Anal Biochem, 2020, 608: 113844.
- [49] 刘冬妮, 符郁馥, 韦盈, 等. 国标法测定鱼肉中组胺的方法改进[J]. 食品工业科技, 2019, 40(6): 241-244, 251.
LIU DN, FU YF, WEI Y, *et al.* Improvement of the method in chinese national standards for the determination of histamine in fish meat [J]. Sci Technol Food Ind, 2019, 40(6): 241-244, 251.
- [50] LIY F, LIN ZZ, HONG CY, *et al.* Histamine detection in fish samples based on indirect competitive ELISA method using iron-cobalt co-doped carbon dots labeled histamine antibody [J]. Food Chem 2020, 345(5): 128812.
- [51] SHAN L, JIANG T, CI LL, *et al.* Purine signaling regulating HSCs inflammatory cytokines secretion, activation, and proliferation plays a critical role in alcoholic liver disease [J]. Int Rev Cel Mol Biol, 2020, 466(1-2): 91-102.
- [52] GAO XQ, GU XW, MIN Q, *et al.* Encapsulating Ru(bpy)₃²⁺ in an infinite coordination polymer network: Towards a solid-state electrochemiluminescence sensing platform for histamine to evaluate fish product quality [J]. Food Chem. 2021, 368: 130852.
- [53] 赵子轩, 杨雪, 魏洁, 等. 基于铜纳米簇模拟酶活性建立比色法测定鱼肉中的次黄嘌呤 [J/OL]. 食品科学: 1-10. [2021-05-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200924.1530.064.html>
ZHAO ZX, YANG X, WEI J, *et al.* A colorimetric determination of hypoxanthine in fish based on the mimetic activity of copper nanoclusters [J/OL]. Food Sci: 1-10. [2021-05-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200924.1530.064.html>
- [54] LI YF, LIN ZZ, HONG CY, *et al.* Colorimetric detection of putrescine and cadaverine in aquatic products based on the mimic enzyme of (Fe, Co) codoped carbon dots [J]. J Food Meas Charact, 2021, 15(2): 1747-1753.
- [55] XU DW, LI C, ZI YQ, *et al.* MOF/MnO nanocomposites prepared using method and recyclable cholesterol oxidase-inorganic hybrid nanostructures for cholesterol determination [J]. Nano, 2021, 32(31): 315502.
- [56] 王令臣, 洪诚毅, 黄志勇. 基于氯化血红素模拟酶活性的荧光分析法检测牛奶中胆固醇含量[J]. 中国食品学报, 2021, 21(5): 363-368.
WANG LC, HONG CY, HUANG ZY. Detection of cholesterol content in milk by fluorescence analysis method based on the activity of hemin mimic enzyme [J]. J Chin Food Sci Technol, 2021, 21(5): 363-368.
- [57] 薛中华, 彭昊, 薛新, 等. 二硫化钼-普鲁士蓝纳米酶的制备及其对胆固醇的电化学传感[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2019, 55(3): 59-65, 71.
XUE ZH, PENG H, XUE X. *et al.* Preparation of molybdenum disulfide-Prussian blue nanozyme and its electrochemical sensing of cholesterol [J]. J Northwest Norm Univ (Nat Sci Ed), 2019, 55(3): 59-65, 71.
- [58] YAN FY, SUN ZH, XU JX, *et al.* WS₂ quantum dots-MnO₂ nanosheet system for use in ratiometric fluorometric/scattered light detection of glutathione [J]. Microchim Acta Anal Sci, 2020, 187(18): 312-319.
- [59] SONG C, DING W, ZHAO W, *et al.* High peroxidase-like activity realized by facile synthesis of FeS₂ nanoparticles for sensitive colorimetric detection of H₂O₂ and glutathione [J]. Biosens Bioelectron, 2020, 151: 111983.
- [60] WANG JY, LI WY, ZHENG YQ. Nitro-functionalized metal-organic frameworks with catalase mimic properties for glutathione detection [J]. Analyst, 2019, 144(20): 6041-6047.
- [61] YOU SM, PARK JS, LUO K, *et al.* Modulation of the peroxidase-like activity of iron oxide nanoparticles by surface functionalization with polysaccharides and its application for the detection of glutathione [J]. Carbohydr Polym, 2021, 267: 118164.
- [62] ZHANG JF, QIU QX. Anaphthalene-chromophore-based luminescent Zn(II)-organic framework as efficient TNP sensor [J]. Polyhedron, 2021, 205. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115313>
- [63] WANG L, LING Y, HAN L, *et al.* Catalase active metal-organic framework synthesized by ligand regulation for the dual detection of glucose and cysteine [J]. Anal Chim Acta, 2020, 1131: 118-125.
- [64] WANG J, WANG Y, ZHANG D. Exploring the bactericidal performance and application of novel mimic enzyme Co₄S₃ [J]. J Colloid Sci, 2020, 561: 327-337.

(责任编辑: 郑丽 张晓寒)

作者简介



徐阳, 硕士研究生, 主要研究方向为生物催化。

E-mail: Xuyang981030@163.com



辛嘉英, 博士, 教授, 主要研究方向为生物催化。

E-mail: xinjiayingvip@163.com