矿物纳米酶介导的元素生物地球化学循环及环境效应

池志瀨^{1,2}, 余光辉^{1*}

1. 天津大学地球系统科学学院; 表层地球系统科学研究院, 环渤海地球关键带科学与可持续发展重点实验室, 环渤海滨海地球关键带野外科学观测研究站, 天津 300072;

2. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095

* 通讯作者, E-mail: yuguanghui@tju.edu.cn

收稿日期: 2020-11-11; 收修改稿日期: 2021-02-27; 接受日期: 2021-03-15; 网络发表日期: 2021-05-26

国家自然科学基金面上项目(批准号: 41977271)和国家重点研发计划项目(编号: 2020YFC1806803)资助

摘要 地球系统中每年周转的矿物纳米颗粒有数十亿吨。部分矿物纳米颗粒已被证明具有类酶活性(称为“矿物纳米酶”), 并广泛分布在大气、海洋、水体、土壤等生态环境中。与天然酶相比, 矿物纳米酶催化效率可控, 同时对热、酸、碱具有较大范围的耐受性。作为多学科交叉融合的新产物, 矿物纳米酶已被广泛应用于多个学科领域。本文系统梳理了地球系统中矿物纳米酶的种类与特性, 探讨了矿物纳米酶在环境生物地球化学循环中的关键作用, 重点阐述了矿物纳米酶的界面过程与机制, 最后展望了地球系统中矿物纳米酶的优先发展方向。

关键词 纳米酶, 过氧化物酶, 纳米矿物, 活性氧自由基, 生物地球化学循环

1 引言

矿物是无机物, 而酶是有机物(蛋白质)。然而, 当矿物粒径小到一定程度(即纳米)时, 则具有了天然酶的催化活性, 称为矿物纳米酶。自2007年中国科学院生物物理研究所阎锡蕴院士团队发现磁铁矿(Fe_3O_4)纳米颗粒具有辣根过氧化物酶(POD)特性后, 越来越多的纳米级矿物被证实有天然酶的催化活性(Gao等, 2007; Wei和Wang, 2013; Jiang等, 2019; Zhang等, 2020)。这些纳米级矿物在三维尺度上至少有一个维度上介于1~100nm之间(Hochella等, 2008; 刘娟等, 2018)。纳米酶的发现改变了以往人们认为无机纳米材料是一种生物惰

性物质的传统观念, 揭示了纳米材料内在的生物效应及新特性(焦健等, 2019)。在地球系统中, 纳米级矿物主要由纳米矿物(nanominerals)和矿物纳米颗粒(mineral nanoparticles)组成。前者是指只能以纳米尺寸稳定存在的矿物, 如水铁矿($\text{Fe}_{10}\text{O}_{14} \cdot (\text{OH})_2$)、水铝英石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.22\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$)和伊毛缟石($(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$)等, 而后者是指既能以纳米颗粒存在、也能以大尺寸晶体存在的矿物, 如赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、高岭石和伊利石等(Hochella等, 2008)。矿物纳米酶在不同的pH环境条件下可表现出不同类型酶的催化活性。例如, 在酸性条件下, 磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)和磁铁矿均具有类过氧化物酶(POD)活性, 通过催化过氧化氢(H_2O_2)产生羟基自由基

中文引用格式: 池志瀨, 余光辉. 2021. 矿物纳米酶介导的元素生物地球化学循环及环境效应. 中国科学: 地球科学, 51(8): 1203–1213, doi: [10.1360/SSTe-2020-0322](https://doi.org/10.1360/SSTe-2020-0322)

英文引用格式: Chi Z, Yu G. 2021. Nanozyme-mediated elemental biogeochemical cycling and environmental effects. Science China Earth Sciences, 64(7): 1015–1025, <https://doi.org/10.1007/s11430-020-9756-5>

(HO[•]); 而在中性条件下, 磁赤铁矿和磁铁矿则具有类过氧化氢酶(CAT)活性, 催化分解H₂O₂而生成H₂O和O₂ (Chen等, 2012). 与天然酶类似, 这些矿物纳米酶也遵循催化动力学原理和机制, 如乒乓反应(Gao等, 2007; Liang和Yan, 2019)、米氏原理(Jiang等, 2018)等. 因此, 矿物纳米酶并不是一个新的概念, 它属于纳米酶中的一类. 然而, 与天然酶的不同之处在于, 矿物纳米酶具有生产成本低廉、便于运输保存、催化效率可控, 同时对热、酸、碱具有较大范围的耐受性等优良特性(罗成等, 2015; 李卓轩等, 2018).

在全球尺度上, 每年有数十亿吨自然发生的纳米级矿物在地球系统中周转(Hochella等, 2019). 这些矿物中有相当一部分可以作为矿物纳米酶(Wei和Wang, 2013; Jiang等, 2018), 并广泛分布在大气、海洋、水体、土壤等生态环境及生物体、蛋白质(如铁蛋白)中(Hochella等, 2008; 万泉等, 2016). 纳米矿物酶形成的途径主要包括“自上而下”(top down)和“自下而上”(bottom up)两种. 具体而言, 地球关键带中宏观地质体通过风化、地震等地质作用“自上而下”地形成纳米矿物或者元素各形态通过结晶、反应、生物作用等“自下而上”地形成纳米矿物(万泉等, 2016; Sorokina和Gysev, 2018). 鉴于比表面积大、表面原子占比高、表面电荷密集、禁带宽度宽、催化性能强等特点(Chernyshova等, 2010; Dutta等, 2012; Jans和Huo, 2012; Gao等, 2014), 矿物纳米酶对生态环境中元素生物地球化学循环具有重要作用. 尽管矿物纳米酶已被广泛地应用于疾病诊断、临床治疗、生物传感等多个学科领域(李卓轩等, 2018; 焦健等, 2019), 但研究者对地球系统中矿物纳米酶参与的环境生物地球化学过程及其生态环境效应了解甚少. 迄今为止, 国内外尚未见地球系统中矿物纳米酶介导的元素生物地球化学循环及环境效应的综述报道. 本文系统梳理了地球系统中矿物纳米酶的种类与特性, 探讨了矿物纳米酶在环境生物地球化学循环中的关键作用, 重点阐述了矿物纳米酶的界面过程与机制, 最后展望了地球系统中矿物纳米酶的优先发展方向.

2 地球系统中矿物纳米酶种类与特性

地球关键带(Earth's critical zone)是近地球表面、有渗透性、介于大气圈和岩石圈之间的地带, 垂直方

向的范围从树冠到地下水深层(朱永官等, 2015; Lü等, 2017). 地球关键带是物质和能量循环最活跃的地球表层系统, 也是元素生物地球化学过程最活跃的区域(Banwart等, 2019; 张甘霖等, 2019). 地球关键带中的黏土矿物是自然界中丰度最高的纳米级矿物, 在全球尺度上这些纳米级矿物约为10⁷~10⁸Tg(1Tg=10¹²g)(Hochella等, 2019). 通常, 纳米级矿物以多种状态(气溶胶、悬浮液、固态沉积物等)、形貌(粒子、薄膜、孔隙等)和组分(金属氧化物、硫化物、黏土矿物等)广泛存在于地球关键带中(Banfield和Zhang, 2001; Hochella等, 2008; 万泉等, 2016; 胡彬等, 2019). 这些纳米级矿物的表面存在着丰富的催化位点, 促使了前生命时期热液环境中费-托反应的发生, 在海洋中产生了足够多的简单有机质. 研究发现, 金属氧化物和硫化物和具有复杂表面结构的黏土矿物均能催化简单有机物的合成, 并可能在早期生命的演化中扮演着重要的角色(李一良和孙思, 2016). 例如, 科学家提出黏土矿物为异质催化和物质浓缩提供了场所, 可能在早期生物合成中发挥了重要作用, 并进一步促进了早期生命产生的可能(Bernal, 1949). 当黏土矿物存在时, RNA单体可以与黏土矿物有效结合, 催化形成更长的RNA分子(Ferris等, 1989; Ferris, 2005). 此外, 其他天然矿物纳米材料(如金属氧化物等)也通过地球关键带的风化过程而产生. 尽管这些纳米材料相对于黏土矿物的含量要低很多(Hochella等, 2019), 但作为纳米酶它们也在早期生命的演化中起关键作用. 目前已发现的纳米级矿物主要为两大类矿物纳米酶(Wei和Wang, 2013): 铁基纳米酶和非铁基金属纳米酶(表1). 这些矿物纳米酶在调节活性氧自由基(ROS)形成的氧化还原反应中发挥重要作用, 主要包括4大类: (1) 类氧化酶活性(OXD). 在酸性条件下, O₂可以直接被氧化酶催化成自由基. (2) 类过氧化物酶(POD). 可以在较大pH范围内(酸性、中性甚至弱碱性)将H₂O₂分解成HO[•]. (3) 类过氧化氢酶(CAT). 在中性条件下将H₂O₂转化成O₂和H₂O. (4) 超氧化物歧化酶(SOD). 在中性或弱碱性条件下将O₂^{•-}转化为O₂和H₂O.

不同的纳米级矿物具有不同的类酶活性, 甚至有些纳米级矿物具有多种类酶特性(表1). 例如, 磁铁矿兼有过氧化物酶、过氧化氢酶和氧化酶活性(Chen等, 2012; Jiang等, 2018; Chi等, 2021); 四氧化三锰具有超氧化物歧化酶、过氧化氢酶以及氧化酶活性(Yao等,

表 1 矿物纳米酶的种类及其应用^{a)}

矿物类型	纳米酶种类 [*]	酶活性	性质(nm)	应用	参考文献
赤铁矿(α -Fe ₂ O ₃)	POD	0.006单位	粒径: 20	生物矿化体系	Yu等, 2020
水铁矿(Fe ₁₀ O ₁₄ ·(OH) ₂)	POD	0.12单位	粒径: 3	生物矿化体系	Yu等, 2020
磁铁矿(Fe ₃ O ₄)	POD	0.01~0.03单位	粒径: 3~100	生物矿化体系	Chi等, 2021
	POD	5.1U mg ⁻¹	粒径: 20	纯溶液体系	Jiang等, 2018
	POD	NA ^{**}	粒径: 7.8	pH 4.8, 人源细胞	Chen等, 2012
	CAT	NA	粒径: 7.8	pH 7.4, 人源细胞	Chen等, 2012
磁赤铁矿(γ -Fe ₂ O ₃)	POD	NA	粒径: 9.0	pH 4.8, 人源细胞	Chen等, 2012
	CAT	NA	粒径: 9.0	pH 7.4, 人源细胞	Chen等, 2012
黄铁矿(FeS)	POD	NA	厚度: 8.0	pH 7.0, 过氧化氢测定	Dai等, 2009
二氧化锰(MnO ₂)	POD	NA	NA	pH 3~5, 免疫分析	Wan等, 2012
四氧化三锰(Mn ₃ O ₄)	SOD	NA	粒径: 7~8	pH 7.4, 炎症治疗	Yao等, 2018
	SOD	NA	粒径: 10~100	pH 7.4, 微生物-半导体杂化体	Chen等, 2020
	CAT	NA	粒径: 7~8	pH 7.4, 炎症治疗	Yao等, 2018
	CAT	NA	粒径: 7~8	pH 7.4, 微生物-半导体杂化体	Chen等, 2020
	OXD	NA	粒径: 10	pH 4.5, 谷胱甘肽测定	Xi等, 2019

a) * POD, 类过氧化物酶; CAT, 类过氧化氢酶; SOD, 超氧化物歧化酶; OXD, 类氧化酶活性. ** NA, 不可利用(not available)

2018; Xi等, 2019). 纳米级矿物的类过氧化物酶具有较大的pH调节范围. 例如, 当pH为3~5时, 二氧化锰仍具有很强的过氧化物酶催化活性, 而辣根过氧化物酶(HRP)的活性却急剧减弱(Wan等, 2012); 铁蛋白的类过氧化物酶活性在pH 2~11范围内的酶活性都很强. 在微生物-半导体杂化体系, 研究者利用Mn₃O₄纳米酶的类超氧化物歧化酶及类过氧化氢酶性质, 可以达到即时消除光照过程中产生的ROS, 保护杂化体系, 维护其催化性能. 研究结果表明, 负载Mn₃O₄纳米酶后, 羟基自由基、超氧自由基和过氧化氢的浓度分别降低了90%、77.6%和26%, 硝酸盐还原速率提高了28%, 氧化亚氮排放降低了78%(Chen等, 2020). 与天然辣根过氧化物酶(HRP)相类似, 铁矿物中水铁矿、赤铁矿和磁铁矿已被证明具有经典的催化颜色反应(图1). 在铁矿物中, 由于水铁矿具有最小的粒径和最大的比表面积, 所以表现出最高的过氧化物酶活性; 磁铁矿具有二价铁和三价铁, 所以过氧化物酶活性要高于赤铁矿(Chi等, 2021; Yu等, 2020).

此外, 矿物纳米酶具有与普通蛋白酶明显不同的特征(表2). 蛋白酶具有催化效率高、底物选择特异性强、催化反应类别广等优点, 但是在应用上存在生产成本高、保存运输成本高、使用条件苛刻、范围窄等缺点; 与蛋白酶相比, 虽然矿物纳米酶催化效率低, 但

却具有制备过程简单、容易大规模制备、性质稳定、可重复使用、对外界环境耐受性强、制造及储存成本低等优点(Wei和Wang, 2013; 罗成等, 2015; Jiang等, 2018).

3 矿物纳米酶在环境生物地球化学循环中的关键作用

3.1 矿物纳米酶与微生物的协同演化

纳米酶是连接无机与有机、纳米科学与生物学的桥梁(图2). 以碳含量来衡量, 表层地球系统的土壤中分别包含70亿吨和120亿吨的细菌和真菌(Bar-On等, 2018). 研究已表明, 全球2/3以上的矿物有生物印迹(Hazen等, 2008), 这些矿物在微生物作用下形成矿物纳米颗粒. 由于微生物是最早(约35亿年)出现在地球上的生命(Dodd等, 2017), 因此寻找古老地层中的微生物化石可为地球生命起源时间、生命起源的条件、早期生命存在环境以及早期生命演化研究提供重要的信息. 微生物的生存与其周围环境密切相关, 而无机矿物更是与微生物直接接触(李晓敏等, 2019). 前人研究指出蓝细菌产生的氧化锰矿物可协助其增强太阳辐射抵抗能力(Parchert等, 2012). 最新研究结果也表明, 地表“矿物膜”中电活性菌与铁锰半导体矿

图1 天然过氧化物酶和矿物纳米酶催化底物(TMB, 四甲基联苯胺)的经典颜色反应

地球系统中普遍存在的矿物纳米酶(如水铁矿、赤铁矿和磁铁矿)均具有与天然蛋白酶相似的酶催化活性(修改自Yu等(2020)和Chi等(2021))

表2 矿物纳米酶与蛋白酶的主要不同特征

名称	物质组成	稳定性	催化功能	催化效率	可控性	其他
纳米酶	无机物	稳定性好	多种催化功能	低	易操控	价格低廉、易制备、可循环利用、易储存
蛋白酶	有机物	易失活	专一性	高	难控制	价格昂贵、不易提取、消耗品、储存条件苛刻

物分布呈正相关性,表明日光参与下半导体矿物光电子可参与微生物演化过程并在地球表层系统中发挥着持续性重要作用(任桂平等, 2020). 微生物矿化具有多种功能,影响金属元素的形态、毒性和迁移率以及促进新的生物活性纳米矿物的形成与溶解;反过来,微生物矿化过程也会影响微生物的生长、活性和繁殖(Gadd, 2009; Li等, 2019; Aeppli等, 2019; Du等, 2019). 对于半导体纳米矿物(如赤铁矿、磁铁矿等)而言,当外界光能量大于或等于禁带宽度时,矿物表面会形成一个光空穴(价带光空穴和导带光电子)(鲁安怀等, 2014);而这些光电子可以被非光合微生物利用从而促进自身的生长代谢活动(Lu等, 2012). 微生物-矿物间的互作是环境地学领域研究的热点问题,在地球演化、元素生物地球化学循环和土壤形成过程中具有关键作用(朱永官等, 2014; 谢树成等, 2016). 然

而,目前研究者并不清楚这些纳米级矿物如何影响微生物的功能与演化.

最近研究发现,模式真菌木霉(*Trichoderma guizhouense* NJAU4742)与赤铁矿作用后,在菌丝周围形成一层亚微米富氧(¹⁶O⁻)矿物膜(Yu等, 2020). 这些矿物膜由大量的水铁矿纳米颗粒(<5nm)组成. 同时,真菌矿物膜中的矿物具有较强的纳米酶(过氧化物酶)活性. 进一步研究发现,矿物纳米酶的活性主要由矿物表面的氧空位(oxygen vacancy, O_V)决定,而这些氧空位被矿物表面的羟基占据(Yu等, 2020). 在与矿物作用过程中,真菌通过增加矿物表面的氧空位而提升矿物的过氧化物酶活性,有效消除真菌胞外产生的O₂⁻和H₂O₂;而真菌对矿物过氧化物酶活性的提升,不仅缓解了生物体的氧化应激压力,也有助于真菌获取微生物必需的铁元素,同时可以减少生物自身胞外酶的分泌从而节省

图2 矿物纳米酶是连接无机与有机、纳米科学与生物学的桥梁

基于矿物纳米酶的新发现(Gao等, 2007; Yu等, 2020), 强调了地球系统中大量存在的纳米矿物酶对地球科学和生态学的启示意义

能量(图3)。由于植物根部土壤真菌菌丝的累积长度为200~800km kg⁻¹(Söderström, 1979), 同时全球94%以上的陆地植物与真菌形成共生关系(Genre等, 2020), 因此矿物纳米酶对微生物-矿物协同演化、表层地球系统中养分循环、矿物碳封存及应对全球变化均有重要的参考价值。

此外, 矿物纳米酶催化分解H₂O₂产生了强氧化性的HO·, 也会显著影响细菌生长。例如, 研究发现铁基矿物纳米酶通过产生HO·而抑制模式细菌——铜绿假单胞菌(*Pseudomonas brassicacearum* J12)的生长(Du等, 2019)。同时, 附着在细菌表面甚至迁移到细胞内部的矿物纳米酶会产生HO·导致细菌的细胞壁膜穿透。赤铁矿的粒径越小, 该现象越明显, 且革兰氏阴性菌要比革兰氏阳性菌更易受过氧化物酶活性影响(Karim等, 2018; Qu等, 2019)。在H₂O₂浓度为13.5mg L⁻¹, 单独使用H₂O₂杀菌效率低于15%, 而加入微量的Fe₃O₄纳米酶杀灭大肠杆菌的效率达到100%(Zhang等, 2013)。

微生物-矿物相互作用产生的纳米级次生矿物广泛存在于地球环境中(朱永官等, 2014)。根据微生物作用的差异, 微生物矿化可分为两种主要类型: 微生物诱导矿化和微生物控制矿化。微生物诱导矿化是指微生物的新陈代谢活动影响了周围环境的pH、Eh以及有机物(多糖、蛋白质等)的累积, 进而导致局部微环境变化并引发矿物沉淀(Dove等, 2003)。生物诱导成因矿物的标志是其具有异质性, 矿物的形貌、含水量、成分、大小和结构随环境不同具有较大的差异。在自然

图3 矿物纳米酶与真菌的界面过程与养分获取机制

提出了真菌通过激活纳米-生物界面上矿物中晶格氧产生强氧化性羟基自由基而获取养分的新机制(修改自Yu等(2020))

界中, 蓝细菌通过光合作用驱动碳酸钙矿物形成是微生物诱导矿化的典型例子(Dupraz等, 2009)。微生物控制矿化是指微生物利用细胞活动指导生物矿物的成核和生长过程, 并控制生物矿物的形态和形成位置(Dove等, 2003)。微生物控制矿化作用的典型代表是趋磁细菌, 它们是一类能沿着磁场方向和氧浓度梯度方向运动的革兰氏阴性细菌, 在陆地和海洋环境中均有发现(Frankel等, 1997; Byrne等, 2010; Fdez-Gubieda等, 2013; Nudelman等, 2018; Lin等, 2020)。趋磁细菌体内的磁小体已被当作生命磁性化石, 成为探索地球早期及地外生命活动的重要线索; 同时, 其体内特定的磁铁矿相关蛋白(MAPs)参与调节磁铁矿的形核、尺寸和形状(Nudelman等, 2018)。研究表明, 趋磁细菌可以利用周围环境的铁(包括铁离子、水铁矿等)合成能够在地磁场中定向的晶体结构好和高化学纯度的磁铁矿纳米颗粒(Byrne等, 2010; Fdez-Gubieda等, 2013)。此外, 生物矿化产生的纳米级次生矿物(磁铁矿纳米颗粒)有可能通过类酶活性减弱或清除细胞内活性氧自由基对微生物的毒害(Guo等, 2012)(图4)。由于紫外线辐射和游离铁生成的活性氧自由基是地球早期生命面临的主要环境挑战, 趋磁细菌合成的磁小体的最初功能可能不是感应地磁场, 而是作为一种纳米酶以降低早期生物体内的活性氧浓度, 维持细胞内正常的氧化还原水

图4 微生物感磁的扩展适应起源与矿物纳米酶消除活性氧机制

提出了一种生物感磁起源的新认识, 强调了微生物感磁的扩展适应这一演化过程(修改自Lin等(2020))

平, 从而有利于生物的生存(Lin等, 2020). 然而, 目前对趋磁细菌合成磁铁矿感磁以及降低细胞体内活性氧自由基毒性的结果都是间接证据推测, 还需要今后的实验进一步证实.

3.2 矿物纳米酶介导的元素生物地球化学循环过程

地球系统中有大量的细菌和真菌, 这些微生物均可产生不同水平的 $O_2^{\cdot-}$ 或 H_2O_2 . 研究发现, 变形菌门(*Proteobacteria* clades)、拟杆菌门(*Bacteroidetes*)、放线菌门(*Actinobacteria*)和厚壁菌门(*Firmicutes*)可以产生 $0.02\sim 20\text{amol cell}^{-1}\text{h}^{-1}$ 速率的 $O_2^{\cdot-}$ (Diaz等, 2013). 因此, 矿物纳米酶和微生物相互作用在驱动元素生物地球化学循环过程中扮演重要的角色(图5). 例如, 磁铁矿纳米酶可以将 O_2 转化为超氧化物($O_2^{\cdot-}$)(Liang和Yan, 2019). $O_2^{\cdot-}$ 具有快速还原(如Cu(II)和Fe(III))或氧化(如Mn(II)、Cu(I)和Fe(II))水溶性金属离子的能力(Voelker等, 2000; Hansel等, 2012; Yu等, 2020). 在超氧化物歧化酶的作用下, 超氧化物可以直接转化成 O_2 或 H_2O_2 . 事实上, $O_2^{\cdot-}$ 已被证明是水中溶解氧的重要来源(Sutherland等, 2020). 矿物纳米酶催化 H_2O_2 分解产生的 $HO^{\cdot}$ 具有强氧化性(Jiang等, 2018). 研究发现, $HO^{\cdot}$ 的形成会加速土壤中难降解性有机质的分解, 从而改变土壤中碳、氮等元素的可利用性(Jensen等, 2001; Yu和Kuzakov, 2021). 同时, $HO^{\cdot}$ 与溶解性有机质(DOM)的反应也是增加有机质生物可利用性的一个重要过程(Pullin等, 2004). 好氧微生物普遍会产生活性氧自由

图5 矿物纳米酶和微生物协同驱动元素生物地球化学循环

金属和非金属(如氧)元素是矿物纳米酶的催化活性中心(Wei和Wang, 2013; 李卓轩等, 2018; Chi等, 2021)和微生物普遍具有产超氧化物和过氧化氢的能力(Diaz等, 2013; Yu等, 2020)的重要发现, 是矿物纳米酶和微生物协同机制产生强氧化性羟基自由基的关键

基, 纳米矿物的类酶活性能够通过将 $O_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 转化为 O_2 而缓解生物体自身的氧化应激压力(Lin等, 2020).

3.3 矿物纳米酶与环境修复

矿物纳米酶催化 H_2O_2 产生强氧化性的 $HO^{\cdot}$ 已经被广泛运用于环境修复中. 研究发现, H_2O_2 通过附着在矿物纳米酶的表面使 H_2O_2 的O—O键被破坏分解成2个 $HO^{\cdot}$ (Lousada等, 2012; Xiong等, 2019), 所以纳米酶催化 H_2O_2 产生的自由基所需浓度更低. 矿物纳米酶催化分解 H_2O_2 , 可同时产生矿物表面结合态 $HO^{\cdot}$ 和游离态 $HO^{\cdot}$ (Li等, 2017). 由于游离态 $HO^{\cdot}$ 具有优异的反应活性, 因此在溶液中的扩散能力强, 但寿命很短; 而吸附在纳米矿物表面上的结合态 $HO^{\cdot}$, 衰减速度较慢(Bo-kare和Choi, 2014; Xu和Wang, 2017). 同时, 这两种不同存在形式的 $HO^{\cdot}$ 对有机污染物表现出不同的氧化性, 如研究发现表面结合态 $HO^{\cdot}$ 比游离态 $HO^{\cdot}$ 更有利于五氯苯酚的脱氯降解, 而游离态 $HO^{\cdot}$ 对苯甲酸和甲酸的氧化性更强(Li等, 2017). 此外, 矿物纳米酶可以有效降解有机污染物的pH范围更广. 例如, 在3.0~9.0的pH范围内, Fe_3O_4 纳米酶可以有效地去除罗丹明B染料(Wang等, 2010). 而在酸性和中性条件下, 磁铁矿纳米颗粒的质子化表面有利于形成金属氧化物-苯酚/苯胺络合物, 从而促进有机污染物的分解(Zhang等, 2009).

4 矿物纳米酶的影响因素与催化机制

4.1 矿物纳米酶催化活性的主要影响因素

矿物纳米酶的催化活性受纳米颗粒大小控制, 即粒径越小, 纳米酶的催化活性越强(Gao等, 2007; Gilbertson等, 2016). 随着矿物纳米酶的粒径减小, 矿物纳米酶的动力学常数(如米氏常数(K_m)和最大反应速率(V_{max}))逐渐增大(Asati等, 2009). 由于矿物纳米酶的粒径越小, 比表面积越大, 从而促进表面电荷和晶体缺陷增加以及矿物纳米酶与反应底物结合, 提高催化性能, 因此矿物纳米酶的催化活性与其比表面积成正比(Madden等, 2006; Yin等, 2015; Gilbertson等, 2016). 随着纳米矿物粒径的减小, 纳米矿物具有更多的边、角、台阶、扭折等活性位点(刘娟等, 2018), 暴露到环境表面的原子比例显著增加, 从而纳米矿物具有与大尺寸矿物不同的矿物学特征(Banfield和Zhang, 2001). 此外, 矿物纳米酶的颗粒大小也影响电子在纳米酶表面反应的传递速率, 使矿物纳米酶具备特殊的热力学性质和表面催化活性(Auffan等, 2009; Gilbert, 1991), 这是由于随着粒径越小, 纳米矿物的表面电荷会显著增加, 而当矿物的粒径小于10nm, 矿物表面双电层曲率明显增大, 传统的表面吸附络合模型将不再适用(Sonnefeld, 1993).

除了矿物粒径之外, 矿物纳米酶活性还依赖于矿物的形状、形貌和表面原子占比. 矿物纳米酶活性由纳米材料所暴露的晶面决定, 而这些晶面特性反过来又决定了纳米材料的形状、形貌和催化性能. 例如, 纳米赤铁矿的{001}、{012}和{110}晶面分别组成纳米片、纳米立方体和纳米棒, 不同晶面的比表面积和催化反应速率依次为: 纳米棒>纳米立方体>纳米片(Zhou等, 2012). 矿物纳米酶的暴露晶面控制着其电子结构和表面原子占比. 研究发现, 矿物纳米酶的表面原子是重要的催化活性位点(Zhou等, 2012). 磁铁矿纳米酶的类过氧化物酶催化活性依次为: 球形>三角盘状>八面体状(Liu等, 2011). 虽然三角盘状与八面体状的磁铁矿纳米酶具有相近的粒径和比表面积, 但是由于前者的原子结构拥有更开放的平面和暴露更多的化学键, 因此表现出更优异的催化活性(Hu等, 2008; Liu等, 2011). 矿物纳米酶表面金属价态也影响其催化活性. 研究发现, Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值越大, 磁铁矿纳米酶的过氧化物酶活性越强(Gao等, 2007). 此外, X射线光谱分析发

现真菌通过生长代谢活动促进纳米矿物表面形成氧空位增强纳米矿物的类酶活性, 从而加速活性氧自由基的分解以促进自身的生长(Yu等, 2020).

矿物纳米酶的界面催化活性还受外部环境控制, 如温度、pH、底物浓度等. 例如, 在温度为45℃、pH 5.1时, MnO_2 纳米线的类酶催化活性最高; 而当温度大于45℃、pH低于5时, MnO_2 纳米线的类酶催化活性急剧降低(Wan等, 2012). 与辣根过氧化物酶类似, 矿物纳米酶的类酶活性也受底物浓度(H_2O_2)影响: 较低浓度的 H_2O_2 有利于 MnO_2 纳米线的类酶活性, 随着 H_2O_2 浓度的增加, 它的类酶活性急剧降低. 不同的纳米酶也有着不同的最适温度和pH, 如 Fe_3O_4 纳米酶的最适催化温度为40℃, 最适pH为3.5(Wan等, 2012).

4.2 矿物纳米酶产生、分解和转换活性氧自由基的机理

矿物纳米酶的催化活性主要由矿物表面的氧空位决定, 而这些氧空位被矿物表面的羟基占据. 作为天然催化剂, 矿物纳米酶可以通过光化学反应产生活性氧自由基. 作为矿物纳米酶的一类, 过渡金属氧化物(Me_{tr})表面氧气分子(O_2)经紫外光($h\nu$)诱导可发生电子转移并产生 $O_2^{\cdot-}$ (式(1)). 该过程是源自过渡金属矿物的电子从价带跃迁至能量较高的导带, 相应地在价带留下一个光空穴(h^+), 然后电子转移到 O_2 上形成 $O_2^{\cdot-}$ (Georgiou等, 2015). 此外, 吸附在矿物纳米酶上的 H_2O_2 生成 $HO^{\cdot}$ 也可能涉及过渡金属氧化物上的光生活性氧自由基(Zent等, 2008)(式(1)~(2)).

研究发现, 矿物纳米酶的催化活性源自矿物表面. 与可溶性Fe(III)离子相比, 矿物表面的催化活性要高~50倍以上(Voinov等, 2011). 传统观点认为, 铁基纳米酶的催化活性主要来源于铁的氧化还原反应, 即芬顿反应(3)或类芬顿反应(4)~(6)在铁基纳米酶的催化过程中起主要作用(Garrido-Ramírez等, 2010; Chen等, 2012). 因此, 含有变价元素的矿物纳米酶(如磁铁矿)通常具有更高的纳米酶活性(Chi等, 2021), 并在土壤、沉积物、地表水、地下水中的元素地球化学循环方面起到重要作用(刘娟等, 2018). 然而, 最新研究表明(图6), 矿物纳米酶表面的氧空位在有效降解 $O_2^{\cdot-}$ 和

图6 矿物纳米酶的界面过程与催化机制

传统观点认为, 铁基纳米酶的催化活性主要来源于铁的氧化还原反应; 而最新研究发现, 矿物纳米酶表面的氧空位在有效降解 $O_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 而生成 $HO^{\cdot}$ 过程中起到更加重要的作用(修改自Chi等(2021))

H_2O_2 而生成 $HO^{\cdot}$ 过程中起到更加重要的作用(Chi等, 2021). 在与矿物作用过程中, 真菌通过增加矿物表面的氧空位而提升矿物纳米酶活性, 有效降解真菌胞外产生的 $O_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 ; 而真菌对矿物纳米酶活性的提升, 不仅缓解了生物体的氧化应激压力, 也有助于真菌获取微生物必需的铁元素, 同时可以减少生物自身胞外酶的分泌从而节省能量(Chi等, 2021).

式中 $\equiv Fe$ 为铁基纳米酶的表面铁。

5 展望

地球系统中有大量的矿物纳米颗粒. 近年来, 这些矿物纳米颗粒在地表环境中的存在形式、迁移转化规律以及自身的反应特性(吸附、氧化还原、催化等)已得到研究者广泛的关注和认识. 但这些纳米矿物颗粒的类酶活性及其对地表环境的影响方面的研究甚少. 同时, 矿物纳米酶的研究主要集中在实验室阶段. 目前, 以下3个方向仍需进一步加强和探索.

(1) 土壤中矿物纳米颗粒的类酶活性对土壤微生物群落结构演替的影响. 微生物-矿物相互作用与协同

演化是环境地质学领域研究的热点. 矿物在微生物作用下形成纳米级颗粒. 当前的研究主要集中于微生物对纳米级矿物形成的影响, 而忽略了这些矿物纳米酶的形成对微生物进化的意义.

(2) 矿物纳米酶对全球气候变化和土壤肥力的影响. 农业活动会影响土壤中纳米级矿物的种类和存在方式, 从而影响矿物纳米颗粒的类酶活性. 这些矿物纳米酶反过来也会影响地球系统中碳、氮循环, 全球气候变化和土壤肥力提升.

(3) 地球系统中矿物纳米酶对氧气循环的作用. 地球系统中存在着大量的微生物, 这些微生物普遍都会产生超氧化物和过氧化氢; 同时, 地球系统中也包含多种矿物纳米颗粒, 这些矿物纳米颗粒可能具有很强的过氧化氢酶活性催化超氧化物和过氧化氢转化成氧气促进氧循环, 进而影响地球系统中元素生物地球化学循环.

参考文献

- 胡彬, 张春霞, 吴海斌, 郝青振, 郭正堂. 2019. 西宁盆地始新世河湖相沉积序列黏土矿物组合特征及其古环境意义. 中国科学: 地球科学, 49: 569–583
- 焦健, 范克龙, 胡志刚, 阎锡蕴, 杜鹏. 2019. 纳米酶的发展态势与优先领域分析. 中国科学: 化学, 49: 1442–1453
- 李晓敏, 牟山, 陈娅婷, 刘同旭, 董军, 李芳柏. 2019. 稻田土壤微生物驱动的微好氧亚铁氧化耦合碳同化过程. 中国科学: 地球科学, 49: 1948–1959
- 李一良, 孙思. 2016. 地球生命的起源. 科学通报, 61: 3065–3078
- 李卓轩, 封开政, 张薇, 马明, 顾宁, 张宇. 2018. 纳米酶的催化机制及应用. 科学通报, 63: 2128–2139
- 刘娟, 盛安旭, 刘枫, 李晓旭, 琚宜文, 刘国恒. 2018. 纳米矿物及其环境效应. 地球科学, 43: 1450–1463
- 鲁安怀, 李艳, 王鑫, 丁竑瑞, 刘熠, 王长秋. 2014. 关键带中天然半导体矿物光电子的产生与作用. 地学前缘, 21: 256–264
- 罗成, 李艳, 龙建纲. 2015. 纳米材料模拟酶的应用研究进展. 中国科学: 化学, 45: 1026–1041
- 任桂平, 鲁安怀, 李艳, 王长秋, 丁竑瑞. 2020. 地表“矿物膜”半导体矿物光电子调控微生物群落结构演化特性研究. 地学前缘, 27: 195–206
- 万泉, 覃宗华, 琚宜文, 李姗姗, 傅宇虹, 谷渊涛. 2016. 纳米地球化学刍析: 起源、研究进展和发展方向. 矿物岩石地球化学通报, 35: 21–27
- 谢树成, 刘邓, 邱轩, 黄咸雨, Algeo TJ. 2016. 微生物与地质温压的一些等效地质作用. 中国科学: 地球科学, 46: 1087–1094

- 张甘霖, 朱永官, 邵明安. 2019. 地球关键带过程与水土资源可持续利用的机理. *中国科学: 地球科学*, 49: 1945–1947
- 朱永官, 段桂兰, 陈保冬, 彭新华, 陈正, 孙国新. 2014. 土壤-微生物-植物系统中矿物风化与元素循环. *中国科学: 地球科学*, 44: 1107–1116
- 朱永官, 李刚, 张甘霖, 傅伯杰. 2015. 土壤安全: 从地球关键带到生态系统服务. *地理学报*, 70: 1859–1869
- Aeppli M, Vranic S, Kaegi R, Kretzschmar R, Brown A R, Voegelin A, Hofstetter T B, Sander M. 2019. Decreases in iron oxide reducibility during microbial reductive dissolution and transformation of ferrihydrite. *Environ Sci Technol*, 53: 8736–8746
- Asati A, Santra S, Kaittanis C, Nath S, Perez J M. 2009. Oxidase-like activity of polymer-coated cerium oxide nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 48: 2308–2312
- Auffan M, Rose J M, Bottero J Y, Lowry G V, Jolivet J P, Wiesner M R. 2009. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat Nanotech*, 4: 634–641
- Banfield J F, Zhang H. 2001. Nanoparticles in the environment. *Rev Mineral Geochem*, 44: 1–58
- Banwart S A, Nikolaidis N P, Zhu Y G, Peacock C L, Sparks D L. 2019. Soil functions: Connecting earth's critical zone. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 47: 333–359
- Bar-On Y M, Phillips R, Milo R. 2018. The biomass distribution on earth. *Proc Natl Acad Sci USA*, 115: 6506–6511
- Bernal J D. 1949. The physical basis of life. *Proc Phys Soc A*, 62: 537–558
- Bokare A D, Choi W. 2014. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. *J Hazard Mater*, 275: 121–135
- Byrne M E, Ball D A, Guerquin-Kern J L, Rouiller I, Wu T D, Downing K H, Vali H, Komeili A. 2010. *Desulfovibrio magneticus* RS-1 contains an iron- and phosphorus-rich organelle distinct from its bullet-shaped magnetosomes. *Proc Natl Acad Sci USA*, 107: 12263–12268
- Chen X, Feng Q, Cai Q, Huang S, Yu Y, Zeng R J, Chen M, Zhou S. 2020. Mn_3O_4 nanozyme coating accelerates nitrate reduction and decreases N_2O emission during photoelectrotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans*-CdS. *Environ Sci Technol*, 54: 10820–10830
- Chen Z, Yin J J, Zhou Y T, Zhang Y, Song L, Song M, Hu S, Gu N. 2012. Dual enzyme-like activities of iron oxide nanoparticles and their implication for diminishing cytotoxicity. *ACS Nano*, 6: 4001–4012
- Chernyshova I V, Ponnurangam S, Somasundaran P. 2010. On the origin of an unusual dependence of (bio)chemical reactivity of ferric hydroxides on nanoparticle size. *Phys Chem Chem Phys*, 12: 14045–14056
- Chi Z L, Zhao X Y, Chen Y L, Hao J L, Yu G H, Goodman B A, Gadd G M. 2021. Intrinsic enzyme-like activity of magnetite particles is enhanced by cultivation with *Trichoderma guizhouense*. *Environ Microbiol*, 23: 893–907
- Dai Z, Liu S, Bao J, Ju H. 2009. Nanostructured FeS as a mimic peroxidase for biocatalysis and biosensing. *Chem Eur J*, 15: 4321–4326
- Diaz J M, Hansel C M, Voelker B M, Mendes C M, Andeer P F, Zhang T. 2013. Widespread production of extracellular superoxide by heterotrophic bacteria. *Science*, 340: 1223–1226
- Dodd M S, Papineau D, Grenne T, Slack J F, Rittner M, Pirajno F, O'Neil J, Little T S. 2017. Evidence for early life in Earth's oldest hydrothermal vent precipitates. *Nature*, 543: 60–64
- Dove P M, Yoreo J J D, Weiner S. 2003. Biomineralization. Washington: Mineralogical Society of America
- Du H Y, Yu G H, Sun F S, Usman M, Goodman B A, Ran W, Shen Q R. 2019. Iron minerals inhibit the growth of *Pseudomonas brassicacearum* J12 via a free-radical mechanism: Implications for soil carbon storage. *Biogeosciences*, 16: 1433–1445
- Dupraz C, Reid R, Braissant O, Decho A W, Norman R S, Visscher P T. 2009. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Sci Rev*, 96: 141–162
- Dutta A K, Maji S K, Srivastava D N, Mondal A, Biswas P, Paul P, Adhikary B. 2012. Peroxidase-like activity and amperometric sensing of hydrogen peroxide by Fe_2O_3 and Prussian Blue-modified Fe_2O_3 nanoparticles. *J Mol Catal A-Chem*, 360: 71–77
- Fdez-Gubieda M L, Muela A, Alonso J, García-Prieto A, Olivi L, Fernández-Pacheco R, Barandiarán J M. 2013. Magnetite biomineralization in *Magnetospirillum gryphiswaldense*: Time-resolved magnetic and structural studies. *ACS Nano*, 7: 3297–3305
- Ferris J P, Ertem G, Agarwal V K. 1989. The adsorption of nucleotides and polynucleotides on montmorillonite clay. *Origins Life Evol Biosphere*, 19: 153–164
- Ferris J P. 2005. Mineral catalysis and prebiotic synthesis: Montmorillonite-catalyzed formation of RNA. *Elements*, 1: 145–149
- Frankel R B, Bazylinski D A, Johnson M S, Taylor B L. 1997. Magneto-aerotaxis in marine coccoid bacteria. *Biophys J*, 73: 994–1000
- Gadd G M. 2009. Metals, minerals and microbes: Geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology*, 156: 609–643
- Gao L, Giglio K M, Nelson J L, Sondermann H, Travis A J. 2014. Ferromagnetic nanoparticles with peroxidase-like activity enhance the cleavage of biological macromolecules for biofilm elimination. *Nanoscale*, 6: 2588–2593

- Gao L, Zhuang J, Nie L, Zhang J, Zhang Y, Gu N, Wang T, Feng J, Yang D, Perrett S, Yan X. 2007. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. *Nat Nanotech*, 2: 577–583
- Garrido-Ramirez E G, Theng B K G, Mora M L. 2010. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—A review. *Appl Clay Sci*, 47: 182–192
- Genre A, Lanfranco L, Perotto S, Bonfante P. 2020. Unique and common traits in mycorrhizal symbioses. *Nat Rev Microbiol*, 18: 649–660
- Georgiou C D, Sun H J, McKay C P, Grintzalis K, Papapostolou I, Zisimopoulos D, Panagiotidis K, Zhang G, Koutsopoulou E, Christidis G E, Margiolaki I. 2015. Evidence for photochemical production of reactive oxygen species in desert soils. *Nat Commun*, 6: 7100
- Gilbert B. 1991. Molecular-scale processes involving nanoparticulate minerals in biogeochemical systems. *Comp Aid Innovat New Mater*, 59: 161–167
- Gilbertson L M, Albalghiti E M, Fishman Z S, Perreault F, Corredor C, Posner J D, Elimelech M, Pfefferle L D, Zimmerman J B. 2016. Shape-dependent surface reactivity and antimicrobial activity of nano-cupric oxide. *Environ Sci Technol*, 50: 3975–3984
- Guo F F, Yang W, Jiang W, Geng S, Peng T, Li J L. 2012. Magnetosomes eliminate intracellular reactive oxygen species in *Magnetospirillum gryphiswaldense* MSR-1. *Environ Microbiol*, 14: 1722–1729
- Hansel C M, Zeiner C A, Santelli C M, Webb S M. 2012. Mn(II) oxidation by an ascomycete fungus is linked to superoxide production during asexual reproduction. *Proc Natl Acad Sci USA*, 109: 12621–12625
- Hazen R M, Papineau D, Bleeker W, Downs R T, Ferry J M, McCoy T J, Sverjensky D A, Yang H. 2008. Mineral evolution. *Am Miner*, 93: 1693–1720
- Hochella M F, Lower S K, Maurice P A, Penn R L, Sahai N, Sparks D L, Twining B S. 2008. Nanominerals, mineral nanoparticles, and earth systems. *Science*, 319: 1631–1635
- Hochella M F, Mogk D W, Ranville J, Allen I C, Luther G W, Marr L C, McGrail B P, Murayama M, Qafoku N P, Rosso K M, Sahai N, Schroeder P A, Vikesland P, Westerhoff P, Yang Y. 2019. Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the earth system. *Science*, 363: eaau8299
- Hu L, Peng Q, Li Y. 2008. Selective synthesis of Co_3O_4 nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion. *J Am Chem Soc*, 130: 16136–16137
- Jans H, Huo Q. 2012. Gold nanoparticle-enabled biological and chemical detection and analysis. *Chem Soc Rev*, 41: 2849–2866
- Jensen K A, Houtman C J, Ryan Z C, Hammel K E. 2001. Pathways for extracellular Fenton chemistry in the brown rot Basidiomycete *Gloeophyllum trabeum*. *Appl Environ Microbiol*, 67: 2705–2711
- Jiang B, Duan D, Gao L, Zhou M, Fan K, Tang Y, Xi J, Bi Y, Tong Z, Gao G F, Xie N, Tang A, Nie G, Liang M, Yan X. 2018. Standardized assays for determining the catalytic activity and kinetics of peroxidase-like nanozymes. *Nat Protoc*, 13: 1506–1520
- Jiang D, Ni D, Rosenkrans Z T, Huang P, Yan X, Cai W. 2019. Nanozyme: New horizons for responsive biomedical applications. *Chem Soc Rev*, 48: 3683–3704
- Jiang W, Yang J, Wang X, Han H, Yang Y, Tang J, Li Q. 2018. Phenol degradation catalyzed by a peroxidase mimic constructed through the grafting of heme onto metal-organic frameworks. *Bioresour Tech*, 247: 1246–1248
- Karim M N, Singh M, Weerathunge P, Bian P, Zheng R, Dekiwadia C, Ahmed T, Walia S, Della Gaspera E, Singh S, Ramanathan R, Bansal V. 2018. Visible-light-triggered reactive-oxygen-species-mediated antibacterial activity of peroxidase-mimic CuO nanorods. *ACS Appl Nano Mater*, 1: 1694–1704
- Li H, Shang J, Yang Z, Shen W, Ai Z, Zhang L. 2017. Oxygen vacancy associated surface Fenton chemistry: Surface structure dependent hydroxyl radicals generation and substrate dependent reactivity. *Environ Sci Technol*, 51: 5685–5694
- Li Z, Lu X, Teng H H, Chen Y, Zhao L, Ji J, Chen J, Liu L. 2019. Specificity of low molecular weight organic acids on the release of elements from lizardite during fungal weathering. *Geochim Cosmochim Acta*, 256: 20–34
- Liang M, Yan X. 2019. Nanozymes: From new concepts, mechanisms, and standards to applications. *Acc Chem Res*, 52: 2190–2200
- Lin W, Kirschvink J L, Paterson G A, Bazylinski D A, Pan Y. 2020. On the origin of microbial magnetoreception. *Natl Sci Rev*, 7: 472–479
- Liu S, Lu F, Xing R, Zhu J J. 2011. Structural effects of Fe_3O_4 nanocrystals on peroxidase-like activity. *Chem Eur J*, 17: 620–625
- Lousada C M, Johansson A J, Brinck T, Jonsson M. 2012. Mechanism of H_2O_2 decomposition on transition metal oxide surfaces. *J Phys Chem C*, 116: 9533–9543
- Lu A, Li Y, Jin S, Wang X, Wu X L, Zeng C, Li Y, Ding H, Hao R, Lv M, Wang C, Tang Y, Dong H. 2012. Growth of non-phototrophic microorganisms using solar energy through mineral photocatalysis. *Nat Commun*, 3: 768
- Lü Y, Li T, Zhang K, Fu B. 2017. Fledging critical zone science for environmental sustainability. *Environ Sci Technol*, 51: 8209–8211
- Madden A S, Hochella M F, Luxton T P. 2006. Insights for size-dependent reactivity of hematite nanomineral surfaces through Cu^{2+} sorption. *Geochim Cosmochim Acta*, 70: 4095–4104
- Nudelman H, Lee Y Z, Hung Y L, Kolusheva S, Upcher A, Chen Y C,

- Chen J Y, Sue S C, Zarivach R. 2018. Understanding the biomineralization role of magnetite-interacting components (MICs) from magnetotactic bacteria. *Front Microbiol*, 9: 2480
- Parchert K J, Spilde M N, Porras-Alfaro A, Nyberg A M, Northup D E. 2012. Fungal communities associated with rock varnish in Black Canyon, New Mexico: Casual inhabitants or essential partners? *Geomicrobiol J*, 29: 752–766
- Pullin M J, Bertilsson S, Goldstone J V, Voelker B M. 2004. Effects of sunlight and hydroxyl radical on dissolved organic matter: Bacterial growth efficiency and production of carboxylic acids and other substrates. *Limnol Oceanogr*, 49: 2011–2022
- Qu C, Qian S, Chen L, Guan Y, Zheng L, Liu S, Chen W, Cai P, Huang Q. 2019. Size-dependent bacterial toxicity of hematite particles. *Environ Sci Technol*, 53: 8147–8156
- Sorokina O A, Gysev M N. 2018. Weathering reflected by the chemical composition of alluvial soils from the Zeya and Selemdzha river valleys. *Sci China Earth Sci*, 61: 604–613
- Söderström B E. 1979. Seasonal fluctuations of active fungal biomass in horizons of a podzolized pine-forest soil in central Sweden. *Soil Biol Biochem*, 11: 149–154
- Sonnefeld J. 1993. An analytic expression for the particle size dependence of the surface acidity of colloidal silica. *J Colloid Interface Sci*, 155: 191–199
- Sutherland K M, Wankel S D, Hansel C M. 2020. Dark biological superoxide production as a significant flux and sink of marine dissolved oxygen. *Proc Natl Acad Sci USA*, 117: 3433–3439
- Voelker B M, Sedlak D L, Zafriou O C. 2000. Chemistry of superoxide radical in seawater: Reactions with organic Cu complexes. *Environ Sci Technol*, 34: 1036–1042
- Voinov M A, Pagan J O S, Morrison E, Smirnova T I, Smirnov A I. 2011. Surface-mediated production of hydroxyl radicals as a mechanism of iron oxide nanoparticle biotoxicity. *J Am Chem Soc*, 133: 35–41
- Wan Y, Qi P, Zhang D, Wu J, Wang Y. 2012. Manganese oxide nanowire-mediated enzyme-linked immunosorbent assay. *Biosens Bioelectron*, 33: 69–74
- Wang N, Zhu L, Wang M, Wang D, Tang H. 2010. Sono-enhanced degradation of dye pollutants with the use of H₂O₂ activated by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as peroxidase mimetic. *Ultrason Sonochem*, 17: 78–83
- Wei H, Wang E. 2013. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): Next-generation artificial enzymes. *Chem Soc Rev*, 42: 6060–6093
- Xi J, Zhu C, Wang Y, Zhang Q, Fan L. 2019. Mn₃O₄ microspheres as an oxidase mimic for rapid detection of glutathione. *RSC Adv*, 9: 16509–16514
- Xiong X, Huang Y, Lin C, Liu X Y, Lin Y. 2019. Recent advances in nanoparticulate biomimetic catalysts for combating bacteria and biofilms. *Nanoscale*, 11: 22206–22215
- Xu L, Wang J. 2017. Magnetic nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol. *Environ Sci Technol*, 46: 10145–10153
- Yao J, Cheng Y, Zhou M, Zhao S, Lin S, Wang X, Wu J, Li S, Wei H. 2018. ROS scavenging Mn₃O₄ nanozymes for *in vivo* anti-inflammation. *Chem Sci*, 9: 2927–2933
- Yin H, Chen R, Casey P S, Ke P C, Davis T P, Chen C. 2015. Reducing the cytotoxicity of ZnO nanoparticles by a pre-formed protein corona in a supplemented cell culture medium. *RSC Adv*, 5: 73963–73973
- Yu G H, Chi Z L, Kappler A, Sun F S, Liu C Q, Teng H H, Gadd G M. 2020. Fungal nanophase particles catalyze iron transformation for oxidative stress removal and iron acquisition. *Curr Biol*, 30: 2943–2950
- Yu G H, Kuzyakov Y. 2021. Fenton chemistry and reactive oxygen species in soil: Abiotic mechanisms of biotic processes, controls and consequences for carbon and nutrient cycling. *Earth-Sci Rev*, 214: 103525
- Zent A P, Ichimura A S, Quinn R C, Harding H K. 2008. The formation and stability of the superoxide radical (O₂^{•−}) on rock-forming minerals: Band gaps, hydroxylation state, and implications for Mars oxidant chemistry. *J Geophys Res*, 113: E09001
- Zhang D, Zhao Y X, Gao Y J, Gao F P, Fan Y S, Li X J, Duan Z Y, Wang H. 2013. Anti-bacterial and *in vivo* tumor treatment by reactive oxygen species generated by magnetic nanoparticles. *J Mater Chem B*, 1: 5100–5107
- Zhang R, Fan K, Yan X. 2020. Nanozymes: Created by learning from nature. *Sci China Life Sci*, 63: 1183–1200
- Zhang S, Zhao X, Niu H, Shi Y, Cai Y, Jiang G. 2009. Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds. *J Hazard Mater*, 167: 560–566
- Zhou X, Lan J, Liu G, Deng K, Yang Y, Nie G, Yu J, Zhi L. 2012. Facet-mediated photodegradation of organic dye over hematite architectures by visible light. *Angew Chem Int Ed*, 51: 178–182

(责任编辑: 谢树成)