纳米金颗粒对葡萄糖氧化酶活力增强效应的初步探讨

陈霄燕 李津如 李兴长 江 龙*
(中国科学院感光化学研究所,北京 100101. *联系人)

纳米金颗粒对葡萄糖氧化酶(GOD)活力的增强作用已经从掺金 GOD 电极响应电流的变化中得到证实[1]. 当颗粒粒径从 30 nm 减小到 10 nm 时,这种增强效应发生了质的飞跃. 对于这一现象的根源,有两种可能:

一种是表面效应的作用,即颗粒粒径变小所带来的总比表面的增大,提供了越来越多的 GOD 吸附位点与作用位点,使总催化能力增强;另一种是量子尺寸效应,即当颗粒小到一定程度时,颗粒表面与 GOD 分子能够发生电子传递,进而影响 GOD 的催化能力. 由于酶本身作用机制的复杂性,通常很难直接断定哪一种效应在起主要作用.

最近,我们在研究金纳米颗粒与 GOD 相互作用的过程中,发现了 GOD 的吸附量与催化能力的非对应关系,从而得到了量子尺寸效应在纳米颗粒增强 GOD 酶活力过程中起重要作用的有力证据.

实验所用颗粒用自组装方法得到,即在载片上制备磷脂单分子膜,并在单分子膜上形成金的纳米颗粒[2]. 经过吸附、清洗、还原 3 个步骤,分别在两种不同链长的磷脂(DBPC 和 DMPC)基底上制备了粒径分别为 5,10 nm 左右的金颗粒.

从溶液中 GOD 在分散有金颗粒的磷脂单分子层表面的吸附等温线,研究结果发现,颗粒粒径较大时(10 nm),GOD 的吸附量大大提高. 虽然引起吸附量差异的原因有多方面,但由于所提供的吸附环境基本一致,即相同的磷脂单分子层亲水表面及相同的金属颗粒表面,所以除粒径之外的影响因素(如构象变化)可暂且忽略不计,而仅从吸附量与催化能力关系的角度初步推断纳米金颗粒对 GOD 催化能力的影响.

出人意料的是,当比较两种体系中固定化 GOD 的酶活力后,发现含 5 nm 金颗粒的体系中,GOD 始终具有更强的催化能力. 也就是说,更多的吸附量并未带来更强的氧化能力. 显然,表面效应的作用是次要的了.

根据前面提到的两种可能,可以认为:以上现象从宏观的角度初步证明了量子尺寸效应的存在及重要性. 根据 Gerney-Mott 理论[3, 4],当金属原子簇所包含的原子数少到一定数目时,颗粒本身具有从周围体系中吸取电子而被还原的特性. 这样,被还原的 GOD 便可能失去电子而重新具有氧化性;而这种吸电子的能力已被证明与颗粒粒径有直接关系. 这可能便是小粒径金颗粒更能提高 GOD 催化能力的关键所在. 或者说,纳米颗粒除了具有巨大比表面和能使被吸附的蛋白质构象发生变化从而影响其功能外,还可能参与生物体的氧化还原反应,并影响其生物活性. 有关机理的探讨工作仍在进行中.

致谢 本工作为中国科学院重大基础研究项目和国家自然科学基金(批准号:29733110)资助项目.

参 考 文 献

1 Chen Z J, Ou X M, Tang F Q, et al. Effect of nanometer particles on the adsorbability and enzymatic activity of glucose oxidase. Colloid and Surfaces, B: Biointerface, 1996, 7: 173~179

2 Ji S X, Fan C Y, Ma F Y, et al. The formation of quantum size particles in situ at the monolayer surface. Thin Solid Film, 1994, 242: 16～20

3 Belloni J, Mostafavi M, Marignier J, et al. Quantum size effects and photographic development. J Inag Sci, 1991, 35(2): 68～74

4 Henglein A, Mulvaney P, Linnert T. Chemistry of Ag_n aggregates in aqueous solution: nonmetallic oligomeric clusters and metallic particles. Faraday Discuss, 1991, 92: 31

高分子复合膜的界面与性能的相关性

曹艳霞 郑国栋 徐纪平

(中国科学院长春应用化学研究所,长春 130022)

复合膜一般由不对称多孔支撑层上复合超薄功能层而成,复合膜的性能和与渗透组分直接相接触的超薄功能层的理化性质有着密切的关系[1,2],超薄功能层/多孔支撑层界面的物理化学性质对复合膜分离性能的影响也不可忽视[3,4],实验表明,界面层的化学组成与结构、极性强弱、荷电性、形态分布、界面结合能对复合膜的性能有较大影响.

超薄功能层的化学组成直接影响着复合膜的性能,它一般只有几十个纳米,超薄功能层/多孔支撑层之间的界面层的化学组成间接影响复合膜的性能,如反渗透复合膜的该界面引入极性基团如磺酸基有利于提高水通量[1)];在气体分离用复合膜中,结合待分离气体的理化性质,在界面引入合适的原子(如过渡元素)或官能团能有效提高分离效率.

极性强弱影响膜与渗透组分的相互作用,两者的相互作用强弱适当,则膜被溶胀,该组分易透过膜,膜与渗透组分的相互作用太强,该组分则被强烈保持于膜内,降低了分离效率.

荷电性,包括电荷的正负及荷电基团的多少;同种电荷互相排斥,异种电荷互相吸引,对于荷电的渗透组分,复合膜的荷电性影响复合膜的通量和分离效率.

层状复合膜各界面间的结合力实质上是分子间作用力,结合机理是吸附作用. 这样的结合是不牢固的,不能排除弱界面层的存在. 例如,聚砜的介电常数 2.73,聚酰胺的介电常数 3.0,低介电常数的材料排斥离子,聚砜对 Na^+, Cl^- 的排斥作用比聚酰胺更强,且聚砜多孔支撑层的致密皮层膜孔内的静电排斥力比表面强,这样,渗透过聚酰胺的离子可能会在它们之间的界面富集,形成弱界面层. 这方面迄今为止研究的人很少[4],它对复合膜性能的影响强弱也不清楚.

界面形态分布主要指界面的粗糙程度及其分布,微观粗糙程度越大,粗糙度的分布越均匀,超薄功能层与渗透组分的实际接触面积越大,复合膜的通量也越大.

界面与复合膜性能的相关性实质上是关于复合膜分离机理的探讨,用有效功能层的概念可以更好的阐明膜分离机理和其中的规律.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:59673012)资助项目.

1) 郑 灿. 中国科学院长春应用化学研究所 95 级硕士论文