

# 氨基酸在改性黏土上的吸附机制研究

林勇新<sup>1,2</sup>, 曹西华<sup>1</sup>, 宋秀贤<sup>1</sup>, 俞志明<sup>1</sup>

(1. 中国科学院海洋研究所 海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 研究了四种氨基酸(赖氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸)化合物在改性黏土的吸附特征, 考察了改性剂 PACI 添加比例、介质 pH 及离子强度对吸附过程的影响, 并探讨了吸附机制。结果表明, 在一定比例的 PACI 改性能促进氨基酸在高岭土上的吸附, 最佳改性比例为 5%。赖氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸的最大吸附量分别为 827、712.56、723.14、732.56  $\mu\text{mol/g}$ ; 氨基酸在改性黏土上的吸附动力学符合伪二阶动力学模型; 利用 Weber-Morris 模型测定四种氨基酸内部粒子扩散常数, 5%改性条件下赖氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸的内部粒子扩散常数分别为 0.847、0.567、0.780、0.603。热力学研究表明, 氨基酸在改性黏土上的吸附等温线是 C 型等温线, 5%改性条件下四种氨基酸(赖氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸)的热力学自由能分别为 -1.99、-2.41、-3.16、-2.94 kJ/mol, 说明氨基酸在改性黏土上的吸附是一个自发的吸附过程。介质 pH 及离子强度对吸附过程具有重要影响。

**关键词:** 氨基酸; 改性黏土; 动力学; 吸附等温线; pH; 离子强度

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2013)09-0061-07

改性黏土技术已经多次成功应用于现场有害藻华的应急治理<sup>[1-3]</sup>。国内外研究表明, 改性黏土絮凝有害藻华的效率受到多方面因素的影响<sup>[4-6]</sup>, 如改性方法、黏土粒径等; 传统的研究是基于改性黏土方面考察对絮凝效率的影响因素, 忽略了从有害藻华生物体特征对去除效果的影响。Kiorboe 等<sup>[7-8]</sup>研究表明, 藻细胞由于其形状、大小、运动能力, 特别是所分泌或者释放的有机质的不同, 其黏性会表现出数量级上的差异, 进而导致同一改性黏土对不同有害藻华生物絮凝效率上的巨大差异。

蛋白质、多肽、氨基酸是藻源有机质的主要组成成分<sup>[9]</sup>; 它们的物理化学特性, 如分子结构、官能团等均对藻体细胞表面的黏性具有重要的影响。氨基酸是蛋白质、多肽的基本结构单元, 研究氨基酸在改性黏土表面的吸附特性有助于理解蛋白质、多肽的吸附规律及改性黏土与各种化合物之间的相互作用机制, 为深入了解藻源有机质对改性黏土絮凝有害藻华生物效率的影响机制提供一定的理论基础。

本文对不同改性剂(PACI)浓度条件下, 氨基酸在改性黏土上的吸附动力学特征进行了初步的研究; 并考察了 pH、离子强度等环境因子对氨基酸在改性黏土上的吸附等温线的影响; 利用相应的动力学参数和热力学参数, 探讨氨基酸化合物在改性黏土上的吸附机制及其影响因素。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

黏土矿物取自江苏苏州, 主成分为高岭石 68%, 蒙脱石 25%, 伊利石 5%, 表面电位为 -15.9 mV, BET 比表面积为 44  $\text{m}^2/\text{g}$ <sup>[10]</sup>; 在开展吸附实验之前对其进行多步纯化处理, 使其不含有有机质组分, 并测定其含水率均小于 5%。改性剂为聚合氯化铝(PACI, 天津市光复精细化工研究所生产含量(以氧化铝计) $\geq 28.0\%$ ); 实验所用改性黏土组按照黏土/PACI 质量比分别为 100 : 1、20 : 1、10 : 1, 并设置未改性高岭土对照组。

赖氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸等均购自国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 吸附实验

吸附实验均采用气浴恒温振荡方法进行控温控速振荡吸附。动力学吸附实验中, 四种氨基酸的初始

收稿日期: 2012-09-24; 修回日期: 2013-02-01

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2010CB428706); 国家自然科学基金青年项目(40906055); 国家自然科学基金创新群体项目(41121064); 河北省省级预算项目(2013045661)

作者简介: 林勇新(1986-), 男, 福建泉州人, 博士, 主要研究方向为海洋环境化学, 电话: 0532-82898985, E-mail: linyx2008@163.com; 俞志明, 通信作者, 研究员, 博士生导师, 电话: 0532-82898581; E-mail: zyu@qdio.ac.cn

浓度为 1 000  $\mu\text{mol/L}$ , 改性黏土的初始浓度为 1.0 g/L; 为考察改性剂浓度对氨基酸吸附的影响, 改性黏土组按照黏土/PACl 质量比分别为 100 : 1、20 : 1、10 : 1 进行配置, 同时设置未改性黏土对照组; 实验组放置于温度 293.15 K、转速 180 r/min 的气浴恒温振荡器中 24 h, 并分别在 0、5、10、20、30、60、120、240、600、1 440 min 进行样品采集。根据动力学实验结果, 吸附平衡实验的氨基酸的浓度梯度设定为 200 ~ 700  $\mu\text{mol/L}$ , 黏土组设置了 5% PACl 改性黏土组及未改性黏土组; 吸附平衡实验在 293.15 K 温度下振荡吸附 24 h, 之后进行样品采集。实验通过测定 pH4 ~ 10 范围内 5%PACl 改性黏土组对氨基酸的吸附等温线考察 pH 对氨基酸吸附的影响, 溶液 pH 采用 0.1 mol/L HCl/NaOH 进行调节。为考察离子强度对氨基酸吸附的影响, NaCl 纯溶液用于模拟溶液中的离子强度; 并测定了离子强度 0 ~ 30 范围内 5%PACl 改性黏土组对氨基酸的吸附等温线。所有实验均进行了三次重复实验。

样品采集后, 均采用离心机在 3 000 r/min 条件下离心 7 min, 取上清液测定氨基酸的浓度; 氨基酸浓度测定采用茚三酮比色法<sup>[11]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氨基酸在改性黏土上的吸附动力学

图 1 是四种氨基酸在不同比例改性黏土上的吸附动力学曲线。实验结果表明, 氨基酸的吸附量均随着改性剂比例的增大呈现出先增大后减小的趋势, 最佳改性比例为 5%; 改性黏土对四种氨基酸的最大吸附量表现为赖氨酸>组氨酸>甘氨酸>谷氨酸, 其中 5%PACl 改性黏土组的最大吸附量分别为 827、732.56、723.14、712.56  $\mu\text{mol/g}$ 。

高岭土是一种硅铝比为 1 : 1 的双层结构非膨润土<sup>[12]</sup>。铝元素化学特性使得高岭土的铝表面在水溶液中表现为两性, Gupta 等<sup>[13-14]</sup>研究表明, 当溶液中 pH<6 时, 铝表面带正电荷, pH>8 时, 铝表面带负电荷; 硅表面在 pH>4 时带负电荷。因此, 高岭土表面零电荷  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  为 6.39<sup>[4]</sup>。当水溶液 pH>6.82 高岭土表面带负电荷。赖氨酸、组氨酸、甘氨酸、谷氨酸等四种氨基酸在水中的等电点 pI 依次为 9.74、7.59、5.97、3.22<sup>[15]</sup>。当水溶液中的 pH<pI 时, 氨基酸分子带正电荷; 反之, 带负电荷。Hedges 等<sup>[16]</sup>研究发现,

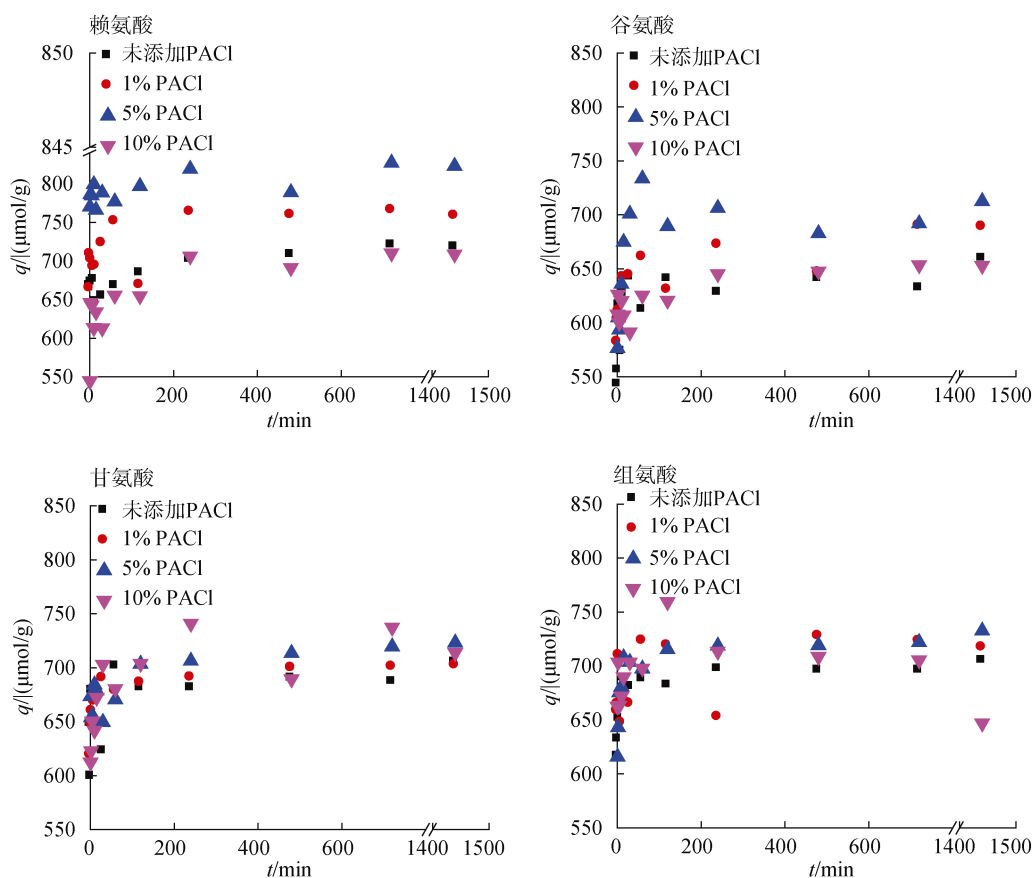


图 1 赖氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸在改性黏土上的吸附动力学曲线  
Fig. 1 Plots of adsorption of Lys., Glu., Gly. and His. with time on modified clays

氨基酸在黏土矿物(蒙脱土与高岭土)的吸附量与氨基酸在水溶液中所带的电性呈现正相关性。在本实验条件中,赖氨酸分子带有两个-NH<sub>2</sub>,容易缔合氢离子而带正电荷,较易通过静电吸附作用吸附于高岭土颗粒表面;组氨酸带有较弱质子受体的咪唑基,静电吸附作用降低;而带有较弱负电荷的甘氨酸及带较强负电荷的谷氨酸只能吸附于具有两性性质的铝表面,且由于与高岭土硅表面之间的静电排斥作用,吸附量较赖氨酸有较大降低。

在 5% 的添加比例范围内,氨基酸的吸附量随着 PACI 比例的增大而增大。PACI 在水溶液中水解反应产生的聚合铝形态具有很强吸附絮凝能力<sup>[17]</sup>。高岭土添加改性剂后,PACI 的水解效应能与氨基酸的 -NH<sub>2</sub> 缔合形成氢键,吸附于黏土表面;同时,PACI 大分子化合物增大了黏土颗粒与氨基酸分子之间的范德华力作用,增大了氨基酸的吸附量。PACI 改性虽然均能较大的提高赖氨酸与谷氨酸的吸附量,但 PACI 对两者的促进机制不一样:对于谷氨酸,PACI 改性能增大黏土表面的电荷密度,提高黏土表面的活性吸附位点,通过提高黏土表面与谷氨酸分子间

的静电吸附作用而增加谷氨酸的吸附量;对于赖氨酸,虽然其表面带有一定的正电荷,但赖氨酸分子上带有两个-NH<sub>2</sub>,容易与 PACI 的水解的聚合物发生氢键的缔合,从而增大赖氨酸在高岭土表面的吸附量。但当 PACI 添加比例继续增大到 10% 时,由于带有大量正电荷的 PACI 的屏蔽效应及竞争吸附,从而导致氨基酸的吸附量的下降。

为研究氨基酸在改性黏土上的吸附速率的控制步骤,我们利用伪二阶动力学模型(pseudo-second order model)<sup>[18]</sup>对动力学数据进行拟合,公式为:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ad}q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

其中,  $q$  和  $q_e$  ( $\mu\text{mol/g}$ ) 分别是氨基酸在  $t$  时刻和达到平衡时单位质量改性黏土上的吸附量,  $k_{ad}$  ( $(\text{g}/\mu\text{mol})/\text{min}$ ) 是速率常数。图 2 表明,伪二阶动力学模型能够很好的拟合氨基酸在改性黏土上的吸附动力学过程,所有  $R^2$  均大于 0.99。Azizian 等<sup>[19]</sup>研究认为,当吸附动力学能较好用伪二阶动力学模型进行拟合时,说明吸附质与吸附剂之间的吸附具有较强的作用力,且吸附质在溶剂中的相对初始浓度较低。拟合结果

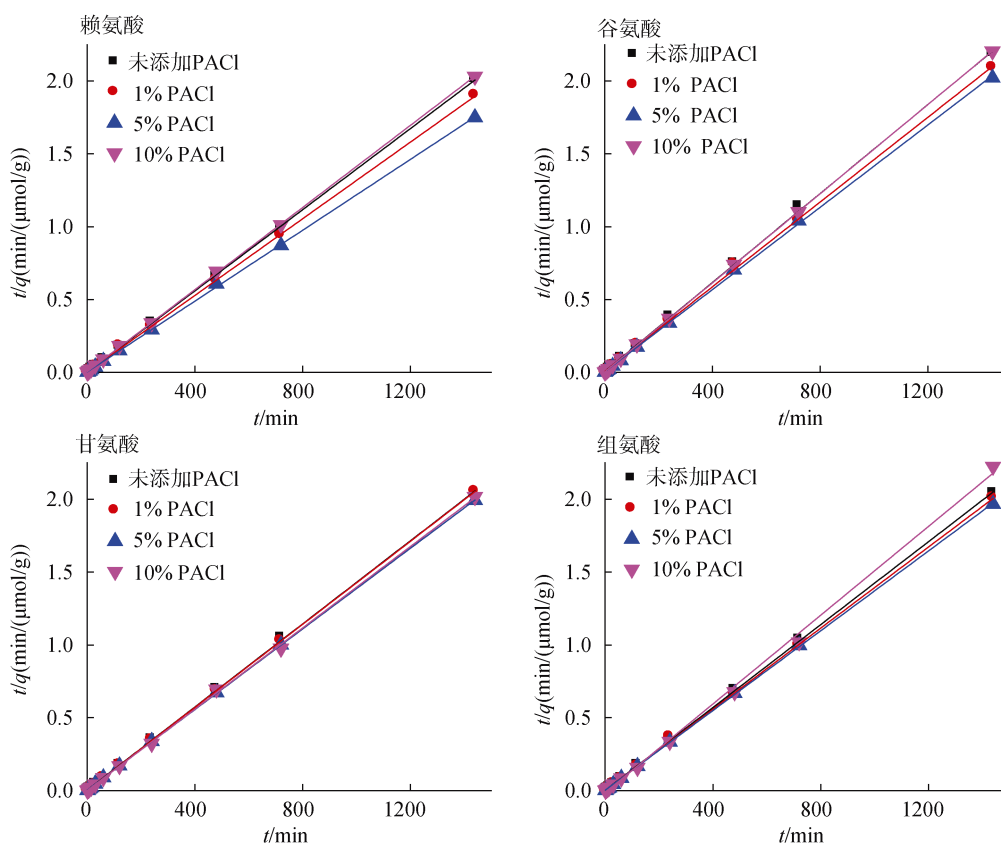


图 2 赖氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸在改性黏土上的伪二阶吸附动力学拟合

Fig. 2 Pseudo-second order adsorption kinetics of Lys., Glu., Gly. and His. on modified clays

表明, 在氨基酸初始浓度较低的情况下, 由于高岭土及四种氨基酸在水溶液中均呈具有两性性质, 较易缔合形成具有较强作用力的氢键、氢键和铝键<sup>[20]</sup>, 从而在一定程度促进氨基酸的吸附。

高岭土具有类似“蜂巢”的多微孔结构<sup>[21]</sup>, 氨基酸容易在高岭土的颗粒内部发生扩散吸附。为研究粒子内部扩散过程对氨基酸在改性黏土上的吸附速率的影响。采用 Weber-Morris 模型对动力学数据进行拟合<sup>[22]</sup>, 方程如下:

$$q = k_p t^{1/2}$$

式中  $k_p$  ( $\mu\text{mol/g}/\text{min}^{1/2}$ ) 为内部扩散速率常数,  $k_p$  值可以通过  $q$  对  $t^{1/2}$  的直线斜率得到,  $k_p$  值越大, 说明吸附质在吸附剂内部的扩散速率越大, 扩散越容易。利用该模型能对数据的线性部分进行有效拟合(图 3), 说明粒子内部扩散过程是吸附过程的控制步骤; 但是所有直线均不经过原点, 说明氨基酸从液相向黏土表面层(边界层)进行扩散即膜扩散吸附对吸附过程具有重要的作用<sup>[23]</sup>。改性黏土组的  $k_p$  均小于未改性组, 截距均大于未改性黏土组(表 1); 说明添加 PACl 促进了黏土表面膜扩散吸附过程, 降低了粒子的内部扩散过程; 其原因是 PACl 改性增加了高岭土表面的表面电荷密度, 增大了黏土颗粒表面与氨基酸的静电吸附作用, 同时其水溶液中水解形成的高分子聚合物通过卷扫作用也增大了黏土颗粒表面的吸附作用, 从而降低了粒子的内部扩散速率。

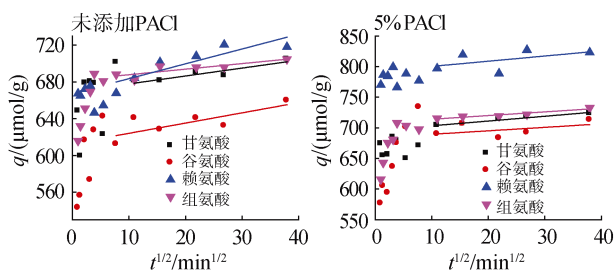


图 3 赖氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸在改性黏土上吸附的内部粒子扩散拟合

Fig. 3 Intraparticle mass transfer curve for adsorption of Lys., Glu., Gly. and His. on modified clays

## 2.2 氨基酸在改性黏土上的吸附等温线

吸附等温线可以用于研究吸附质在吸附剂及其溶剂相上的分配情况。图 4 所示是在 293.15K 条件下, 改性黏土对四种氨基酸的吸附等温线。结果表明各氨基酸在高岭土上的吸附等温线为 C 型等温线, 说明氨基酸在高岭土表面与水体当中的有恒定的分

表 1 赖氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸在改性黏土上吸附的内部粒子扩散拟合参数

Tab. 1 Intraparticle mass transfer parameters for adsorption of Lys., Glu., Gly. and His. on modified clays

参数	黏土类型	氨基酸			
		赖氨酸	谷氨酸	甘氨酸	组氨酸
$k_p$	未添加 PACl	1.61	1.11	0.860	0.604
	5% PACl	0.847	0.567	0.780	0.603
截距	未添加 PACl	667.36	612.92	669.20	681.78
	5% PACl	791.79	685.78	695.43	707.91

配关系<sup>[24]</sup>。这与刘效兰等<sup>[25]</sup>的研究结果相一致。添加 PACl 改性后, 吸附等温线的斜率相应增大, 说明 PACl 改性增加黏土颗粒表面的电荷密度及其长分子链增大了黏土颗粒与氨基酸分子间的范德华力作用, 从而提高氨基酸的吸附量。

通过计算吸附热力学参数, 可以从机理上理解氨基酸在改性黏土上的吸附及其能量驱动过程。热力学自由能  $\Delta G$  与温度  $T$  和吸附平衡常数  $K$  具有以下关系:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

由于吸附等温线是直线型, 吸附平衡常数可看做氨基酸在两相之间的分配常数<sup>[24]</sup>; 根据以上公式, 计算相应的热力学参数。如表 2 所示, 所有的自由能均为负值, 说明改性黏土对氨基酸的吸附是一个自发的吸附过程<sup>[26]</sup>。 $-\Delta G$  的大小正比于黏土表面的电荷密度<sup>[27]</sup>; PACl 改性组的  $-\Delta G$  均大于未改性组, 这也说明了 PACl 增大了高岭土表面的电荷密度, 提高了表面的活性吸附位点, 从而增大氨基酸的吸附量。

表 2 293.15K 条件下赖氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸在改性黏土上的吸附热力学参数

Tab. 2 The thermodynamic parameters for Lys., Glu., Gly. and His. on modified clays at 293.15K

氨基酸	黏土类型	$\Delta G$ (kJ/mol)
赖氨酸	未添加 PACl	-1.71
	5% PACl	-1.99
谷氨酸	未添加 PACl	-2.11
	5% PACl	-2.41
甘氨酸	未添加 PACl	-2.52
	5% PACl	-3.16
组氨酸	未添加 PACl	-1.98
	5% PACl	-2.94

## 2.3 pH 的影响

图 5 所示是不同 pH 条件下, 赖氨酸与谷氨酸在 5% PACl 改性黏土上的吸附等温线。结果表明在 pH4-10

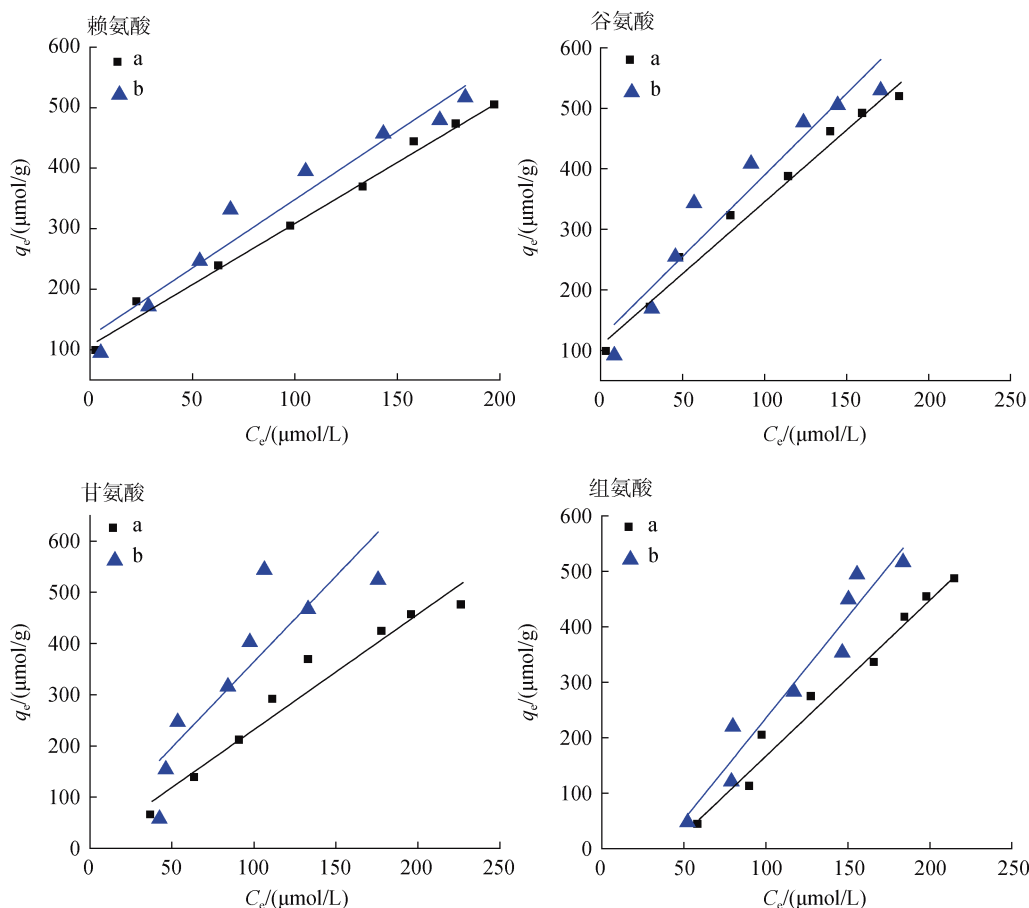


图 4 赖氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸在改性黏土上的吸附等温线  
 Fig. 4 Adsorption isotherms for Lys., Glu., Gly. and His. on modified clays.  
 a.高岭土-293.15K; b.5% PACI-293.15K

范围内，赖氨酸的吸附等温线的斜率随着 pH 的增大而增大即吸附量随着 pH 的增大而增大，而谷氨酸的趋势正好与之相反。俞志明等<sup>[28]</sup>研究表明当聚合铝改性浓度达到一定比例时，高岭土的表面电性会发生逆转；实验中采用的是 5%PACI 改性远大于该比例，此时，高岭土的表面电性为正。谷氨酸的 pI 为 3.22(<4)，谷氨酸分子带负电荷，谷氨酸分子主要通过静电作用吸附于高岭土颗粒表面；随着 pH 的升高，高岭土上面的正电荷吸附位点逐渐减少导致谷氨酸的吸附量逐渐降低。赖氨酸的 pI 为 9.74，pH<9.74 时，赖氨酸分子带正电荷，从而与黏土颗粒间具有一定的静电排斥作用，随着 pH 的升高，由于高岭土颗粒表面正电荷密度的降低，及其赖氨酸分子正电荷密度的降低，这种排斥力也随之降低，促使赖氨酸的吸附量逐渐增大。

### 2.4 离子强度的影响

为减少其他离子的干扰，采用 NaCl 溶液的质量分数模拟离子强度的大小。图 6 给出的是在不同离

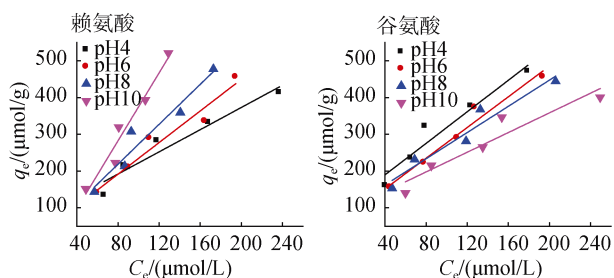


图 5 不同 pH 条件下赖氨酸、谷氨酸在 5%PACI 改性黏土上的吸附等温线  
 Fig. 5 Adsorption isotherms for Lys. and Glu. on 5% PACI modified clays in various pHs

子强度下，赖氨酸和谷氨酸在 5%PACI 改性黏土上的吸附等温线，结果表明两种氨基酸的吸附量随着离子强度的增大而减小。其原因主要是 NaCl 作为电解质添加至溶液中，导致氨基酸的溶解度在盐效应的作用下增大<sup>[29]</sup>，从而致使氨基酸分子脱离黏土表面；此外，Cl<sup>-</sup>对谷氨酸的竞争吸附也促使谷氨酸的



吸附量下降, 而赖氨酸由于  $\text{Na}^+$  电荷间的排斥作用导致吸附量随着离子强度的增大而减小。

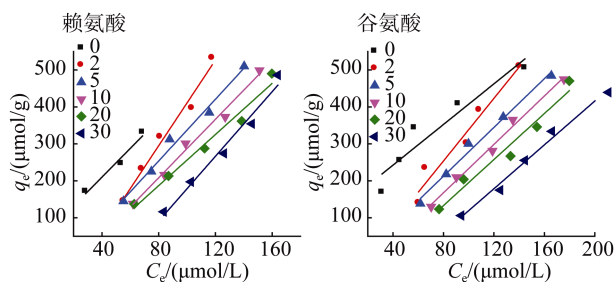


图 6 不同离子强度(%)条件下赖氨酸、谷氨酸在 5%PACI 改性黏土上的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms for Lys. and Glu. on 5% PACI modified clays in various ionic strengths(%)

### 3 结论

(1) 一定比例内 PACI 改性能有效促进氨基酸在高岭土上的吸附量; 最佳添加比例为 5%。

(2) 氨基酸在改性黏土上的吸附过程能较好的用伪二阶动力学模型进行拟合; 内部粒子扩展吸附及其膜吸附都是吸附过程的速率控制步骤。

(3) 吸附等温线研究表明, 氨基酸在改性黏土的吸附等温线属于 C 型等温线, 吸附过程是一个自发的吸附过程。

(4) pH 对氨基酸吸附量的影响与等电点呈现出一定的相关性。氨基酸吸附量随着离子强度的增大而减小。

#### 参考文献:

[1] Anderson D M. Turning back the harmful red tide - Commentary [J]. *Nature*, 1997, 388(6642): 513-514.  
 [2] Anderson D M. Approaches to monitoring, control and management of harmful algal blooms (HABs) [J]. *Ocean & Coastal Management*, 2009, 52(7): 342-347.  
 [3] Kim H. Mitigation and controls of HABs [J]. *Ecology of Harmful Algae*, 2006: 327-338.  
 [4] Yu Z M, Zou J Z, Ma X N. Application of clays to removal of red tide organisms I. Coagulation of red tide organisms with clays [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 1994a, 12: 193-200.  
 [5] Beaulieu S E, Sengco M R, Anderson D M. Using clay to control harmful algal blooms: deposition and resuspension of clay/algal flocs [J]. *Harmful Algae*, 2005, 4(1): 123-138.

[6] Sengco M R, Anderson D M. Controlling Harmful Algal Blooms Through Clay Flocculation [J]. *Journal of Eukaryotic Microbiology*, 2004, 51(2): 169-172.  
 [7] Kiørboe T. Turbulence, phytoplankton cell size, and the structure of pelagic food webs [J]. *Advances in Marine biology*, 1993, 29(1): 1-72.  
 [8] Kiørboe T, Andersen K, Dam H. Coagulation efficiency and aggregate formation in marine phytoplankton [J]. *Marine Biology*, 1990, 107(2): 235-245.  
 [9] Matilainen A, Vepsäläinen M, Sillanpää M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, 159(2): 189-197.  
 [10] 王洪亮, 曹西华, 宋秀贤, 等. 不同黏土对中肋骨条藻的絮凝去除研究 [J]. *海洋科学*, 2011, 35(12): 15-20.  
 [11] 萧能庚, 余瑞元, 袁明秀, 等. 生物化学实验原理和方法[M]. (第二版)北京: 北京大学出版社, 2005: 219-221.  
 [12] Swartzen SI, Matijevi E. Surface and Colloid Chemistry of Clays [J]. *Chemical Reviews*, 1974, 74(3): 385-400.  
 [13] Gupta V, Hampton M A, Stokes J R, et al. Particle interactions in kaolinite suspensions and corresponding aggregate structures [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 359(1): 95-103.  
 [14] Gupta V, Miller J D. Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 344(2): 362-371.  
 [15] 王镜岩, 朱圣庚, 徐长法. 生物化学 (上)[M]. (第三版)北京: 高等教育出版社, 2002: 129-135.  
 [16] Hedges J I, Hare P. Amino acid adsorption by clay minerals in distilled water [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(2): 255-259.  
 [17] Wang D S, Sun W, Xu Y, et al. Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACI [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 243(1-3): 1-10.  
 [18] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.  
 [19] Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 276(1): 47-52.  
 [20] Jackson M. Aluminum bonding in soils: A unifying

- principle in soil science [J]. Soil Science Society of America Journal, 1963, 27(1): 1-10.
- [21] Lockhart N C. Electrical-Properties and the Surface Characteristics and Structure of Clays .2. Kaolinite-a Non-Swelling Clay [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1980, 74(2): 520-529.
- [22] Singh T S, Pant K K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 36(2): 139-147.
- [23] Ghorai S, Pant K K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 42(3): 265-271.
- [24] 赵振国. 氨基酸在固/液界面的吸附作用 [J]. 化学研究与应用, 2001, 13(6): 599-604.
- [25] 刘效兰, 张正斌. 氨基酸在黏土高岭石上吸附等温线的研究 [J]. 海洋科学, 2002, 26(9): 1-4.
- [26] Wu X Q, Xiao B D, Li R H, et al. Mechanisms and Factors Affecting Sorption of Microcystins onto Natural Sediments [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(7): 2641-2647.
- [27] Greenland D, Laby R, Quirk J. Adsorption of amino-acids and peptides by montmorillonite and illite. Part 1.—Cation exchange and proton transfer [J]. Trans. Faraday Soc., 1965, 61: 2013-2023.
- [28] 俞志明, 邹景忠, 马锡年. 一种提高黏土矿物去除赤潮生物能力的新方法[J]. 海洋与湖沼, 1994, 25(2): 226-232.
- [29] 高强, 徐耀, 吴东, 等. 氨基酸在固体表面的吸附[J]. 化学进展, 2007, 19(6): 1016-1025.

## A mechanistic study of the adsorption of amino acid onto modified clays

LIN Yong-xin<sup>1,2</sup>, CAO Xi-hua<sup>1</sup>, SONG Xiu-xian<sup>1</sup>, YU Zhi-ming<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Received: Sep., 24, 2012

**Key words:** Amino acid; Modified clays; Adsorption kinetics; Adsorption isotherm; pH; Ionic strength

**Abstract:** Algal organic materials (AOMs) has critical influence on the REs. Amino acid is an important ingredient of AOMs, for what is with various function groups and is construction units of proteins and polypeptide. In order to obtain a mechanic understanding of the adsorption of amino acid on modified clays, the adsorption of four amino acids, including lysine, glutamic, glycine and histidine, onto modified clays was studied as a function of modifier dosage, pH and ionic strength through well controlled batch adsorption experiments. The kinetics experiments data is fitted well by a pseudo-second order model. The mechanism of amino acid on modified clays is complicated and both the surface adsorption and intraparticle diffusion contribute to the rate determining step. The adsorbed amount of amino acids is increased with adding appropriate dosage of modifier PACl, and the optimum mass ratio is 5%. The maximum adsorption of Lys., Glu., Gly. and His. are 827, 712.56, 723.14 and 732.56  $\mu\text{mol/g}$ , respectively. The equilibrium data is well described by C isotherm curve. The rmodynamic parameters are calculated, e.g. the value of gibbs free energy for Lys., Glu., Gly. and His. are  $-1.99$ ,  $-2.41$ ,  $-3.16$  and  $-2.94$   $\text{kJ/mol}$ , respectively. And the results show that the adsorption of amino acid on modified clays is a spontaneous process. The adsorption of amino acid on modified clays is highly dependent on pH, and decreases with increasing ionic strength.

(本文编辑: 康亦兼)