1 \_\_\_\_

DOI: 10.12161/j.issn.1005-6521.2020.24.001

# 氨基酸-纤维素复合材料的模拟酶对 邻苯二甲酸酯塑化剂的降解

## 李霞<sup>1</sup>,郝思嘉<sup>1</sup>,韩爱玲<sup>1</sup>,杨亚瑜<sup>1</sup>,方国臻<sup>1</sup>,刘继锋<sup>1,\*</sup>,王硕<sup>1,2,\*</sup>

(1. 天津科技大学 食品营养与安全国家重点实验室, 天津 300457; 2. 南开大学 医学院, 天津 300071)

摘 要:以微晶纤维素为骨架材料,通过高碘酸钠氧化方法将其氧化为双醛基纤维素,再通过席夫碱反应连接活性氨 基酸(丝氨酸、组氨酸、天冬氨酸),构建氨基酸-纤维素复合材料模拟酶,并利用红外光谱、X-射线衍射和扫描电子显 微镜对模拟酶进行表征,证实成功制备氨基酸-纤维素复合材料模拟酶。通过检测对邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 [di(2-ethylhexyl) phthalate,DEHP]的降解,发现在 pH 9.0,温度 40 ℃条件下 48 h 可以有效降解 60.1%的 DEHP;进一 步比较对另外两种塑化剂邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate,DMP)和邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate,DBP)的 降解效果,结果表明,模拟酶对 DEHP 降解率最高,其次是 DBP 和 DMP。 关键词:微晶纤维素;氨基酸;模拟酶;邻苯二甲酸酯;降解

#### The Amino Acids and Cellulose Conjugation Based Enzyme Mimics for Degradation of Phthalic Acid Esters

LI Xia<sup>1</sup>, HAO Si-jia<sup>1</sup>, HAN Ai-ling<sup>1</sup>, YANG Ya-yu<sup>1</sup>, FANG Guo-zhen<sup>1</sup>, LIU Ji-feng<sup>1,\*</sup>, WANG Shuo<sup>1,2,\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. School of Medicine, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: An enzyme mimics was designed by combination with amino acids and microcrystalline cellulose. The microcrystalline cellulose was first functionalized by the NaIO<sub>4</sub> oxidation method to form aldehyde groups and then conjugated with amino acids (serine, histidine and aspartate) *via* Schiff-base reaction. The enzyme mimics were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X – ray photoelectron spectroscopy (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The enzyme mimics showed good performance in degradation of di(2–ethylhexyl) phthalate (DEHP), degraded as high as 60.1% of the initial DEHP within 48 h at pH 9.0 in 40 °C. Besides, DEHP degradation efficiency was observed to be higher than those of dibutyl phthalate (DBP) and dimethyl phthalate(DMP) under optimal conditions.

Key words: microcrystalline cellulose; amino acids; enzyme mimics; phthalic acid esters (PAEs); degradation

引文格式: 李霞,郝思嘉,韩爱玲,等.氨基酸-纤维素复合材料的模拟酶对邻苯二甲酸酯塑化剂的降解 [J]. 食品研究与开发, 2020,41(24):1-7

LI Xia, HAO Sijia, HAN Ailing, et al. The Amino Acids and Cellulose Conjugation Based Enzyme Mimics for Degradation of Phthalic Acid Esters[J]. Food Research and Development, 2020, 41(24):1–7

基金项目:国家自然科学基金(21575102);天津科技项目(18ZYPTJC00020);电分析化学国家重点实验室开放基金(SKLEAC201911) 作者简介:李霞(1987—),女(汉),博士,研究方向:食品安全。

<sup>\*</sup>通信作者:刘继锋(1971—),男(汉),教授,研究方向:功能材料、纳米材料在食品中检测及应用;王硕(1969—),男(汉),教授,研究方向:检测 新技术的研究与食品安全风险评估。

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs),是一类 人工合成的有机化合物,作为一种增塑剂,广泛应用 于食品包装材料的生产和加工中<sup>[1]</sup>。PAEs 与聚合物基 质的结合方式主要通过物理结合,而非化学共价键结 合,因此在 PAEs 使用及处理过程中很容易以直接或 间接方式从包装材料中渗漏到食品中,从而导致食品 安全问题<sup>[1-2]</sup>。据统计人类通过食物、饮用水以及接触 包装材料 PAEs 的每日摄取量可高达 70 μg/kg<sup>[2-3]</sup>。此 外,一些 PAEs 被认为是诱变剂、致癌物、肝毒素,即使 在低浓度条件下也可能对人类健康造成威胁,例如损 害人类的生殖健康和生长发育<sup>[1.4]</sup>。因此,如何有效控 制 PAEs 日益引起人们的重视,美国环境保护局(United States Environmental Protection Agency, US EPA)和 欧盟已经将 6 种 PAEs 列入优先控制污染物名单中。

-2

目前报道了很多方法用来降低 PAEs 的污染,包括微生物转化<sup>[5]</sup>、光催化氧化<sup>[6]</sup>、吸附<sup>[7]</sup>、生物吸收<sup>[8]</sup>以及 酶水解<sup>[9]</sup>等。微生物降解是降低 PAEs 污染的主要应用 方法,但是它在自然环境中对 PAEs 的水解速度慢、效 率低,且很难降解带有长链的 PAEs。酶水解是一种 高效降低 PAEs 污染的方法,有研究报道利用角质 酶和酯酶可高效降解邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯[di (2-ethylhexyl) phthalate,DEHP]<sup>[9]</sup>,但是由于天然酶复 杂的制备工艺、低稳定性、高成本以及严格的反应介 质使得天然酶的应用受到限制。因此开发一种既具有 天然酶的催化活性又能克服天然酶本身弱点的人工 模拟酶具有重要的科学价值。

近年来,以天然酶为模拟对象的模拟酶受到研究 者的广泛关注,他们主要是通过模拟天然酶的催化机 制和结构特征来获得催化活性。目前,常用做酯酶模 拟物的材料有金属有机骨架<sup>[10]</sup>、碳纳米管<sup>[11]</sup>、氧化石墨 烯<sup>[12]</sup>、聚合物<sup>[13]</sup>、多肽<sup>[14-15]</sup>等。丝氨酸蛋白酶作为一种重 要的水解酶,可以有效水解酯键<sup>[16]</sup>。本研究以价格低廉 的微晶纤维素作为骨架材料,连接丝氨酸蛋白酶活性 位点氨基酸(丝氨酸、组氨酸、天冬氨酸),也称为催化 三联体<sup>[17]</sup>,构建一种酯酶模拟物,并研究此模拟酶对 PAEs 的降解效果,为食品和工业领域中塑化剂的降解 提供了一定理论基础。

#### 1 材料与方法

## 1.1 材料与试剂

微晶纤维素(microcrystalline cellulose, MCC)(分析 纯):上海源叶生物科技有限公司;高碘酸钠(分析纯): 上海麦克林生化科技有限公司;氢氧化钠、硼氢化钠、 盐酸羟胺、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、溴化钾(分析纯): 上海笛柏化学品技术有限公司;百里香酚蓝(分析纯): 上海迈瑞尔化学技术有限公司;组氨酸(H)、天冬氨酸 (D)、丝氨酸(S)、色氨酸(W)(分析纯):国药集团化学 试剂有限公司;正己烷(色谱纯)、邻苯二甲酸(phthalic acid,PA,纯度 99.5%)、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 [di(2-ethylhexyl) phthalate,DEHP,纯度 99%]、邻苯二 甲酸二甲酯(dimethyl phthalate,DBP,纯度 99%)、邻苯 二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate,DBP,纯度 99%):上海 阿拉丁生化科技股份有限公司。

#### 1.2 仪器与设备

F-2500 荧光分光光度计: 日本 Hitachi 公司; TG16-II 离心机:长沙平凡公司;Merlin Compact 扫描 电子显微镜: 德国 Zeiss 公司;QP2010 Ultral 气相色谱 质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS):日本岛津公司;X 射线光电子能谱仪(ES-CALAB-MKII):英国 VG 公司;傅里叶红外光谱仪(IS 50):美国 Thermo Fisher 公司。

#### 1.3 方法

1.3.1 二醛基纤维素的制备

参照文献制备二醛基纤维素<sup>[18]</sup>:精确称取 7.2 g 微 晶纤维素溶于 445 mL 水中,配置成悬浊液,再称取 11.4 g 高碘酸钠迅速加入到含有 MCC 的悬浊液中,为 避免光照导致的氧化分解,反应需在避光下进行。将 上述反应瓶置于磁力搅拌器上,在水浴温度 48 ℃,转 速 1 000 r/min 条件下进行搅拌。反应 19 h 后,将瓶中 反应物进行离心,转速 5 000 r/min,离心时间 5 min,弃 去上清液,沉淀加入超纯水重复多次进行离心洗涤, 得到二醛基纤维素(2,3-dialdehyde cellulose,DAC)。 1.3.2 二醛基纤维素氧化程度的测定

利用盐酸羟胺滴定法测定 DAC 的氧化度值(oxidation degree, OD)<sup>[19]</sup>, DAC 中的醛基可以与盐酸羟胺 的氨基通过席夫碱反应, 然后用氢氧化钠滴定反应释 放出盐酸来计算氧化度。计算公式如下。

## $OD\% = \frac{(V_2 - V_1) \times C}{m \times 1\,000} \times 161 \times 100$

式中: $V_2$ 为 DAC 消耗氢氧化钠的量,mL; $V_1$ 为空 白试验消耗氢氧化钠的量,mL;C为氢氧化钠的浓度, mol/L;m 为称取的质量,g;161 为纤维素中单位葡萄糖 转化为 50%二醛基的平均分子量。

#### 1.3.3 氨基酸与纤维素复合材料的制备

称取 0.1 g DAC 溶于 3.6 mL 磷酸盐缓冲液 (pH 8.0,25 mmol/L) 中,加入 0.4 mL 100 mmol/L 氨基酸 (amino acids, AAs)溶液,在 25 ℃条件下搅拌反应 6 h, 再加入 20 μL 2 mol/L 硼氢化钠还原席夫碱。反应结束

后,混合物置于透析袋中透析12h,以除去未反应的氨基酸,从而得到氨基酸与纤维素复合材料(DAC-AAs)。 1.3.4 氨基酸与纤维素复合材料的表征

1.3.4.1 红外光谱测定

傅里叶红外光谱是一种灵敏度高的检测技术,它 可以对样品的官能团及结构进行鉴定,以确定样品种 类和性质。试验取复合材料与溴化钾混匀、研磨、压片 后在 25℃的条件下进行测定,仪器参数设置为扫描分 辨率 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数 36 次,扫描范围 4 000 cm<sup>-1</sup>~ 500 cm<sup>-1</sup>。使用 OMNIC 软件对获得图谱进行分析。 1.3.4.2 X 射线衍射测定

试验将复合材料放入 X 射线衍射仪样品室中,仪器参数设置为扫描范围 3°~50°,扫描速度 4°/min,然后进行测定。试验所得 X 射线衍射谱图用 jade 程序进行分析。

1.3.4.3 扫描电子显微镜测定

扫描电子显微镜通过电子束轰击样品表面,与样品表面相互作用而产生二次电子来对样品的形貌进行表征。试验用导电胶将样品固定,在5kV电压下,通过具有牛津能量色散谱仪扫描电子显微镜对复合材料进行测量分析,得到其对应的扫描电子显微镜图。

1.3.5 纤维素上连接的氨基酸定量

通过测定色氨酸(W)的荧光光谱来定量连接到纤 维素上的氨基酸量。在激发波长 280 nm,发射波长 350 nm,激发和发射狭缝宽度 5 nm 的条件下测定荧光 光谱。

1.3.6 氨基酸与纤维素复合材料水解活性的测定

取 400 µL 复合材料溶液加入 550 µL Tris 缓冲液 中,再加入 50 µL PAEs(2 000 mg/L),置于恒温振荡器 上反应 48 h。反应结束后,用正己烷提取反应物,取上 层有机相用于 GC-MS 测定。试验以未加复合材料 作为对照组。测定条件如下:采用 DB-5 柱(30 mx 0.25 mm,0.25 µm);氦气作为载气;不分流进样;进样 量为 1 µL;色谱柱升温程序:初始温度 100 ℃,保持 3 min,以 10 ℃/min 升温至 300 ℃,保持 7 min。质谱条件: EI 离子源;电离能量为 70 eV;离子源温度为 230 ℃; 传输线温度为 250 ℃;离子采用全扫描方式检测。

降解率计算公式如下。

降解率/% = 
$$1 - \frac{C_t}{C_0} \times 100$$

式中: $C_t$ 是试验组的 PAEs 浓度, mg/L; $C_0$ 是对照 组中 PAEs 浓度, mg/L。

1.4 数据处理

所有数据均平行测定3次,采用 origin 8 软件进行

数据整理和作图。

- 2 结果与分析
- 2.1 红外光谱分析 MCC、DAC和DAC-AAs的红外光谱图见图1。



图 1 MCC、DAC 和 DAC-AAs 的红外光谱图 Fig.1 Founer transform infrared spectra of MCC, DAC and DAC-AAs

由图 1 可知,3 416 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是葡萄糖单元 中的 O-H 伸缩振动峰;2 934 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是吡喃 葡萄糖环上的-CH<sub>2</sub> 振动吸收峰<sup>[18]</sup>。相比于 MCC,制备 的氧化度 78%的 DAC 在 1 730 cm<sup>-1</sup> 处呈现吸收峰,这 是醛基(-CHO)的特征吸收峰;885 cm<sup>-1</sup> 处是半缩醛的 伸缩振动峰,这些说明 MCC 上 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 位上的仲羟基被 成功氧化为醛基。当连接氨基酸后,1 730 cm<sup>-1</sup> 处的峰 变小,DAC-AAs 在 1 394 cm<sup>-1</sup> 处出现新的峰,这是 C-N 伸缩振动吸收峰,在 1 149 cm<sup>-1</sup> 是氨基酸羧基上的 C-O 振动,说明氨基酸被成功连接到纤维素上。

2.2 X-射线衍射分析

MCC、DAC 和 DAC-AAs 的 X 射线衍射图谱见图2。



## 图 2 MCC、DAC 和 DAC-AAs 的 X 射线衍射图谱 Fig.2 X-ray diffraction patterns of MCC, DAC and DAC-AAs

X-射线衍射分析是测定聚合物结晶度的常用手段,利用其衍射图谱可以定性物质的组成和结构。从图2可以看出,在 MCC 的内部存在着明显的结晶区,

20 为 15.5°、22.5°、34.4°处有强的衍射峰。当 MCC 经 过 NaIO4氧化为 DAC 后,衍射峰减少,仅在 22.5°附近 存在小衍射峰,说明纤维素的结晶结构被破坏,纤维 素大分子从高度有序排列变成无序排列。当连接氨基 酸后,DAC-AAs 没有衍射峰出现,说明没有结晶结构 出现。

2.3 扫描电子显微镜分析

-4

MCC、DAC 和 DAC-AAs 的扫描电子显微镜图见 图 3。



图 3 MCC、DAC 和 DAC-AAs 的扫描电子显微镜图 Fig.3 Scanning electron microscope images of MCC, DAC and DAC-AAs

由图 3 可知, MCC 的表面较光滑; DAC 表面变得 褶皱粗糙,呈现了裂纹和深浅不一的侵蚀条纹,说明 NaIO4 对 MCC 的结构具有侵蚀作用,这可能是由于经 过 NaIO4 氧化之后,脱水葡萄糖单元的 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>键被破 坏了,而葡萄糖苷环的断裂导致了表面的不平整,进 一步增大了分子间的孔隙<sup>[20]</sup>。DAC-AAs 是 DAC 进一 步修饰氨基酸后的形貌,与 DAC 比形貌未发生较大变 化,但粗糙面和侵蚀条纹更加明显。

2.4 定量纤维素上连接的氨基酸

不同浓度色氨酸的荧光光谱和定量色氨酸浓度 的标准曲线图见图 4。





### 图 4 不同浓度的色氨酸的荧光光谱和用于定量 色氨酸浓度的标准曲线

## Fig.4 Fluorescence spectra of different concentrations of tryptophan and a standard curve for quantifying tryptophan concentration

试验采用荧光定量的方法来量化连接在纤维素 上的氨基酸量。色氨酸(W)是天然氨基酸中具有荧光 性质的氨基酸,在激发波长为 280 nm 处,它的发射波 长为 350 nm。用色氨酸代替丝氨酸、组氨酸和天冬氨 酸结合到纤维素上,根据浓度及浓度对应的荧光强度 绘制标准曲线,计算得到连接到纤维素上的氨基酸量 为 4.15 mg。

#### 2.5 模拟酶的水解试验

为了验证构建的模拟酶是否具有降解塑化剂的能力,首先选择塑化剂中分布最广且占有率最高的DEHP 为降解底物。据报道世界上 40%~50%的 PAEs 是DEHP<sup>[21]</sup>, 它广泛分布于液体食物中,如橄榄油(>24 μg/g)、牛奶 (约 215 μg/L)、白酒(5 mg/kg)以及饮用水(约 3.47 μg/L)、 地表水(0.013 μg/L~18.5 μg/L)、地下水(约 5.66 μg/L)、污 水(0.716 μg/L~122 μg/L)中<sup>[3.22-24]</sup>。

试验分别研究了 DAC、H、S、D、DAC-H、DAC-S、 DAC-D、DAC-HS、DAC-HD、DAC-SD、DAC-HSD 对 DEHP的降解活性见图 5。

结果发现,DAC 不能够降解 DEHP,而单独的氨基 酸中除了 H 表现出较低的降解活性外,S 和 D 均未显 示出降解 DEHP 的能力,这是由于游离氨基酸没有形 成一定的结构因而活性低。当氨基酸与纤维素结合 后,构成的模拟酶对 DEHP 的降解能力均高于单独的 氨基酸,说明纤维素作为支架材料有促进水解的作 用;且 DAC-H 降解能力高于 DAC-S,说明组氨酸对于 模拟物水解活性起到重要作用,因为组氨酸的咪唑基 在质子转移系统中既可以接受也可以给予质子<sup>[15,25]</sup>。 相比于含两个氨基酸的复合材料,具有催化三联体的



从 a 到 k 分别代表:DAC、H、S、D、DAC-H、DAC-S、 DAC-D、DAC-HS、DAC-HD、DAC-SD、DAC-HSD。

#### 图 5 不同的氨基酸与醛基化纤维素为基础的模拟酶对 DEHP 的降解

#### Fig.5 The DEHP degradation rates by different DAC-AAs

复合材料模拟酶具有最高的活性,对 DEHP 的降解率 可以达到 60.1%,这可能是由于天冬氨酸(D)羧基与组 氨酸(H)咪唑基通过氢键作用,增加了组氨酸咪唑基 上氮原子的 pKa值,使其成为碱;咪唑基上的氮对丝 氨酸羟基去质子作用,进一步对底物进行亲核进攻。

### 2.6 温度对模拟酶催化活性的影响

温度对于模拟酶 DAC-HSD 降解 DEHP 的影响见 图 6。





反应温度会影响活性位点的构型和酸碱催化中 心取向。由于不同的热稳定性,酶具有各自最佳温度, 催化反应的速率通常随温度增加,但是当酶达到最佳 温度时,由于酶是自然界中的蛋白质,当继续升高温 度,可能促使酶失活,反而导致酶促反应速率降低<sup>[26]</sup>。 在氨基酸和纤维素组合物的模拟酶系统中,结果表明 模拟酶的降解率随转变温度的升高先升高后降低,并 且在 40℃的温度条件下降解率达到最大值。结果表 明,模拟酶 DAC-HSD 的最佳反应温度为 40℃。 2.7 pH 值对复合材料催化活性的影响

pH值对于模拟酶 DAC-HSD 降解 DEHP 的影响 见图 7。



## 图 7 pH 值对于模拟酶 DAC-HSD 降解 DEHP 的影响 Fig.7 The effect of pH on the degradation rates of DEHP by DAC-HSD

pH值是影响酶活性的另一个重要因素,它通过影响酶分子中氨基酸的质子化状态影响底物与酶分子间电荷转移,从而影响酶与底物的结合,最终影响酶催化的反应速度<sup>[26]</sup>。

当反应溶液的 pH 值高于或低于最适 pH 值时都 会使酶的催化活性下降,且过酸或过碱还会导致酶变 性失活。在氨基酸与纤维素复合材料的模拟酶体系 中,结果表明在 pH 6~10 范围内,模拟酶对 DEHP 的降 解率随 pH 值的升高先增加,当 pH 值为 9.0 时,降解 率达到最大值,之后随着 pH 值的继续升高,模拟酶对 DEHP 的降解率呈下降趋势。表明复合材料模拟酶 DAC-HSD 的最佳 pH 值为 9.0。

 2.8 模拟酶对 DEHP、DBP、DMP 3 种底物降解的比较 模拟酶 DAC-HSD 对 DMP、DBP 和 DEHP 降解率 见图 8。



Fig. 8 The degradation rates of DMP, DBP and DEHP by DAC–HSD

DBP 和 DMP 是仅次于 DEHP 被普遍使用的塑化

剂<sup>13</sup>,因此选择这两种塑化剂进一步研究模拟酶是否 具有降解另外两种底物的能力。

由图 8 可知,模拟酶对 DEHP 具有最高的降解率, 其次是 DBP、DMP,降解率顺序为:DEHP(60.1%)> DBP(14%)>DMP(9.9%)。这可能是由于侧链烷基链的 长短影响了降解率,具有相对较短侧链的塑化剂在此 模拟体系中较难降解,而链长的塑化剂则容易降解, 这可能由于链长的 PAEs 相比于链短的 PAEs 对酶的 亲和力更高<sup>[5]</sup>。

2.9 分析降解产物

模拟酶对 DEHP 的降解及产物分析见图 9。





## 图 9 GC-MS 对 DEHP 降解及中间产物检测色谱图 Fig.9 GC-MS chromatograms of DEHP and its degradation intermediates

DEHP 降解后会产生相应的产物,试验进一步考察降解后产物,由图 9 可以看出,DEHP 经过模拟酶 DAC-HSD 降解 48 h 后,产生的降解产物是邻苯二甲酸(PA),出峰位置在 14.17 min。

### 3 结论

随着酶模拟物研究的迅速发展以及它们的突出 优点,酶模拟物有可能成为天然酶最有力的竞争者, 用于食品工业、化学、医学诊断等广泛领域,因此设计 一种成本低、活性高的模拟酶愈发重要。本试验以成 本低廉的 MCC 为原料,通过 NaIO₄选择性氧化 2,3 位 羟基为双醛基,形成的 DAC 进一步通过席夫碱反应连 接氨基酸,最后形成氨基酸-纤维素复合材料模拟酶。 通过测定对 DEHP 塑化剂的降解率,证实 DAC-HSD 为最优模拟酶,它可以在 pH 9.0、温度 40 ℃条件下 48 h 内有效降解 60.1%的 DEHP;试验还进一步比较 对另外两种塑化剂 DMP 和 DBP 的降解,发现降解率 顺序:DEHP>DBP>DMP。本研究设计了一种经济有效 的氨基酸-纤维素复合材料模拟酶,可以为食品和工 业领域 DEHP 的降解提供重要参考。

#### 参考文献:

- DAIEM M M A, RIVERA-UTRILLA J, OCAMPO-PEREZ R, et al. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies –A review [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 109:164–178
- [2] 别同玉. 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯类物质的检测[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(20): 123-126
- [3] NET S, SEMPERE R, DELMONT A, et al. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(7): 4019–4035
- [4] LIANG J Y, NING X N, KONG M Y, et al. Elimination and ecotoxicity evaluation of phthalic acid esters from textile-dyeing wastewater
  [J]. Environmental Pollution, 2017, 231: 115–122
- [5] ZHANG J F, ZHANG C N, ZHU Y P, et al. Biodegradation of seven phthalate esters by *Bacillus mojavensis* B1811[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018, 132: 200–207
- [6] ZHAO X K, YANG G P, WANG Y J, et al. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 161(2): 215–220
- [7] SALIM C J, LIU H, KENNEDY J F. Comparative study of the adsorption on chitosan beads of phthalate esters and their degradation products[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81(3): 640–644
- [8] DARGNAT C, TEIL M J, CHEVREUIL M, et al. Phthalate removal throughout wastewater treatment plant: Case study of Marne Aval station (France)[J]. Science of The Total Environment, 2009, 407(4): 1235–1244
- [9] KIM Y H, LEE J, MOON S H. Degradation of an endocrine disrupting chemical, DEHP[di-(2-ethylhexyl)-phthalate], by *Fusarium* oxysporum f. sp. pisi cutinase[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2003, 63(1): 75-80
- [10] CHEN J X, HUANG L, WANG Q Q, et al. Bio–inspired nanozyme: a hydratase mimic in a zeolitic imidazolate framework[J]. Nanoscale, 2019, 11(13): 5960–5966
- [11] PHILIP C, DEVAKY K S. Multiwalled carbon nanotubes with surface grafted transition state analogue imprints as chymotrypsin mimics for the hydrolysis of amino acid esters: Synthesis and kinetic studies[J]. Molecular Catalysis, 2017, 436: 276–284

- [12] MA X J, ZHANG L, XIA M F, et al. Mimicking the active sites of organophosphorus hydrolase on the backbone of graphene oxide to destroy nerve agent simulants[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(25): 21089–21093
- [13] COLE J P, HANLON A M, RODRIGUEZ K J, et al. Protein-like structure and activity in synthetic polymers [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55(2): 191–206
- [14] LI X, LI J P, ZHU J X, et al. Degradation of phthalic acid esters (PAEs) by an enzyme mimic and its application in the degradation of intracellular DEHP[J]. Chemical Communications, 2019, 55(89): 13458–13461
- [15] WANG M F, LV Y, LIU X J, et al. Enhancing the activity of peptide-based artificial hydrolase with catalytic Ser/His/Asp triad and molecular imprinting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(22): 14133-141841
- [16] NOTHLING M D, XIAO Z Y, BHASKARAN A, et al. Synthetic catalysts inspired by hydrolytic enzymes[J]. ACS Catalysis, 2018, 9(1): 168–187
- [17] L POLGAR. The catalytic triad of serine peptidases[J]. Cellular and molecular life sciences: CMLS, 2005, 62(19–20): 2161–2172
- [18] PLAPPERT S F, QURAISHI S, PIRCHER N, et al. Transparent, flexible, and strong 2, 3-dialdehyde cellulose films with high oxygen barrier properties[J]. Biomacromolecules, 2018, 19(7): 2969-

2978

- [19] KIM U J, WADA M, KUGA S. Solubilization of dialdehyde cellulose by hot water[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56(1): 7–10
- [20] LIU X, WANG L, SONG X, et al. A kinetic model for oxidative degradation of bagasse pulp fiber by sodium periodate[J]. Carbohy– drate Polymers, 2012, 90(1): 218–223
- [21] LIU Y, CHEN Z, SHEN J. Occurrence and removal characteristics of phthalate esters from typical water sources in Northeast China [J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2013, 2013:1–8
- [22] ZOLFAGHARI M, DROGUI P, SEYHI B, et al. Occurrence, fate and effects of Di(2–ethylhexyl) phthalate in wastewater treatment plants: A review[J]. Environmental Pollution, 2014, 194(2): 81–93
- [23] LIN C, LEE C J, MAO W M, et al. Identifying the potential sources of di-(2-ethylhexyl) phthalate contamination in the sediment of the Houjing River in southern Taiwan[J]. Jounal of Hazardous Materials, 2009, 161(1): 270–275
- [24] ZHANG D, LIU H, LIANG Y, et al. Distribution of phthalate esters in the groundwater of Jianghan plain, Hubei, China[J]. Frontiers of Earth Science, 2009, 3(1): 73–79
- [25] SCHNEIDER F. Histidine in enzyme active centers[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1978, 17(8): 583–592
- [26] 郭勇. 酶工程[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 62-70

收稿日期:2020-02-29

7

## 欢迎订阅 2021 年《食品研究与开发》

《食品研究与开发》是由天津市食品研究所有限公司和天津市食品工业生产力促进中心主办,国内 外公开发行的食品专业科技期刊,1980年创刊,半月刊,采用国际流行开本大16开。其专业突出,内容 丰富,印刷精美,是一本既有基础理论研究,又包括实用技术的刊物。本刊已被"万方数据库"、"中文科技 期刊数据库"、《乌利希期刊指南》、美国《化学文摘》、英国国际农业与生物科学研究中心(CABI)、英国 《食品科技文摘》(FSTA)等知名媒体收录,并被列入"中文核心期刊"、"中国科技核心期刊"、RCCSE 中国 核心学术期刊(A)。主要栏目有:基础研究、应用技术、检测分析、生物工程、专题论述、食品机械等。

本刊国内统一刊号 CN 12-1231/TS;国际刊号 ISSN 1005-6521;邮发代号:6-197。全国各地邮局及 本编辑部均可订阅。从本编辑部订阅全年刊物享八折优惠。2021 年定价:30 元/册,全年 720 元。

本编辑部常年办理邮购,订阅办法如下:

(1)邮局汇款。地址:天津市静海县静海经济开发区南区科技路9号;收款人:《食品研究与开发》 编辑部;邮政编码:301600。

(2)银行汇款。开户银行:工商银行静海支行,行号:102110000863。 账号:0302095119300204171;单位:天津市食品研究所有限公司。

> 《食品研究与开发》编辑部 www.tjfrad.com.cn E-mail:tjfood@vip.163.com 电话(传真):022-59525671