DOI:10.12441/spyswjs.20240628002 [文章编号] 1673-1689(2025)11-0070-08

ZIF-8固定化酶电极对食品中葡萄糖溶液的检测

马廷梅 唐守信 时文盼 马瑜晨 杜海军*

(伊犁师范大学化学化工学院重质碳资源化学与化工重点实验室,新疆 伊宁 835000)

摘要:【目的】构建基于金属有机骨架修饰电极的电化学传感器,实现对饮料中葡萄糖溶液的高灵敏检测。**【方法】**通过原位合成法和固定化酶技术制备一种基于ZIF-8复合碳纳米管材料并固载葡萄糖氧化酶(GOx)的电化学传感器,使用X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、光谱学仪器紫外(UV-Vis)和红外(IR)表征材料的微观结构和形貌,并结合电化学工作站对固定化酶电极进行电化学性能测试。**【结果】**制备的固定化酶电极对葡萄糖溶液展现出优异的检测性能,检出限为1.395 μmol/L。**【结论】**该传感器在食品检测领域具有良好的应用前景。

关键词:金属有机框架材料ZIF-8;碳纳米管;葡萄糖氧化酶;电化学性能

A ZIF-8 Electrode Immobilizing Enzyme for Detection of Glucose Solution in Food

*MA Tingmei TANG Shouxin SHI Wenpan MA Yuchen DU Haijun**

(Key Laboratory of Chemistry and Chemical Engineering on Heavy-Carbon Resources, College of Chemistry and Chemical Engineering, Yili Normal University, Yining 835000, China)

Abstract: [**Objective**] The aim was to construct an electrochemical sensor based on a metal-organic framework-modified electrode for the highly sensitive detection of glucose solution in beverages. [**Method**] An electrochemical sensor based on ZIF-8 composite carbon nanotubes and immobilizing glucose oxidase (GOx) was prepared by *in-situ* synthesis and immobilized enzyme technology. The microstructure and morphology of the material were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis spectroscopy, and infrared spectrometry (IR). The electrochemical performance of the electrode immobilizing enzyme was tested by electrochemical workstation. [**Result**] The prepared electrode immobilizing enzyme showed excellent detection performance for glucose solution, with a limit of detection being 1.395 μmol/L. [**Conclusion**] The sensor has a good application prospect in the field of food detection.

Keywords: metal-organic framework material ZIF-8; carbon nanotube; glucose oxidase; electrochemical performance

近年来,随着人们生活水平的不断提高,在生活压力以及不良生活习惯等多重影响下,身体健康逐渐受到如糖尿病等慢性病的严重威胁。人体血液中葡萄糖含量是衡量是否患有糖尿病的重要指标,因此开发一种灵敏、快速的血糖检测器件成为研究热点。酶作为一种重要的生物大分子催化剂,具有专一性、高催化活性、对环境无污染等特点[1],根据其优良特性开发的酶传感器具有高效性、高灵敏性、快速检测等特点,被广泛应用于医学[2]、食品[3]、环境[4]等领域。作为生物大分子,酶在使用过程中存在催化后的产物难以提取、分离和纯化等问题,严重阻碍了酶的大规模应用,而固定化酶技术可以显著提高酶的活性、稳定性和选择性,能快速将酶从底物与基质中分离出来,从而

基金项目:国家自然基金地区科学基金项目(52460022);厅局级一般项目(24XKCG01)。
通信作者:杜海军(1970—),男,博士,教授,硕士研究生导师,主要从事电化学分析研究。E-mail:874373338@qq.com
收稿日期:2024-06-28 **修回日期:**2024-08-11

增加酶的重复使用次数[5]。目前，已有无机材料介孔二氧化硅[6]、碳纳米管[7]、氧化石墨烯[8]、脂肪酶的溶胶-凝胶[9]等固定化酶载体，但酶与二氧化硅之间缺少特定的相互作用，会导致酶分子浸出，且酶的比活度会受到介孔二氧化硅孔径大小的影响，在溶胶-凝胶与酶固定过程中，酶容易失活，寻找优良的固定化酶载体一直是固定化酶技术的目标，合适的载体对实现高效固定化、增强酶活性至关重要[10]。

金属有机骨架材料（MOFs）是由金属离子和有机配体通过配位键连接而成的多孔聚合材料，因具有巨大的比表面积、超高的孔隙率、优异的热稳定性、可调节的孔径、配体官能团可控等特性而优于其他固定化酶载体[11]。Feng等[12]研究了MOFs作为脂肪酶固定化的新型优良载体。Vikrant等[13]用原位包埋法将酶固定至MOFs中，并将固定化酶用于生物传感器的构筑，实现了对果蔬中除草醚的快速检测。Ouyang等[14]基于过氧化物酶的生物传感器实现对肉类中金黄色葡萄球菌的超灵敏检测，可有效避免公共卫生事件中金黄色葡萄球菌的假阳性检测。王松磊等[15]通过水热合成金属镍复合材料构建了电化学传感器用于食品中亚硝酸盐的检测。周鸿燕等[16]以核壳结构的Fe_3O_4@TiO_2纳米复合材料构建了一种新型高灵敏度的电化学传感器，并对苦荞中的芦丁进行了定量分析。ZIF-8是一种沸石咪唑类MOFs材料，具有优良的特性。Ren等[17]利用表面活性剂/端盖剂基于ZIF-8晶体实现了对DNA的高效可变检测；Sun等[18]开发了一种利用ZIF-8晶体合成用于葡萄糖检测的纳米探针；Deng等[19]利用原位生长手段基于ZIF-8晶体合成了高抗干扰的自支撑型生物传感器。

提升MOFs的电化学传感性能至关重要，近年来异质材料因其独特的物理化学特性而被广泛研究，其中一种有效策略是将MOFs与电化学分析性能材料，如碳纳米管（CNTs）相结合，以增强MOFs的传感性能。碳纳米管（CNTs）具有一维纳米结构，其管状结构增加了比表面积、易于功能化，具有优异的物理化学性质[20]。本研究拟采用原位合成法和固定化酶技术，利用ZIF-8和CNTs产生的协同增敏效应，制备出一种基于ZIF-8复合碳纳米管的材料并固载葡萄糖氧化酶（GOx）的电化学传感器，以检测食品中的葡萄糖浓度，旨在为固定化酶电极的开发应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

2-甲基咪唑：分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；六水合硝酸锌：分析纯，郑州市德众化学试剂厂；十六烷基三甲基溴化铵：分析纯，天津市大茂化学试剂厂；葡萄糖氧化酶：15 000~25 000 U/g，美国Sigma公司；羧基化碳纳米管：分析纯，阿拉丁化学试剂有限公司；聚乙烯吡咯烷酮：分析纯，上海士锋生物科技有限公司；甲醇：分析纯，天津市凯通化学试剂有限公司；亚铁氰化钾：分析纯，天津永晟精细化工有限公司；铁氰化钾：分析纯，天津市福晨化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

电子天平：FA2104N型，上海民桥精密科学仪器有限公司；台式高速离心机：3-16N型，湖南恒诺仪器设备有限公司；电化学工作站：CHI760E型，上海辰华仪器有限公司；紫外-可见分光光度计：7230G型，上海舜宇恒平科学仪器有限公司；扫描电镜：HITACHI SU8010型，日本日立公司；傅里叶红外光谱仪：TENSOR27型，德国布鲁克公司。

1.3 试验方法

1.3.1 ZIF-8的制备

取1.75 mL 2-甲基咪唑溶液，加入10 μL十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）溶液，用移液枪加入0.25 mL六水合硝酸锌溶液，磁力搅拌后静置3 h，离心、洗涤、干燥，得ZIF-8样品。

1.3.2 ZIF-8/CNTs/GOx的制备

分别称取0.005 g羧基化碳纳米管和0.05 g聚乙烯吡咯烷酮，混匀，溶解，定容，得CNTs混合溶液。取CTAB溶液，加入CNTs混合溶液，得到ZIF-8/CNTs成品。使用原位合成法[21]制备ZIF-8复合材料，引入酶，使ZIF-8同时将酶包埋进孔隙结构。

1.3.3 修饰电极的制备

以玻碳电极（ZIF-8、ZIF-8/CNTs、ZIF-8/CNTs/GOx涂层）作为工作电极，Ag-AgCl电极作为参比电极，铂电极作为对电极构成三电极体系。取10 μL ZIF-8/CNTs/GOx复合材料的待测样品滴涂于经Al_2O_3抛光粉打磨且清洗干净后的玻碳电极

上，阴凉处干燥后电极表面会附着复合材料，将此修饰电极记为 ZIF-8/CNTs/GOx/GCE。按相同方法分别制备 ZIF-8/GCE 和 ZIF-8/CNTs/GCE 修饰电极，制备原理及测试流程如图 1 所示。

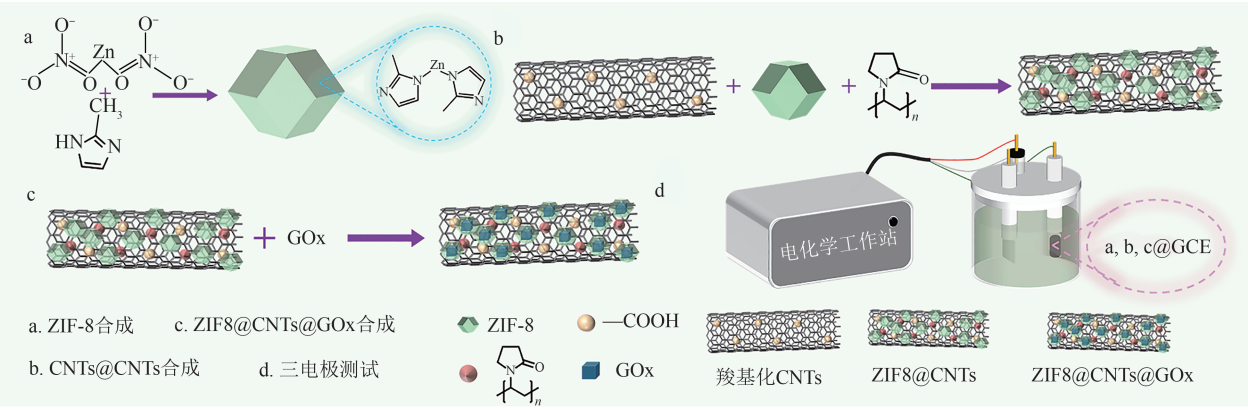


图 1　电极制备及电化学测试流程图

Fig. 1　Flow charts of electrode preparation and electrochemical testing

1.3.4　样品形貌表征的制备

采用 SEM 观察制备材料的形貌特征，将样品分散于丙酮溶剂，然后滴在硅片上烘干、喷金。

1.3.5　UV-Vis 光谱分析

分别取 1 mL 葡萄糖氧化酶（GOx）溶液、ZIF-8/CNTs/GOx 溶液，加入 1.5 mL 蒸馏水稀释，装入样品池，利用紫外-可见分光光度计进行测定，测定范围 200~800 nm。

1.3.6　傅里叶红外光谱分析

采用傅里叶红外光谱（TENSOR27）进行测定，准确称量 1 mg 样品、100 mg KBr 于石英研钵中，充分研钵后置于红外光谱仪中，扫描范围 4 000~500 cm^{-1}，分辨率 4 cm^{-1}。

2　结果与讨论

2.1　ZIF-8/CNTs/GOx 材料的表征

2.1.1　X 射线衍射分析

由图 2 可知，合成的材料在 8.32°、10.24°、12.59°、14.73°、16.52°、17.99°、21.87°、24.56°处出现衍射峰，峰形尖锐且无其他杂峰出现；与 ZIF-8 在 2θ 为 10°~30°范围内的衍射峰进行对比，二者的位置和峰形基本相似[22]，表明成功合成了 ZIF-8 材料，并在引入碳纳米管（CNTs）和葡萄糖氧化酶（GOx）后仍具有良好的晶体结构。

2.1.2　UV-Vis 光谱分析

由图 3 可知，固定化酶复合物在 240 nm 处有一明显吸收峰，虽然纳米材料没有明显的吸收峰，但将 GOx 固载到碳纳米复合材料上的吸收峰未消失，说明 GOx 与复合材料具有良好相容性[23]。游

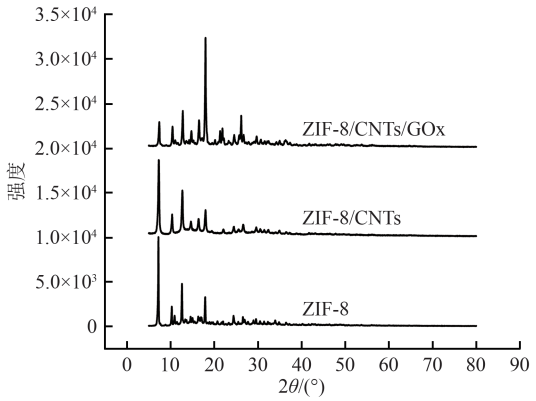


图 2　ZIF-8 以及复合材料的 XRD 谱图

Fig. 2　XRD patterns of ZIF-8 and composite materials

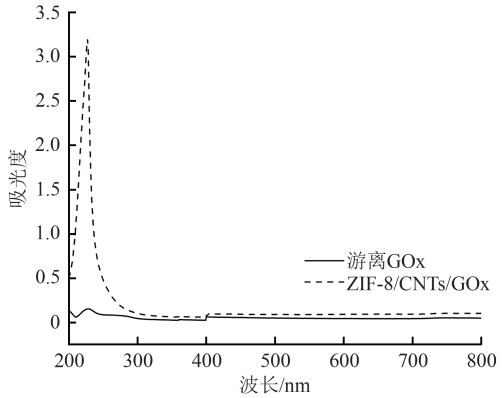


图 3　游离 GOx 和 ZIF-8/CNTs/GOx 的 UV-Vis 谱图

Fig. 3　UV-Vis spectra of GOx and ZIF-8/CNTs/GOx

离的葡萄糖氧化酶在270 nm左右开始有明显的吸收峰，与葡萄糖氧化酶的紫外吸收峰一致[24]。

2.1.3　红外光谱分析

由图4可知，当波数为500~1 500 cm^{-1}时，3种物质的特征峰近似相同。固定化酶复合物在420、693、1 307、1 423、1 559、2 926 cm^{-1}处出现峰位。420 cm^{-1}处峰位可能对应金属配合物的金属-配体振动，表明Zn金属元素的存在；693 cm^{-1}处峰位可能对应C—H的伸缩振动，1 307 cm^{-1}处峰位可能对应—COOH官能团的伸缩振动，1 423 cm^{-1}处峰位可能对应—NH_2官能团的伸缩振动，1 559 cm^{-1}处峰位可能对应C═O官能团（酰胺类）的伸缩振动[25]；2 926 cm^{-1}处峰位可能对应脂肪酸链—$CH_3(CH_2)_nCOOH$的伸缩振动，由于碳纳米管独特的特性，大大降低了红外探测的反射信号强度，因此ZIF-8/CNTs在3 000 cm^{-1}左右的峰消失，起到了一定的红外隐身作用。由于GOx的存在，使得CNTs的红外隐身作用降低，从而表现出一定的特征峰。

2.1.4　扫描电子显微镜分析

由图5可知，固定GOx的复合材料形貌不规则，呈巨大的块状结构，是因为酶附着在复合物表面；因为复合物包载了纳米结构，从而呈现出粘连的条状结构；在复合碳纳米管的材料中未发现明显的丝状或管状结构，也是由于复合物在管状结构上进行的原位合成导致碳纳米结构被包埋在复合材料中。

2.2　ZIF-8/CNTs/GOx/GCE修饰电极的电化学性能

2.2.1　交流阻抗测试（EIS）

分别使用ZIF-8修饰电极、ZIF-8/CNTs修饰电极、ZIF-8/CNTs/GOx修饰电极进行测试。由图6可知，ZIF-8的电阻最大，碳纳米管复合物修饰电极后，电阻有明显的下降，将葡萄糖氧化酶掺杂到碳纳米管复合物的电极后，电阻有明显升高，但对比只有ZIF-8修饰的电极，电荷转移明显增多，电阻相比较小。由于蛋白质分子的存在，电阻明显增大，电荷转移数减少。说明金属有机骨架材料与纳米材料和酶之间的相互作用，可以有效提高电荷转移速率，更好地降低电极表面的阻抗。

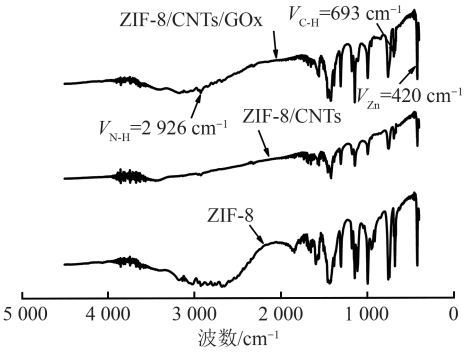
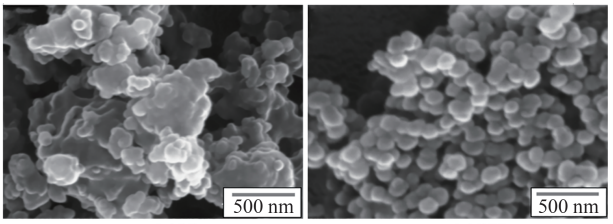


图4　ZIF-8/CNTs/GOx、ZIF-8/CNTs和ZIF-8的FTIR谱图

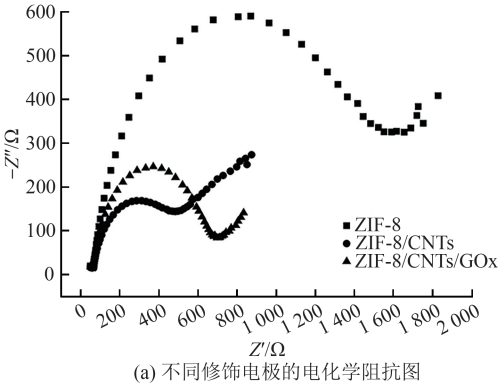
Fig. 4　FTIR spectra of ZIF-8/CNTs/GOx, ZIF-8/CNTs, and ZIF-8



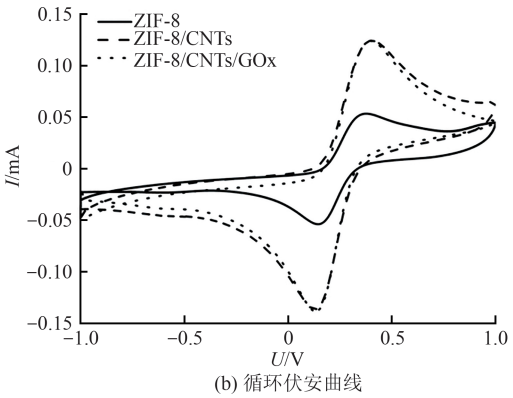
(a) ZIF-8/CNTs/GOx复合物　　(b) ZIF-8/CNTs复合材料

图5　ZIF-8/CNTs/GOx复合物和ZIF-8/CNTs复合材料的SEM图

Fig. 5　SEM images of ZIF-8/CNTs/GOx and ZIF-8/CNTs



(a) 不同修饰电极的电化学阻抗图



(b) 循环伏安曲线

图6　不同电极的EIS图和循环伏安曲线图

Fig. 6　EIS plot and cyclic voltammetry curves of different electrodes

2.2.2 不同 GCE 修饰电极在 PBS(pH 6)溶液中的循环伏安(CV)曲线

以磷酸氢二钠和柠檬酸的混合溶液为电解液,测得不同修饰电极的 CV 曲线如图 7 所示。当电压为−1~1 V 时,ZIF-8/CNTs 电极的活性面积大于 ZIF-8 电极和 ZIF-8/CNTs/GOx 电极,这是由于 CNTs 的导电性能较好,其中 ZIF-8/CNTs/GOx 电极有明显的氧化峰。

2.2.3 ZIF-8/CNTs/GOx/GCE 修饰电极在不同扫速下的 CV 曲线

由图 8(a)可知,随着扫描速度不断增大,活性面积越来越大,氧化还原峰越来越明显,表明固定化酶修饰的电极在扫描速度越大时,电化学性能越好。随着扫描速率的增加,峰值差异未发生显著性变化。

由图 8(b)可知,氧化峰 I=23.943 6V+0.657 8,R^2=0.995 6,还原峰 I=−14.408 2V−0.424 29,R^2=0.996 5。说明扫描速度与峰电流信号呈线性关系,随着扫描速度的增大,峰电流越大。

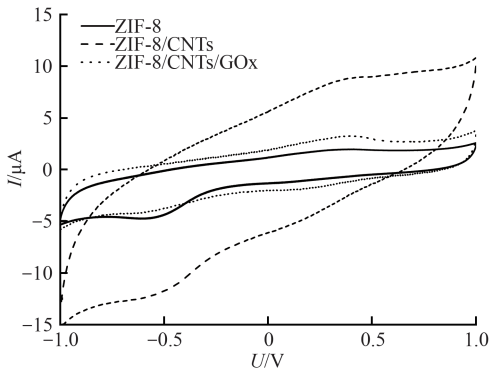
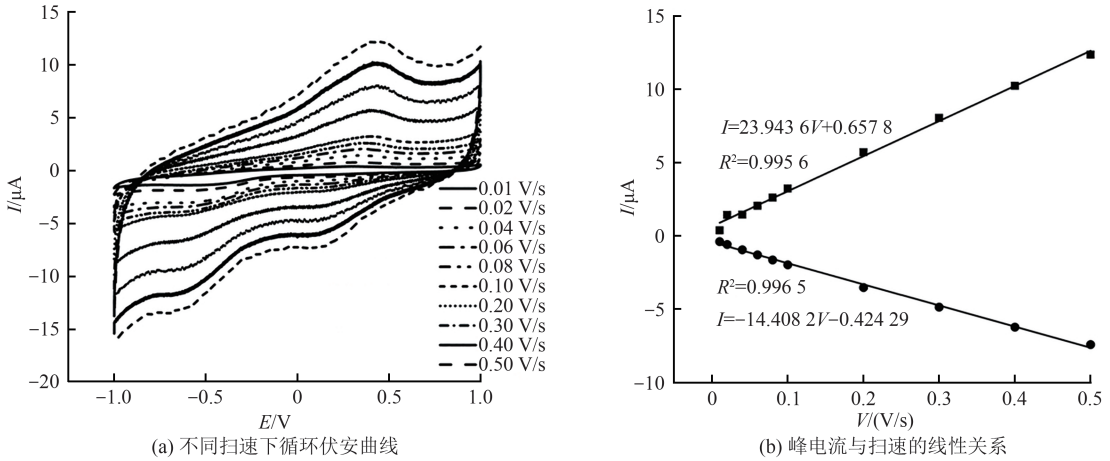


图 7 不同电极在 PBS 溶液中的 CV

Fig. 7 Cyclic voltammetry plot of different electrodes in the PBS solution



(a) 不同扫速下循环伏安曲线 (b) 峰电流与扫速的线性关系

图 8 扫描速率对 ZIF-8/CNTs/GOx/GCE 修饰电极电催化效果的影响

Fig. 8 Effects of different scanning rates on the electrocatalytic effect of the modified electrode ZIF-8/CNTs/GOx/GCE

2.2.4 计时电流法表征 ZIF-8/GCE、CNTs/GCE 和 ZIF-8/CNTs/GOx/GCE 对葡萄糖溶液的电流响应

由图 9 可知,ZIF-8 和 CNTs 对葡萄糖溶液的响应较小,相关性较差,表明该材料对葡萄糖溶液的检测性较弱。

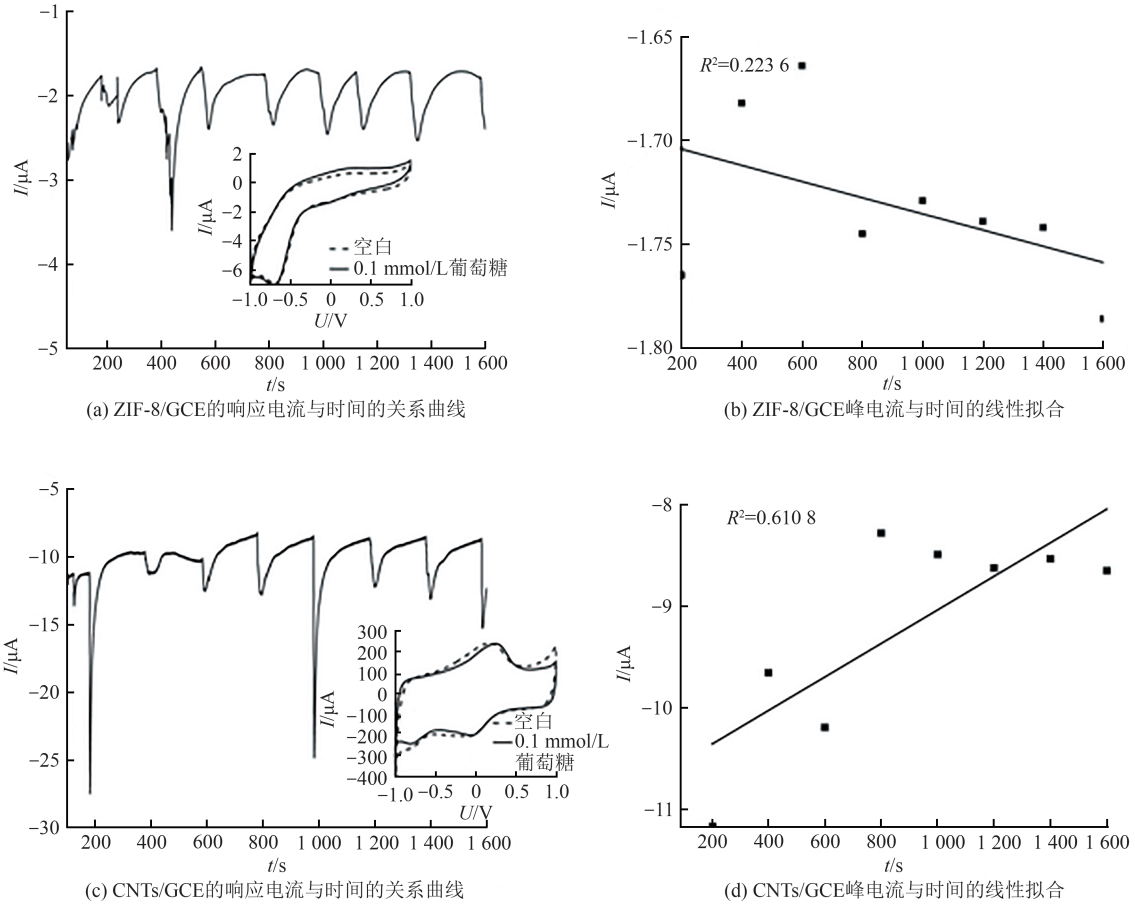
由图 10 可知,随着葡萄糖溶液浓度的增加,响应电流整体呈递增趋势,具有一定的线性关系,相关系数为 0.992 3,体现了该固定化酶电极对葡萄糖溶液的专一性。

2.2.5 ZIF-8/CNTs/GOx 电极的抗干扰性

测定固定化酶修饰的电极在 0.1 mmol/L PBS(pH 6.0)溶液中的抗干扰性,在 400~550 s 每隔 50 s 分别加入 100 μL 抗坏血酸(AA)、尿酸(UA)、盐酸多巴胺,施加电压−0.7 V,测试结果如图 11 所示。与干扰离子的电流响应相比,固定化酶修饰电极对葡萄糖溶液的响应更明显,表明该电极选择性较好,能够应用于实际样品检测。

2.3 实际样品检测

检测 ZIF-8/CNTs/GOx 修饰电极在 PBS(pH 6.0)溶液中的计时电流曲线,每隔 200 s 滴加葡萄糖样品溶液,施加电压−0.7 V,测试结果如图 12 所示。由图 12(a)可知,ZIF-8/CNTs/GOx/GCE 修饰电极

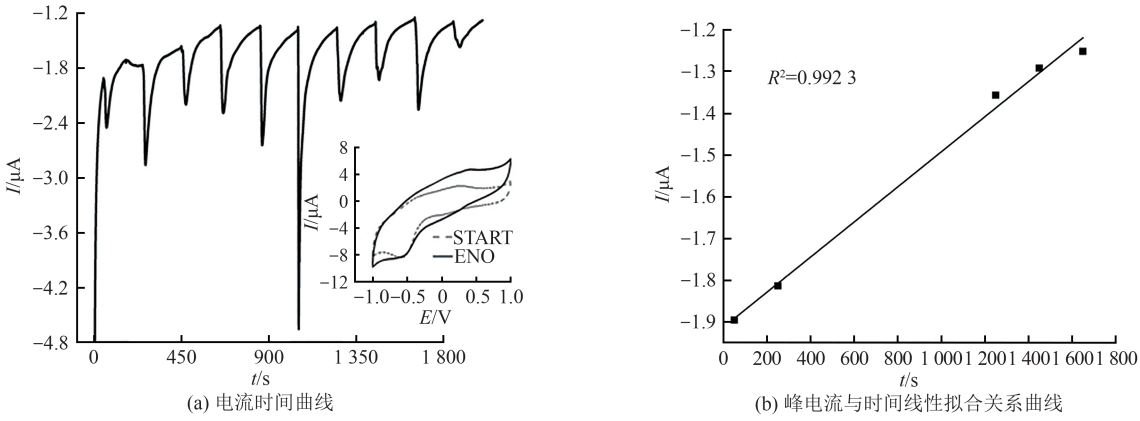


(a) ZIF-8/GCE的响应电流与时间的关系曲线　(b) ZIF-8/GCE峰电流与时间的线性拟合

(c) CNTs/GCE的响应电流与时间的关系曲线　(d) CNTs/GCE峰电流与时间的线性拟合

图9　ZIF-8/GCE和CNTs/GCE对葡萄糖溶液的计时电流响应

Fig. 9　Chronoamperometric responses of ZIF-8/GCE and CNTs/GCE to glucose solution



(a) 电流时间曲线　(b) 峰电流与时间线性拟合关系曲线

图10　ZIF-8/CNTs/GOx/GCE对葡萄糖溶液的计时电流响应

Fig. 10　Chronoamperometric response of ZIF-8/CNTs/GOx/GCE to glucose solution

对含葡萄糖的饮料有明显的电流响应，在不同时刻加入实际样品时，电流会有明显的变化趋势。由图12(b)可知，电流与时间有相对较好的线性关系，随着时间的变化，葡萄糖浓度逐渐上升，电流密度也随之增加，通过线性拟合得到相关系数为0.992 5，其线性范围为0.56~6.16 μmol/L，检出限为1.395 μmol/L，相比于文献[26]的方法，其检出限有相对较好的优势，说明该固定化酶电极对葡萄糖溶液具有较好的检测性能。

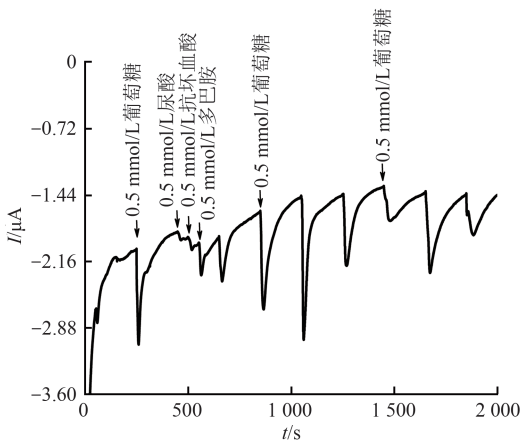
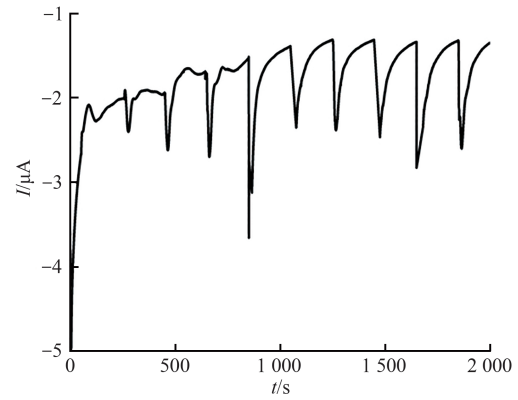
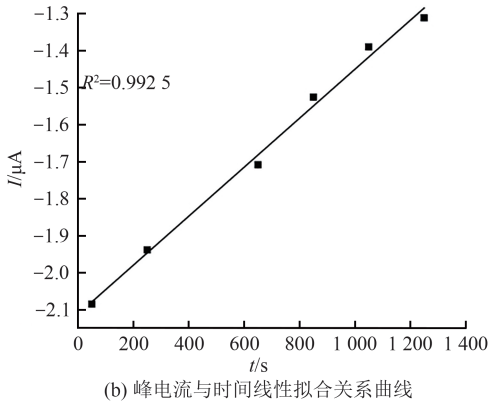


图 11 固定化酶修饰电极在PBS溶液中的抗干扰测试

Fig. 11 Anti-interference test of the enzyme-immobilized electrode measured in PBS solution



(a) 电流时间曲线



(b) 峰电流与时间线性拟合关系曲线

图 12 ZIF-8/CNTs/GOx/GCE 对实际样品中葡萄糖溶液的计时电流响应

Fig. 12 Chronoamperometric response of ZIF-8/CNTs/GOx/GCE to glucose solution in actual samples

3 结论

本研究通过原位生长合成ZIF-8/CNTs复合材料并固定了GOx，维持了游离酶活性中心的固有配位构型和价态，表现出良好的电化学性能。本研究制备的固定化酶电极具有灵敏度高、选择性好、操作简便等优点。但固定化酶生物传感器从实验室到市场的主要挑战包括稳定性不足、重复性欠佳以及在实际应用中的可靠性问题。为了克服这些挑战，后续需在材料科学方面进行研究，以实现生物传感器的快速、低成本发展，拓宽固定化酶技术在食品检测中的应用。

参考文献

[1] DOS SANTOS P M，BARUQUE J R，DE SOUZA LIRA R K，et al. Corn cob as a green support for laccase immobilization-application on decolorization of Remazol brilliant blue R[J]. International Journal of Molecular Sciences，2022，23(16)：9363.

[2] PALCHETTI I. New trends in the design of enzyme-based biosensors for medical applications[J]. Mini-Reviews in Medicinal Chemistry，2016，16(14)：1125-1133.

[3] YOUSEFI H，MONSUR ALI M，SU H M，et al. Sentinel wraps：real-time monitoring of food contamination by printing DNAzyme probes on food packaging[J]. American Chemical Society Nano，2018，12(4)：3287-3294.

[4] 郭明，梁东军，谭贤. 农药残留检测用新型碳纳米管固载酶生物传感器的制备及其电学传感性能分析[J]. 农药学学报，2014，16(3)：319-329.
GUO M，LIANG D J，TAN X. Preparation of new carbon nanotubes immobilized enzyme biosensor for pesticide residue detection and analysis of its electrochemical sensing properties[J]. Chinese Journal of Pesticide Science，2014，16(3)：319-329.(in Chinese)

[5] 汪隆茜，喻珏，郑召浩，等. 金属有机骨架材料负载酶的研究进展及应用[J]. 化工技术与开发，2020，49(11)：34-38.
WANG L Q，YU J，ZHENG Z H，et al. Research progress and application of metal-organic framework materials loaded with enzymes [J]. Technology & Development of Chemical Industry，2020，49(11)：34-38.(in Chinese)

[6] HARTMANN M. Ordered mesoporous materials for bioadsorption and biocatalysis [J]. Chemistry of Materials，2005，17(18)：4577-4593.

[7] 张燕，仲红波，程翠翠，等. 镀铂金电极上电沉积碳纳米管-葡萄糖氧化酶-壳聚糖的新型生物传感器[J]. 化学通报，2009，72(12)：1116-1121.
ZHANG Y，ZHONG H B，CHENG C C，et al. Glucose biosensor based on SWNTs-glucose oxidase-chitosan

biocomposite at platinized Au electrode[J]. Chemistry, 2009, 72(12): 1116-1121.(in Chinese)

[8] LI Y Y, JING T, XU G F, et al. 3-D magnetic graphene oxide-magnetite poly (vinyl alcohol) nanocomposite substrates for immobilizing enzyme[J]. Polymer, 2018, 149: 13-22.

[9] 王洪海，尹依，刘星，等. 载酶塑料填料的制备与优化[J]. 化工进展，2021，40(12)：6829-6838.
WANG H H, YIN Y, LIU X, et al. Preparation and optimization of enzyme-loaded plastic packing [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(12): 6829-6838.(in Chinese)

[10] LIAN X Z, FANG Y, JOSEPH E, et al. Enzyme-MOF (metal-organic framework) composites[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(11): 3386-3401.

[11] ALVARADO-RAMÍREZ L, MACHORRO-GARCÍA G, LÓPEZ-LEGARREA A, et al. Metal-organic frameworks for enzyme immobilization and nanozymes: a laccase-focused review[J]. Biotechnology Advances, 2024, 70: 108299.

[12] FENG Y M, XU Y, LIU S C, et al. Recent advances in enzyme immobilization based on novel porous framework materials and its applications in biosensing [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 459: 214414.

[13] VIKRANT K, TSANG D C W, RAZA N, et al. Potential utility of metal-organic framework-based platform for sensing pesticides[J]. American Chemical Society Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(10): 8797-8817.

[14] OUYANG Q, WANG L, AHMAD W, et al. Upconversion nanoprobes based on a horseradish peroxidase-regulated dual-mode strategy for the ultrasensitive detection of Staphylococcus aureus in meat [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(34): 9947-9956.

[15] 王松磊，李亚蕾，马亮，等. 基于泡沫镍载纳米材料的电化学传感器检测肉制品中亚硝酸盐[J]. 食品与生物技术学报，2023，42(9)：90-98.
WANG S L, LI Y L, MA L, et al. Electrochemical sensor based on nickel-foamed nanocomposites for detecting nitrite in meat products[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2023, 42(9): 90-98.(in Chinese)

[16] 周鸿燕，宋鋆. 基于Fe_3O_4@TiO_2@Au的电化学传感器用于芦丁检测[J]. 食品与机械，2023，39(6)：81-87.
ZHOU H Y, SONG Y. Rutin detection by electrochemical sensor based on Fe_3O_4@TiO_2@Au[J]. Food & Machinery, 2023, 39(6): 81-87.(in Chinese)

[17] REN D J, WANG X H, DAI Y H, et al. Efficient fluorescence quenching and low-limit detection of HIV-1 DNA *via* morphology controlled ZIF-8 crystals [J]. Journal of Luminescence, 2024, 276: 120867.

[18] SUN Y P, SHU T, MA J X, et al. Rational design of ZIF-8 for constructing luminescent biosensors with glucose oxidase and AIE-type gold nanoclusters[J]. Analytical Chemistry, 2022, 94(7): 3408-3417.

[19] DENG L, FAN S Q, CHEN Y, et al. *In situ* growing CuO/ZIF-8 into nickel foam to fabricate a binder-free self-supported glucose biosensor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(21): 7312-7321.

[20] 任惠敏，张博，尹世鲜，等. 碳基复合材料修饰电化学传感器检测双酚A研究进展[J]. 食品与机械，2024，40(4)：210-219.
REN H M, ZHANG B, YIN S X, et al. Research review on the detection of BPA by electrochemical sensors modified with carbon-based composites[J]. Food & Machinery, 2024, 40(4): 210-219.(in Chinese)

[21] MAN T T, XU C X, LIU X Y, et al. Hierarchically encapsulating enzymes with multi-shelled metal-organic frameworks for tandem biocatalytic reactions[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 305.

[22] SHI J F, WANG X L, ZHANG S H, et al. Enzyme-conjugated ZIF-8 particles as efficient and stable Pickering interfacial biocatalysts for biphasic biocatalysis[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2016, 4(15): 2654-2661.

[23] ZHANG H F, MENG Z C, WANG Q, et al. A novel glucose biosensor based on direct electrochemistry of glucose oxidase incorporated in biomediated gold nanoparticles-carbon nanotubes composite film [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 158(1): 23-27.

[24] 郝杰清，王帅坤，师慧，等. 重组毕赤酵母葡萄糖氧化酶的纯化和性质[J]. 食品科学，2013，34(9)：159-163.
HAO J Q, WANG S K, SHI H, et al. Purification and characterization of recombinant glucose oxidase from Pichia pastoris[J]. Food Science, 2013, 34(9): 159-163.(in Chinese)

[25] ZHANG Y C, BI Z T, TIAN W X, et al. Synergistic effect triggered by Fe_2O_3 and oxygen-induced hydroxyl radical enhances formation of amino-phenolic humic-like substance[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 348: 119312.

[26] 韩博林，关桦楠，龚德状，等. 金磁微粒模拟酶检测食品中的葡萄糖[J]. 食品科学，2019，40(22)：331-338.
HAN B L, GUAN H N, GONG D Z, et al. Detection of glucose in food using gold magnetic nanoparticles with peroxidase mimicking activity[J]. Food Science, 2019, 40(22): 331-338.(in Chinese)