DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250904007
引用格式: 王玲, 胡逸飞, 刘霞. Fe_3O_4@SA 纳米酶凝胶微球比色法检测植物性食用油过氧化值[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(1): 82–91.
WANG L, HU YF, LIU X. Determination of peroxide value in vegetable edible oils by Fe_3O_4@SA nanozyme gel microspheres colorimetric method [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(1): 82–91. (in Chinese with English abstract).

Fe_3O_4@SA 纳米酶凝胶微球比色法检测植物性食用油过氧化值

王 玲, 胡逸飞, 刘 霞*
(湖南农业大学食品科学技术学院, 长沙 410128)

摘 要: 目的 制备具有类过氧化物酶活性的 Fe_3O_4@海藻酸钠(sodium alginate, SA)纳米酶凝胶微球, 用于构建检测植物性食用油过氧化值(peroxide value, POV)的比色传感器。**方法** 通过酶标仪和智能手机采集不同氧化程度油样显色反应后溶液的吸光度值和三原色(red, green, blue, RGB)信息, 建立了不同类型植物性食用油 POV 的标准曲线, 并评估了检测方法的准确性及实用性。**结果** 5 种类型植物性食用油的 POV 在 0~0.40 g/100 g 的范围内呈现良好的线性关系。与国家标准方法的检测结果相比较, 酶标仪比色法和智能手机数字图像比色法的决定系数(determination coefficient, R^2)均大于 0.9500, 均方根误差(root mean square error, RMSE)均小于 0.1。**结论** 基于 Fe_3O_4@SA 纳米酶凝胶微球活性建立的比色检测体系, 具有良好的准确性与实用性, 该研究成果将为食品安全因子的检测提供新思路。

关键词: Fe_3O_4@SA 纳米酶凝胶微球; 植物性食用油; 比色检测; 过氧化值

Determination of peroxide value in vegetable edible oils by Fe_3O_4@SA nanozyme gel microspheres colorimetric method

WANG Ling, HU Yi-Fei, LIU Xia*
(*School of Food Science and Technology*, *Hunan Agricultural University*, *Changsha* 410128, *China*)

ABSTRACT: Objective To prepare the Fe_3O_4@SA nanozyme gel microspheres with peroxide-like activity to construct a colorimetric sensor to detect the peroxide value (POV) of vegetable edible oils. **Methods** The standard curve of POVs of different types of vegetable edible oils was established by collecting the absorbance and the red, green, blue (RGB) information of the solution after color reaction with the microplate reader and smartphone, and the accuracy and practicability of the detection method were evaluated. **Results** The POVs of 5 kinds of vegetable edible oils showed a good linear relationship in the range of 0–0.40 g/100 g. Compared with the results of the national standard method, the determination coefficient (R^2) of the microplate reader colorimetric method and the smartphone digital image colorimetric method were both greater than 0.9500, and the root mean square error (RMSE) was less

收稿日期: 2025-09-04
第一作者: 王玲(1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全检测分析。E-mail: 465213476@qq.com
***通信作者:** 刘霞(1976—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为食品营养与安全。E-mail: liuxiaspr@aliyun.com

than 0.1. **Conclusion**　The colorimetric detection system established based on the activity of Fe_3O_4@SA nanozyme gel microspheres has good accuracy and practicability, and the research results will provide a new idea for the analysis and detection of food safety factors.

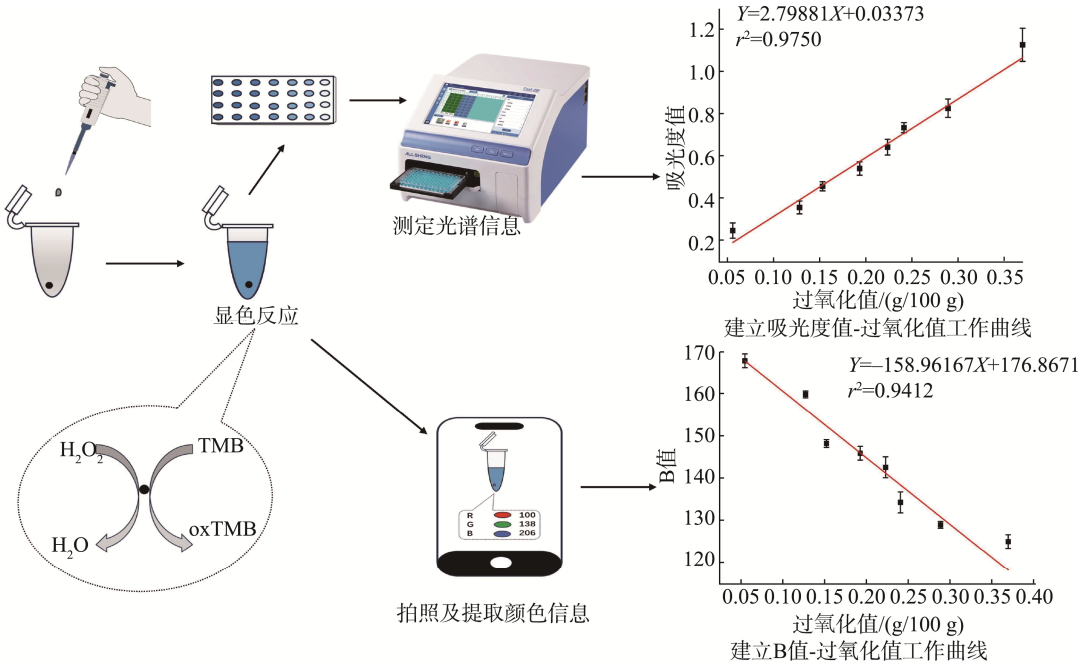
KEY WORDS: Fe_3O_4@SA nanozyme gel microspheres; vegetable edible oil; colorimetric detection; peroxide value

0　引　言

植物性食用油是人类膳食的重要组成部分，可为人体提供所需的能量和营养物质[1]。然而，由于其富含不饱和脂肪酸[2]，易受光照、金属离子、高温及水分等因素[3]的影响，引发氧化酸败并产生异味及有害物质[4]。过氧化值(peroxide value，POV)作为评价油脂氧化程度的重要指标[5]。根据我国 GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》的规定，植物性食用油的 POV 不应超过 0.25 g/100 g。目前，国内外对植物性食用油 POV 的检测方法主要有碘量法、光谱法、色谱法及电化学分析法等[6–9]。然而，传统的碘量法需使用有毒试剂且重复性较差[10]；光谱法、色谱法、电化学法则存在耗时长、操作复杂及需依赖专业仪器等局限性[11]，限制了其日常应用。相比之下，比色法具有可视化、快速、灵敏度高等优势[12]，其通常结合酶标仪、紫外分光光度计等工具对目标物进行分析。与此同时，智能手机作为一种便携式检测辅助工具，近些年在食品、生物、医药及环境等领域得到了广泛应用[13–14]。基于智能手机的数字图像比色检测技术是利用三原色(red，green，blue，RGB)原理，通过采集图像颜色信息的空间数值后建立其与目标物含量的定量关系[15]，以实现对目标物的检测。比色法与智能手机相结合不仅可节约检测时间和经济成本，还可实现现场的即时检测。但是，目前将 Fe_3O_4 纳米酶与比色法及智能手机相结合用于检测食用油 POV 的报道较少。

Fe_3O_4 纳米酶是一类兼具有纳米材料特性和酶催化功能的人工模拟酶[16]。与天然酶相比较，拥有稳定性高、催化活性好、制备简便且成本低廉等优势[17]，在食品安全检测领域[18–19]得到广泛应用。然而，Fe_3O_4 纳米酶因表面能较高[20]，易发生团聚[21]，影响其性能和应用效果。为此，通常需通过修饰改性[22]来提高其对底物的亲和力。例如，将 Fe_3O_4 纳米酶负载到三维网状结构的凝胶中，即可有效防止纳米粒子的团聚，又能为催化反应提供适宜的微环境[23]。

鉴于此，本研究以海藻酸钠(sodium alginate，SA)为载体，采用化学共沉淀法和离子交联技术制备了具有类过氧化物酶活性的 Fe_3O_4@SA 纳米酶凝胶微球(以下简称：纳米酶凝胶微球)，并构建了检测植物性食用油 POV 的比色传感体系(图 1)。该体系中的纳米酶凝胶微球可催化植物性食用油中的过氧化物形成羟基自由基，使得 3,3’,5,5’-四甲基联苯胺(3,3’,5,5’-tetramethylbenzidine，TMB)变



注：椭圆框为油样与纳米酶凝胶微球、显色剂 TMB 反应过程，最终形成蓝色氧化产物 oxTMB。

图 1　纳米酶凝胶微球比色检测植物性食用油 POVs 的示意图

Fig.1　Schematic diagram of colorimetric detection of POVs in vegetable edible oils by nanozyme gel microspheres

成蓝色氧化产物 3,3’,5,5’-四甲基联苯二亚胺(3,3’,5,5’-tetramethylbenzidine diimine, oxTMB), 产生肉眼可见的颜色变化。利用酶标仪和智能手机采集颜色信息, 结合吸光度值和 RGB 分析进行数字化处理, 建立基于酶标仪比色法和智能手机数字图像比色法的 POV 快速检测方法。本研究基于纳米酶凝胶微球构建的比色检测方法具有检测所需时间短、经济成本低、操作简便, 无需借助大型实验仪器设备即可快速实现对植物性食用油 POV 的即时检测, 可为食用油的质量控制提供新技术。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

各种类型植物性食用油(菜籽油、花生油、大豆油、玉米油、葵花籽油)购于京东网上超市。

海藻酸钠、二甲基亚砜、乙酸钠、三氯甲烷、氢氧化钠、一水合柠檬酸、六水合氯化铁、四水合氯化亚铁(分析纯)、过氧化氢(纯度为 30%)、冰乙酸(纯度为 99.7%)(国药集团化学试剂有限公司); TMB(纯度≥99%, 上海瑞永生物科技有限公司); 硫代硫酸钠标准溶液(浓度 0.1 mol/L, 深圳市博林达科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

Multiskan GO 多功能酶标仪(美国赛默飞世尔科技有限公司); AUY220 分析天平(精度为 0.0001 g, 日本岛津公司); KQ-250DE 超声清洗仪(昆山市超声仪器有限公司); LFP104BW 蠕动泵(杭州力夫机电制造工厂); ZW8S15Y 紫外灯管(功率 10 W, 广东星光发展股份有限公司); Redmi K50 Pro 智能手机(小米科技有限责任公司); BCD-215KAJ 冰箱(青岛海尔股份有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 纳米酶凝胶微球的制备

纳米酶凝胶微球的制备分两步, 首先采用化学共沉淀法[24]合成 Fe_3O_4 纳米酶溶液, 随后以其为前体物质并通过离子交联技术[25]制备纳米酶凝胶微球。

Fe_3O_4 纳米酶溶液的合成: 将 5.02 g 六水合氯化铁、1.90 g 四水合氯化亚铁溶解后依次加入到烧瓶中, 通入氮气, 水浴加热至 80 ℃, 再依次加入 40 mL 氢氧化钠溶液(2 mol/L)、1.20 g 一水合柠檬酸, 在转速为 550 r/min 条件下反应 1 h。反应结束后, 将溶液倒至烧杯中, 冷却至室温, 在外部磁力作用下倒去上清液, 而后加入超纯水, 匀速搅拌, 随后放置在磁铁上使其静置 10 min。重复加水-搅拌-静置的操作 3 次, 即得到 Fe_3O_4 纳米酶溶液。

纳米酶凝胶微球的制备: 将 9 mL Fe_3O_4 纳米酶溶液与 50 mL 海藻酸钠溶液(26 g/L)混合均匀, 随后用注射器吸取适量的混合溶液, 通过蠕动泵将溶液匀速滴落到 100 mL 氯化钙溶液(7.5 g/L)中, 待形成的微球在溶液中反应 30 min 后, 倒去烧杯中的溶液, 用超纯水洗涤 3 次, 即得到纳米酶凝胶微球。

1.3.2 植物性食用油的氧化处理

利用紫外灯照射油样以达到加速氧化的目的[26], 通过不同的照射时间获得不同 POV 的油样。从 5 种类型的植物性食用油(菜籽油、花生油、玉米油、大豆油、葵花籽油)油样中各取 200 mL 于不同烧杯中, 在常温条件下, 随后放置在装有紫外灯管(功率为 10 W)的纸箱中照射处理, 每隔 30 min 从烧杯的上中下 3 层等体积取样到离心管中, 同时用锡箔纸包裹住离心管, 并放置在冰箱中避光冷藏(温度 4 ℃)备用。油样的 POV 依据 GB 5009.227—2023《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》的碘量法进行测定。

1.3.3 纳米酶凝胶微球的类过氧化物酶活性验证

共设置 5 个对照组, 其组分分别为: a. 纳米酶凝胶微球+H_2O_2+TMB; b. 纳米酶凝胶微球+H_2O_2; c. 纳米酶凝胶微球+TMB; d. H_2O_2+TMB; e. 纳米酶凝胶微球。将 5 种组分进行显色实验, 首先取 1 个纳米酶凝胶微球于 1.5 mL 离心管中, 随后依次加入 800 μL 乙酸钠缓冲液(0.2 mol/L, pH=3.5)、100 μL H_2O_2 (0.08 mol/L)、50 μL TMB (0.008 mol/L, 使用二甲基亚砜溶解), 混合均匀, 避光反应 5 min(各对照组缺少组分用缓冲液代替以保持反应体系总体积一致)。待反应完成后, 取上清液于酶标板中, 扫描其在 550~750 nm 范围内的吸收光谱。

1.3.4 比色检测可行性实验

利用 4 个不同 POV 的油样代替 H_2O_2 进行显色实验, 显色实验方法与 1.3.3 一致, 每个实验平行测定 3 次。

1.3.5 优化比色检测条件

考察了纳米酶凝胶微球的添加数量、缓冲液 pH、TMB 的浓度、反应时间对显色结果的影响(表 1)。固定变量: 1 个纳米酶凝胶微球、缓冲液 pH 为 3.5、TMB 浓度为 0.008 mol/L、反应时间 5 min。通过改变需要优化条件, 探究最佳的比色条件。显色实验方法与 1.3.3 一致, 每个实验平行测定 3 次。

表 1 优化条件及参数

Table 1 Optimization conditions and parameters

优化条件	参数
纳米酶凝胶微球添加数量/个	1、2、3、4、5、6
缓冲液 pH	3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0
TMB 浓度/(mol/L)	0.006、0.008、0.010、0.020、0.040、0.060、0.080、0.100
反应时间/min	1、2、3、4、5、6、7、8

1.3.6 稳定性测试

将纳米酶凝胶微球保存于 4 ℃的条件下, 每隔 10 d 取出进行显色实验, 以此考察其稳定性。显色实验方法与 1.3.3 一致, 每个实验平行测定 3 次。

1.3.7 POV 定量模型的探究

在最佳的比色检测条件下, 将显色反应后的离心管

放置在特制的箱子中，保持相同的手机拍摄角度，采用智能手机对 8 个不同 POV 的油样显色反应后的溶液拍照，同时采用手机应用程序 ColorMeter 获取其 RGB 颜色参数值，平行测定 3 次获得 RGB 的平均值。最后通过不同的 R、G、B 值的组合，建立 POV 与 RGB 参数值的定量模型。

1.3.8　纳米酶凝胶微球比色检测植物性食用油 POV 的标准曲线建立

将 5 种不同类型的植物性食用油作为代表性油样，以油样的 POV 为横坐标(X, g/100 g)，显色溶液的吸光度值、RGB 的 B 值为纵坐标(Y)，建立不同类型植物性食用油的 POV-吸光度值、POV-B 值的标准曲线。显色实验和 RGB 颜色参数值的采集与 1.3.7 一致，每次实验平行测定 3 次。

1.3.9　检测实际样品

采用酶标仪比色法和智能手机数字图像比色法，对未知 POV 植物性食用油进行 POV 测定，并与国家标准的碘量法的测定结果相比较。选择决定系数(determination coefficient, R^2)与均方根误差(root mean square error, RMSE)作为判定检测方法准确性的评价指标，各计算方式如下所示[27]。显色实验和 RGB 颜色参数值的采集与 1.3.7 一致，每次实验平行测定 3 次。

RMSE 计算见公式(1):

$$\mathrm{RMSE}=\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(yi-xi)^2} \quad (1)$$

式中: yi 为用国家标准方法测定的第 i 个样品的 POV 值; xi 为用构建的比色方法测定的第 i 个样品的 POV 值; n 为样品总数量。

R^2 计算见公式(2):

$$R^2=1-\frac{\sum_{i=1}^{n}(yi-xi)^2}{\sum_{i=1}^{n}(yi-z)^2} \quad (2)$$

式中: yi 为用国家标准方法测定的第 i 个样品的 POV 值; xi 为用构建的比色方法测定的第 i 个样品的 POV 值; z 为国家标准方法测定样品 POV 的均值; n 为样品总数量。

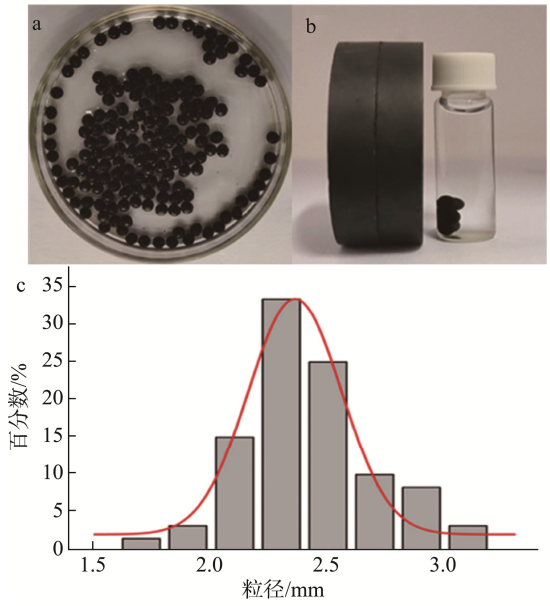
1.4　数据处理

采用 Origin 2023b 软件与 Image J 1.54p 软件处理数据并绘图。

2　结果与分析

2.1　纳米酶凝胶微球的表征

对制备的纳米酶凝胶微球进行外貌及性能探究。如图 2a 所示，纳米酶凝胶微球颜色呈深黑色，表明 Fe_3O_4 纳米酶成功负载到了海藻酸钠凝胶基质中，且分散均匀于其中。利用磁铁对玻璃瓶中微球进行实验(图 2b)，观察到微球可被快速吸附至瓶壁一侧，证实其保留了 Fe_3O_4 的超顺磁性特性，为重复使用研究提供了基础。此外，通过 Image J 软件对微球进行粒径测定，结果显示大部分微球粒径分布在 2.3 mm 附近(图 2c)，表明其粒径分布均匀，符合定量检测实验的要求。



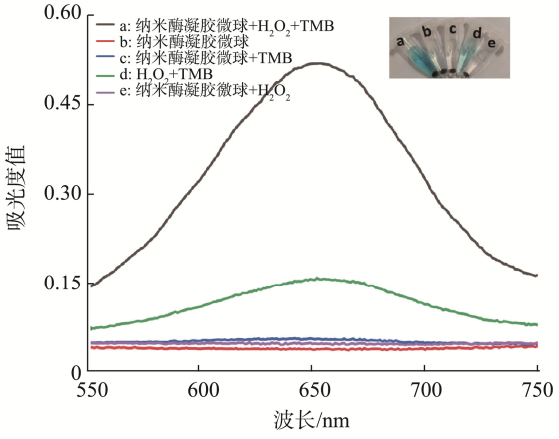
注: a. 纳米酶凝胶微球的外貌; b. 纳米酶凝胶微球的磁性; c. 纳米酶凝胶微球的粒径分布直方图。

图 2　纳米酶凝胶微球的形貌特征及磁性

Fig.2　Morphological characteristics and magnetic properties of nanozyme gel microspheres

2.2　纳米酶凝胶微球的活性验证

在 H_2O_2-TMB 体系中验证纳米酶凝胶微球的类过氧化物酶催化活性。如图 3 所示，当体系分别是纳米酶凝胶微球、纳米酶凝胶微球与 H_2O_2 组分、纳米酶凝胶微球与 TMB 组分时，没有明显的吸收峰，溶液颜色也没有肉眼可见的变化。当体系是 H_2O_2 与 TMB 组分时，有比前者各组分更明显的吸收峰，溶液也转为浅蓝色，可能是 TMB 在空



注: 插图为不同组分反应后溶液颜色变化。

图 3　不同组分比色传感体系的吸收光谱图

Fig.3　Absorption spectra of different component colorimetric sensing systems

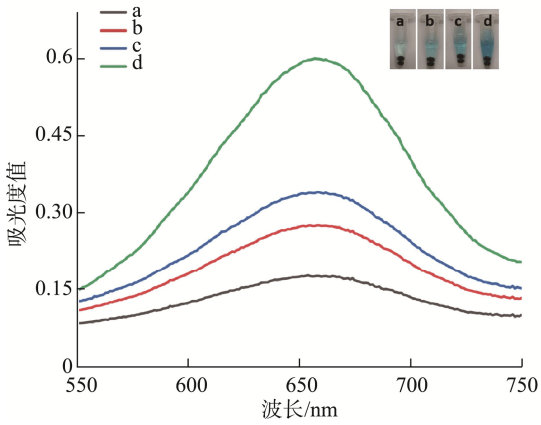
气中易被氧化以及 H_2O_2 的氧化性会催化 TMB 氧化变色导致的。当体系存在纳米酶凝胶微球、H_2O_2、TMB 时，在 652 nm 处有极其明显的吸收峰，且溶液呈现深蓝色，证明纳米酶凝胶微球具有良好的催化活性。

2.3 纳米酶凝胶微球比色检测植物性食用油 POV 的可行性研究

通过对不同氧化程度的植物性油样进行显色实验来探究比色检测 POV 的可行性。如图 4 所示，随着油样 POV 的增大，显色反应后溶液的颜色逐渐加深，其吸光度值也相应增大，表明油样 POV 与反应后溶液颜色深度、吸光度值呈正相关。上述结果证实，纳米酶凝胶微球可用于油样 POV 的定量分析与检测。

2.4 纳米酶凝胶微球比色检测条件的优化

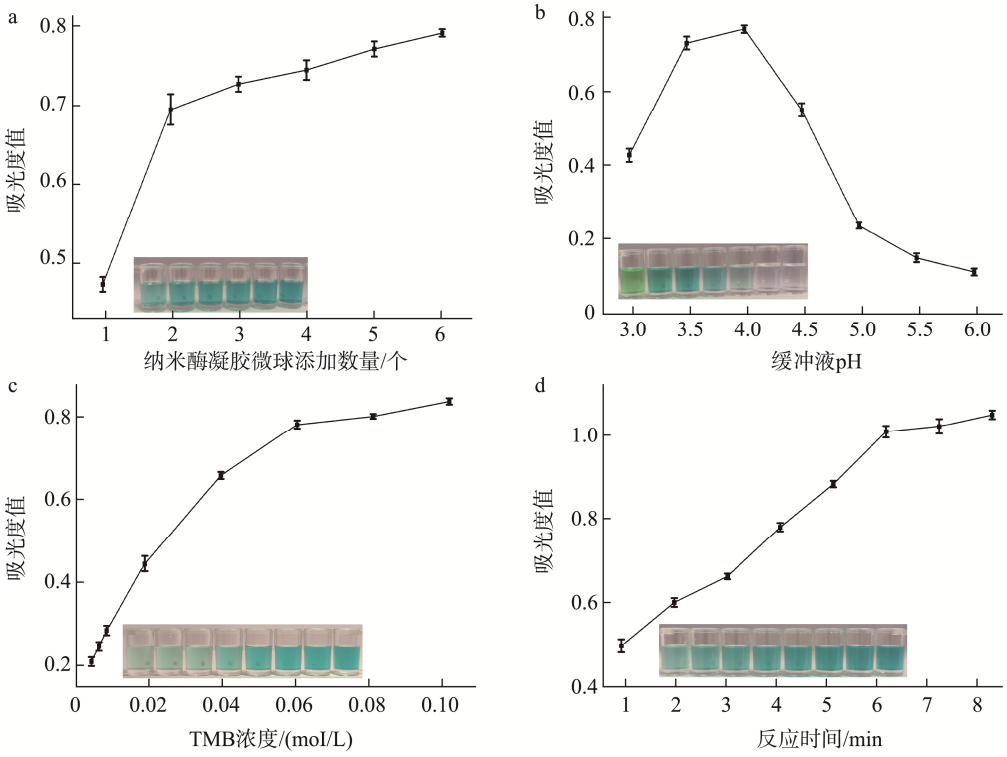
为获取最佳的比色检测条件，对影响显色的主要条件进行优化。由图 5a 可知，随着纳米酶凝胶微球数量的增加，溶液颜色逐渐加深，吸光度值也随着增大，但是添加数量大于 2 时，溶液的颜色与吸光度值增大速率较小，因此选择纳米酶凝胶微球的添加数量为 2 个用于后续实验。如图 5b 所示，随着缓冲液 pH 的增大，溶液吸光度值呈先增大后减小的趋势，且在 pH 为 4 时达到最大，同时溶液的颜色最为明显和利于肉眼观察，这可能是纳米酶凝胶微球与天然酶类似，pH 环境会影响其催化活性[28]，故选择缓冲液的 pH 为 4 用于后续实验。由图 5c 可知，随着 TMB 浓度的增大，溶液的吸光度值逐渐增大，颜色也随之加深，在 TMB 浓度达到 0.06 mol/L 时，此时颜色较明显，肉眼易于判别。当继续增大 TMB 浓度，虽吸光度值有所略微增大，



注：插图为不同氧化程度油样反应后溶液变化，且 a 至 d 号的油样 POVs 依次增大。

图 4 不同氧化程度的油样的反应后体系的吸收光谱图

Fig.4 Absorption spectra of reaction systems of oil samples with different degrees of oxidation



注：插图为不同比色条件下反应后溶液颜色变化。

图 5 不同的比色条件对显色体系的影响

Fig.5 Effects of different colorimetric conditions on the color development system

但是此时肉眼观察到加深不明显, 这可能是显色底物 TMB 已达到饱和状态[29], 故选择 TMB 浓度为 0.06 mol/L 用于后续的实验。由图 5d 所示, 随着反应时间的增加, 溶液的吸光度值逐渐增大, 颜色也随之加深, 当大于 6 min 时, 溶液颜色变化不明显。综合考虑检测方法的快速性和实用性, 选择反应时间为 6 min 用于后续实验。

2.5　纳米酶凝胶微球的稳定性

探究了纳米酶凝胶微球在冷藏条件下的稳定性。如图 6 可知, 随着凝胶微球保存时间的增加, 其显色反应后溶液的吸光度值略有下降, 在保存 50 d 后, 测试溶液的吸光度值仅下降了 0.06, 其相对标准偏差为 1.36%, 该结果表明, 在 4 ℃的冷藏环境中保存 50 d 后, 纳米酶凝胶微球仍具有良好的催化活性。

2.6　智能手机辅助比色检测 POV 定量模型的选择

以 RGB 各参数的组合值为纵坐标, 菜籽油油样 POV 为横坐标, 建立相关线性方程。由图 7 与表 2 可知, 随着油样 POV 的增加, 溶液颜色逐渐加深, 但 R、G、B 各值却逐渐降低。通过对 R、G、B 数值组成的定量模型筛选, 发现 B 值与 POV 呈现较好的线性拟合度(表 3)。因此选择 B 值与 POV 建立线性关系, 用于 POV 的定量检测。

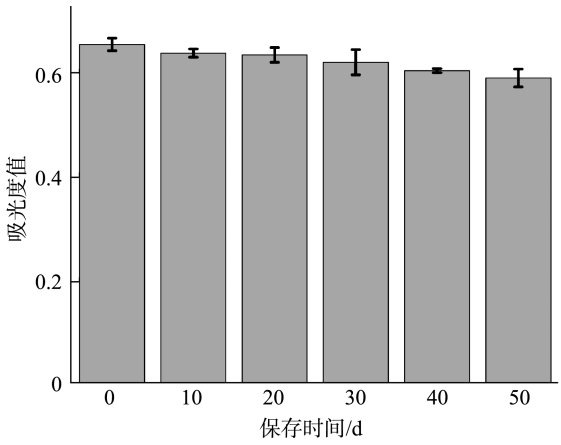
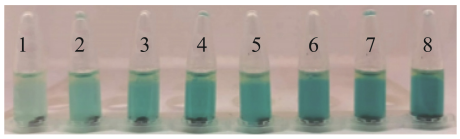


图 6　纳米酶凝胶微球的稳定性
Fig.6　Stability of nanozyme gel microspheres



注: 1~8 号为油样 POVs 逐渐增加的显色体系。
图 7　不同 POVs 的油样显色实验后体系的图像
Fig.7　Images of the system after color development experiments of oil samples with different POVs

表 2　不同 POVs 的油样显色后体系的 RGB 参数值
Table 2　RGB parameter values of oil samples with different POVs after color development in the system

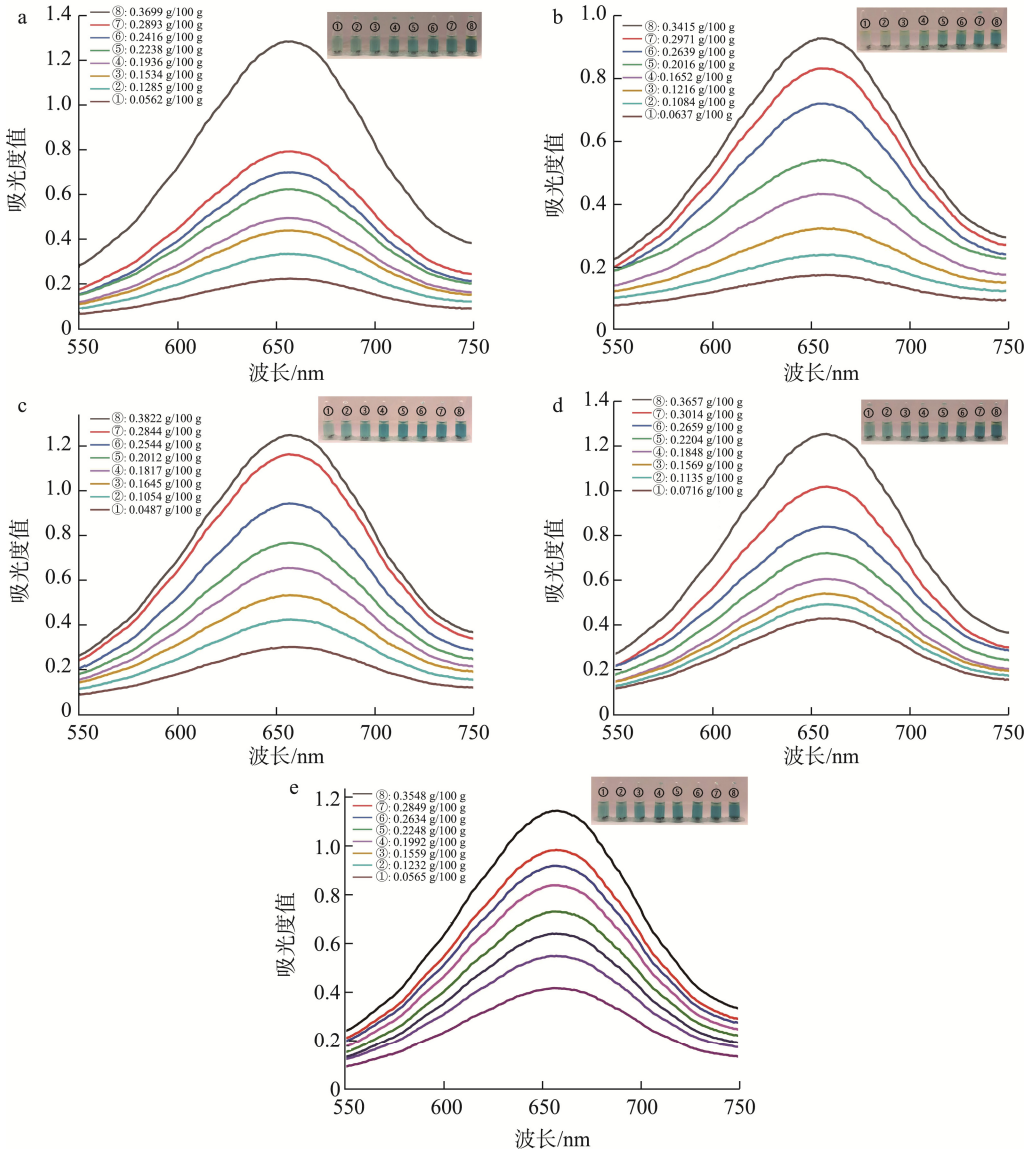
油样	1	2	3	4	5	6	7	8
POV/(g/100 g)	0.0889	0.1081	0.1467	0.1961	0.2247	0.2678	0.2991	0.3883
R 平均值	144.00	95.33	40.33	4.67	3.33	2.00	1.33	0.67
G 平均值	173.67	171.00	156.33	144.33	145.33	130.33	123.67	115.67
B 平均值	161.33	160.67	149.67	139.33	135.00	132.00	124.67	122.33

表 3　定量检测模型
Table 3　Model of quantitative detection

定量模型	线性方程	相关系数(r^2)
R	Y=–427.04X+127.92	0.6296
G	Y=–205.75X+188.85	0.9236
B	Y=–143.34X+171.43	0.9601
R+G+B	Y=–771.94X+487.31	0.7924
R/(R+G+B)	Y=–0.94X+0.27	0.6778
G/(R+G+B)	Y=0.32X+0.43	0.0707
B/(R+G+B)	Y=0.56X+0.33	0.7742
(G+B)/R	Y=1141.19X–141.65	0.9198
(R+B)/G	Y=–2.03X+1.61	0.5361
(G+R)/B	Y=–3.20X+1.96	0.7525

2.7　纳米酶凝胶微球比色检测植物性食用油 POV 的标准曲线分析

在最佳的比色条件下, 通过酶标仪与智能手机采集不同类型植物性食用油显色反应后溶液的吸光度值、吸收光谱以及 RGB 信息。由图 8 可知, 不同类型的植物性食用油的光谱图及溶液颜色存在差异, 这可能是不同类型的植物性食用油不饱和脂肪酸、色素的种类等存在差异[30–31]导致的。由图 9 与图 10 可知, 在 POV 为 0~0.40 g/100 g 的范围内, 以 POV 为横坐标, 吸光度值、RGB 的 B 值为纵坐标, 建立不同类型植物性食用油的 POV-吸光度值、POV-B 值的标准曲线具有良好的线性关系,相关系数(correlation coefficient, r^2)均大于 0.9300, 说明构建的两种比色检测方法具有较好的准确性。



注: a. 菜籽油; b. 花生油; c. 葵花籽油; d. 玉米油; e. 大豆油, 图 9~10 同; 插图为不同氧化程度油样显色反应后溶液颜色变化。

图 8 不同 POVs 的植物性食用油比色检测的吸收光谱图

Fig.8 Absorption spectra of colorimetric detection of vegetable edible oils with different POVs

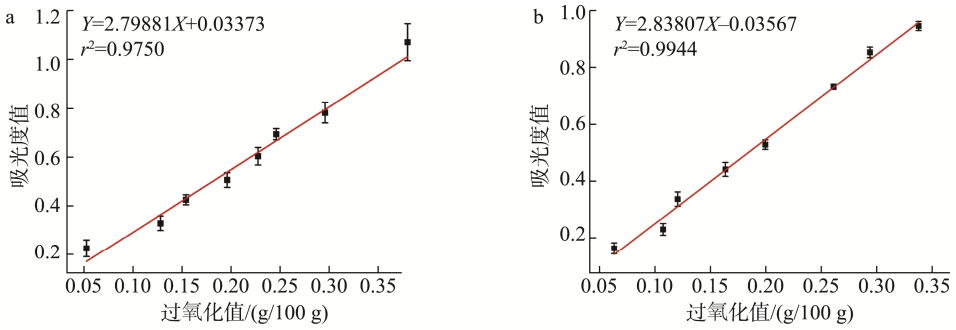


图 9 酶标仪比色法检测不同类型植物性食用油 POVs 的标准曲线

Fig.9 Standard curves for detecting POVs of different types of vegetable edible oils using microplate reader colorimetric method

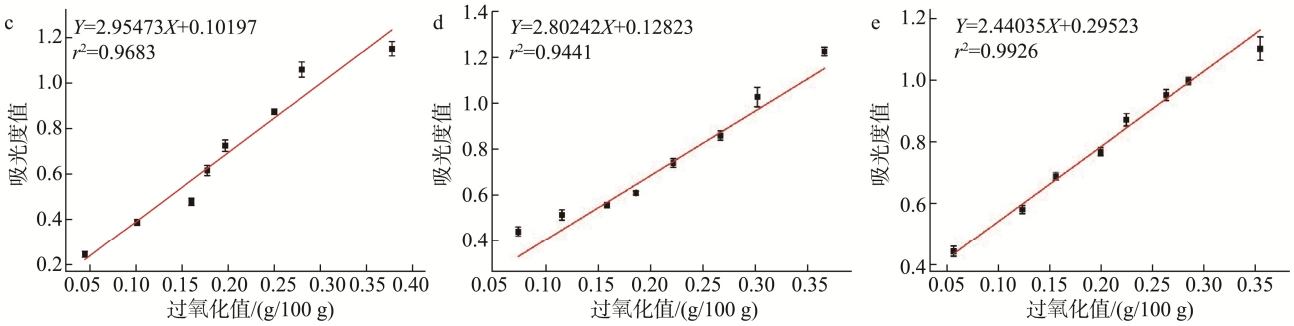


图 9(续)　酶标仪比色法检测不同类型植物性食用油 POVs 的标准曲线

Fig.9　Standard curves for detecting POVs of different types of vegetable edible oils using microplate reader colorimetric method

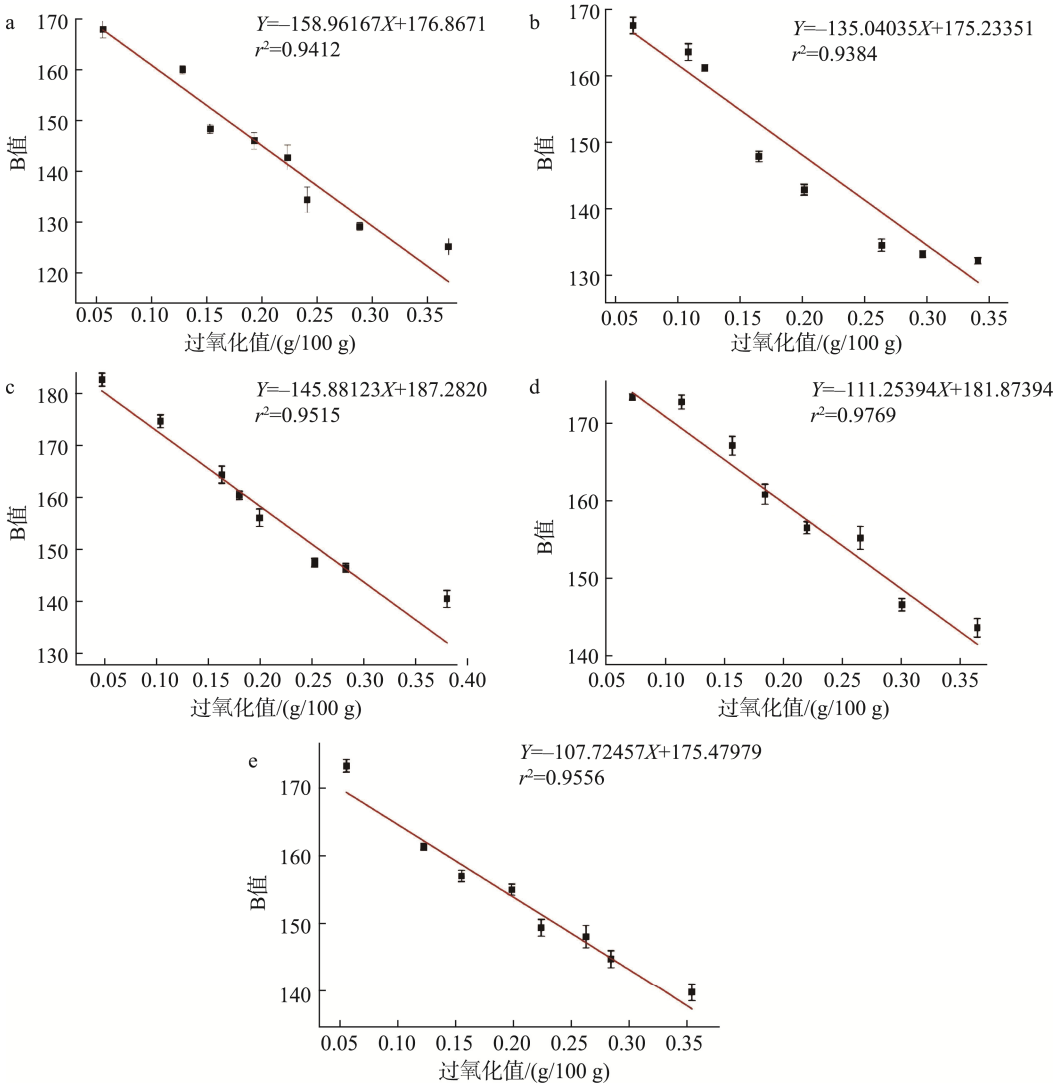


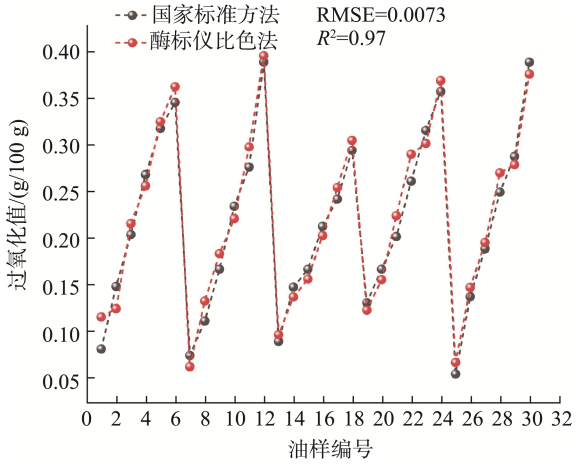
图 10　智能手机数字图像比色法检测不同类型植物性食用油 POVs 的标准曲线

Fig.10　Standard curves for detecting POVs of different types of vegetable edible oils using smartphone digital image colorimetric method

2.8　实际样品 POV 的检测

采用酶标仪比色法和智能手机数字图像比色法分别对 30 个油样进行定量测定，并与国家标准方法的检测结果相比较。通过两种比色法的 RMSE 和 R^2 来评估方法的准确性和可靠性。由图 11 与图 12 可知，酶标仪比色法和智能手机数字图像比色法的 RMSE 值均低于 0.1，R^2 值均大于 0.9500。RMSE 是评价测定方法准确性的重要指标，其值越小表明比色法测定结果与国家标准方法参考值之间的

偏差越小，方法的准确性越高[32]；同时，R^2 值接近 1 说明两种比色法与国家标准方法测定结果具有较高的一致性。实验结果证明，本研究建立的酶标仪比色法和智能手机数字图像比色法具有较高的准确度和良好的实用性。



注：1~6 为菜籽油样品，7~12 为花生油样品，13~18 为大豆油样品，19~24 为玉米油样品，25~30 为葵花籽油样品，下同。

图 11 酶标仪比色法与国家标准方法的检测结果对比

Fig.11 Comparison of detection results between the microplate reader colorimetric method and national standard method

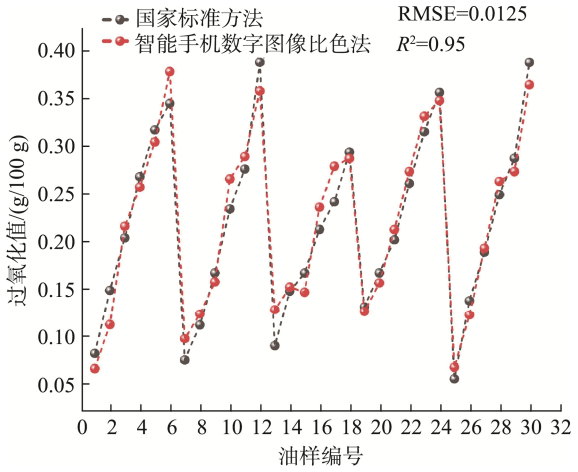


图 12 智能手机数字图像比色法与国家标准方法的检测结果对比

Fig.12 Comparison of detection results between smartphone digital image colorimetric method and national standard method

3 结 论

本研究基于纳米酶凝胶微球的类过氧化物酶催化活性，构建了检测植物性食用油 POV 的酶标仪比色法和智能手机数字图像比色法。所制备的纳米酶凝胶微球具有标准的形貌和尺寸，表现出良好的类过氧化物酶活性、超顺磁性以及稳定性。在 POV 为 0~0.40 g/100 g 范围内，植物性食用油 POV 与吸光度值、RGB 的 B 值呈现良好的线性关系。在对不同类型的油样检测中，酶标仪比色法和智能手机数字图像比色法测定结果均显示出较高的准确性和实用性。此外，将智能手机与比色法联用，通过智能手机的摄像头和应用程序对比色体系进行信息采集，即可实现即时分析与定量检测，其克服了传统比色法所需大型仪器的局限性，具有操作简单、成本低廉、快捷高效的优势，也为食品安全的保障提供了新途径。

参考文献

[1] 余顺波, 陈长艳, 张品, 等. 11 种食用植物油的脂肪酸组成及主要营养成分含量[J]. 贵州农业科学, 2022, 50(7): 113–120.
YU SB, CHEN CY, ZHANG P, *et al*. Fatty acid composition and main nutritional components of 11 edible vegetable oils [J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2022, 50(7): 113–120.

[2] 李欣, 郭咪咪, 范文广, 等. 食用植物油抗氧化的研究进展[J]. 粮油食品科技, 2024, 32(3): 109–116.
LI X, GUO MM, FAN WG, *et al*. Research progress on the antioxidation of edible vegetable oil [J]. Science and Technology of Cereals Oils and Foods, 2024, 32(3): 109–116.

[3] MANUELA M, M RAL, M GA, *et al*. Vegetable oils oxidation: Mechanisms, consequences and protective strategies [J]. Food Reviews International, 2023, 39(7): 4180–4197.

[4] XU L, YU X, LIU L, *et al*. A novel method for qualitative analysis of edible oil oxidation using an electronic nose [J]. Food Chemistry, 2016, 202: 229–235.

[5] ZHANG N, LI YL, WEN SS, *et al*. Analytical methods for determining the peroxide value of edible oils: Amini-review [J]. Food Chemistry, 2021, 358: 129834.

[6] 贾铮, 陈阳, 曹君, 等. 植物油氧化检测技术的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(7): 2203–2209.
JIA Z, CHEN Y, CAO J, *et al*. Research progress of vegetable oils oxidation detection technologies [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(7): 2203–2209.

[7] LIU CL, YANG YF, TIAN F, *et al*. Study on quantitative analysis of edible oil peroxide value by terahertz time domain spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(5): 1387–1392.

[8] ZHONG L, ZHOU DY, AO L, *et al*. Effects of temperature and heating time on the formation of aldehydes during the frying process of clam assessed by an HPLC-MS/MS method [J]. Food Chemistry, 2020, 308: 125650.

[9] 洪玲, 黄力, 杨静, 等. 全自动电位滴定法测定菜籽油过氧化值的不确定度评定[J]. 粮食科技与经济, 2021, 46(5): 96–99.
HONG L, HUANG L, YANG J, *et al*. Uncertainty evaluation in determination of peroxide value of edible vegetable oil by automaticpotentiometric titration [J]. Food Science and Technology and Economy, 2021,46(5): 96–99.

[10] FRANCESCO L, FRANCESCO C, LUCIA C, *et al*. Analysis of peroxide value in olive oils with an easy and green method [J]. Food Control, 2021, 130: 108295.

[11] 程宁宁, 贾颖萍, 尹静梅. 现代分析仪器检测油脂过氧化值的研究进展[J]. 食品工业, 2017, 38(6): 266–269.
CEHNG NN, JIA YP, YIN JM. Progress on determination of peroxide value in edible oils by modern analytical techniques [J]. The Food Industry,

2017, 38(6): 266–269.

[12] LIU DM, DONG C. Gold nanoparticles as colorimetric probes in food analysis: Progress and challenges [J]. Food Chemistry, 2023, 429: 136887.

[13] ALI DS, HASSAN RO, OTHMAN HO, *et al*. Revolutionizing detection: Smartphone-powered colorimetry for the drugs and food analysis [J]. Microchemical Journal, 2024, 205: 111228.

[14] BHAKTA S, BHATTACHARYA R. Smartphone-assisted colorimetric sensors: Innovations, challenges, and future directions [J]. Next Research, 2025, 2(4): 100970.

[15] FAN YJ, LI JW, GUO YP, *et al*. Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: A review [J]. Measurement, 2021, 171: 8829.

[16] 阎锡蕴. 纳米酶: 新一代人工模拟酶[C]. 合肥: 第十九次中国暨国际生物物理大会论文集, 2021.
YAN XY. Nanozyme: A new type of artifjcial enzyme [C]. Hefei: Proceedings of the 19th China and International Congress of Biophysics, 2021.

[17] 伊志豪, 李阳, 朱安娜. 纳米酶介导的化学发光传感技术及其用于生物毒素检测的研究进展[J]. 防化研究, 2023, 2(5): 10–23.
YI ZH, LI Y, ZHU ANN. Review for nanozymes powered chemiluminescence sensing technologies and their applications in biotoxins detection [J]. CBRN Defense, 2023, 2(5): 10–23.

[18] CHEN H, LIU JY, WAN MN, *et al*. A sensitive Fe_3O_4@MnO_2 nanocatalyst designed for visual determination of total antioxidant capacity in fruit juice [J]. Microchemical Journal, 2024, 207: 111709.

[19] LI MQ, LUO LL, LI JY, *et al*. Colorimetric chemosensor based on Fe_3O_4 magnetic molecularly imprinted nanoparticles for highly selective and sensitive detection of norfloxacin in milk [J]. Foods, 2023, 12(2): 285.

[20] 陈昕, 田玉轩, 丁宁, 等. 表面活性剂改性吸附材料在水处理中的研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(3): 52–59.
CHEN X, TAIN YX, DING N, *et al*. Research progress of surfactant-modified adsorption materials in water treatment [J]. New Chemical Materials, 2024, 52(3): 52–59.

[21] ASRAA B, S KK, M SG. Hybrid Fe_3O_4-Au nanoparticles prepared by two-step pulsed laser ablation in liquid for biomedical applications [J]. Plasmonics, 2023, 19(3): 1687–1697.

[22] 张萍波, 滕士奇, 王鹏飞, 等. 磁性壳聚糖固定化皱褶假丝酵母脂肪酶催化酸化油生产脂肪酸[J]. 中国油脂, 2024, 49(10): 40–46.
ZHANG PB, TENG SQ, WANG PF, *et al*. Production of fatty acids from acidified oil catalyzed by magnetic chitosan immobilized *Candida rugosa* lipase [J]. China Oils and Fats, 2024, 49(10): 40–46.

[23] SANG JL, WU RL, GUO PP, *et al*. Affinity-tuned peroxidase-like activity of hydrogel-supported Fe_3O_4 nanozyme through alteration of crosslinking concentration [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(8): 43065.

[24] PHAM TN, TIEN MV, NGUYEN LHT, *et al*. Innovative electrochemical sensor based on Fe_3O_4@Fe-BTC nanocomposite to sensitive determination of 4-nitrophenol [J]. Materials Research Bulletin, 2024, 177: 112854.

[25] 俞树琴, 王芸, 周强, 等. 海藻酸钠复合水凝胶的制备及在中药挥发油缓释领域的应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(4): 175–181.
YU SQ, WANG Y, ZHOU Q, *et al*. Progress of preparation of sodium alginate composite hydrogel and its application in the field of slow release of essential oil in traditional Chinese medicine [J]. Polymer Materials Science Engineering, 2024, 40(4): 175–181.

[26] JIANG XL, CHENG J, YANG FW, *et al*. Visual colorimetric detection of edible oil freshness for peroxides based on nanocellulose [J]. Foods, 2023, 12(9): 1896.

[27] 殷莺倩, 王少敏, 刘翠玲, 等. 基于近红外光谱技术的食用油酸值和过氧化值定量分析研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(5): 68–76.
YIN YQ, WANG SM, LIU CL, *et al*. Quantitative analysis of acid value and peroxide value of edible oil based on near-infrared spectroscopy [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(5): 68–76.

[28] 岳晓月, 闫曙亮, 符龙, 等. 基于二氧化铈/羟基氧化铁纳米酶的比色分析法快速检测泡椒凤爪中过氧化氢[J]. 食品科学, 2025, 46(1): 166–175.
YUE XY, YAN SL, FU L, *et al*. Colorimetric method based on cerium dioxide/iron oxyhydroxide nanozyme for rapid detection of hydrogen peroxide in chicken feet with pickled pepper [J]. Food Science, 2025, 46(1): 166–175.

[29] 张晓颖, 成瑶, 崔宏. 基于 Mn_3O_4 类氧化酶催化活性的比色传感器检测全氟辛烷磺酸[J]. 分析科学学报, 2024, 40(6): 634–640.
ZHANG XY, CHENG Y, CUI H. Colorimetric sensor based on Mn_3O_4 with oxidase-like catalytic activity for detection of perfluorooctane sulfonate [J]. Journal of Analytical Science, 2024, 40(6): 634–640.

[30] LIU LL, HUA YS, LI YP, *et al*. Rapid method for identifying diacylglycerol edible oils using Raman spectroscopy combined with the “oil microscopy” method [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2024, 136: 106812.

[31] 孔令琦, 宋佳琪, 陈林林, 等. 食用油掺伪鉴别技术及模型建立的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(19): 6132–6139.
KONG LQ, SONG JQ, CHEN LL, *et al*. Research progress of edible oil adulteration identification technology and model establishment [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(19): 6132–6139.

[32] 彭楠, 方俊, 毛潭. 基于PCA-SVM结合共聚焦拉曼光谱的特级初榨橄榄油掺伪压榨菜籽油定量分析[J]. 中国油脂, 2024, 49(2): 70–74.
PENG N, FANG J, MAO T. Quantitative analysis of extra virgin olive oil adulterated with pressed rapeseed oil based on PCA-SVM and confocal Raman spectroscopy [J]. China Oils and Fats, 2024, 49(2): 70–74.

(责任编辑: 蔡世佳　安香玉)