

金属有机骨架固定化脂肪酶的构筑及其催化制备生物柴油的研究进展

林佳乐, 夏率博, 冯笑笑, CHEONG Lingzhi

(宁波大学食品与药学院, 浙江宁波 315211)

摘要:金属有机骨架(MOF)具有多样性、高比表面积、化学稳定性和易于后修饰等优势,是固定化酶的优良载体。为了促进生物柴油的发展,针对MOF固定化脂肪酶的方法及其在生物柴油生产中的应用进展进行了综述。MOF固定化脂肪酶的方法有物理吸附法、共价结合法、原位包埋法等,采用MOF固定脂肪酶生产生物柴油,在一定程度上降低了生产成本和提高了产率。开发新型的脂肪酶固定化方法及寻求合适的固定化载体是生物柴油发展的关键。

关键词:脂肪酶;化学修饰;金属有机骨架(MOF);固定化

中图分类号:TQ925+.6;TE667 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2023)07-0039-05

Progress on immobilization of lipase on metal organic framework and its catalytic preparation of biodiesel

LIN Jiale, XIA Shuaibo, FENG Xiaoxiao, CHEONG Lingzhi

(College of Food and Pharmaceutical Sciences, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China)

Abstract: Metal organic framework (MOF) is an excellent carrier for immobilized enzymes due to its advantages of diversity, high specific surface area, chemical stability and easy post-modification. In order to promote the development of biodiesel, the methods of immobilizing lipase on MOF and its application progress on biodiesel preparation process was reviewed. The methods of immobilizing lipase on MOF include physical adsorption, covalent binding, in-situ embedding, etc. The use of MOF to immobilize lipase for biodiesel production has reduced the production cost and improved the yield to a certain extent. The development of novel immobilization methods for lipase and the search for suitable immobilization carriers have become the key to the development of biodiesel.

Key words: lipase; chemical modification; metal organic framework (MOF); immobilization

目前,人口的快速增长和不断扩大的工业生产对能源提出了巨大的需求^[1]。作为一种典型的生物质能源,生物柴油以其可再生性、可持续性、最小化碳氢化合物排放等优点而被公认为是石油的理想

替代品^[2]。生物柴油是由食用或非食用植物油合成的脂肪酸单烷基酯,典型的为脂肪酸甲酯(Fatty acid methyl ester, FAME)。

目前生物柴油的生产方法主要为化学催化法,该方法使用酸或碱为催化剂进行催化转酯反应^[3],然而该方法对原料的酸值要求较高,还存在醇油比高、催化剂难回收再利用以及腐蚀设备、污染环境等缺点^[4]。酶法生产生物柴油是利用脂肪酶的催化作用,实现油脂与短链醇的酯交换反应,是生物柴油工业化生产的发展方向。与化学法相比,酶法因反应条件温和、纯化程序简单、产物较易回收、对含水量和酸值不敏感等优点而受到广泛关注^[5]。

游离脂肪酶由于其稳定性差、重复使用率低和

收稿日期:2022-06-23;修回日期:2023-05-04

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(21706137);浙江省大学生科技创新活动计划暨新苗人才计划(2021R407057)

作者简介:林佳乐(1997),女,硕士研究生,研究方向为脂肪酶的固定化及催化(E-mail) 492709579@qq.com。

通信作者:CHEONG Lingzhi,教授,博士(E-mail) lingzhicheong@hotmail.com;冯笑笑,讲师,博士(E-mail) fengxiaoxiao@nbu.edu.cn。

分离复杂等问题,限制了其在生物柴油工业化生产中的应用。而酶的固定化策略在一定程度上可以有效提高脂肪酶的重复利用率和稳定性。迄今为止,已经提出了将酶固定在载体上的各种策略,其中金属有机骨架(Metal organic framework, MOF)具有较优的化学稳定性和热稳定性,且其高比表面积可确保酶负载能力,从而表现出理想的载体特性。以MOF为载体固定化脂肪酶可解决生物柴油生产中酶的稳定性差和重复使用率低等问题。

本文主要以MOF固定化脂肪酶催化制备生物柴油为中心,对MOF固定化脂肪酶的研究进展进行综述,总结MOF固定化脂肪酶的方法,并对其在生物柴油生产中应用的研究进展进行概述,最后对生物柴油的发展方向提出展望,以期为实现生物柴油高效生产提供参考。

1 MOF固定化脂肪酶方法

MOF是由有机配体连接在一起的金属离子或金属离子簇组成的多孔结晶材料,其中 $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Fe)}$ ^[8]、 UiO-66-NH_2 ^[9]、 ZIF-8 ^[10]、 ZIF-67(Co)/MWCNT ^[11]是当前较常用的酶固定化载体材料。MOF固定化脂肪酶的方法主要有物理吸附法^[12]、共价结合法^[13]、原位包埋法(共沉淀和仿生矿化)^[14]。

1.1 物理吸附法

物理吸附法是最常见的脂肪酶固定方法之一,是依靠氢键、 $\pi-\pi$ 相互作用、范德华力等相对较弱的物理作用力将酶吸附到多孔或无孔材料的预合成载体中^[12]。物理吸附法反应条件较温和,尽管能保留酶的结构和较高的活性,但由于大部分酶是直接暴露的,很容易受到外界刺激^[15]。酶的成功吸附固定主要取决于酶-载体的亲和力^[16],即通过载体上特定活性基团的存在来保证。如果不存在特定活性基团,则需要通过对载体改性来保证其与酶的相互作用。酶的吸附强度受多种因素影响,如酶的浓度、溶剂的性质、吸附条件(温度、pH、离子强度)等。随着酶催化反应时间的延长或反应次数的增加,酶的活性会降低,因此当固定化脂肪酶作为催化剂应用到生物柴油的实际生产中时,更需要关注固定化酶的重复利用率和活性。Barsan等^[17]将脂肪酶固定在既可作为生物受体的载体又可作为固定支持物的金属纳米颗粒(MeNPs)上,通过磁力直接固定酶的悬浮液制备了具有较高灵敏度和较好选择性的新型生物传感器(GOx-NiNP/Ni),证明孵育时间的延长和温度的升高都会提高生物传感器的灵敏度。Fan等^[18]研究发现,较小粒径的介孔二氧化硅(MPS)比

较大粒径的常规MPS具有更多的捕获酶的入口,通过仔细控制MPS的形态可大大提高酶吸附固定在孔内的能力。Shomal等^[19]将脂肪酶Eversa[®] Transform 2.0吸附固定在ZIF-8、ZIF-67、HKUST-1上,并用固定化脂肪酶催化橄榄油生产生物柴油,结果发现,在温度40℃、醇油比12:1的条件下,固定在ZIF-67上的脂肪酶显示出最高的催化活性,生物柴油转化率为90.5%,且在3种MOF载体中HKUST-1在可重复性方面表现最好,在第3个周期内固定化脂肪酶保持了70%以上的初始活性。

1.2 共价结合法

为了增强载体与酶之间键的稳定性,防止使用过程中酶的释放,可通过共价结合作用将酶固定在载体上。为了达到高结合活性,活化的载体表面呈现许多反应基团,同时还必须保证这些基团在反应条件下具有良好的稳定性(因为酶-载体的反应是一个缓慢的过程)。此外,当载体表面的活性基团与脂肪酶表面的活性基团反应时(例如赖氨酸)^[20],还须防止脂肪酶中具有催化能力的氨基酸残基与载体发生共价结合,以免影响酶的催化活性。共价结合法通常是将脂肪酶通过醚键、酰胺键、氨基甲酸酯键连接到载体上,使基质和酶之间形成牢固的结合,这种结合通常非常稳定。但一旦酶活性开始降低,共价结合法制备固定化酶的基质和酶需同时废弃,因此也表现出成本高的问题。

多点共价结合进行的固定化策略虽然已被证明是一种非常强大的脂肪酶固定化手段,既可以将酶的稳定性提高至数百或数千倍,又可以保留较优的酶活,但强烈的多点共价固定并不容易实现^[21]。Ghasemi等^[22]将柔性纳米多孔MIL-53(Fe)用作共价结合法固定*Rhizomucor miehei*脂肪酶(RML)的载体,在超声辐射下合成的载体通过N,N-二环己基碳二亚胺功能化,然后通过共价结合与酶连接,结果发现,所制备的固定化脂肪酶有更宽的pH曲线和温度曲线,在60℃时保留了超过80%的初始活性,比游离酶更稳定。Aghaei等^[23]将环氧活化的cloisite 30B(ECL)共价结合固定的*Candida rugosa*脂肪酶成功用于橄榄油水解、乙酸异戊酯(香蕉香精)合成和生物柴油生产中,发现与游离脂肪酶相比,固定化脂肪酶的水解活性为 $(1.85 \pm 0.05) \text{ U/mg}$,乙酸异戊酯和生物柴油的最大收率分别为91.6%和95.4%,而且固定化脂肪酶显示出良好的热稳定性和储存稳定性。

1.3 原位包埋法

MOF物理吸附和共价结合固定化脂肪酶通常

包括两个步骤,即先合成载体再进行酶的固定化。两步固定化过程中所涉及的合成和分离会影响最终的反应效率,增加成本。原位包埋法,也称自封装法,它可以将酶通过一步法固定,最大程度简化固定化过程。原位包埋法的机制依赖于将酶包封在聚合物网络中,保留酶的同时允许产物和底物通过。Gascón 等^[24]通过原位包埋法将来自南极念珠菌的脂肪酶 B(CALB)固定在 Basolite F300 材料上,得到的固定化脂肪酶在 5 个循环催化后保留了超过 80% 的初始活性。Rafiei 等^[25]提出了一种在 ZIF-67 中封装 *Candida rugose* 脂肪酶(CRL)的方法,制备的 CRL@ZIF-67 在 6 个循环的酯交换反应(大豆油与甲醇反应)中仍保持了优异的催化活性,与初始活性相比没有显著下降。Hu 等^[14]通过原位包埋法将 *Aspergillus niger* 脂肪酶(ANL)固定在大孔 ZIF-8(M-ZIF-8)及聚二甲基硅氧烷(PDMS)改

性的 M-ZIF-8 上,并将其应用于生物柴油的生产中,结果发现,相比 ANL@M-ZIF-8,ANL@M-ZIF-8-PDMS 具有更高的酶活回收率和更好的催化性能,并且 ANL@M-ZIF-8-PDMS 在重复使用 5 个循环后仍保持 96% 以上的活性。Zhang 等^[26]用硅酸前体(TMOS)对含有多组氨酸标签的重组 *Geobacillus thermocatenulatus* lipase 2(GTL2)进行仿生固定,即聚阳离子催化剂(HCl)和 TMOS 可以进一步形成二氧化硅,在此过程中加入的重组 GTL2 可以被捕获在二氧化硅载体上,从而获得仿生固定化脂肪酶。在最佳仿生固定条件下,固定效率为 97.71%,酶活回收率为 89.62%。

2 MOF 固定化脂肪酶在生物柴油生产中的应用

MOF 具有可变的拓扑结构^[27],具有提供良好催化特性的优点使其作为固定化的最优材料。MOF 固定不同脂肪酶在生物柴油生产中的部分应用详见表 1。

表 1 MOF 固定化脂肪酶催化生产生物柴油

脂肪酶	载体	固定化方法	生物柴油产率/%	生产条件	参考文献
<i>Burkholderia cepacia</i>	ZIF-8	物理吸附	93.4	温度 40℃、醇油物质的量比 4:1、搅拌速度 200 r/min	[28]
<i>Candida rugosa</i>	Fe ₃ O ₄ @MIL-100(Fe)	共价结合	92.3	温度 40℃、醇油物质的量比 4:1、搅拌速度 120 r/min	[29]
<i>Aspergillus oryzae</i>	PDMS-ZIF-L	物理吸附	94	温度 40℃、醇油物质的量比 4:1、搅拌速度 200 r/min	[30]
<i>Porcine pancreatic</i>	POS-PVA	物理吸附	18.6	温度 40℃、醇油物质的量比 18:1、搅拌速度 150 r/min	[31]
<i>Candida Antarctica</i> Lipase B	MOF	共价结合	98.9	温度 46.3℃、醇油物质的量比 3.65:1	[32]
Eversa [®] Transform 2.0	ZIF-67	物理吸附	90.5	温度 40℃、醇油物质的量比 12:1、搅拌速度 110 r/min	[19]
QLM	生物基 MOF	仿生矿化	60	温度 50℃、醇油物质的量比 8:1	[33]

脂肪酶固定化方法会影响其可重复使用次数,相比原位包埋法和共价结合法,物理吸附法固定在 MOF 表面的脂肪酶较容易脱落,导致最终生物柴油产率较低。通过对载体进行改性能增强固定化酶的效率,如:负载在 UiO-66 上的黑曲霉脂肪酶(ANL)的催化活性在第一次使用后就丧失了,但通过聚二甲基硅氧烷对 UiO-66 疏水改性,固定化的 ANL 性能得到显著提高,即使重复使用 10 个循环,仍可保留 83% 的催化活性,生物柴油产率达到 88%,而未改性的 ANL/UiO-66 催化合成生物柴油的产率仅为 20%^[34]。

Badoei-dalfard 等^[35]将 Zr-MOF 在室温环境条件下通过经济实惠且直接的静电纺丝法固定在

PVP 纤维网络中,将脂肪酶 MG10 通过共价结合法固定在 Zr-MOF/PVP 纳米纤维膜上,对固定化条件进行了优化。结果表明,脂肪酶 MG10 固定化的最佳条件为戊二醛含量 2.5%、交联时间 2 h、固定化时间 6 h 和 pH 9.0,经过 7 次重复使用后,固定化脂肪酶保留了超过 66% 的初始活性,且与游离脂肪酶相比,固定化脂肪酶催化 *R. communi* 油制备生物柴油的产率高达 83%。

Dizge 等^[5]将脂肪酶固定在整体新型微孔聚合基质(MPP)上制备了微孔聚合物生物催化剂(MPPB),并通过酶促酯交换催化 3 种不同的植物油(葵花籽油、大豆油和废弃食用油)合成生物柴油,结果表明,在醇油物质的量比 6:1、反应温度

65 °C 和反应时间 5 h 条件下,以葵花籽油制备的生物柴油产率最高(63.8%),而以大豆油和废弃食用油制备的生物柴油产率分别为 55.5% 和 50.9%。

Adnan 等^[28]以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为形态调节剂,氨基酸(L-组氨酸)为辅助模板剂,制备了分级介孔沸石咪唑酯骨架(ZIF-8),再以 ZIF-8 为载体,通过物理吸附法成功固定化洋葱伯克霍尔德菌脂肪酶(BCL),研究发现,BCL-ZIF-8 催化合成生物柴油的最佳条件为固定化脂肪酶用量 6%、油与乙醇物质的量比 1:4、反应体系含水量 3%、反应温度 40 °C、反应时间 12 h(三步法,每 4 h 加醇),在最佳条件下生物柴油产率为 93.4%。Adnan 等^[36]通过使用包封在 X 形 ZIF-8 中的米黑根霉脂肪酶,催化大豆油合成生物柴油,在最佳条件(固定化酶用量 8%,异辛烷添加量 20%,反应体系含水量 9%,反应温度 45 °C,油与乙醇物质的量比 1:4,反应时间 8 h)下转化率为 95.6%,经 10 次循环后,该酶保留了 84.7% 的初始活性。

随着人们对生物柴油的关注和重视,制备生物柴油的方法研究也较完善,不同固定化酶催化合成生物柴油的最优条件也得以明确,这在一定程度上降低了生产成本和提高了产率,对未来的工业生产有深远的实际应用意义。

3 结 语

生物柴油已然是可再生和环保的化石衍生燃料多功能替代品,通过酯交换或酯化方法将植物油转化为生物柴油是实验室和工业水平广泛使用的方法。为了进一步提高酶的催化效率和催化性能,将脂肪酶固定在 MOF 上并实际应用也备受关注。在实际应用时,必须考虑所选择的酶、合适的载体以及固定化方法才能达到理想的固定化率,只有酶与底物的相互作用最优,催化性能最优,所涉及的成本也相对降低,才是实现预期生物柴油高效生产的正确解决方案。MOF 的应用可以降低生产过程的能源和经济要求,使生物柴油成为传统燃料有竞争力的替代品。开发新型的脂肪酶固定化方法及寻求合适的固定化载体已成为生物柴油发展的关键。

参考文献:

[1] GULDHE A, SINGH B, MUTANDA T, et al. Advances in synthesis of biodiesel via enzyme catalysis: novel and sustainable approaches[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2015, 41: 1447-1464.

[2] ALI B, YUSUP S, QUITAIN A T, et al. Synthesis of novel graphene oxide/bentonite bi-functional heterogeneous catalyst for one-pot esterification and transesterification

reactions[J]. *Energ Convers Manage*, 2018, 171: 1801-1812.

[3] 李艾郝, 金昌磊. 固定化脂肪酶催化大豆油制备生物柴油的工艺条件研究[J]. *唐山学院学报*, 2012, 25(3): 31-34.

[4] 范艳利, 杨玉明, 牛江秀. PAMAM 修饰的磁性碳纳米管固定化脂肪酶在生物柴油制备中的应用研究[J]. *洛阳师范学院学报*, 2020, 39(11): 15-19.

[5] DIZGE N, AYDINER C, IMER D Y, et al. Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer[J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100(6): 1983-1991.

[6] BRENA B, GONZÁLEZ-POMBO P, BATISTA-VIERA F. Immobilization of enzymes: a literature survey[M]// GUIZAN J. *Immobilization of enzymes and cells*. Totowa: Humana Press, 2013: 15-31.

[7] LIESE A, HILTERHAUS L. Evaluation of immobilized enzymes for industrial applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(15): 6236-6249.

[8] YUAN X, OU J, ZHANG P, et al. PEG-modified lipase immobilized onto NH₂-MIL-53 MOF for efficient resolution of 4-fluoromandelic acid enantiomers[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 165: 1793-1802.

[9] CHEN X, XUE S, LIN Y, et al. Immobilization of porcine pancreatic lipase onto a metal-organic framework, PPL@MOF: a new platform for efficient ligand discovery from natural herbs[J]. *Anal Chim Acta*, 2020, 1099: 94-102.

[10] ZHANG C, WANG X, HOU M, et al. Immobilization on metal-organic framework renders high density for enzymatic electrochemical detection[J]. *ACS Appl Mater Interface*, 2017, 9(16): 13831-13836.

[11] LIU X, CHEN W, LIAN M, et al. Enzyme immobilization on ZIF-67/MWCNT composite engenders high sensitivity electrochemical sensing[J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 833: 505-511.

[12] LIU J, SHEN X, BAIMANOV D, et al. Immobilized ferrous ion and glucose oxidase on graphdiyne and its application on one-step glucose detection[J]. *ACS Appl Mater Interface*, 2019, 11(3): 2647-2654.

[13] YUAN X, LIU Y, CAO F, et al. Immobilization of lipase onto metal-organic frameworks for enantioselective hydrolysis and transesterification [J/OL]. *AIChE J*, 2020, 66(9): e16292 [2022-06-23]. <https://doi.org/10.1002/aic.16292>.

[14] HU Y, DAI L, LIU D, et al. Hydrophobic pore space constituted in macroporous ZIF-8 for lipase immobilization greatly improving lipase catalytic performance in biodiesel preparation[J/OL]. *Biotechnol Biofuels*, 2020, 13: 86 [2022-06-23]. <https://doi.org/10.1002/biot.3188>.

- org/10.1186/s13068-020-01724-w.
- [15] 陈文艺, 陆启玉, 钟南京. 保留酶的结构和活性: 金属有机骨架固定脂肪酶的研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2021, 42(2): 121-135.
- [16] JESIONOWSKI T, ZDARTA J, KRAJEWSKA B. Enzyme immobilization by adsorption: a review[J]. Adsorption, 2014, 20(5/6): 801-821.
- [17] BARSAN M M, ENACHE T A, PREDA N, et al. Direct immobilization of biomolecules through magnetic forces on Ni electrodes via Ni nanoparticles: applications in electrochemical biosensors [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(22): 19867-19877.
- [18] FAN J, LEI J, WANG L, et al. Rapid and high-capacity immobilization of enzymes based on mesoporous silicas with controlled morphologies[J]. Chem Commun (Camb), 2003(17): 2140-2141.
- [19] SHOMAL R, DU W, AL-ZUHAIR S. Immobilization of lipase on metal-organic frameworks for biodiesel production[J/OL]. J Environ Chem Eng, 2022, 10(2): 107265[2022-06-23]. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107265>.
- [20] RODRIGUES R C, BERENQUER - MURCIA Á, FERNANDEZ - LAFUENTE R. Coupling chemical modification and immobilization to improve the catalytic performance of enzymes[J]. Adv Synth Catal, 2011, 353(13): 2216-2238.
- [21] MATEO C, PALOMO J M, FUENTES M, et al. Glyoxyl agarose: a fully inert and hydrophilic support for immobilization and high stabilization of proteins [J]. Enzyme Microb Technol, 2006, 39(2): 274-280.
- [22] GHASEMI S, YOUSEFI M, NIKSERESHT A, et al. Covalent binding and in-situ immobilization of lipases on a flexible nanoporous material [J]. Process Biochem, 2021, 102: 92-101.
- [23] AGHAEI H, YASINIAN A, TAGHIZADEH A. Covalent immobilization of lipase from *Candida rugosa* on epoxy-activated cloisite 30B as a new heterofunctional carrier and its application in the synthesis of banana flavor and production of biodiesel[J]. Int J Biol Macromol, 2021, 178: 569-579.
- [24] GASCÓN V, CARUCCI C, JIMÉNEZ M B, et al. Rapid in situ immobilization of enzymes in metal-organic framework supports under mild conditions[J]. Chem Cat Chem, 2017, 9(7): 1182-1186.
- [25] RAFIEI S, TANGESTANINEJAD S, HORCAJADA P, et al. Efficient biodiesel production using a lipase @ ZIF-67 nanobioreactor[J]. Chem Eng J, 2018, 334: 1233-1241.
- [26] ZHANG J, CHEN X, LV P, et al. Bionic-immobilized recombinant lipase obtained via bio-silicification and its catalytic performance in biodiesel production [J/OL]. Fuel, 2021, 304:121594[2022-06-23]. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121594>.
- [27] PASCANU V, GONZALEZ MIERA G, INGE A K, et al. Metal-organic frameworks as catalysts for organic synthesis: a critical perspective [J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(18): 7223-7234.
- [28] ADNAN M, LI K, WANG J, et al. Hierarchical ZIF-8 toward immobilizing *Burkholderia cepacia* lipase for application in biodiesel preparation [J/OL]. Int J Mol Sci, 2018, 19(5): 1424 [2022-06-23]. <https://doi.org/10.3390/ijms19051424>.
- [29] XIE W L, HUANG M Y. Enzymatic production of biodiesel using immobilized lipase on core-shell structured Fe₃O₄@ MIL-100(Fe) composites [J/OL]. Catalysts, 2019, 9(10): 850 [2022-06-23]. <https://doi.org/10.3390/catal9100850>.
- [30] ZHONG L, FENG Y, HU H, et al. Enhanced enzymatic performance of immobilized lipase on metal organic frameworks with superhydrophobic coating for biodiesel production [J]. J Colloid Interface Sci, 2021, 602: 426-436.
- [31] MOREIRA A B R, PEREZ V H, ZANIN G M, et al. Biodiesel synthesis by enzymatic transesterification of palm oil with ethanol using lipases from several sources immobilized on silica-PVA composite[J]. Energ Fuel, 2007, 21(6): 3689-3694.
- [32] DUAN L, LIU X, LIU P, et al. Metal-organic frameworks as a robust biocatalysis platform for enzymatic production of biodiesel [C]//E3S web of conferences. [S.l.]: EDP Sciences, 2021.
- [33] LI Q, CHEN Y, BAI S, et al. Immobilized lipase in bio-based metal-organic frameworks constructed by biomimetic mineralization: a sustainable biocatalyst for biodiesel synthesis [J/OL]. Colloid Surf B, 2020, 188: 110812[2022-06-23]. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110812>.
- [34] HU Y, DAI L, LIU D, et al. Rationally designing hydrophobic UiO-66 support for the enhanced enzymatic performance of immobilized lipase [J]. Green Chem, 2018, 20(19): 4500-4506.
- [35] BADOEI - DALFARD A, SHAHBA A, ZAARE F, et al. Lipase immobilization on a novel class of Zr-MOF/electrospun nanofibrous polymers: biochemical characterization and efficient biodiesel production[J]. Int J Biol Macromol, 2021, 192: 1292-1303.
- [36] ADNAN M, LI K, XU L, et al. X-shaped ZIF-8 for immobilization *Rhizomucor miehei* lipase via encapsulation and its application toward biodiesel production [J/OL]. Catalysts, 2018, 8(3): 96 [2022-06-23]. <https://doi.org/10.3390/catal8030096>.