

$H_3PMo_{12}O_{40}$ 修饰电极对酪氨酸酶的电化学传感

蔡思学, 谢乐芳, 丁小梅, 王 力

(集美大学海洋食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021)

[摘要] 通过阳极化处理玻碳电极, 吸附法制备 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 修饰电极, 研究 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 修饰电极在不同支持电解质、扫描速度下对酪氨酸酶的电化学传感。结果表明: 以 0.1 mol/L H_2SO_4 为支持电解质效果最佳, 超纯水效果最差, 并且该电化学反应属于表面与扩散的共同控制过程; 在温和条件下, $V(0.1 \text{ mol/L } H_2SO_4) : V(0.5 \text{ mol/L } Na_2SO_4) = 2:8$ 混合溶液作为支持电解质, 该多酸修饰电极在 100 mV/s 扫描速度下对酪氨酸酶具有良好的催化作用, 氧化还原峰明显, 检出限 ($S/N=3$) 达 15.76 U/mL。

[关键词] 修饰电极; $H_3PMo_{12}O_{40}$; 酪氨酸酶; 电化学传感; 吸附法

[中图分类号] O 646

Electrochemical Sensing of Tyrosinase with $H_3PMo_{12}O_{40}$ Modified Electrode

CAI Sixue, XIE Lefang, DING Xiaomei, WANG Li

(College of Marine Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: In this paper, $H_3PMo_{12}O_{40}$ modified electrode by anodization and adsorption was prepared, and its electrochemical sensing of tyrosinase was studied under different electrolytes and scanning rates. The results showed that 0.1 mol/L H_2SO_4 as the supporting electrolyte had the best effect, while ultrapure water had the worst effect, and the electrochemical reaction belonged to the common control process of surface and diffusion. Under the mild conditions of $V(0.1 \text{ mol/L } H_2SO_4) : V(0.5 \text{ mol/L } Na_2SO_4) = 2:8$ as the supporting electrolyte, the $H_3PMo_{12}O_{40}$ modified electrode had a good catalytic effect on tyrosinase at 100 mV/s sweep rate. The redox peak was obvious, and the detection limit ($S/N=3$) was up to 15.76 U/mL.

Keywords: modified electrode; $H_3PMo_{12}O_{40}$; tyrosinase; electrochemical sensor; adsorption method

0 引言

酪氨酸酶又称多酚氧化酶, 是一种兼具单酚酶和二酚酶活性的多功能含铜氧化酶^[1], 在微生物、动植物和人体中都广泛存在, 在催化氧化酚类化合物的酶促褐变、促进黑色素形成方面发挥着重要作用。它是果蔬褐变的关键酶, 一方面可以使果蔬中的酚类物质被氧化为棕褐色, 另一方面所生成的氧化产物会与其他蛋白质等组分结合而抑制多种酶活性。因此, 酪氨酸酶会显著影响新鲜果蔬的颜色和质量, 导致果蔬的保质期缩短^[2-4]。研究表明, 果蔬因为褐变造成的损失率高达 50%^[5]。并且, 酪氨酸酶也是各种微生物生命活动所必需的酶之一, 对其活性进行抑制可以控制腐败菌的生长, 达到对食品保鲜防腐的目的^[6]。但目前, 发现的大多数酪氨酸酶检测方法由于其抑制剂的毒性而不能口服或应用于皮肤^[7], 所

[收稿日期] 2020-06-15

[基金项目] 国家自然科学基金项目(21871110); 福建省自然科学基金项目(2020J01674)

[作者简介] 蔡思学(1997—), 女, 硕士生, 从事多酸化学及酶学研究。通信作者: 王力(1965—), 女, 教授, 从事多酸化学及酶学研究。E-mail: wanglimerry@jmu.edu.cn

以,找到一种灵敏、高效、安全检测酪氨酸酶的方法,对评价果蔬褐变、食品保鲜有潜在的应用前景。

多金属氧酸盐 (polyoxometalates, POMs) 简称多酸,通常是由前过渡元素 (钼、钒、钨、铌等 d^0 电子构型元素) 形成的一类高氧化态阴离子金属氧簇^[8],因其无毒、无臭、不挥发,便于萃取分离,且具超强的酸性、氧化还原性、高负电荷,特别是其无可比拟的结构多样性和理想的电荷转移能力,因而被应用于医药、催化、电化学等多个领域,是一种具有广泛应用前景的绿色高效多功能催化剂。其中,在电化学领域,主要根据多酸的氧化还原、高度负电性质和导电率等展开研究^[9-11]。为了减少多酸在溶液中降解,促进其回收再利用,研究中通常将其固定在 pH 值稳定且具有高比表面积的碳基载体上^[12]。制备多酸修饰电极的方法有电极浸涂吸附法、电极表面电沉积法、聚合物包埋法等^[13],并且多酸修饰电极与普通玻碳电极相比,具有电流响应增加、检出限降低、电极反应性能和电催化性能提高等优势^[14]。近年来,多酸对酶的高效抑制作用已成为研究的热点,虽确切的机制尚不明确,但主要归因于高负电荷的多酸与蛋白质之间正电荷区间的相互作用^[15],如磷酸酶、核苷酸酶、ATP 酶和葡萄糖苷酶等,不同量的多酸都有高效的抑制作用^[16]。

由于杂多化合物尤其是钼系列化合物很容易吸附在碳电极表面,因此,文献[17-19]利用吸附法制备了磷钼酸修饰电极,其电极表现出很好的稳定性和氧化还原性能。但现阶段对于多酸修饰电极用于酪氨酸酶的检测鲜有报道,因此,有望利用吸附法将多酸修饰至电极表面作为电化学传感器用于酪氨酸酶的检测,为评价果蔬褐变提供可靠的方法。本文制备 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰玻碳电极,通过阳极化、吸附法进行处理,进而增强 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的吸附能力,利用 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 与蛋白质之间可能会发生的反应,研究其在不同支持电解质、扫描速度下对酪氨酸酶的电化学传感效果,以此为电化学传感器检测酪氨酸酶,抑制果蔬褐变提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Al_2O_3 粉购自天津艾达恒晟科技有限公司;酪氨酸酶购自 Sigma-Aldrich 公司;硫酸钠、硫酸和 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 均购自国药集团化学试剂有限公司。实验试剂除 Al_2O_3 粉质量分数为 99.9% 外,其余均为分析纯,用水均为超纯水。

PGSTAT302N 电化学工作站,瑞士万通中国有限公司;玻碳电极,武汉高仕睿联科技有限公司;DHG-9037A 电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;KQ250ES 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 玻碳电极的预处理

首先用 Al_2O_3 粉 (1.0, 0.3, 0.05 μm) 依次进行 3 次湿法研磨处理,每次研磨后都需于超纯水和乙醇中超声清洗 3~5 min。待电极表面呈镜面状态,再将处理后的电极插入含 0.1 mol/L KCl 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 中进行循环伏安扫描,以检验电极是否合格。当氧化还原峰的理论电位差为 60 mV 时,表明体系稳定,可以用于检测。一般条件下,当电位差为 80 mV 左右时,电极被视为合格,本文可以使用。采用三电极体系,工作电极、参比电极、辅助电极分别为玻碳电极、Ag/AgCl 电极、铂片电极,扫描条件为: -0.2 ~ +0.8 V 电势电压,100 mV/s 扫描速度。

1.2.2 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰玻碳电极的制备

在 +2.0 V 的电势条件下,将预处理好的玻碳电极置于 2 mol/L H_2SO_4 中极化 3 s 进行阳极化处理,以加强其吸附效果,之后在 -0.4 ~ +0.8 V 电势电位下将电极处于 5 mmol/L 的 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液中,循环扫描 25 圈,即完成多酸修饰电极表面的制备。

1.2.3 不同支持电解质对电极的修饰

在 -0.4 ~ +0.8 V 的电位区间内,分别以不同支持电解质 50 mmol/L、pH = 6.8 磷酸盐缓冲液、

超纯水、不同比例的 $V(0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4):V(0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4) = 2:8$ 混合溶液在 100 mV/s 扫描速度下进行循环伏安扫描, 观察在不同电解质支持下电极的修饰效果。

1.2.4 不同扫描速度检测电极的修饰效果

以 $V(0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4):V(0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4) = 2:8$ 混合溶液作为支持电解质, 分别在不同扫描速度 ($10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 \text{ mV/s}$) 下对 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极进行循环伏安扫描, 并观察其规律。

1.2.5 修饰电极催化不同浓度酪氨酸酶

分别以 4 mL 的磷酸盐缓冲液和 $4 \text{ mL } V(0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4):V(0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4) = 2:8$ 混合溶液作为支持电解质, 再加入 0.4 mL , $0, 21.48, 40.28, 59.08, 77.87, 96.67 \text{ U/mL}$ 的酪氨酸酶 (由 50 mmol/L 、 $\text{pH}=6.8$ 的磷酸盐缓冲液配制) 进行循环伏安扫描 ($-0.4 \sim +0.8 \text{ V}$ 电势电压、 100 mV/s 扫描速度), 观察修饰电极对不同浓度酪氨酸酶的催化规律, 并制作标准曲线以评价修饰电极对酪氨酸酶的催化效果, 其检出限计算为空白溶液 (支持电解质) 标准偏差的三倍除以分析曲线的斜率。

1.2.6 修饰电极连续催化酪氨酸酶

在 100 mV/s 扫描速度、 $-0.4 \sim +0.8 \text{ V}$ 电位区间条件下, 首先在反应体系中加入 4 mL 磷酸盐缓冲液进行扫描, 继而加入 0.2 mL , 249.73 U/mL 酪氨酸酶溶液并迅速混合均匀, 进行循环伏安扫描, 再加入 $0.4 \text{ mL } 249.73 \text{ U/mL}$ 酪氨酸酶溶液迅速混合均匀, 进行循环伏安扫描。以此类推, 分别加入 $0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2 \text{ mL}$, 249.73 U/mL 酪氨酸酶溶液, 进行循环伏安扫描, 每次扫描圈数均为 1 圈。

1.2.7 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极稳定性、重现性的测定

在 100 mV/s 扫描速度、 $-0.4 \sim +0.8 \text{ V}$ 电位区间条件下, 以 $V(0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4):V(0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4) = 2:8$ 混合溶液作为支持电解质, 非连续性扫描多酸修饰电极, 每次扫描 3 圈, 并观察其规律。后续对修饰电极进行 100 圈的循环伏安扫描, 观察响应电流的变化以确定其稳定性。

同一制备条件下以 6 支 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极来检测电极的重现性。

1.2.8 数据分析

实验数据重复 3 次平行测定, 采用 SPSS 17.0 版本进行分析, 实验作图使用 Origin 8.0 专业软件完成。

2 结果与讨论

2.1 不同支持电解质对电极的修饰

如图 1 所示, 以 $V(0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4):V(0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4) = 2:8$ 混合溶液作为支持电解质下, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰的玻璃碳电极与裸玻璃碳电极相比, 出现明显的多金属氧酸盐特征氧化还原峰, 表现出更清晰的伏安行为。说明 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 被成功修饰至电极表面, 能有效改善电流响应, 可以用于后续实验。

不同溶液作为支持电解质修饰电极的循环伏安图如图 2 所示。由图 2a 可以看出, 超纯水作为支持电解质, 其响应电流为 0 mA , 原因是超纯水在处理过程中溶解盐类等导电物质几乎都被除去, 电阻率太大, 所以没有导电作用^[20]。与图 2b 比较发现, 在 $0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液支持下, 循环伏安图没有出现多酸的特征氧化还原峰, 原因可能是多酸

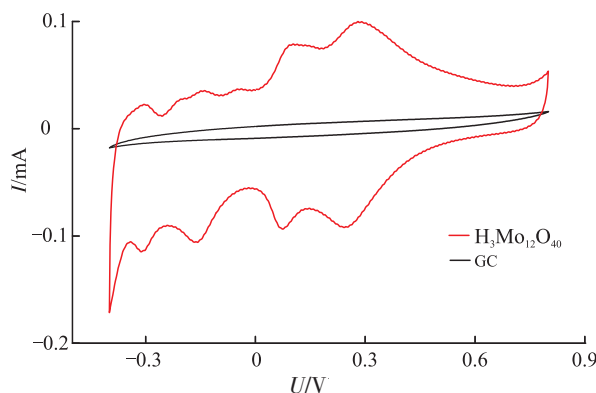


图 1 裸玻璃碳电极与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极的循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammetry of bare glassy carbon electrode and $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ modified electrode

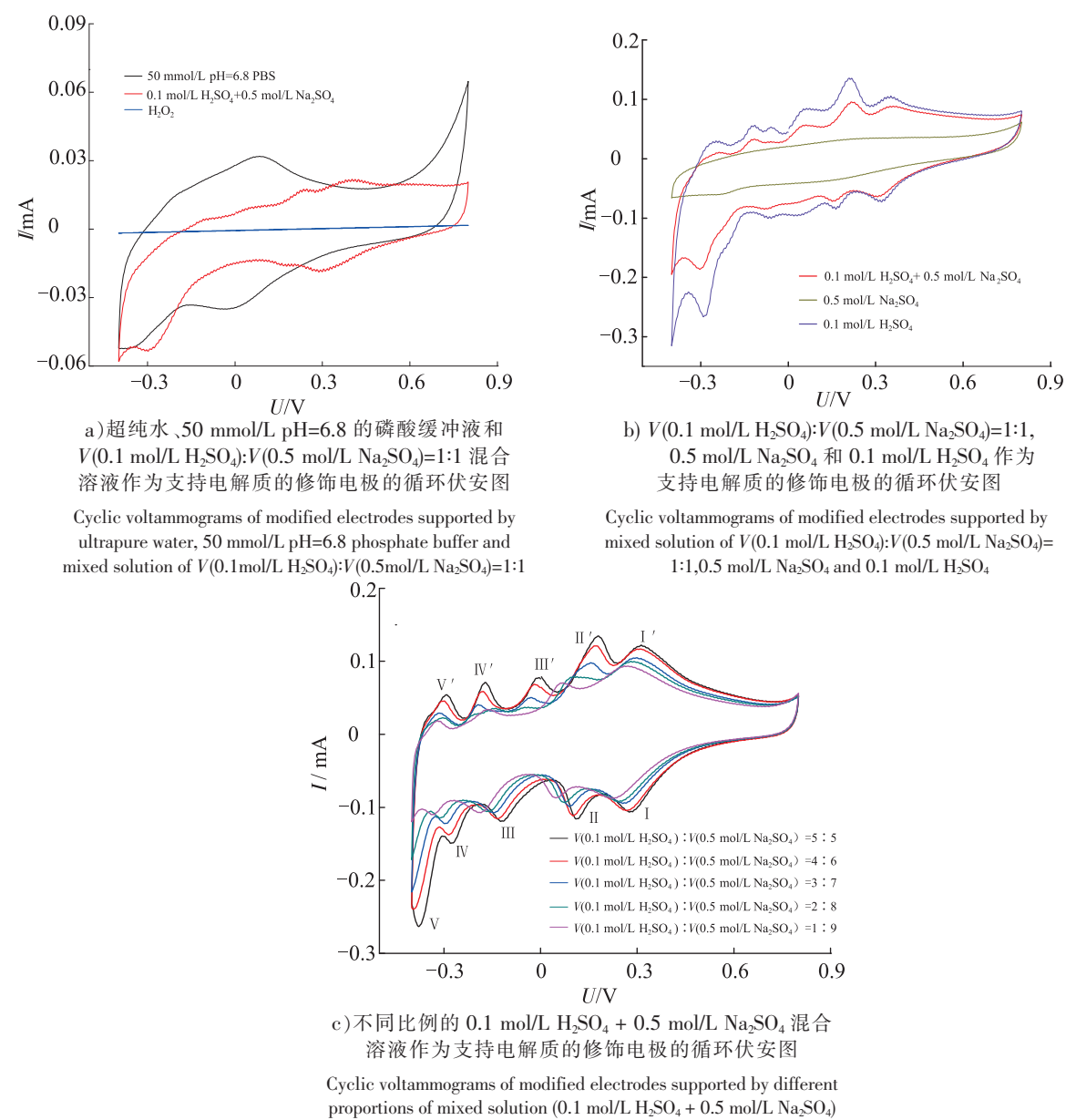


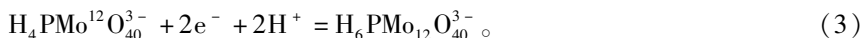
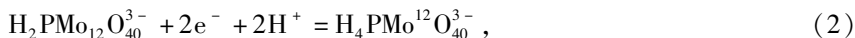
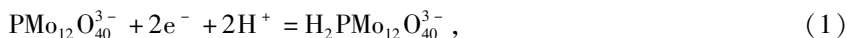
图 2 不同支持电解质对电极的修饰效果

Fig.2 Modification effect of electrodes with different supporting electrolytes

在中性溶液中易分解，特别是钼基会随着 pH 值的升高逐渐分解，导致多酸离子浓度低从而不足以响应电流^[21]。而在 $V(0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4):V(0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4)=1:1$ 和 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液支持下均出现特征氧化还原峰，且在 H_2SO_4 溶液中强于混合溶液的。

考虑到体系最终测定酪氨酸酶，其活性条件较温和，不能处于强酸强碱下，所以继续研究不同比例的硫酸、硫酸钠混合溶液作为支持电解质对修饰电极的效果，结果如图 2c 所示。由图 2c 可见，随着硫酸、硫酸钠溶液的比例由 5:5 至 1:9，即酸性减弱，循环伏安图的响应电流也随之减弱。由于 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的电化学还原机理是两电子双质子的过程，可以发现，随着 pH 值的增加，氧化还原峰电位发生负移^[22]，当 $V(0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4):V(0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4)=1:9$ 时，氧化峰个数由 5 个下降至 4 个，表明该反应过程确实有质子参与。但多酸对酸性敏感，当酸性减弱至一定程度时，多酸将会分解，氧化还原峰将减少，并且 pH 值增加可能使负电荷基团增多从而加大之间的静电排斥，抑制电化学反应的发生^[23]。所以，为了保证检测的准确度、灵敏度，选择 $V(0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4):V(0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4)=1:1$ 作为支持电解质。

Na_2SO_4) = 2: 8 混合溶液作为电解质进行后续实验, 此时氧化还原峰为 5 对, 其中 3 对明确的氧化还原峰 I - I'、II - II'、III - III' 对应 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的 2 -、4 -、6 - 电子转移^[24-26], 用式(1) ~ 式(3) 进行描述:



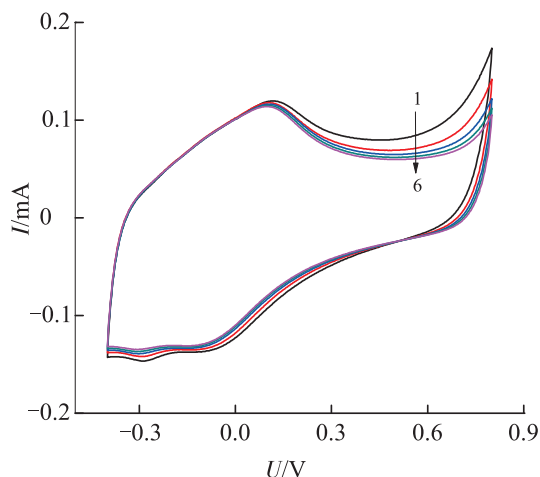
2.2 不同扫描速度检测电极的修饰效果

如图 3 所示, 以 $V(0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4): V(0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4) = 2: 8$ 混合溶液作为支持电解质下, 扫描速度从 10 mV/s 增至 100 mV/s 的同时, 氧化还原峰的响应电流增强, 当扫描速度达 100 mV/s 时, 多酸的特征氧化还原峰明显, 后续进一步增加扫描速度, 实验效果并不显著。说明 100 mV/s 的扫描速度适合扫描该多酸修饰电极。并且从图 3 还可以看出, 随着扫描速度的变化, 其氧化还原峰电位未发生改变, 在 $10 \sim 70 \text{ mV/s}$ 内氧化还原峰的响应电流与扫描速度之间呈现良好的线性关系, $80 \sim 100 \text{ mV/s}$ 内响应电流与扫描速度的对数呈线性关系, 表明该反应过程属于表面与扩散的共同控制^[27-31]。

2.3 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极催化不同浓度的酪氨酸酶

图 4a 以磷酸盐缓冲液作为支持电解质, 随酪氨酸酶浓度的增加, 对应响应电流减弱, 但减弱的幅度很小, 表明多酸对酪氨酸酶有一定的催化效果。

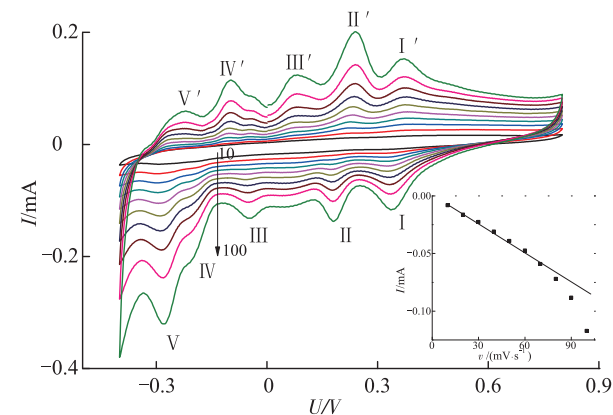
以 $V(0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4): V(0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4) = 2: 8$ 混合溶液作为支持电解质, 结果如图 4b 所



a) $50 \text{ mmol/L pH}=6.8$ 磷酸缓冲液
 $50 \text{ mmol/L pH}=6.8$ phosphate buffer

曲线 1~6 表示酪氨酸浓度为 $0, 21.48, 40.28, 59.08, 77.87, 96.67 \text{ U/mL}$ 。

The curves of 1-6 respectively represent tyrosinase concentration of $0, 21.48, 40.28, 59.08, 77.87, 96.67 \text{ U/mL}$.

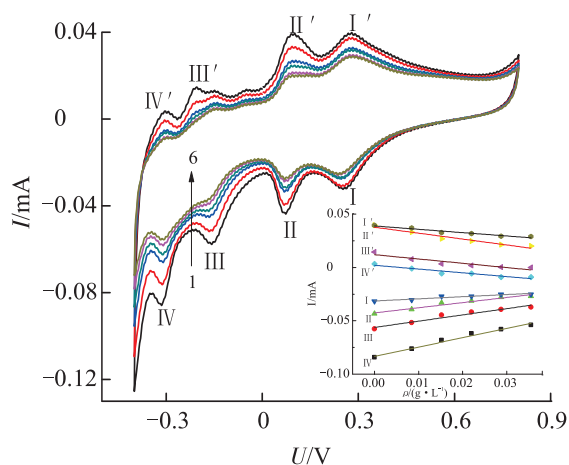


曲线 10~100 表示 $10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 \text{ mV/s}$ 的扫描速度。

The curves 10~100 represent the sweep rates of $10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 \text{ mV/s}$.

图 3 不同扫描速度检测电极的修饰效果

Fig.3 Modification effect of different scanning rates on detecting electrode



b) $V(0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4): V(0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4)=2: 8$ 的混合溶液

The mixed solution of $V(0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4): V(0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4)=2: 8$

图 4 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极对不同浓度酪氨酸酶的催化作用

Fig.4 The catalytic effect of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ modified electrode on tyrosinase of different concentrations

示, 图 4b 呈现 4 对明显的特征氧化还原峰, 并且其氧化还原峰、对应响应电流随酪氨酸酶浓度的增大呈下降趋势, 表明多酸具有双重催化功能, 既能氧化催化又能还原催化酪氨酸酶。可能在该体系下酪氨酸酶中的羧基负载、负基团可以与修饰电极的正电荷发生有效的相互作用, 增加了亲和力, 所以效果显著^[32]。相比磷酸盐缓冲液, 硫酸、硫酸钠混合溶液体系可以使之呈现明显的氧化还原峰, 原因可能是多酸在酸性条件下较中性条件更稳定, 符合 Ensafi 等^[33]的研究结果: 在酸性溶液中多酸更有机会发挥催化作用, 而缓冲溶液 pH = 6.8 使体系基本处于中性条件下, 导致在该体系下多酸修饰电极催化酪氨酸酶不会出现明显的特征峰。且以图 4b 插图峰Ⅳ为例, 对应线性曲线为: $I = 0.863\text{ }1\text{ C} - 0.083$, $R^2 = 0.998\text{ }5$, 检出限 ($S/N = 3$) 为 15.76 U/mL^{-1} , 表明在该体系下响应电流同酪氨酸酶的浓度存在良好的线性关系, 可作为标准曲线用于果蔬中酪氨酸酶的检测。

2.4 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极对酪氨酸酶的连续催化作用

以 $V(0.1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4):V(0.5\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4) = 2:8$ 混合溶液作为支持电解质, 研究 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极对酪氨酸酶的连续催化作用, 结果如图 5 所示。可见, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 对酪氨酸酶的催化没有扫出明显的氧化还原峰, 且随酪氨酸酶加入量的增加, 响应电流还出现了轻微的减弱趋势。原因可能是, 虽然酪氨酸酶在持续加入, 但部分酶已失活, 导致实际浓度在下降, 多酸对其催化效果不显著。

2.5 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极的稳定性

从循环伏安图 (见图 6) 可见, 在 $V(0.1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4):V(0.5\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4) = 2:8$ 混合溶液作为支持电解质下, 修饰电极经过 7 次非连续性扫描、清洗过程, 但整个过程响应电流并没有出现明显的减弱, 最终响应电流值较开始仅下降了 3.14%。后续对修饰电极进行 100 圈的循环伏安扫描 ($-0.4 \sim +0.8\text{ V}$ 的电位区间, 扫描速度为 100 mV/s), 发现响应电流基本没有发生变化, 表明基于吸附法制备的 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极稳定性良好。

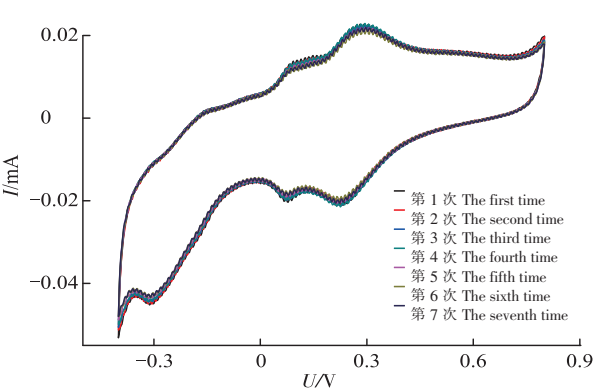
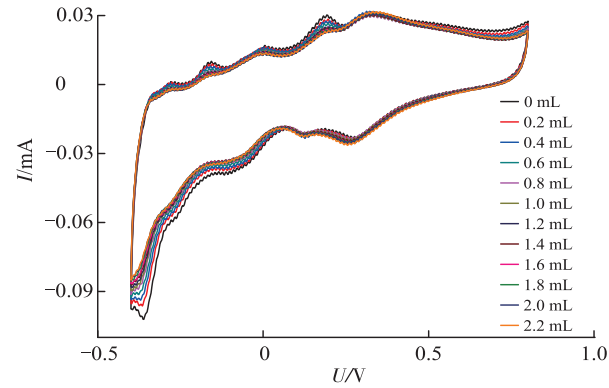


图 5 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极对酪氨酸酶的连续催化作用
Fig.5 Continuous catalytic action of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ modified electrodes on tyrosinase

图 6 非连续扫描 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极
Fig.6 Discontinuous scanning $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ modified electrodes

2.6 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极的重现性

同一制备条件下以 6 支 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极来检测电极的重现性, 结果表明: 各响应电流间相对标准偏差为 3.72%, 表明基于吸附法制备的 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极具有良好的重现性。

3 结论

对玻碳电极进行阳极化处理, 用吸附法将 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰至电极表面, 将制备的修饰电极作为传感器适合在 100 mV/s 的扫描速度下进行扫描。为保持酪氨酸酶活性和避免 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 分解, 以 $V(0.1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4):V(0.5\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4) = 2:8$ 混合溶液作为支持电解质最优, 此时所对应的循环伏安图有明显的氧化还原峰, 其响应电流和酪氨酸酶有着很好的线性关系。并以峰Ⅳ为例: $I(\text{IV}) = 0.863\text{ }1\text{ C} - 0.083$, 计算出检出限 ($S/N = 3$) 为 $15.76\text{ U} \cdot \text{mL}^{-1}$, 且 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 修饰电极有着良好的

稳定性和重现性,对酪氨酸酶的催化和电化学传感效果良好。所以,后续有望将该修饰电极作为传感器安全地用于果蔬中酪氨酸酶的检测,对抑制果蔬褐变具有潜在的应用前景。

[参 考 文 献]

- [1] BREIBECK J, GUMEROVA N I, BOESEN B B, et al. Keggin-type polyoxotungstates as mushroom tyrosinase inhibitors: a speciation study [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 5183. DOI:10.1038/s41598-019-41261-7.
- [2] KUIJPERS T F M, VAN HERK T, VINCKEN J P, et al. Potato and mushroom polyphenol oxidase activities are differently modulated by natural plant extracts [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(1): 214-221. DOI:10.1021/jf4043375.
- [3] LIN L Z, YI D, ZHAO H F, et al. Comparative evaluation of rosmarinic acid, methyl rosmarinate and pedalitin isolated from *Rabdosia serra* (MAXIM.) HARA as inhibitors of tyrosinase and alpha-glucosidase [J]. Food Chemistry, 2011, 129(3): 884-889. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.05.039.
- [4] CHEN B N, XING R, WANG F, et al. Inhibitory effects of alpha-Na₈SiW₁₁CoO₄₀ on tyrosinase and its application in controlling browning of fresh-cut apples [J]. Food Chemistry, 2015, 188: 177-183.
- [5] TIAN J L, LIU T L, XUE J J, et al. Flavanoids derivatives from the root bark of *Broussonetia papyrifera* as a tyrosinase inhibitor [J]. Industrial Crops and Products, 2019, 138: 111445. DOI:10.1016/j.indcrop.2019.06.008.
- [6] 胡泳华, 贾玉龙, 陈清西. 酪氨酸酶抑制剂的应用研究进展 [J]. 厦门大学学报 (自然科学版), 2016, 55(5): 760-768.
- [7] HALDYS K, GOLDEMAN W, JEWGINSKI M, et al. Halogenated aromatic thiosemicarbazones as potent inhibitors of tyrosinase and melanogenesis [J]. Bioorganic Chemistry, 2020, 94: 103419. DOI:10.1016/j.bioorg.2019.103419.
- [8] MARTINETTO Y, PEGOT B, ROCH-MARCHAL C, et al. Designing functional polyoxometalate-based ionic liquid crystals and ionic liquids [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2020(3): 228-247.
- [9] DOLBECQ A, DUMAS E, MAYER C R, et al. Hybrid organic-inorganic polyoxometalate compounds: from structural diversity to applications [J]. Chemical Reviews, 2010, 110(10): 6009-6048. DOI:10.1002/chin.201052225.
- [10] GENOVESE M, LIAN K. Polyoxometalate modified pine cone biochar carbon for supercapacitor electrodes [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(8): 3939-3947. DOI:10.1039/c6ta10382k.
- [11] ARTETXE B, ITURROSPE A, VITORIA P, et al. A charge-transfer salt based on ferrocene/ferrocenium pairs and kegggin-type polyoxometalates [J]. Molecules, 2018, 23(12): 3150. DOI:10.3390/molecules23123150.
- [12] GONZALEZ J, COCA-CLEMENTE J A, MOLINA A, et al. Carbon support effects and mechanistic details of the electrocatalytic activity of polyoxometalates investigated via square wave voltacoulometry [J]. Acs Catalysis, 2017, 7(2): 1501-1511. DOI:10.1021/acscatal.6b03392.
- [13] AYRANCI R, TORLAK Y, SOGANCI T, et al. Trilacunary kegggin type polyoxometalate-conducting polymer composites for amperometric glucose detection [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(13): 638-643. DOI:10.1149/2.1061813jes.
- [14] 刘立红, 孙晶, 车文实, 等. 杂多酸修饰电极的应用研究 [J]. 科技创新与应用, 2017(4): 57.
- [15] VANDEBROEK L, MAMPAEY Y, ANTONYUK S, et al. Noncovalent complexes formed between metal-substituted polyoxometalates and hen egg white lysozyme [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2019(3/4): 506-511. DOI:10.1002/ejic.201801113.
- [16] VAN ROMPUY L S, PARAC-VOGT T N. Interactions between polyoxometalates and biological systems: from drug design to artificial enzymes [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2019, 58: 92-99. DOI:10.1016/j.copbio.2018.11.013.
- [17] LIU Z M, XI X D, DONG S J, et al. Liquid chromatography amperometric detection of nitrite using a polypyrrole modified glassy carbon electrode doped with tungstodiphosphate anion [J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 345(1/3): 147-153. DOI:10.1016/S0003-2670(96)00631-9.
- [18] LIU S Q, SHI Z, DONG S J. Preparation of a composite film electrode containing 12-tungstosilicic acid and its electrocatalytic reduction for nitrite [J]. Electroanalysis, 1998, 10(13): 891-896. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4109

(199810)10:133.0.

- [19] DING L, LIU Y P, GUO S X, et al. Phosphomolybdate@poly (diallyldimethylammonium chloride)-reduced graphene oxide modified electrode for highly efficient electrocatalytic reduction of bromate [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 727: 69-77. DOI:10.1016/j.jelechem.2014.06.001.
- [20] MELNIK L A, KRYSENKO D A. Ultrapure water: properties, production, and use [J]. Journal of Water Chemistry and Technology, 2019, 41(3): 143-150. DOI:10.3103/S1063455X19030020.
- [21] KONDINSKI A, PARAC-VOGT T N. Keggin structure, quo vadis? [J]. Frontiers in Chemistry, 2018, 6: 346. DOI:10.3389/fchem.2018.00346.
- [22] BOUSSEMA F, GROSS A J, HMIDA F, et al. Dawson-type polyoxometalate nanoclusters confined in a carbon nanotube matrix as efficient redox mediators for enzymatic glucose biofuel cell anodes and glucose biosensors [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2018, 109: 20-26. DOI:10.1016/j.bios.2018.02.060.
- [23] VILA N, DE OLIVEIRA P, WALCARIUS A, et al. pH-modulated ion transport and amplified redox response of Keggin-type polyoxometalates through vertically-oriented mesoporous silica nanochannels [J]. Electrochimica Acta, 2019, 309: 209-218. DOI:10.1016/j.electacta.2019.03.119.
- [24] CHEN J, LIU S L, FENG W, et al. Fabrication phosphomolybdic acid-reduced graphene oxide nanocomposite by UV photo-reduction and its electrochemical properties [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(15): 5664-5669. DOI:10.1039/c3cp43638a.
- [25] LU L, XIE Y B. Phosphomolybdic acid cluster bridging carbon dots and polyaniline nanofibers for effective electrochemical energy storage [J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(6): 4842-4858. DOI:10.1007/s10853-018-03185-x.
- [26] WANG Z, HAN Q, XIA J, et al. A novel phosphomolybdic acid-polypyrrole/graphene composite modified electrode for sensitive determination of folic acid [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 726: 107-111. DOI:10.1016/j.jelechem.2014.05.013.
- [27] 杨艳艳, 谭佳宁, 冯素洋, 等. 钒钨酸盐-CdS 纳米粒子复合膜的制备与电致变色性能 [J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(4): 659-666.
- [28] CHEN J C, HE P, BAI H M, et al. Novel phosphomolybdic acid/single-walled carbon nanohorn-based modified electrode for non-enzyme glucose sensing [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 784: 41-46. DOI:10.1016/j.jelechem.2016.12.003.
- [29] SHAH G M R H, ZHAO J M, LOU B H, et al. Electrochemical sensing of nitrite at aminophenol-formaldehyde polymer/phosphomolybdic acid nanocomposite modified electrode [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2017, 45(4): 1709-1712. DOI:10.1016/S1872-2040(17)61010-7.
- [30] WANG T, ZHOU Q C, REN X Y, et al. Incorporation of keggins-type phosphomolybdic acid, ionic liquid and carbon nanotube leading to formation of multifunctional ternary composite materials: fabrication, characterization and electrochemical reduction/detection of iodate, borate and nitrite [J]. Journal of Cluster Science, 2019, 30(4): 973-984. DOI:10.1007/s10876-019-01557-0.
- [31] HIMENO S, TAKAMOTO M, UEDA T. Cation effects on the voltammetric behavior of α -Keggin-type $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]_4^-$ and $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_3^-$ complexes in CH_3COCH_3 and CH_3CN [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000, 485(1): 49-54. DOI:10.1016/S0022-0728(00)00094-2.
- [32] YOKUS O A, KARDAS F, AKYILDIRIM O, et al. Sensitive voltammetric sensor based on polyoxometalate/reduced graphene oxide nanomaterial: application to the simultaneous determination of *L*-tyrosine and *L*-tryptophan [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2016, 233: 47-54. DOI:10.1016/j.snb.2016.04.050.
- [33] ENSAFI A A, HEYDARI-SOURESHJANI E, REZAEI B. Nanostructure polyoxometalates containing Co, Ni, and Cu as powerful and stable catalysts for hydrogen evolution reaction in acidic and alkaline solutions [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(8): 5026-5034. DOI:10.1016/j.ijhydene.2017.01.207.

(责任编辑 马建华 英文审校 刘静雯)