

金磁微粒模拟酶比色检测谷胱甘肽的研究

关桦楠*, 吴巧艳, 陈彦宇, 薛悦, 彭勃

(哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150028)

摘要:通过自组合法制备磁性纳米复合材料金磁微粒($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$), 对其进行表征, 并优化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 模拟酶检测谷胱甘肽的体系, 确定检测限、回收率和抗干扰性。研究表明, 最佳催化体系为: H_2O_2 浓度 50 mmol/L, 催化温度 60℃, 反应时间为 4 min。谷胱甘肽浓度在 0.01~0.5 mmol/L 时, 吸光度差值与浓度呈现良好的线性关系, 线性方程 $y=1.1575x+0.2728$, 线性相关系数 R^2 为 0.9907, 最低检测限为 0.3 $\mu\text{mol/L}$, 样品回收率分别为 91.92% 和 110.31%, 选择性良好。

关键词:金磁微粒; 模拟酶; 谷胱甘肽; 食品分析

中图分类号: O657.3; TS207.51

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)01-0242-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2022.01.049

Detection of glutathione using $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ nanocomposite with peroxidase mimicking activity

GUAN Hua-nan*, WU Qiao-yan, CHEN Yan-yu, XUE Yue, PENG Bo

(College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

Abstract: $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ nanocomposite is prepared by self-assembling method and characterized. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ mimetic enzyme system for detecting glutathione is optimized to determine the detection limit, recovery and anti-interference. The optimum detection conditions are obtained as follows: H_2O_2 concentration is 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, catalytic temperature is at 60℃, and reaction time is 4 min. Under the optimized conditions, a good linear relationship is shown between the absorbance difference and the concentration of glutathione in the range of 0.01–0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, and the equation is $y=1.1575x+0.2728$ ($R^2=0.9907$). The lowest detection limit is 0.3 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The recoveries ranges from 91.92% and 110.31%.

Key words: $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ nanocomposite; mimetic enzyme; glutathione; food analysis

谷胱甘肽(GSH)主要存在于所有的生物细胞中,可防止重要的细胞组分受到活性氧(包括过氧化物和自由基)造成的损害,在神经退行性疾病中,谷胱甘肽的水平会降低,因此降低谷胱甘肽水平可作为氧化应激和神经退行性风险的检测^[1]。异常的谷胱甘肽水平,以及其氧化形式之间的平衡,有助于疾病的治疗,例如阿尔茨海默病^[2]、肝脏损伤^[3]和心血管疾病等^[4]。近年来,随着谷胱甘肽作用机制的生理和生化等多方面的深入研究,谷胱甘肽已被广泛应用于食品、医学、抗衰老和保健等方面。目前,常用于GSH检测的方法主要有高效液相色谱法(HPLC)^[5]、分光光度法^[6]、荧光光谱法^[7-8]和质谱法^[9]等。这些方法的检测灵敏度较高,但是对仪器、操作人员和成本等都有着较高的要求。鉴于此,建立一种简单、快速、灵敏且选择性高的谷胱甘肽检

测方法具有重要意义。

天然酶是一种具有较好催化活性和底物特异性的生物催化剂,人体内几乎所有的反应都有某种天然酶的参与^[10]。但由于其严格的储存条件和极高的生产成本,限制了应用推广。因此,研发出具有高成本效益、合成简单、结构更稳定、易于储存和运输的新型纳米模拟酶已成为研究热点^[11]。近年来,纳米材料由于量子尺寸效应、表面效应等特性引起了研究人员的广泛关注^[12],其中, Fe_3O_4 由于成本相对较低、制备工艺简单、生物活性好等优点^[13],被广泛应用于离子检测、生物成像、传感、催化等领域^[14-17]。同时,金纳米粒子(AuNPs)也表现出良好的导电性和生物相容性^[18-19],因而在生物传感^[20]、生物成像^[21]、医学诊断学和治疗学^[22]中得到了广泛的应用。

收稿日期:2021-01-30;修回日期:2021-11-03

基金项目:黑龙江省科技重大专项项目(2019ZX08B02);国家自然科学基金项目(31871747,31201376,31370649);黑龙江省自然科学基金(C2016034);哈尔滨商业大学“青年创新人才”支持计划(2019CX05);黑龙江省博士后科研启动项目(LBH-Q19027);国家级大学生创新创业训练计划项目(202010240007)

作者简介:关桦楠(1983-),男,博士,教授,研究方向为食品安全检测分析,通讯联系人,hsdghn@163.com。

本研究采用自组装法制备金磁微粒($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$),并且考察 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 过氧化物模拟酶的活性, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 能够有效促进 H_2O_2 的分解,释放羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,氧化无色的TMB生成蓝色的 ox-TMB ,通过紫外-可见分光光度计在652 nm处测定吸光度值;而加入GSH后,由于本身的强还原性,导致 H_2O_2 分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 优先氧化GSH,从而与GSH形成竞争关系的TMB被氧化的量大大减少,使得混合溶液相比于不加GSH时颜色变浅、吸光度下降,通过加入谷胱甘肽前后的吸光度差值与谷胱甘肽浓度之间的线性关系,从而实现了对谷胱甘肽的比色传感检测。

1 材料与仪器

氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、TMB和3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES),国药集团化学试剂有限公司;乙二醇,天津市华东试剂厂;乙醇,上海振兴化工一厂; $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、冰醋酸、无水醋酸钠、过氧化氢、PEG-4000和氯金酸,天津市科密欧化学试剂有限公司;本实验所用试剂均为分析纯。

针筒式滤膜过滤器,天津津腾实验设备有限公司生产;水热反应釜,上海耀冠仪器有限公司生产;KQ 3200型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;VSM LDJ 9600型振动磁强计和磁力搅拌器,北京翠海佳诚磁电科技有限责任公司生产;D8 ADVANCE型X射线衍射仪,德国BRUKER公司生产;H-113ATC型分光光度计,北京普析通用仪器有限公司生产;FC 204型电子天平,沈阳龙腾电子有限公司生产;电热恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司生产。

2 实验方法

2.1 纳米 Fe_3O_4 的制备

准确称取60 mL乙二醇,2.0 g的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,1.2 g的PEG-4000,4.2 g的 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,依次加入100 mL烧杯中,加入磁力搅拌转子,借助磁力搅拌器匀速搅拌10 min,迅速转移到水热反应釜中,180℃加热10 h,待反应釜自然冷却,将产物用无水乙醇和去离子水洗涤,去除多余杂质,将该过程重复3次。洗涤后干燥备用。

2.2 金纳米粒子的制备

称取10 g新鲜葡萄皮放置于烧杯中,加入100 mL去离子水浸泡20 min,离心(4 000 r/min)分离3 min,取上清液作为工作液。将烧杯于4℃条件

下提前预冷,分别取20 mL HAuCl_4 和5 mL工作液于烧杯中,加入磁力搅拌子,借助恒温磁力搅拌器搅拌,同时观察溶液颜色变化,当溶液颜色变成酒红色时,加快磁力搅拌速度,保持30 min,所得溶液即金纳米粒子溶液,于4℃条件下保存备用。

2.3 金磁微粒的制备

称取2 g上述制备的纳米 Fe_3O_4 超声分散于50 mL 20%乙醇溶液中,吸取1 mL APTES逐滴加入混合液中,将此混合液置于恒温摇床中,以150 r/min匀速振荡7 h,反应结束后,获得浅棕色混悬液,即氨基化 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒。用0.1 mol/L HAc-乙醇溶液清洗,将该过程重复3次,清洗后放入60℃真空干燥箱,烘干备用。称取2 g氨基化 Fe_3O_4 颗粒放入烧杯中,将20 mL金纳米粒子溶液数次倒入烧杯中,摇匀,借助磁力搅拌器低速搅拌12 h,即可得到磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 。

2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 模拟酶活性研究

在 H_2O_2 存在的HAc-NaAc缓冲溶液中, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 催化 H_2O_2 产生氧化活性物质($\cdot\text{OH}$),进一步氧化3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)反应生成蓝色氧化物,该氧化物在652 nm处有最大吸收峰。本研究通过测定加入或不加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 时TMB溶液吸光度,确定 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 的催化活性。

在60℃条件下将0.012 5 g的金磁微粒、200 μL H_2O_2 (50 mmol/L)、200 μL TMB(2.5 mmol/L)和3 mL HAc-NaAc缓冲溶液(0.1 mol/L, pH 4.4)分别组合制备4种不同的反应体系($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TMB} + \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 体系、 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TMB}$ 体系、 $\text{TMB} + \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 体系和 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 体系),置入恒温水浴锅内30 min,用磁铁固定纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$,吸取上清液3 mL,采用微孔滤膜($d = 0.45 \mu\text{m}$)过滤上清液,以蒸馏水为空白,采用紫外-可见分光光度法监测比较4组体系的吸收光谱并观察颜色变化。

2.5 单因素优化模拟酶催化体系

将200 μL 的 H_2O_2 (5、10、50、100、250 mmol/L)、200 μL TMB的溶液(2.5 mmol/L)和0.012 5 g的金磁微粒,加入盛有3 mL HAc-NaAc缓冲液(0.1 mol/L, pH=4.4)的离心管中,放置于(30、40、50、60、70℃)水浴锅中,反应30 min后(每隔1 min上下倒转离心管若干次)取出,并利用外部磁铁进行固定分离纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$,吸取上清液3 mL,采用微孔滤膜(0.45 μm)过滤上清液,以蒸馏水为空白,测定652 nm处吸光度值,再加入200 μL GSH溶液(0.1 mmol/L)反应(1、2、3、4、5 min)后测定

652 nm 处吸光度值。重复试验 3 次。计算加入 GSH 溶液反应前后吸光度差值 ΔA , 并作为检测体系指标, 指标越大越好。

2.6 正交设计优化纳米 Fe_3O_4 模拟酶催化体系

将 200 μL 不同浓度的 H_2O_2 、200 μL TMB 的溶液 (2.5 mmol/L) 和 0.012 5 g 的金磁微粒, 加入到盛有 3 mL HAc-NaAc 缓冲液 (0.1 mol/L, pH=4.4) 的离心管中, 放置于不同温度的水浴锅内, 水浴 30 min 后 (每隔 1 min 上下倒转离心管若干次) 取出, 并利用外部磁铁固定分离纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$, 吸取上清液 3 mL, 采用微孔滤膜 (0.45 μm) 过滤上清液, 以蒸馏水为空白, 测定 652 nm 处吸光度, 再加入 200 μL GSH 溶液 (0.1 mmol/L) 反应不同时间后测定 652 nm 处吸光度。重复试验 3 次。计算加入 GSH 溶液反应前后吸光度差值 ΔA , 并作为检测体系指标, 指标越大越好。

2.7 工作曲线、检测限、回收率及抗干扰性的研究

按照单因素与正交优化设计实验得到的最佳检测体系考察谷胱甘肽的检测效果。根据不同浓度谷胱甘肽与吸光度差值的关系绘制工作曲线, 计算出最低检测限。在最优检测条件下, 选择 0.05、0.25 mmol/L 谷胱甘肽标准溶液, 检测吸光度差值, 重复实验 6 次, 考察回收率及精密性。按照上述检测方法, 测定 10 mmol/L 的亮氨酸、精氨酸、异亮氨酸、甘氨酸、蔗糖和果糖反应前后吸光度差值, 对抗干扰性能进行评估。

3 结果与分析

3.1 金磁微粒的表征

利用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 对上述制备得到的磁性 Fe_3O_4 粒子引入带有正电荷氨基的方式, 利用氢键与静电力的相互作用使金纳米粒子吸附在 Fe_3O_4 粒子表面。为确定制备出的磁性纳米复合 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 的理化性质和合成过程, 利用 X 射线衍射仪与磁学性质分析对其进行表征。由图 1 可知, 与 JCPDS 19-0629 卡对应, 衍射峰 (111) 和 (311) 为纳米 Au; 衍射峰 (220)、(311)、(400)、(511)、(422) 和 (440) 为 Fe_3O_4 粒子, 证明该复合微粒中含有纳米 Au 和 Fe_3O_4 粒子。其中, (111) 和 (311) 对应的衍射峰 2θ 为 38.56° 与 77.58° , 与 JCPDS80-3697 卡对比, 结果说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 中所固载的纳米金结构为催化裂化型晶格, 可以进一步增强 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 的催化活性。 Fe_3O_4 衍射峰对应的 2θ 为 30.17° 、 35.54° 、 43.27° 、 53.62° 、 57.11° 和 62.85° ,

与 JCPDS19-0629 卡对比, 证明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 中的 Fe_3O_4 为立方反尖晶石结构, 具有良好的磁电性能。

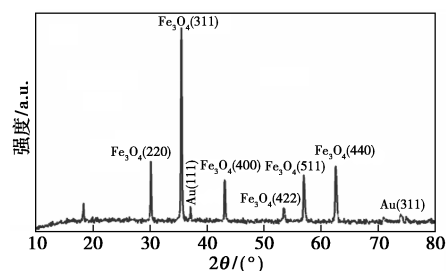
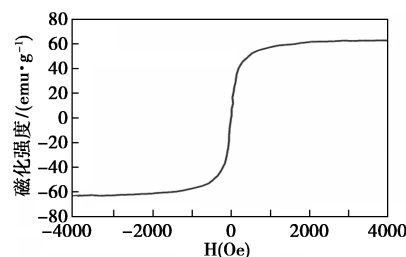
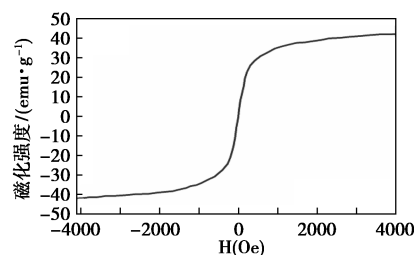


图 1 金磁微粒 X 射线衍射图谱

由图 2 结果可知, 氨基化 Fe_3O_4 纳米粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 磁学性质分析结果表明, 在 300 K 时, 2 种粒子都具有超顺磁性性质和磁场感应性质, 氨基化 Fe_3O_4 纳米粒子磁饱和强度值均为 78 emu/g ; 固载金纳米粒子后, 磁饱和强度值为 59 emu/g , 说明金纳米粒子的结合导致复合纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 的磁化程度降低, 对超顺磁性性质略有影响。



(a) 氨基化 Fe_3O_4



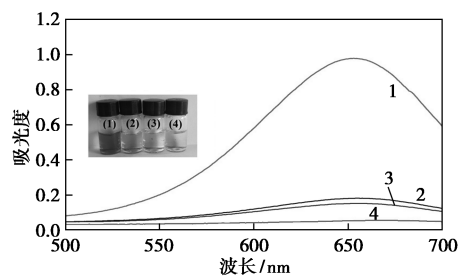
(b) 金磁微粒

图 2 氨基化 Fe_3O_4 和金磁微粒的磁滞回线

3.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 模拟酶活性验证

由图 3 可知, 在波长 652 nm 处, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 体系吸光度值无明显变化, 没有 TMB 时溶液是无色的; TMB+ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 体系由于 TMB 本身的试剂颜色导致吸光度值略有升高; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TMB}$ 体系因 H_2O_2 自身氧化产生羟基自由基进而氧化 TMB 生成蓝色产物, 吸光度值缓慢升高; 在此基础上加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 后, 由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 的催化性能, 可催化 H_2O_2 产生大量羟基自由基, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TMB} + \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 体系吸光度差值大幅升高, 证明金磁微粒具有过氧

化物模拟酶活性。



1— $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TMB} + \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$ (1); 2— $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TMB}$ (2);
3— $\text{TMB} + \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$ (3); 4— $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$ (4)

图3 不同体系在 652 nm 处吸光度值及颜色变化

3.3 不同催化条件对 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$ 模拟酶检测体系的影响

3.3.1 反应温度对检测体系的影响

由图 4 可知,反应温度对模拟酶检测谷胱甘肽有直接影响,表现在 2 个方面:①对模拟酶催化活性的影响;②对 H_2O_2 稳定性的影响。当温度在 30~60℃ 时,随着反应温度不断升高,吸光度差值呈上升趋势。这是由于随着温度的不断升高, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$ 模拟酶的催化活性不断增强,催化 H_2O_2 产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)不断增多,反应速率加快,吸光度差值增大。在温度到达 60~70℃ 时,吸光度差值迅速下降,这是由于当温度大于 60℃ 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$ 模拟酶的催化活性减弱, H_2O_2 自身分解速率加快,导致催化产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)数量大幅度减少,谷胱甘肽的检测效果变差。因此选取 40、50、60℃ 参与正交试验设计优化。

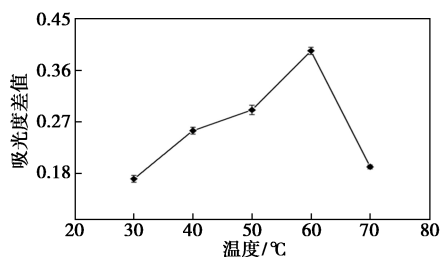


图4 反应温度对催化体系的影响

3.3.2 过氧化氢浓度对催化体系的影响

由图 5 可知,过氧化氢浓度对模拟酶检测 GSH 体系有直接影响。 H_2O_2 浓度在 5~10 mmol/L 时,吸光度差值随 H_2O_2 浓度的增加持续上升。 H_2O_2 浓度在 10~50 mmol/L 时,随 H_2O_2 浓度增加吸光度差值增加缓慢。这是由于随着 H_2O_2 浓度的不断增加,反应过程中产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)不断增

多,能够充分氧化 TMB 显色,导致吸光度差值变大。 H_2O_2 浓度在 50~250 mmol/L 时,吸光度差值快速下降。说明当 H_2O_2 浓度过高时,多余的 H_2O_2 与已经生成的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)发生反应,造成氧化 TMB 的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)减少,导致吸光度差值变小,因此选取 H_2O_2 浓度为 10、50、100 mmol/L 参与正交实验设计优化。

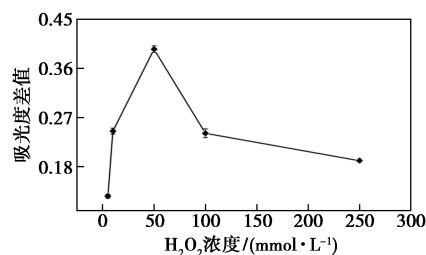


图5 过氧化氢浓度对催化体系的影响

3.3.3 反应时间对催化体系的影响

反应时间对模拟酶检测 GSH 体系有直接影响,结果如图 6 所示。反应时间为 1~2 min 时,吸光度差值上升缓慢。反应时间为 2~4 min 时,吸光度差值快速上升,反应时间为 4~5 min 时,吸光度差值迅速下降。这是由于随着反应时间的延长,金磁微粒模拟酶催化过氧化氢产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)优先与反应底物 GSH 反应,导致 TMB 氧化量减少,颜色变浅,吸光度差值变大,在 1~4 min 内,反应时间越长,谷胱甘肽的检测效果越好,反应时间在 4 min 时谷胱甘肽的检测效果达到最优,当时间大于 4 min 时,反应底物减少,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)开始氧化 TMB 显色,颜色加深,吸光度差值变小。因此选择反应时间为 2、3、4 min 参与正交试验设计优化。

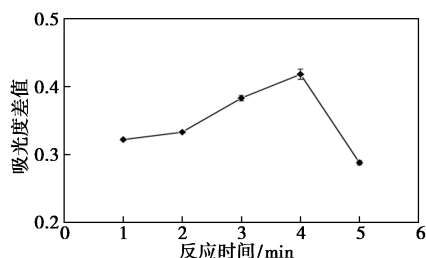


图6 反应时间对催化体系的影响

3.4 正交试验结果分析

试验在单因素试验的基础上,采用 $L_9(3^4)$ 做正交试验表进行正交试验,再通过极差分析确定最佳工艺条件,结果见表 1。由表 1 可知,实验各因素对谷胱甘肽比色检测体系的影响主次顺序为: $B > A > C$,即 H_2O_2 浓度 > 催化温度 > 反应时间。通过极差分析确定的最优方案组合为 $A_3B_2C_3$,即 H_2O_2 浓度

50 mmol/L, 催化温度 60℃ 和反应时间 4 min。综合上述分析, 可以说明催化温度是影响 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 模拟酶催化体系的主要因素, H_2O_2 浓度和反应时间对模拟酶检测谷胱甘肽含量也有相应的影响。以最优工艺进行 3 次平行试验, 吸光度差值的平均值约为 0.422, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.28%, 表明该谷胱甘肽比色检测体系具有良好的精密度。

表 1 正交实验结果分析

试验号	因素 A	因素 B	因素 C		吸光度差值 ΔA
	温度/ ℃	H_2O_2 浓度/ (mmol·L ⁻¹)	空列	时间/ min	
1	1(40)	1(10)	1	1(2)	0.147
2	1	2(50)	2	2(3)	0.258
3	1	3(100)	3	3(4)	0.186
4	2(50)	1	2	3	0.194
5	2	2	3	1	0.248
6	2	3	1	2	0.163
7	3(60)	1	3	2	0.253
8	3	2	1	3	0.425
9	3	3	2	1	0.232
K_1	0.591	0.594	0.735	0.627	
K_2	0.605	0.931	0.684	0.674	
K_3	0.910	0.581	0.687	0.805	
k_1	0.197	0.198	0.245	0.209	
k_2	0.202	0.310	0.228	0.225	
k_3	0.303	0.194	0.229	0.268	
极差 R	0.319	0.350	0.051	0.178	
主次顺序			$B>A>C$		
优选方案			$A_3B_2C_3$		

3.5 谷胱甘肽检测体系构建

3.5.1 检测体系的工作曲线、最低检出限和回收率测定

如图 7 可知, 在 0.01~0.5 mmol/L, 随着谷胱甘肽溶液浓度的增加, 吸光度差值不断增大。对不同浓度的谷胱甘肽标准溶液做线性拟合, 谷胱甘肽在 0.01~0.5 mmol 呈现良好的线性关系, 工作曲线为 $y=1.1575x+0.2728$, $R^2=0.9907$ 。根据方程计算试验最低检测限为 0.3 $\mu\text{mol/L}$ 。在相同反应体系下, 分别检测 0.05、0.25 mmol/L 谷胱甘肽标准溶液的吸光度差值, 带入工作曲线回归方程, 样品回收率分别是 91.92%、110.31%, 表明建立的检测方法

符合检测准确度和重复性的要求。

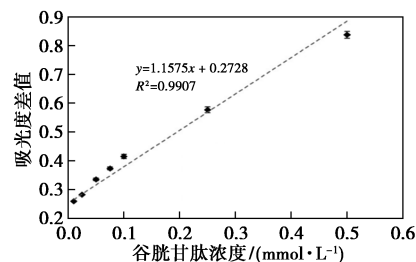


图 7 谷胱甘肽检测工作曲线的构建

3.5.2 检测体系抗干扰性的研究

根据所构建的谷胱甘肽比色检测体系, 以吸光度差值大小来评估该检测方法的抗干扰性能。向检测体系中分别添加浓度为 10 mmol/L 的亮氨酸、精氨酸、异亮氨酸、甘氨酸、蔗糖和果糖这些食品中常见的物质, 考察吸光度差值的变化, 从而评估抗干扰性能。结果如表 2 所示。谷胱甘肽检测体系和其他干扰物质的检测体系的差异度非常明显, 亮氨酸、精氨酸、异亮氨酸、甘氨酸、蔗糖和果糖基本不干扰谷胱甘肽的测定, 证明该模拟酶检测谷胱甘肽的体系具有较高的检测选择性, 不需掩蔽这些物质。

表 2 模拟酶检测谷胱甘肽体系抗干扰性研究

样品	GSH	亮氨酸	精氨酸	异亮氨酸	甘氨酸	蔗糖	果糖
吸光度差值	0.433	0.012	0.017	0.028	0.019	0.025	0.016

4 结论

利用磁性纳米复合粒子 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$) 活性建立高选择性、高灵敏度、快速检测食品中谷胱甘肽含量的比色检测体系。采用自组装方法制备得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 微粒, 模拟过氧化物酶特性构建谷胱甘肽检测体系, 优化检测体系并对谷胱甘肽的检测性能进行评估。研究表明, 合成的磁性纳米复合 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 具有良好的过氧化物模拟酶活性能, 构建的谷胱甘肽检测体系具有较高的精密度、选择性并且操作简便、成本低等优点。相关研究结果将为食品中谷胱甘肽检测方法的改良提供基础资料。

参考文献

- [1] Kun G, Jingmin L, Guozhen F, et al. A Colorimetric probe based on functionalized gold nanorods for sensitive and selective detection of as(III) ions[J]. Sensors, 2018, 18(7): 2372-2391.
- [2] Peng Y, Yuan M, Xin J, et al. Screening novel drug candidates for alzheimer's disease by an integrated network and transcriptome a-

- analysis[J]. *Bioinformatics*, 2020, 36(17):4626–4632.
- [3] Ezhilarasan D. Endothelin-1 in portal hypertension: The intricate role of hepatic stellate cells [J]. *Experimental Biology and Medicine*, 2020, 245(16):1504–1512.
- [4] Jia Y, Dai J, Zeng Z. Potential relationship between the selenoproteome and cancer [J]. *Molecular and Clinical Oncology*, 2020, 13(6):1–7.
- [5] Rosado T, Henriques I, Gallardo E, *et al.* Determination of melatonin levels in different cherry cultivars by high-performance liquid chromatography coupled to electrochemical detection [J]. *European Food Research and Technology*, 2017, 243(10):1749–1757.
- [6] Xi J, Zhu C, Wang Y, *et al.* Mn₃O₄ microspheres as an oxidase mimic for rapid detection of glutathione [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(29):16509–16514.
- [7] Jangi S R H, Akhond M, Absalan G. A novel selective and sensitive multianzyme colorimetric method for glutathione detection by using an indamine polymer [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1127(29):1–8.
- [8] Lu Y, Dong B, Song W, *et al.* Mitochondria-targeting ratiometric fluorescent probe for the detection of sulfur dioxide in living cells [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(28):231–243.
- [9] Hu Q, Sun H, Zhou X, *et al.* Bright-yellow-emissive nitrogen-doped carbon nanodots as a fluorescent nanoprobe for the straightforward detection of glutathione in food samples [J]. *Food Chemistry*, 2020, 325:126946.
- [10] Zhang X, Lu Y, Chen Q, *et al.* A tunable bifunctional hollow Co₃O₄/MO₃ (M=Mo, W) mixed-metal oxide nanozyme for sensing H₂O₂ and screening acetylcholinesterase activity and its inhibitor [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8(30):6459–6468.
- [11] Zhang X, Han G, Zhang R, *et al.* Co₂V₂O₇ particles with intrinsic multienzyme mimetic activities as an effective bioplatfor for ultrasensitive fluorometric and colorimetric biosensing [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3(3):1469–1480.
- [12] Tang M, Zhu B, Wang Y, *et al.* Nitrogen and sulfur-doped carbon dots as peroxidase mimetics: Colorimetric determination of hydrogen peroxide and glutathione, and fluorimetric determination of lead (II) [J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(9):604–619.
- [13] Russo F, Ceci A, Maggi O, *et al.* Understanding fungal potential in the mitigation of contaminated areas in the Czech Republic: Tolerance, biotransformation of hexachlorocyclohexane (HCH) and oxidative stress analysis [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(24):24445–24461.
- [14] Labulo A, Adesuji E T, Oseghale C O, *et al.* Effect of benzophenone on the physicochemical properties of N-CNTs synthesized from 1-ferrocenylmethyl (2-methylimidazole) catalyst [J]. *Journal of the Nigerian Society of Physical Sciences*, 2020, 16(4):205–217.
- [15] Hu C, Li M, Qiu J, *et al.* Design and fabrication of carbon dots for energy conversion and storage [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(8):2315–2337.
- [16] Liu M L, Chen B B, Li C M, *et al.* Carbon dots: Synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications [J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(3):449–471.
- [17] Li S, Su W, Wu H, *et al.* Targeted tumour theranostics in mice via carbon quantum dots structurally mimicking large amino acids [J]. *Nature Biomedical Engineering*, 2020, 4(7):704–716.
- [18] Liu L, Lu H, Shi R, *et al.* Synergy of peptide-nucleic acid and spherical nucleic acid enabled quantitative and specific detection of tumor exosomal microRNA [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(20):13198–13205.
- [19] Huang Z, Gong J, Nie Z. Symmetry-breaking synthesis of multicomponent nanoparticles [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(4):1125–1133.
- [20] Su S, Lu Z, Li J, *et al.* MoS₂-Au@Pt nanohybrids as a sensing platform for electrochemical nonenzymatic glucose detection [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(9):6750–6755.
- [21] Zhang J, Qiang Y, Xu X. An Ultrasensitive electrochemical aptasensor for thrombin detection using MoS₂ nanoparticles loaded iron-porphyrinic metal-organic framework as signal amplifier [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, 167(8):087503.
- [22] Koutsogiannis P, Thomou E, Stamatias H, *et al.* Advances in fluorescent carbon dots for biomedical applications [J]. *Advances in Physics*, 2020, 5(1):1758592. ■

科莱恩在中国建设高性能无卤阻燃剂生产工厂

2021 年 12 月 22 日,科莱恩宣布将在广东省惠州市大亚湾的现有基地新增建设 Exolit OP 阻燃剂在中国的首座生产工厂。当天举行的动工典礼标志着新生产工厂的建设正式启动,项目预计将于 2023 年竣工并投入使用。

这项投资符合科莱恩针对中国的增长战略,即通过版图扩张、改善客户体验、创新驱动以支持中国向可持续发展转型,其中中国版图扩张发挥着尤为关键的作用。为此,公司已经进行了一系列投资,包括最近启用的上海科莱恩一体化园区、科莱恩与天罡助剂在沧州新建的先进合资工厂以及将于 2022 年投产的嘉兴 Catofin[®] 催化剂工厂。通过将大约 35% 的增长资本支出 (capex) 分配给中国,预计到 2025 年,中国在集团的销售份额中的占比将从 2020 年的

10% 增长至 14% 左右。

科莱恩 Exolit OP 系列阻燃剂基于二乙基次磷酸铝 (DEPAL),有别于卤系阻燃剂,经验证它具有卓越的环境和健康属性,并以此被赋予科莱恩 EcoTain[®] 可持续性标签,具有公认的更好的生态毒理学特性。Exolit 无卤阻燃剂提供独特的防护可能性,为智能手机和电脑等电子设备提供防火性能,减缓火势和烟雾。在基础设施领域中,随着电动交通的发展,Exolit[®] OP 系列阻燃剂将在电池系统和其他电动汽车部件及充电设施防护等方面发挥关键作用。5G 技术的普及使得新一代用户设备将配备更密集、技术更复杂的基础设施,这些都需要创新的阻燃剂来保护。

(何玮)