

# 首届全国生物传感、生物芯片及纳米生物技术高端论坛

1<sup>st</sup> China Forum on Biosensors, Biochips and Nanobiotechnology (BBN China 2017)





# 仿生矿化制备高酶负载率的稳定金属-有机框架 生物复合膜用于电化学生物传感

张琪<sup>1</sup>,张琳<sup>1</sup>,傅迎春<sup>1,\*</sup>,李延斌<sup>1,2</sup> <sup>1</sup>浙江大学生物系统工程与食品科学学院,中国杭州 310058,邮箱:ycfu@zju.edu.cn <sup>2</sup>Department of Biological and Agricultural Engineering, University of Arkansas, AR 72701, USA



#### 摘要

受仿生矿化启发,我们制备了一种稳定且酶负载率高的金属-有机框架生物复合膜用作 电化学生物传感器。生物矿化原位包埋的方法促进了生物复合膜的快速形成并使其对 酶的负载率达89%。同时,得益于自身优越的多孔性能,生物复合膜在金电极表面传 质效率表现良好。生物矿化原位包埋的方法以及金属-有机框架材料本身的框架结构对



于酶的保护作用,使生物复合膜修饰的金电极表现出良好的循环稳定性、耐高温、有机溶剂以及长时间储存稳定性。该生物传感器可作为不同条件下的稳定检测工具,仿生矿化的方法有助于多功能复合材料的发展。

#### 引言

- > 高生物分子负载率是构建生物传感器的关键因素。
- > 仿生矿化方法在制备功能材料方面有广泛应用前景。

#### 结果和讨论



图 1. GOx-ZIF-8生物复合膜的制备以及电化学生物传感器的构建

受仿生矿化启发,我们选择葡萄糖氧化酶(GOx)和沸石咪唑酯骨架结构	材料(ZIF-8)
作为模型,发展了一种简单的制备酶-金属-有机框架生物复合物的方法。	GOx加入到锌

图 4. GOx-ZIF-8修饰的金电极在pH为7.4的PBS中,0.7 V(相对于饱和甘汞电极)的外加电压条件下对加入葡萄糖的计时安培响应值(A)和校准曲线(B)

灵敏度为21 µA cm<sup>-2</sup> mM<sup>-1</sup>,检测限为2.2 µM,可与其他类似物传感器相媲美。



图 5. GOx-ZIF-8修饰的金电极在90 °C热水(A)和丙酮(B)处理后对葡萄糖的记时安培响应值(多次 重复) 与初始状态的比值

GOx-ZIF-8修饰的金电极在90 °C热水以及丙酮中处理一小时,仍可保持原有的催化性能。

(Zn<sup>2+</sup>)离子和二甲基咪唑(2 MI)的混合液中,原位共沉淀,使整个生物复合物的生成反应迅速发生,析出大量白色沉淀,表明酶促进晶体的生长。离心清洗后通过滴涂的 方式将生物复合物转移到金电极表面形成生物复合膜。



10 20 30 40 2 Theta / degree

GOx-ZIF-8

图 2. ZIF-8(A)和GOx-ZIF-8(B)扫描电镜图,标尺:500 nm;XRD图(C)







图 6. GOx-ZIF-8 修饰的金电极在PBS(4 ℃)中的存储时其对葡萄糖响应电流与初始值的比率

GOx-ZIF-8 修饰的金电极保存50天后对葡萄糖的响应性能基本保持不变。
结论
方生矿化加速酶-金属-有机框架复合物的制备,所得生物复合膜具有高的酶负载率,可用于构建电化学生物传感器。
大的孔隙率使生物复合膜具有高的传质效率,金属-有机框架自身结构对其具有保护作用,上述因素使得所制备的生物传感器表现出令人满意的灵敏度以及在高温、有机溶 剂处理下的稳定性和长时间储存稳定性。

图 3. 0.5 mg mL<sup>-1</sup> GOx 溶液(2倍稀释)(1),480 mM 2MI(2),8 mM Zn<sup>2+</sup>(3),GOx-ZIF-8悬浮 液离心后的上清液(4)的紫外可见吸收光谱图;裸金电极(1)GOx-ZIF-8修饰的金电极(2)在pH为 7.4的PBS中,0.7 V(相对于饱和甘汞电极)的外加电压条件下对加入1 mM 和 2 mM 过氧化氢的计时安 培响应值

GOx-ZIF-8修饰的金电极对过氧化氢的响应值为裸金电极对过氧化氢响应值的35%,这 一结果优于化学或电化学聚合方法所制备的酶生物传感器。 这种生物传感器可作为不同条件下的稳定检测工具,仿生矿化有助于多功能复合材料的发展。

### 致谢

本工作得到沃尔玛百货公司国际合作研究项目"优质优禽计划"(0402-70013-21-0000),国家自然科学基金委(基金号:21105026,21505120)的大力支持。

## 参考文献

- Liang K., Ricco R., Doherty C. M., et al., Nat. Commun., 2015, 6.
- > Qi X., Li M., Fu Y., et al., J. Phys. Chem. C, 2017, 121.