



晶体结构对FeOOH类过氧化物酶活性的影响及其在Hg²⁺检测中的应用

何青洲, 蒋忠伟*, 王焱*

活性物质生物技术教育部工程研究中心, 绿色合成与应用重庆市重点实验室, 重庆师范大学化学学院, 重庆 401331

*通讯作者, E-mail: zwjiang@cqnu.edu.cn; ywang@cqnu.edu.cn

收稿日期: 2023-01-03; 接受日期: 2023-02-16; 网络版发表日期: 2023-04-23

国家自然科学基金(编号: 21775014, 22204011)和重庆市高校创新研究群体项目(编号: CXQT21015)资助项目

摘要 纳米酶的催化活性很大程度上依赖于纳米材料自身的晶体结构和理化性质. 本研究可控合成了三种具有不同晶体结构的羟基氧化铁(α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH)纳米晶, 并系统研究了其类过氧化物酶活性的差异及其机制. 结果表明, 相比另外两种晶体结构, γ -FeOOH具有更高的类过氧化物酶活性, 其催化常数分别是 α -FeOOH和 β -FeOOH的2.0和2.6倍, 这归因于 γ -FeOOH表面的Fe²⁺/Fe³⁺高于 α -FeOOH和 β -FeOOH. 进一步基于 γ -FeOOH的优异类过氧化物酶活性, 以维生素B1为底物, 本文建立了一种快速、高灵敏、高选择性的荧光新方法用于Hg²⁺检测, 其检测范围为10~100 nM, 检出限为2 nM, 并成功应用于日用化妆品中Hg²⁺的含量测定. 这项工作通过调控晶体结构获得高效催化活性的酶模拟物提供了有效途径, 并基于纳米酶催化原理开发了一种检测Hg²⁺的新方法.

关键词 羟基氧化铁, 晶体结构, 纳米酶, 维生素B1, 汞离子

1 引言

天然酶在生物化学反应中起着重要的作用, 如促进新陈代谢^[1]、提高免疫力^[2]、产生能量^[3]、促进血液循环^[4]等. 然而, 天然酶的制备和纯化成本高, 且在高温环境中容易变性失活, 这严重制约了它们的广泛应用. 因此, 亟需开发高效、稳定、易纯化且成本低廉的人工酶以弥补天然酶的不足. 自2007年, 阎锡蕴等^[5]发现Fe₃O₄纳米颗粒具有类似过氧化物酶性质以来, 许多纳米材料都相继被发现具有各种类酶特性, 如贵金属纳米颗粒^[6]、过渡金属氧化物^[7~11]、过渡金属

硫化物^[12]、量子点^[13]、金属有机框架(MOFs)^[14]、碳纳米材料^[15,16]等. 这些具有类似生物酶活性的纳米材料被定义为纳米酶, 已在环境^[17]、食品^[18]、农业及生物医学^[19]等领域得到广泛应用, 如环境中重金属离子检测^[20]、有机污染物降解^[21]、食品添加剂和农药残留检测^[17]、疾病标志物检测^[22]、病原微生物抑制^[23]、癌症治疗^[24~27]等.

纳米酶具有催化活性可调、环境耐受且稳定性高、组成和结构设计灵活、生物相容性好等独特优势^[28]. 虽然纳米酶的制备和相关应用近年来已经取得了显著的进展^[29], 但受限于纳米材料复杂的组分、结

引用格式: He Q, Jiang Z, Wang Y. Effect of crystal structure on the peroxidase-like activity of FeOOH nanzyme and its application in Hg²⁺ detection. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 874~882, doi: [10.1360/SSC-2023-0003](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0003)

构和模糊的催化位点等, 如何设计并获得具有高催化效率和选择性的理想纳米酶一直是该领域亟待解决的关键问题之一. 研究表明, 纳米酶的催化效率与纳米材料的晶体结构、形貌、尺寸、元素组成、表面电荷等参数紧密相关^[30]. 例如, Wang等^[31]对比研究了由不同表面封端剂合成的金纳米粒子的类过氧化物酶活性, 发现表面电荷会影响纳米酶与底物的亲和力, 从而影响催化效率; Ge等^[32]发现表面裸露{111}晶面的Pd八面体比裸露{100}晶面的Pd纳米立方体具有更强的抗氧化类酶活性, 可更高效地清除活性氧自由基; Xi等^[33]通过对比研究具有相同{111}晶面的单晶和孪晶Pd纳米粒子的类过氧化物酶活性, 揭示了晶体应变效应对纳米酶活性的影响. 目前, 该方面的研究对象主要还集中在组分较为单一的金属纳米酶. 而且, 纳米酶的异质组成和不同晶面结构也导致了其复杂的催化机理^[34]. 因此, 结构/组分依赖的纳米酶活性系统研究对于深入理解其催化机制、构建高效专一的纳米酶及其在各领域的广泛应用都具有十分重要的意义.

本文对比研究了具有不同晶体结构的 α -FeOOH、 β -FeOOH和 γ -FeOOH纳米酶的类过氧化物酶活性, 深入探讨了三者的类酶活性差异及其机制. 相比于 α -FeOOH和 β -FeOOH, γ -FeOOH具有更高的类过氧化物酶活性, 其催化常数分别是前者的2.0和2.6倍, 这归因于 γ -FeOOH表面的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 高于 α -FeOOH和 β -FeOOH. 进一步, 基于 γ -FeOOH优异的类过氧化物酶活性, 以维生素B1 (VB₁)为底物, 本文建立了一种快速、高灵敏、高选择性的荧光新方法用于汞离子(Hg^{2+})的检测. 这项工作不仅为开发高效催化活性的纳米酶提供了可靠的途径, 同时也为 Hg^{2+} 的快速灵敏检测提供了新的分析方法.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)、尿素、维生素B1、对苯二甲酸(TPA)、三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)均购自阿拉丁化学试剂有限公司(上海, 中国). 六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钾(KOH)、九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)均购自麦克林生化科技有限公司(中国). 盐酸购自川东化工试剂有限公司(中国). 过氧化氢(30%)、乙二醇、冰乙酸和乙酸钠购自科龙化工

试剂厂(中国). 所有实验试剂均为分析纯级别, 实验用水均为超纯水(18.2 M Ω cm).

SU8020型场发射扫描电子显微镜(日本, 日立)和Tecnai G2 F30透射电子显微镜(美国, FEI)用于表征材料的形貌. F-2710荧光光谱仪(日本, 日立)和UV-2550紫外-可见分光光度计(日本, 岛津)分别用于记录荧光光谱和吸收光谱. Lab XRD-6100多功能X射线衍射仪(日本, 岛津)用于收集样品粉末衍射数据. Esca-Lab 250Xi型X射线光电子能谱仪(美国, 赛默飞)用于表征材料表面的元素种类和价态. Autosorb iQ全自动气体吸附分析仪(美国, 康塔)用于表征材料的比表面积.

2.2 实验方法

2.2.1 不同晶相FeOOH的制备

α -FeOOH的制备方法如下^[35]: 搅拌下将250 mL KOH (0.3 M)溶液滴入到30 mL $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M)溶液中, 使其pH达12. 将上述反应产生的沉淀用超纯水洗涤多次以除去多余的 Cl^- . 然后, 将沉淀分散在40 mL KOH (1 M)溶液中, 并转移到100 mL聚四氟乙烯反应釜中, 在140℃下反应12 h. 反应结束后用超纯水离心洗涤沉淀3次, 60℃下烘干得到 α -FeOOH固体粉末.

β -FeOOH的制备方法如下^[36]: 称取1.08 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于40 mL超纯水中, 将其置于100 mL烧瓶中在87℃下反应18 h, 反应结束后以10000 r/min转速离心5 min得到黄色沉淀, 并用水离心洗涤3次, 40℃下烘干得到 β -FeOOH固体粉末.

γ -FeOOH的制备方法如下^[37]: 称取2.02 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和1.2 g尿素加入到50 mL乙二醇的水溶液($v/v=1:1$)中, 搅拌10 min使其充分溶解. 将其置于100 mL烧瓶中在100℃下反应12 h. 反应结束后以8000 r/min转速离心5 min得到沉淀, 并用水离心洗涤3次, 冷冻干燥后得到橙色 γ -FeOOH固体粉末.

2.2.2 不同晶相FeOOH的类过氧化物酶活性研究

依次将0.5 mL HAc-NaAc缓冲液(pH 4.0), 0.5 mL γ -FeOOH (或 α -FeOOH, β -FeOOH)分散液(100 $\mu\text{g mL}^{-1}$), 0.5 mL显色底物TMB (0.4 mM)以及0.5 mL H_2O_2 (40 mM)加入到5 mL EP管中, 混合均匀后在室温下反应10 min, 用紫外-可见分光光度计测量反应溶液的吸收光谱.

2.2.3 不同晶相FeOOH的催化动力学实验

分别以底物H₂O₂和TMB的浓度为变量, 将0.5 mL不同浓度TMB (0.1~1 mM)和0.5 mL不同浓度H₂O₂ (1~10 mM)加入到含有0.5 mL FeOOH分散液(100 μg mL⁻¹)和0.5 mL HAc-NaAc缓冲液(pH 4.0)的混合液中, 用超纯水定容至2 mL, 立即用紫外-可见分光光度计监测反应体系在波长652 nm处的吸光度值随反应时间的变化情况. 根据米氏方程 $V_0 = V_{\max}[S]/(K_m + [S])$ 计算出米氏常数 K_m 和最大反应速率 $V_{\max}$ (V_0 为初始反应速率, $[S]$ 为底物浓度, K_m 为达到最大反应速率一半时对应的底物浓度).

2.2.4 以γ-FeOOH为探针荧光法检测Hg²⁺

将0.5 mL Tris-HCl缓冲液(pH 8.2)、0.5 mL VB₁溶液(10 mM)和0.5 mL不同浓度的Hg²⁺标准溶液混合10 min, 再加入0.5 mL γ-FeOOH分散液(100 μg mL⁻¹)和0.5 mL H₂O₂ (50 mM), 混合均匀后在25℃下反应60 min. 以310 nm为最大激发波长测定溶液的荧光光谱.

2.2.5 实际样品的检测

准确称取1.0 g样品, 将其置于25 mL具塞比色管中, 分别加入5 mL浓HNO₃和2 mL 30%的H₂O₂, 摇匀后置于60 Hz的超声波清洗仪中超声消解15 min. 以转速6000 r/min离心5 min分离沉淀, 将获得的上层清液用NaOH溶液中和至中性后定容至25 mL, 随后以2.2.4节中Hg²⁺检测方法对实际样品进行检测.

3 结果与讨论

3.1 不同晶相FeOOH的晶体结构和形貌表征

首先, 通过X射线粉末衍射(XRD)验证了所制备

FeOOH的不同晶体结构. 如图1所示, 三种方法所制备的FeOOH的衍射峰分别与典型的α-FeOOH (JPCDS 29-0713)^[35]、β-FeOOH (JPCDS 34-1216)^[36]和γ-FeOOH (JPCDS 44-1415)^[37]衍射峰匹配完好, 表明三种高纯度不同晶相的FeOOH纳米晶被成功地制备. 为获得不同晶相FeOOH的形貌特征, 进一步利用场发射扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对其形貌进行了表征. 如图2所示, α-FeOOH、β-FeOOH和γ-FeOOH分别为棒状、纺锤状以及相互交叠的片状结构. 其高分辨TEM所测得的晶格间距分别为0.12、0.15、0.15 nm, 分别对应α-FeOOH(110)晶面、β-FeOOH(310)晶面和γ-FeOOH(210)晶面.

3.2 不同晶相FeOOH的类过氧化物酶活性对比及机理研究

文献报道FeOOH具有类过氧化物酶性质, 可有效催化H₂O₂分解产生羟基自由基(·OH), 并氧化无色底物TMB转变为蓝色的氧化态TMB (oxTMB), 同时吸收光谱中在652 nm处出现一个明显的特征峰^[38]. 因此, 我们利用该反应对三种不同晶相FeOOH的类过氧化物酶活性进行对比研究, 以进一步探究其类酶活性的差异及影响机制. 如图3所示, 相比于α-FeOOH和β-FeOOH, 相同浓度的γ-FeOOH加入到底物TMB-H₂O₂中, 在652 nm处产生了强度更大的特征吸收峰, 说明三种不同晶型的FeOOH中, γ-FeOOH具有最高的类过氧化物酶活性. 动力学实验结果进一步表明, α-FeOOH和β-FeOOH在H₂O₂辅助下催化氧化TMB的反应速率相对较低, 而γ-FeOOH则可较快地完成TMB的催化氧化. 实验结果证明三种不同晶型FeOOH的类过氧化物酶催化活性顺序为γ-FeOOH>β-FeOOH>α-FeOOH.

为了进一步探究三种不同晶相FeOOH纳米酶与

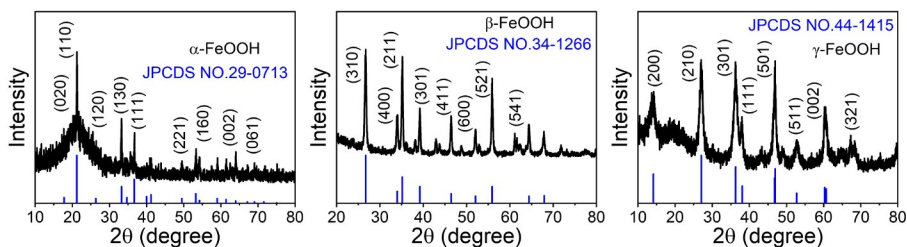


图1 不同晶相FeOOH的XRD图谱(网络版彩图)

Figure 1 XRD patterns of FeOOH with different crystalline phases (color online).

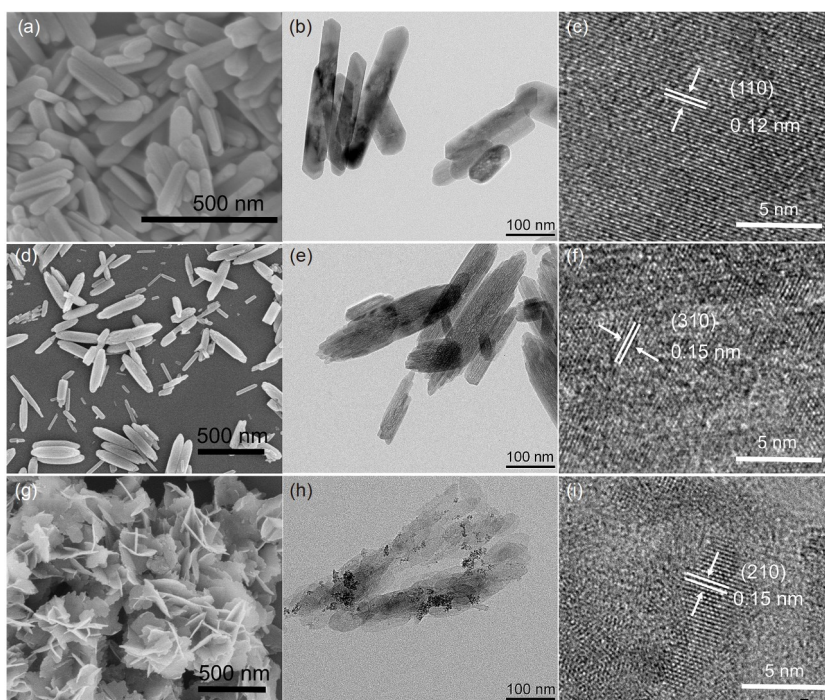


图 2 不同晶相FeOOH的形貌表征. (a~c) α -FeOOH, (d~f) β -FeOOH, (g~i) γ -FeOOH的SEM, TEM和高分辨TEM图

Figure 2 Morphology characterizations of the FeOOH with different crystalline phases. SEM, TEM and HRTEM images of (a~c) α -FeOOH, (d~f) β -FeOOH, and (g~i) γ -FeOOH.

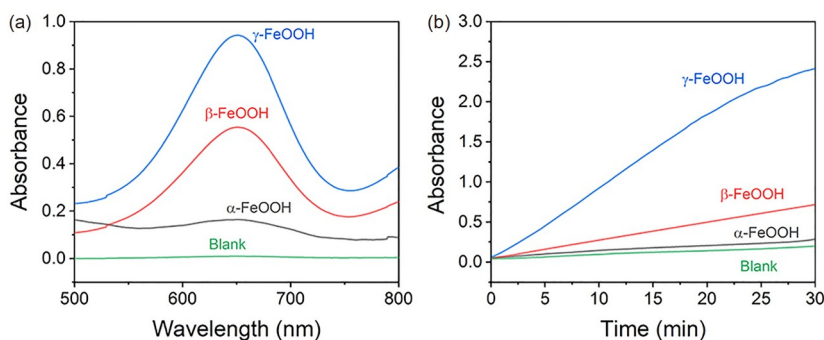


图 3 三种不同晶相FeOOH的类过氧化物酶活性对比. (a) H_2O_2 辅助下 α -FeOOH、 β -FeOOH和 γ -FeOOH催化氧化TMB的紫外-可见吸收光谱. (b) H_2O_2 辅助下 α -FeOOH、 β -FeOOH和 γ -FeOOH催化氧化TMB的动力学曲线(网络版彩图)

Figure 3 Comparison of peroxidase-like activity of three kinds of FeOOH with different crystalline phases. (a) UV-vis absorption spectra of TMB catalyzed by α -FeOOH, β -FeOOH and γ -FeOOH in the presence of H_2O_2 , respectively. (b) Kinetic curves of the system catalyzed by α -FeOOH, β -FeOOH and γ -FeOOH in the presence of H_2O_2 , respectively (color online).

催化底物之间的结合能力以及催化效率方面的差异, 我们利用酶学方法测定了其米氏常数(K_m)和最大反应速率($V_{\max}$). 如图S1 (网络版补充材料)和表1所示, α -FeOOH、 β -FeOOH和 γ -FeOOH对底物 H_2O_2 的 K_m 值分别为0.79、0.3、2.96 mM, 对底物TMB的 K_m 值分别为6.02、0.94、2.37 mM. K_m 值越小, 说明催化剂与底物之间的亲和力越好. 上述结果说明, 无论是对底物

H_2O_2 还是TMB, β -FeOOH的亲和力都是最好的. 但是, 从计算得到的 $V_{\max}$ 结果分析, γ -FeOOH对底物 H_2O_2 催化氧化的 $V_{\max}$ 分别是 α -FeOOH和 β -FeOOH的7.2倍和2.9倍, 对底物TMB催化氧化的 $V_{\max}$ 是 α -FeOOH和 β -FeOOH的7.4倍和2.1倍. 该结果说明, γ -FeOOH对底物 H_2O_2 和TMB的亲和力虽不是最好的, 但其催化氧化能力却是最强的, 这与动力学实验结果一致. 催化剂与底

表 1 不同晶型FeOOH催化氧化TMB-H₂O₂的稳态动力学参数**Table 1** Steady-state kinetic parameters of catalyzed oxidation of TMB-H₂O₂ by FeOOH with different crystalline phases

纳米酶	底物	K_m (mM)	V_{max} (M s ⁻¹)	K_{cat} (nmol m ⁻² s ⁻¹)
α -FeOOH	H ₂ O ₂	0.79	3.97×10^{-9}	0.79
β -FeOOH	H ₂ O ₂	0.30	1.00×10^{-8}	2.01
γ -FeOOH	H ₂ O ₂	2.96	2.87×10^{-8}	5.76
α -FeOOH	TMB	6.02	2.95×10^{-9}	2.22
β -FeOOH	TMB	0.94	1.04×10^{-8}	1.60
γ -FeOOH	TMB	2.37	2.19×10^{-8}	4.40

物的亲和力确实对催化活性有影响^[39~41], 但亲和力越大, 其催化活性并不一定就越高. 因此, 近年来的相关研究已广泛使用催化常数(K_{cat})来描述纳米酶催化活性的强弱^[42,43].

为了更准确地比较 α -FeOOH、 β -FeOOH和 γ -FeOOH的本征活性, 我们通过分别测试其比表面积进一步计算了它们作为类过氧化氢酶的催化常数(K_{cat}). 如图S2所示, 通过氮气吸附-解吸等温线测得 α -FeOOH、 β -FeOOH和 γ -FeOOH的比表面积(S_{BET})分别为71.46、237.89和258.65 m²/g. 考虑到催化反应只涉及纳米晶表面, 因此由式(1)计算的 K_{cat} 代表单位时间

单位比表面积催化氧化底物的摩尔量^[42].

$$K_{cat} = V_{max} / (S_{BET} \cdot [FeOOH]) \quad (1)$$

上式中[FeOOH]代表体系中FeOOH纳米酶的浓度. 由此计算出 α -FeOOH、 β -FeOOH和 γ -FeOOH对底物H₂O₂的 K_{cat} 值分别为0.79、2.01、5.76 nmol m⁻² s⁻¹, 而对底物TMB的 K_{cat} 值分别为2.22、1.60、4.40 nmol m⁻² s⁻¹, 进一步证明了三种晶体结构中 γ -FeOOH具有最高的类过氧化物酶活性.

已有报道表明形貌是影响纳米酶活性的重要因素之一, 相关研究主要集中在晶型结构相同而形貌不同的纳米酶^[32,44~47], 而不同晶型结构对纳米酶催化效率的影响鲜有报道. 为了探究不同晶相FeOOH与其类过氧化物酶活性之间的关系, 我们进一步利用X射线光电子能谱(XPS)分别对 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH的表面化学组成进行了表征. 如图4所示, 全光谱图中三种晶相FeOOH的Fe 2p和O 1s特征峰都较为明显; Fe 2p的高分辨XPS光谱显示, Fe 2p_{1/2}和Fe 2p_{3/2}分别由710、712和724、726 eV四组峰组成, 表明不同晶相FeOOH表面均含有Fe²⁺和Fe³⁺. 然而, 通过分析发现, 三种不同晶相FeOOH表面的Fe²⁺和Fe³⁺比值存在显著差异. 相比于 α -FeOOH (0.73)和 β -FeOOH (1.12), γ -FeOOH具有最高的Fe²⁺/Fe³⁺比值(1.27), 表明 γ -FeOOH

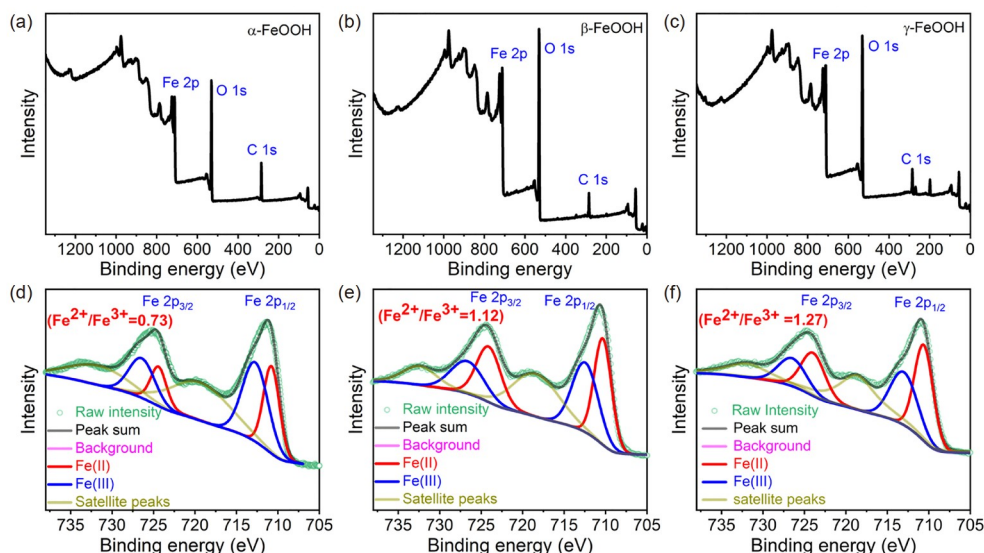


图 4 不同晶相FeOOH的XPS光谱图. (a~c) α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH的XPS全光谱图; (d~f) α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH的Fe 2p高分辨光谱图(网络版彩图)

Figure 4 XPS spectra of FeOOH with different crystalline phases. (a~c) The XPS full spectra of α -FeOOH, β -FeOOH and γ -FeOOH, respectively; (d~f) the Fe 2p high-resolution spectra of α -FeOOH, β -FeOOH and γ -FeOOH, respectively (color online).

表面 Fe^{2+} 含量相对较高. 根据文献报道, 在含有混合价态Fe元素的纳米酶中, Fe^{2+} 是催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ (芬顿反应)的主要活性成分^[43]. 因此, 除了晶体结构方面的差异, 我们推测 α - FeOOH 、 β - FeOOH 和 γ - FeOOH 的类过氧化物酶活性差异主要是由于其表面 Fe^{2+} 活性成分含量不同导致.

3.3 基于 γ - FeOOH 的类过氧化物酶活性检测 Hg^{2+}

汞离子(Hg^{2+})是一种常见的高毒性重金属污染物^[48], 它可通过空气、水以及土壤等方式进行迁移. 相关毒理学研究证实, Hg^{2+} 难以降解, 易于在人体和生态系统中累积, 长期接触会对中枢神经系统^[49]、免疫系统以及内分泌系统^[50]造成严重和永久性的损害, 严重威胁人体健康和自然环境. 因此, 开发快速、灵敏、高选择性的 Hg^{2+} 检测方法对环境监测和人类生命健康都具有重要意义. 借助 γ - FeOOH 纳米酶的高效催化作用, 我们建立了一种检测水环境中 Hg^{2+} 的荧光分析新方法. 如图5所示, 该方法以维生素B1 (VB_1)为底物, 在 H_2O_2 辅助下 γ - FeOOH 可有效催化氧化 VB_1 生成具有蓝色荧光的氧化产物硫色素, 其最大发射波长位

于400 nm处; 而 Hg^{2+} 的引入可有效猝灭硫色素的荧光, 且荧光猝灭程度与 Hg^{2+} 的浓度在一定范围内呈比例关系. 为进一步探讨传感机制, 我们分别测试了不加入 Hg^{2+} 以及催化氧化反应前和反应后加入 Hg^{2+} 的荧光光谱. 如图S3a所示, 只有在催化氧化前加入 Hg^{2+} 才会引起反应体系的荧光变化, 这可能是由于 Hg^{2+} 与 VB_1 发生络合, 阻止了 VB_1 的催化氧化, 从而导致荧光强度降低. 为了验证这一推测, 我们测试了 Hg^{2+} 与 VB_1 反应前后的吸收光谱. 如图S3b所示, VB_1 与 Hg^{2+} 反应后, 其246 nm的吸收峰发生了明显的蓝移, 且吸收强度明显增加, 证明 Hg^{2+} 与 VB_1 发生了络合作用.

为实现 Hg^{2+} 的高灵敏检测, 我们对反应条件进行了系统优化, 包括试剂浓度、pH、温度和反应时间 (图S4). 在最佳反应条件下, 该体系在400 nm处的荧光强度随着 Hg^{2+} 浓度的增加而逐渐降低, 其荧光强度的变化(F_0-F)与 Hg^{2+} 浓度在10~100 nM范围内呈现良好的线性关系, 线性回归方程为(F_0-F)= $5.975[\text{Hg}^{2+}]$ +86.419 ($R^2=0.9987$), 检出限低至2 nM (图6). 相比于其他 Hg^{2+} 检测方法(表S1), 本文所建立的分析方法具有简便快捷、灵敏度较高的优势.

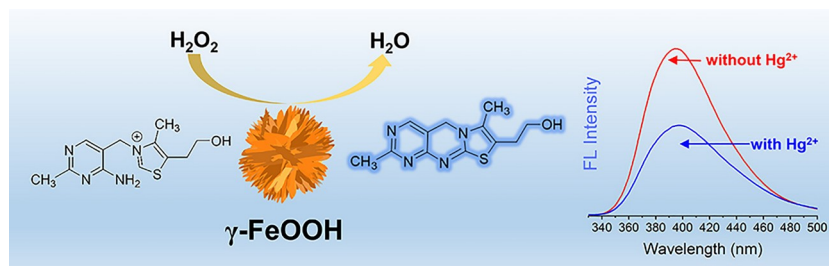


图5 基于 γ - FeOOH 类过氧化物酶活性检测 Hg^{2+} 的示意图(网络版彩图)

Figure 5 Schematic illustration showing the detection of Hg^{2+} based on the peroxidase-like activity of γ - FeOOH (color online).

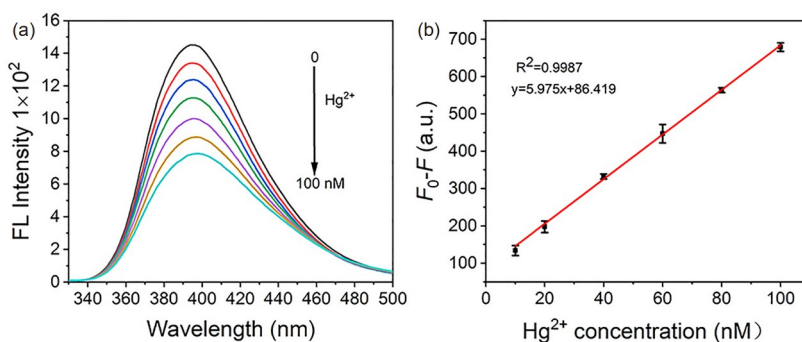


图6 不同浓度 Hg^{2+} 存在下的荧光光谱图(a)及相应的标准曲线图(b) (网络版彩图)

Figure 6 (a) Fluorescence spectra in the presence of Hg^{2+} with different concentrations and (b) the corresponding standard curves (color online).

选择性是评估分析方法的重要参数. 为了考察该方法对Hg²⁺检测是否具有选择性, 我们对比了其他常见金属阳离子(包括Na⁺、Mn²⁺、Mg²⁺、K⁺、Ca²⁺、Sn²⁺、Ba²⁺、Ni²⁺、Cr³⁺、Cu²⁺)对该催化反应体系的响应. 如图7所示, 在相同的实验条件下, 加入同等浓度的金属离子, 只有Hg²⁺可导致反应体系的荧光强度发生显著降低, 表明该反应体系对Hg²⁺具有特异性响应.

为评估该方法在实际样品检测中的准确性和可靠性, 我们以日用BB霜为检测对象进行了加标回收实验. 实验结果如表2所示, BB霜中Hg²⁺的加标回收率介于99.32%~101.7%之间, 相对标准偏差(RSD)介于3.6%~5.3%之间, 表明该方法可用于日用化妆品中Hg²⁺的含量检测. 此外, 为了评价该探针催化活性的稳定性, 我们对 γ -FeOOH纳米酶的可回收性进行了测试. 结果表明, 该纳米酶探针的活性再生性良好, 5次循环后仍能保留95%的活性(图S5).

4 结论

本文制备了不同晶相的 α -FeOOH、 β -FeOOH和 γ -FeOOH, 并深入探讨了其类过氧化物酶活性的差异及其机制. 研究表明, 相比 α -FeOOH和 β -FeOOH, γ -FeOOH与底物之间的亲和力虽不是最好, 但其对底物的催化氧化能力却是最强的, 表现为三者中 γ -FeOOH纳米酶具有最大的 $V_{\max}$ 和 K_{cat} . 机理研究进一步表明, γ -FeOOH表面的Fe²⁺/Fe³⁺比值明显高于 α -FeOOH和 β -FeOOH, 较高的Fe²⁺含量使其通过芬顿反应催化H₂O₂

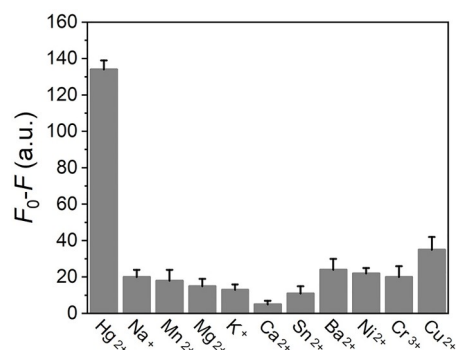


图7 该方法检测Hg²⁺的选择性

Figure 7 Selectivity of this method for Hg²⁺ detection.

表2 日用BB霜中Hg²⁺的加标回收实验结果

Table 2 Results of the spiked recovery test for Hg²⁺ detection in daily-used BB cream

样品	加入量(nM)	检测量(nM)	回收率(%)	RSD (%)
BB霜	25	25.42	101.7	5.3
BB霜	50	49.66	99.32	5.2
BB霜	75	75.54	100.7	3.6

分解产生·OH的路径中具有优势, 从而表现出较高的类过氧化物酶活性. 此外, 基于 γ -FeOOH的类过氧化物酶活性, 本文还建立了一种高灵敏和选择性检测Hg²⁺的荧光新方法, 并成功应用于日用BB霜中Hg²⁺的检测. 这项工作不仅为通过调控晶体结构获得高效催化活性的酶模拟物提供了典型示范, 同时也为纳米酶在环境污染物检测中的应用提供了有效方法.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Krall AS, Christofk HR. *Nature*, 2017, 546: 357–358
- Petzold T, Massberg S. *Immunity*, 2019, 50: 1024–1026
- Le JM, Bren KL. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 2168–2180
- Han H, Valdepérez D, Jin Q, Yang B, Li Z, Wu Y, Pelaz B, Parak WJ, Ji J. *ACS Nano*, 2017, 11: 1281–1291
- Gao L, Zhuang J, Nie L, Zhang J, Zhang Y, Gu N, Wang T, Feng J, Yang D, Perrett S, Yan X. *Nat Nanotech*, 2007, 2: 577–583
- Mikolajczak MSDJ, Berger DAA, Koksche PDB. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 60: 1423–1432
- Canli EG, Ila HB, Canli M. *Environ Sci Pollut Res*, 2019, 26: 938–945
- Zhao R, Zhang R, Feng L, Dong Y, Zhou J, Qu S, Gai S, Yang D, Ding H, Yang P. *Nanoscale*, 2022, 14: 361–372
- Rani M, Shanker U, Chaurasia AK. *J Environ Chem Eng*, 2017, 5: 2730–2739

- 10 Yang Q, Li L, Zhao F, Wang Y, Ye Z, Guo X. *Mater Lett*, 2019, 249: 89–92
- 11 Meng Y, Chen Y, Zhu J, Qi Y, Ding J, Zhou W. *Mater Horiz*, 2021, 8: 972–986
- 12 Wu S, Zhang P, Jiang Z, Zhang W, Gong X, Wang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 40191–40199
- 13 Sun A, Mu L, Hu X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 12241–12252
- 14 Wang L, Chen Y. *Sens Actuatur B-Chem*, 2022, 350: 130842
- 15 Zhang Q, He X, Han A, Tu Q, Fang G, Liu J, Wang S, Li H. *Nanoscale*, 2016, 8: 16851–16856
- 16 Fan L, Sun P, Huang Y, Xu Z, Lu X, Xi J, Han J, Guo R. *ACS Appl Bio Mater*, 2020, 3: 1147–1157
- 17 Prasad SN, Bansal V, Ramanathan R. *TrAC Trends Anal Chem*, 2021, 144: 116429
- 18 Zhang Y, Rui X, Simpson BK. *Curr Opin Food Sci*, 2021, 37: 10–16
- 19 Wei M, Lee J, Xia F, Lin P, Hu X, Li F, Ling D. *Acta Biomater*, 2021, 126: 15–30
- 20 Sang F, Yin S, Pan J, Zhang Z. *Anal Bioanal Chem*, 2021, 413: 7001–7007
- 21 Zhang L, Zhu Y, Zhang J, Zeng G, Dong H, Cao W, Fang W, Cheng Y, Wang Y, Ning Q. *Waste Manage*, 2019, 95: 289–297
- 22 Yang L, Gao MX, Zhan L, Gong M, Zhen SJ, Huang CZ. *Nanoscale*, 2017, 9: 2640–2645
- 23 Sun H, Cai S, Wang C, Chen Y, Yang R. *ChemBioChem*, 2020, 21: 2572–2584
- 24 Li M, Zhang H, Hou Y, Wang X, Xue C, Li W, Cai K, Zhao Y, Luo Z. *Nanoscale Horiz*, 2020, 5: 202–217
- 25 Ji P, Wang TY, Luo GF, Chen WH, Zhang XZ. *Chem Commun*, 2021, 57: 9398–9401
- 26 Veroniaina H, Wu Z, Qi X. *J Adv Res*, 2021, 33: 201–213
- 27 Zhu P, Chen Y, Shi J. *ACS Nano*, 2018, 12: 3780–3795
- 28 Huang Y, Ren J, Qu X. *Chem Rev*, 2019, 119: 4357–4412
- 29 Jiao J, Fan K, Hu Z, Yan X, Du P. *Sci Sin Chim*, 2019, 12: 1442–1453 (in Chinese) [焦健, 范克龙, 胡志刚, 阎锡蕴, 杜鹏. 中国科学: 化学, 2019, 12: 1442–1453]
- 30 Wang Z, Zhang R, Yan X, Fan K. *Mater Today*, 2020, 41: 81–119
- 31 Wang S, Chen W, Liu AL, Hong L, Deng HH, Lin XH. *ChemPhysChem*, 2012, 13: 1199–1204
- 32 Ge C, Fang G, Shen X, Chong Y, Wamer WG, Gao X, Chai Z, Chen C, Yin JJ. *ACS Nano*, 2016, 10: 10436–10445
- 33 Xi Z, Cheng X, Gao Z, Wang M, Cai T, Muzzio M, Davidson E, Chen O, Jung Y, Sun S, Xu Y, Xia X. *Nano Lett*, 2020, 20: 272–277
- 34 Ghosh S, Roy P, Karmodak N, Jemmis ED, Muges G. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 4510–4515
- 35 Li Y, Lv Z, Zhang S, Zhang Y, Wu S, Liu R. *J Inorg Organomet Polym*, 2022, 32: 1400–1408
- 36 Xu W, Wang M, Li Z, Wang X, Wang Y, Xiang M, Yin Y. *Nano Lett*, 2017, 17: 13–18
- 37 Wu S, Lu J, Ding Z, Li N, Fu F, Tang B. *RSC Adv*, 2016, 6: 82118–82130
- 38 Yang D, Lei L, Yang K, Gao K, Jia T, Wang L, Wang X, Xue C. *Microchim Acta*, 2022, 189: 58
- 39 Wang YL, Chen SH, Ni F, Gao F, Li MG. *Electroanal*, 2009, 19: 2125–2132
- 40 Liu X, Wang Q, Zhao H, Zhang L, Su Y, Lv Y. *Analyst*, 2012, 137: 4552–4558
- 41 Qiao F, Wang J, Ai S, Li L. *Sens Actuatur B-Chem*, 2015, 216: 418–427
- 42 Meng Y, Zhao K, Zhang Z, Gao P, Yuan J, Cai T, Tong Q, Huang G, He D. *Nano Res*, 2020, 13: 709–718
- 43 Qiu Y, Yuan B, Mi H, Lee JH, Chou SW, Peng YK. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 8872–8878
- 44 Wang B, Ju P, Zhang D, Han X, Zheng L, Yin X, Sun C. *Microchim Acta*, 2016, 183: 3025–3033
- 45 Hu G, Jin W, Chen Q, Cai Y, Zhu Q, Zhang W. *Appl Phys A*, 2016, 122: 874
- 46 Fa M, Yang D, Gao L, Zhao R, Luo Y, Yao X. *Appl Surf Sci*, 2018, 457: 352–359
- 47 Qin H, Yang Y, Shi W, She Y. *Environ Sci Pollut Res*, 2021, 28: 26558–26570
- 48 Kim KH, Kabir E, Jahan SA. *J Hazard Mater*, 2016, 306: 376–385
- 49 Cariccio VL, Samà A, Bramanti P, Mazzon E. *Biol Trace Elem Res*, 2019, 187: 341–356
- 50 Minoia C, Ronchi A, Pigatto P, Guzzi G. *Crit Rev Toxicol*, 2009, 39: 627

Effect of crystal structure on the peroxidase-like activity of FeOOH nanozyme and its application in Hg²⁺ detection

Qingzhou He, Zhongwei Jiang^{*}, Yi Wang^{*}

Engineering Research Center for Biotechnology of Active Substances (Ministry of Education), Chongqing Key Laboratory of Green Synthesis and Applications, College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

**Corresponding authors (email: ywang@cqnu.edu.cn; zwjiang@cqnu.edu.cn)*

Abstract: The catalytic activity of nanozymes is largely dependent on the crystal structure and physicochemical properties of nanomaterials. In this study, three kinds of ferric oxyhydroxide (α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH) nanoparticles with different crystal structures were synthesized in a controlled manner, and the difference of peroxidase-like activity and their mechanism were systematically studied. The results showed that γ -FeOOH had higher peroxidase-like activity than the other two crystal structures, and its catalytic constants are 2.0 and 2.6 times those of α -FeOOH and β -FeOOH, respectively, which was attributed to the higher Fe²⁺/Fe³⁺ ratio on the surface of γ -FeOOH than that of α -FeOOH and β -FeOOH. Further, based on the excellent peroxidase-like activity of γ -FeOOH, a new rapid, highly sensitive and selective fluorescence method was established for the detection of Hg²⁺ with vitamin B1 as a substrate. The detection range is 10–100 nM and the detection limit is 2 nM. This method has been applied to the determination of Hg²⁺ content in daily-used cosmetics. This work provides an effective way to obtain enzyme mimics with high catalytic activity by regulating crystal structure, and develops a new method for detecting Hg²⁺ based on the principle of nanozyme catalysis.

Keywords: ferric oxyhydroxide, crystal structure, nanozyme, vitamin B1, mercury ion

doi: [10.1360/SSC-2023-0003](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0003)