

# 海水中氨基酸-氧化物之间的 相互作用研究

## I. 氨基酸交换率(%)—pH 曲线\*

张正斌 王修林 刘学武 刘莲生  
(青岛海洋大学)

**提要** 本文研究了8种氨基酸与 $\gamma$ -MnOOH和针铁矿之间相互作用的交换率(%)—pH曲线,该曲线为双峰型。在一定pH条件下,一定形态的氨基酸与氧化物表面基团 $\begin{matrix} \text{M}-\text{O}^- \\ \text{H} \end{matrix}$ ,

$\begin{matrix} \text{M}-\text{OH} \\ \text{H} \end{matrix}$ 或 $\begin{matrix} \text{M}-\text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$ 进行离子交换、质子转移等反应。这些反应与氨基酸形态pH分布特

点和氧化物表面基团的酸碱两性相关,由此产生了双峰型pH曲线。对于 $\gamma$ -MnOOH体系,出现第一个峰值的 $\text{pH}_{\text{max}(1)}$ 值按以下次序增大:组氨酸<天冬氨酸<赖氨酸~谷氨酸~苏氨酸<丝氨酸<甘氨酸~丙氨酸。 $\text{pH}_{\text{max}(2)}$ 值的大小序列是:天冬氨酸<谷氨酸<组氨酸<赖氨酸<苏氨酸<丝氨酸<甘氨酸~丙氨酸。该 $\text{pH}_{\text{max}(1)}$ 和 $\text{pH}_{\text{max}(2)}$ 值序列与氨基酸形态pH分布中 $\text{pH}_a$ 和 $\text{pH}_b$ (或 $\text{pH}_{\text{um}(2)}$ )值序列一致。氨基酸与针铁矿之间的离子交换作用不

如与 $\gamma$ -MnOOH是因为,在实验pH范围内针铁矿表面以 $\begin{matrix} \text{M}-\text{OH} \\ \text{H} \end{matrix}$ 为主,而 $\gamma$ -MnOOH以

$\begin{matrix} \text{M}-\text{O}^- \\ \text{H} \end{matrix}$ 为主。

海水中悬浮固体粒子和海底沉积物大体由粘土矿物、水合氧化物和有机质等组成。例如黄河口沉积物由60%以上的伊利石、少量高岭石和蒙脱石等粘土<sup>[1]</sup>、15%左右的碳酸钙<sup>[1]</sup>,约0.91%的有机物、少量的氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )和氧化锰( $\text{MnO}_2$ )等<sup>[2]</sup>组成。尽管粘土矿物含量最多,但水合氧化物和有机物对海水中金属元素的存在形式、分布和迁移变化规律可能起控制作用<sup>[3,5,12]</sup>。实验表明,氨基酸在海洋沉积物上具有选择性吸附<sup>[10]</sup>;而且金属离子(II)—黄河口沉积物之间离子交换等温线和交换率(%)—pH曲线的实验结果也表明,有机物对金属离子—沉积物之间的离子交换作用有着重要影响<sup>[9]</sup>。这样,研究海水中有机物—氧化物之间的相互作用,对于最终揭示海水中“金属元素—有机物—固体”三者之间的相互作用机理,探讨海水中悬浮颗粒和海底沉积物的元素组成,以及金属元素在海

\* 国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1987年5月25日。

1) Zhang Zhengbin, 1988. Estuarine and Marine Chemistry of Huanghe Estuary, Springer-Verlag.

水中含量、存在形式、分布和迁移变化规律是很重要的。

海水中含量较多的氨基酸是谷氨酸、赖氨酸、天冬氨酸、丝氨酸、丙氨酸和苏氨酸等<sup>[11]</sup>,故本文较系统地研究了这些氨基酸与  $\gamma$ -MnOOH 和针铁矿之间的交换率(%)-pH 曲线。实验结果表明,该曲线为“双峰型” pH 曲线。文献报道<sup>[9,10,14,15]</sup>氨基酸在固体上吸附率(%)-pH 曲线一般为“单峰型”或其他类型。尽管 Elliott 和 Huang<sup>[8]</sup> 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上报道为“双峰型” pH 曲线,但对此并没有作出令人信服的解释。氨基酸—固体之间相互作用机理比较复杂,氨基酸或以阳离子基团<sup>[10,15,16]</sup>,或以阴离子基团<sup>[5,13]</sup>与固体进行相互作用,这可能与氨基酸形态 pH 分布有关<sup>[7]</sup>。那么,海水中氨基酸—氧化物之间相互作用机理如何? 本文根据“双峰型”氨基酸交换率(%)-pH 曲线、氨基酸形态 pH 分布图和氧化物表面酸碱两性推断,中性氨基酸以偶极子 HL<sup>0</sup> 形态,赖氨酸以 H<sub>2</sub>L<sup>+</sup> 形态,而天冬氨酸和谷氨酸以 H<sub>2</sub>L<sup>0</sup>, HL<sup>-</sup> 形态,组氨酸以 H<sub>2</sub>L<sup>+</sup>, HL<sup>0</sup> 形态与氧化物表面官能团  $\begin{matrix} \diagup \\ \text{M}-\text{O}^- \\ \diagdown \end{matrix}$  或  $\begin{matrix} \diagup \\ \text{M}-\text{OH} \\ \diagdown \end{matrix}$  进行阳离子交换,或质子转移反应,由于氨基酸形态 pH 分布特点和 {MO<sup>-</sup>} {MOH} 随 pH 的变化特点产生了“双峰型” pH 曲线。

## 一、实 验

### 1. 试剂

氨基酸包括 DL-赖氨酸(层析纯,上海人发综合利用厂)、DL-苏氨酸、DL-组氨酸(层析纯,中国科学院生物化学研究所)、DL-丝氨酸(层析纯,杭州丝绸印染联合厂)、L-丙氨酸(层析纯,上海试剂三厂)、甘氨酸(生化试剂,上海试剂三厂)、DL-谷氨酸和 DL-天冬氨酸(化学纯,上海试剂三厂),针铁矿和  $\gamma$ -MnOOH 制备方法详见文献[19]。

### 2. 仪器

pHS-3 型酸度计(上海第二分析仪器厂),WDP 型恒温振荡器(山东大学金工厂),801-型氨基酸自动分析仪(HITACHI, JAPAN)。

### 3. 实验方法

准确称量 0.100n(n = 0-5)g 氧化物(针铁矿或  $\gamma$ -MnOOH) 于 250ml 三角瓶中,加入一定量一定 pH 的海水和准确加入一定量一定浓度的氨基酸溶液,调节 pH 值,共计 15 个样品。25.0 ± 0.5°C 下振荡 2 小时后,过滤样品,上清液测 pH,以蒸馏/去离子水稀释一定倍数后分析其氨基酸浓度。

## 二、结果讨论

### 1. 实验结果

海水中氨基酸— $\gamma$ -MnOOH 之间相互作用的交换率(%)-pH 曲线如图 1 所示。由图 1 可知,酸性氨基酸(天冬氨酸、谷氨酸)、中性氨基酸(苏氨酸、丝氨酸、甘氨酸、丙氨酸)和碱性氨基酸(组氨酸和赖氨酸)的交换率(%)-pH 曲线皆为“双峰型”曲线。出现第一个峰值时的 pH<sub>max(1)</sub> 值一般为 3 左右,第二个峰值的 pH<sub>max(2)</sub> 值一般为 7 左右,具体详见表 1。

表1 海水中氨基酸- $\gamma$ -MnOOH 之间相互作用的交换率(%) -pH 曲线中之  $\text{pH}_{\text{max}(1)}$  和  $\text{pH}_{\text{max}(2)}$  值

Tab.1 The  $\text{pH}_{\text{max}(1)}$  and  $\text{pH}_{\text{max}(2)}$  values in the percentage (%) -pH curve of the interaction between amino acid and  $\gamma$ -MnOOH in seawater

氨基酸	组氨酸	天冬氨酸	赖氨酸	谷氨酸	苏氨酸	丝氨酸	甘氨酸	丙氨酸
$\text{pH}_{\text{max}(1)}$	2.60	2.70	2.80	2.85	2.90	3.10	3.20	3.20
$\text{pH}_{\text{max}(2)}$	6.95	6.50	7.10	6.90	7.15	7.20	7.40	7.40

各种氨基酸的  $\text{pH}_{\text{max}(1)}$  值按以下顺序增大:

组氨酸 < 天冬氨酸 < 赖氨酸 ~ 谷氨酸 ~ 苏氨酸 < 丝氨酸 < 甘氨酸 ~ 丙氨酸 (1)

$\text{pH}_{\text{max}(2)}$  值按以下次序增大:

天冬氨酸 < 谷氨酸 < 组氨酸 < 赖氨酸 < 苏氨酸 < 丝氨酸 < 甘氨酸 ~ 丙氨酸 (2)

就其交换率(%)峰值而言,天冬氨酸、谷氨酸、苏氨酸、丝氨酸、组氨酸和赖氨酸的第二个峰值高于第一个峰值,而丙氨酸和甘氨酸则恰好相反。海水中氨基酸-针铁矿之间相互作用的交换率(%) -pH 曲线基本也属“双峰型”(图2),但与  $\gamma$ -MnOOH 体系相比,曲线较“平坦”,峰值不显著,故  $\text{pH}_{\text{max}(1)}$  和  $\text{pH}_{\text{max}(2)}$  值难于准确确定。比较图1和图2可知,各种氨基酸在  $\gamma$ -MnOOH 上的交换率(%)大于在针铁矿上的交换率(%)。

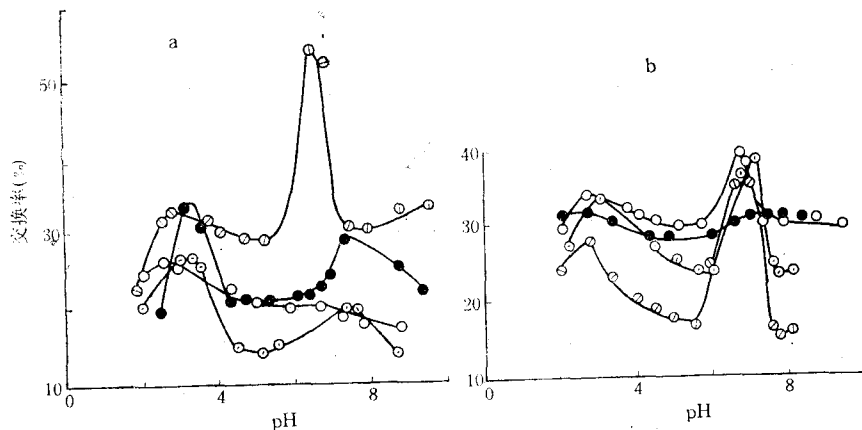


图1 海水中氨基酸- $\gamma$ -MnOOH 体系交换率(%) -pH 曲线 ( $t: 25.0^\circ\text{C}$ )

Fig. 1 The percentage (%) -pH curve of amino acid- $\gamma$ -MnOOH system in seawater ( $25.0^\circ\text{C}$ )

a.  $\circ$  天冬氨酸,  $\bullet$  甘氨酸,  $\circ$  组氨酸,  $\circ$  丙氨酸; b.  $\circ$  苏氨酸,  $\bullet$  赖氨酸,  $\circ$  谷氨酸,  $\circ$  丝氨酸。

## 2. 氨基酸形态 pH 分布图

据文献报道<sup>[9,10,14,15]</sup>,氨基酸-固体之间相互作用的 pH 曲线一般为“单峰型”或其他类型,尽管  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  体系之 pH 曲线为“双峰型”,但 Elliott 和 Huang<sup>[8]</sup> 却将此归因为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶解,这似乎不合理。那么,为什么氨基酸- $\gamma$ -MnOOH、针铁矿和  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间相互作用的 pH 曲线出现“双峰”呢? 这与氨基酸和氧化物的酸碱性质,以及其他物理

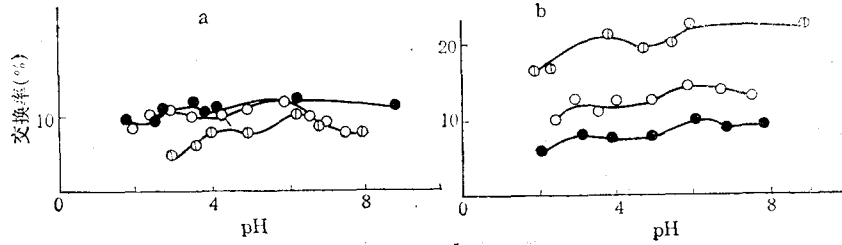


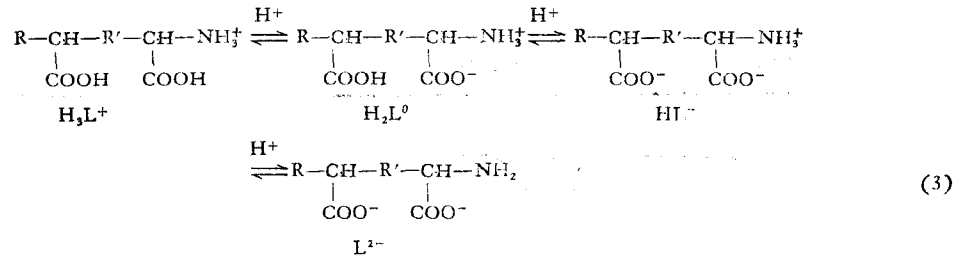
图 2 海水中氨基酸-针铁矿体系交换率 (%) - pH 曲线

Fig. 2 The percentage (%) - pH curve of amino acid-goethite system (25.0°C)

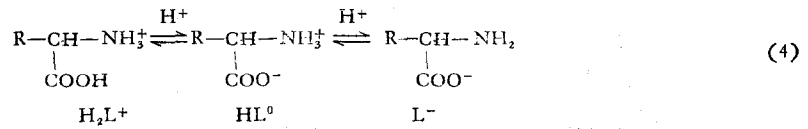
a. ● 苏氨酸, ○ 组氨酸, ⊖ 丙氨酸; b. ● 赖氨酸, ○ 天冬氨酸, ⊖ 谷氨酸。

化学性质密切相关。氨基酸在水溶液中具有以下酸碱平衡：

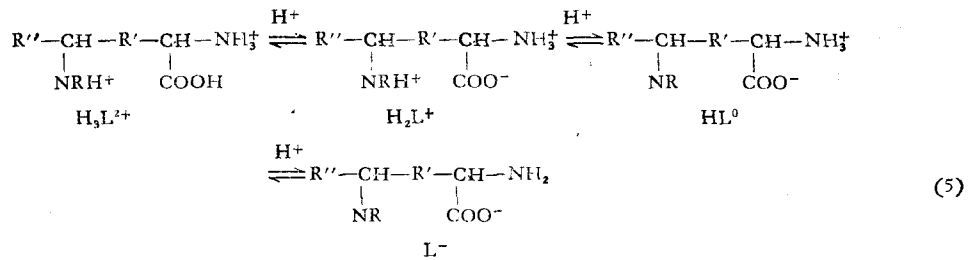
酸性氨基酸：



中性氨基酸：



碱性氨基酸



这里, 酸生成常数  $K_{a(1)} = [\text{HL}]/[\text{L}][\text{H}]$  (6-1)

$K_{a(2)} = [\text{H}_2\text{L}]/[\text{HL}][\text{H}]$  (6-2)

$K_{a(3)} = [\text{H}_3\text{L}]/[\text{H}_2\text{L}][\text{H}]$  (6-3)

这样,  $T_L = [\text{L}] + [\text{HL}] + [\text{H}_2\text{L}] + [\text{H}_3\text{L}] = [\text{L}](1 + K_{a(1)}[\text{H}] + K_{a(1)}K_{a(2)}[\text{H}]^2 + K_{a(1)}K_{a(2)}K_{a(3)}[\text{H}]^3)$  (7)

$L\% = [\text{L}]/T_L = 1/(1 + K_{a(1)}[\text{H}] + K_{a(1)}K_{a(2)}[\text{H}]^2 + K_{a(1)}K_{a(2)}K_{a(3)}[\text{H}]^3)$  (8-1)

$HL\% = [\text{HL}]/T_L = K_{a(1)}[\text{H}]/(1 + K_{a(1)}[\text{H}] + K_{a(1)}K_{a(2)}[\text{H}]^2 + K_{a(1)}K_{a(2)}K_{a(3)}[\text{H}]^3)$  (8-2)

$$H_2L\% = [H_2L]/T_L = K_{a(1)}K_{a(2)}[H]^2 / (1 + K_{a(1)}[H] + K_{a(1)}K_{a(2)}[H]^2 + K_{a(1)}K_{a(2)}K_{a(3)}[H]^3) \quad (8-3)$$

$$H_3L\% = [H_3L]/T_L = K_{a(1)}K_{a(2)}K_{a(3)}[H]^3 / (1 + K_{a(1)}[H] + K_{a(1)}K_{a(2)}[H]^2 + K_{a(1)}K_{a(2)}K_{a(3)}[H]^3) \quad (8-4)$$

据氨基酸的  $K_a$  值(表 2), 计算的氨基酸形态 pH 分布图如图 3 所示。

表 2 氨基酸酸生成常数  $K_a$  值

Tab. 2 The acidity constant  $K_a$  of amino acid

氨基酸	丙氨酸	组氨酸	甘氨酸	天冬氨酸	谷氨酸	赖氨酸	苏氨酸	丝氨酸
$\log K_{a(1)}$	9.87	9.08	9.78	9.63	9.95	10.69	9.10	9.21
$\log K_{a(2)}$	2.35	5.91	2.35	3.70	4.42	8.97	2.09	2.19
$\log K_{a(3)}$		1.59		1.93	2.23	1.93		

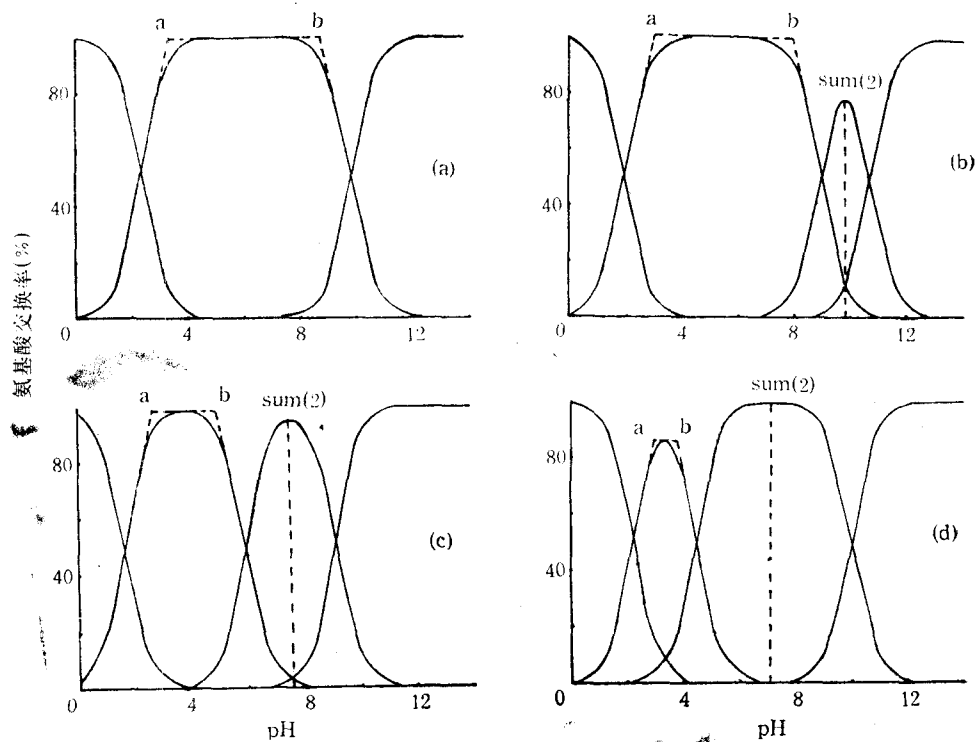


图 3 氨基酸形态 pH 分布图

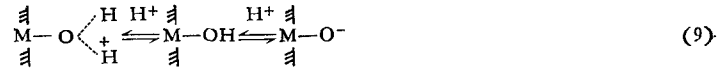
Fig. 3 The amino acid species distribution-pH curve

- (a) 丙氨酸、甘氨酸、苏氨酸、丝氨酸等中性氨基酸；(b) 赖氨酸；(c) 组氨酸；  
(d) 天冬氨酸、谷氨酸等酸性氨基酸。

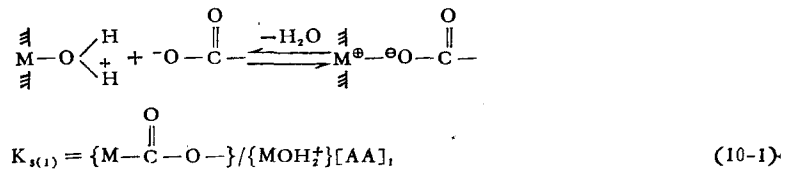
### 3. 氨基酸—氧化物之间相互作用机理

由图 3 可知, 在  $pH = 2-9$  范围内, 中性氨基酸和赖氨酸分别主要以  $HL^0$  和  $H_2L^+$

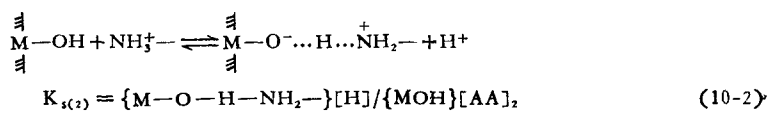
一种形态存在；而酸性氨基酸和组氨酸均主要以  $H_2L$  和  $HL$  两种形态存在，这表明在整个实验 pH 范围内氨基酸以这些形态与氧化物之间进行相互作用。氧化物表面羟基在水溶液中存在如下酸碱平衡：



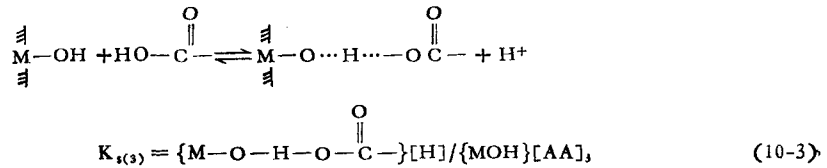
随 pH 增加，平衡向右移动。在不同 pH 条件下，氨基酸中  $-\text{COO}^-$ （或  $-\text{COOH}$ ）和  $-\text{NH}_3^+$ （或  $-\text{NH}_2$ ）基团通过静电键<sup>[9]</sup>与氧化物进行离子交换或质子转移反应，或通过氢键进行反应<sup>[17]</sup>。根据氨基酸主要存在形态和氧化物表面羟基的变化，在本实验 pH 范围内，氨基酸-氧化物之间的主要反应有：



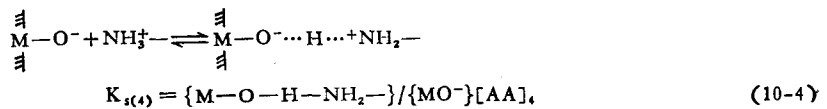
$$K_{s(1)} = \{ \text{M}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}- \} / \{ \text{MOH}_2^+ \} [\text{AA}]_1 \quad (10-1)$$



$$K_{s(2)} = \{ \text{M}-\text{O}-\text{H}-\text{NH}_2- \} [\text{H}] / \{ \text{MOH} \} [\text{AA}]_2 \quad (10-2)$$



$$K_{s(3)} = \{ \text{M}-\text{O}-\text{H}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})- \} [\text{H}] / \{ \text{MOH} \} [\text{AA}]_3 \quad (10-3)$$



$$K_{s(4)} = \{ \text{M}-\text{O}-\text{H}-\text{NH}_2- \} / \{ \text{MO}^- \} [\text{AA}]_4 \quad (10-4)$$

反应(10-2),(10-4)通过静电键和氢键，反应(10-1)通过静电键，而反应(10-3)通过氢键进行。反应(10-2),(10-3)为离子交换，而反应(10-4)为质子转移反应。显然，反应(10-4)较(10-2)易进行。 $\gamma\text{-MnOOH}$  为碱性表面，表面羟基以  $\text{M}-\text{O}^-$  为主，而针铁矿为酸性

表面，表面羟基以  $\text{M}-\text{OH}$  为主，故氨基酸与  $\gamma\text{-MnOOH}$  之间的相互作用较与针铁矿强。

反应(10-1)只有在 pH 很低和酸性表面比较强的氧化物，如针铁矿，才比较重要；而对于  $\gamma\text{-MnOOH}$  反应(10-1)可忽略。在较低 pH 时，中性和碱性氨基酸通过反应(10-2)与氧化物进行反应，而酸性氨基酸则通过反应(10-2),(10-3)与氧化物进行反应。较高 pH 时，所有氨基酸都通过反应(10-4)。这样，氨基酸-氧化物之间相互作用产物的总量  $T_{AA}$  为：

$$T_{AA} = \{ \text{M}-\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{NH}_2- \}_2 + \{ \text{M} \cdots \text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}-\text{C}(=\text{O})- \} + \{ \text{M}-\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{NH}_2- \}_4 = \{ \text{MOH} \} (K_{s(2)} [\text{AA}]_2 / [\text{H}])$$

$$+ K_{S(3)}[AA]_3/[H] + \{MO^-\}K_{S(4)}[AA], \quad (11)$$

由(11)式可知,氨基酸一氧化物之间的相互作用决定于  $\{MOH\}$ 、 $\{MO^-\}$  值和与氧化物进行反应的那种形态氨基酸的含量  $[AA]$ 。当氧化物表面羟基主要以  $M-OH$  存在时,随  $pH$  增加,  $[AA]$  增加,则  $T_{AA}$  增加;  $\{MOH\}$  减小使  $T_{AA}$  减小,结果使  $T_{AA}$  出现一极大值;  $pH$  再增加,氧化物表面羟基主要以  $M-O^-$  存在时,对于丙氨酸、甘氨酸、苏氨酸、丝氨酸和赖氨酸,其  $[AA]$  基本不变,则  $\{MOH\}$  减小,而  $\{MO^-\}$  增加,结果使  $T_{AA}$  出现另一个极大值;而对于天冬氨酸、谷氨酸和组氨酸,随  $pH$  增加,不仅  $\{MOH\}$  减小、 $\{MO^-\}$  增大,而且这时氨基酸由  $H_2L$  转变为  $HL$  形态,且  $[HL]$  有一极大值出现,总的结果使  $T_{AA}$  出现第二个极大值。总之,随  $pH$  增加,  $\{MOH\}$  减小,  $\{MO^-\}$  增大,而一种形态氨基酸基本稳定或两种形态氨基酸出现极大值,使  $T_{AA}$  出现两个极大值。针铁矿体系的交换率 (%) -  $pH$  曲线较  $\gamma$ - $MnOOH$  体系“平坦”,正是由于针铁矿为酸性表面,在实验  $pH$  范围内主要以  $M-OH$  存在,这样,随  $pH$  增加,  $\{MO^-\}$  减小的因素不重要,结果使交换率 (%) -  $pH$  曲线的“峰值”不显著。

由图 1 可知,当  $pH = pH_a - pH_b$  时,丙氨酸、甘氨酸和赖氨酸的  $HL^0\%$  或  $H_2L^+\% \geq 90\%$ , 而天冬氨酸、谷氨酸和赖氨酸的  $H_2L\% \geq 75\%$ ; 当  $pH = pH_{sum(2)}$  时,后三者的  $HL\% \geq 95\%$ 。比较图 1 和图 2 可见,丙氨酸、甘氨酸、丝氨酸、苏氨酸和赖氨酸的交换率 (%) -  $pH$  曲线的两个“峰值”皆落在  $pH = pH_a - pH_b$  范围内,天冬氨酸、谷氨酸和赖氨酸的第一个“峰值”落在  $pH = pH_a - pH_b$  范围内,而出现第二个“峰值”时的  $pH_{max(2)}$  值则与  $pH_{sum(2)}$  值相近。这样,根据以上讨论的氨基酸一氧化物之间相互作用机理推断,  $pH_{max(1)}$  值应与  $pH_a$  值相关。由表 3 知,  $pH_a$  值按以下次序增大:

$$\text{组氨酸} \sim \text{天冬氨酸} < \text{赖氨酸} \sim \text{谷氨酸} < \text{苏氨酸} \sim \text{丝氨酸} \sim \text{甘氨酸} \sim \text{丙氨酸} \quad (12)$$

该序列与  $pH_{max(1)}$  序列((1)式)相同,且  $pH_a$  值与  $pH_{max(1)}$  值非常相近。同样,对于丙氨酸、甘氨酸、苏氨酸、丝氨酸和赖氨酸,  $pH_{max(2)}$  值与  $pH_b$  值相关,  $pH_b$  值按以下次序增大:

$$\text{赖氨酸} < \text{苏氨酸} < \text{丝氨酸} < \text{甘氨酸} < \text{丙氨酸} \quad (13-1)$$

该序列与相应氨基酸的  $pH_{max(2)}$  序列相同,而对于天冬氨酸、谷氨酸和组氨酸,其  $pH_{max(2)}$  值应与  $pH_{sum(2)}$  值相关,  $pH_{sum(2)}$  值按以下次序增大:

$$\text{天冬氨酸} < \text{谷氨酸} < \text{组氨酸} \quad (13-2)$$

该序列与相应氨基酸的  $pH_{max(2)}$  序列相同。若综合考虑  $pH_b$  和  $pH_{sum(2)}$  值,由(13-1)和(13-2)式知:

$$\text{天冬氨酸} < \text{谷氨酸} < \text{组氨酸} < \text{赖氨酸} < \text{苏氨酸} < \text{丝氨酸} < \text{甘氨酸} < \text{丙氨酸} \quad (13-3)$$

该序列与(2)式的  $pH_{max(2)}$  序列相同。通过  $pH_{max(1)}$  与  $pH_a$  值、 $pH_{max(2)}$  与  $pH_b$  或  $pH_{sum(2)}$  值的比较,进一步证实了以上所讨论的氨基酸一氧化物之间相互作用机理,即一

表 3 氨基酸形态 pH 分布图中  $\text{pH}_a$ ,  $\text{pH}_b$  和  $\text{pH}_{\text{sum}(2)}$  值  
 Tab. 3 The  $\text{pH}_a$ ,  $\text{pH}_b$  and  $\text{pH}_{\text{sum}(2)}$  values in amino acid species distribution-pH curve

氨基酸	丙氨酸	甘氨酸	丝氨酸	苏氨酸	赖氨酸	组氨酸	谷氨酸	天冬氨酸
$\text{pH}_a$	3.20	3.15	3.10	3.05	2.85	2.50	2.90	2.50
$\text{pH}_b$	8.90	8.80	8.30	8.15	8.00	5.00	3.80	3.15
$\text{pH}_{\text{sum}(2)}$					9.65	7.45	7.25	6.60

定形态的氨基酸与氧化物表面羟基通过静电键或氢键进行离子交换或质子转移反应, 由于氧化物的酸碱性质和一种形态氨基酸随 pH 变化相对稳定或两种形态氨基酸随 pH 变化出现极大值使氨基酸交换率(%) - pH 线曲出现“双峰”。

### 三、小 结

海水中氨基酸- $\gamma$ - $\text{MnOOH}$  之间相互作用的交换率(%) - pH 曲线为“双峰型”, 这是由于  $\gamma$ - $\text{MnOOH}$  的酸碱性质, 以及一种形态氨基酸随 pH 增加相对稳定或两种形态氨基酸随 pH 增加出现极大值所致。出现第一个“峰值”时的  $\text{pH}_{\text{max}(1)}$  值与氨基酸形态 pH 分布图中之  $\text{pH}_a$  值密切相关, 两者皆按以下次序增大:

组氨酸 < 天冬氨酸 < 赖氨酸 ~ 谷氨酸 ~ 苏氨酸 < 丝氨酸 < 甘氨酸 ~ 丙氨酸  
 而出现第二个“峰值”时的  $\text{pH}_{\text{max}(2)}$  值分别与丙氨酸、甘氨酸、苏氨酸、丝氨酸和赖氨酸的  $\text{pH}_b$  值, 天冬氨酸、谷氨酸和赖氨酸的  $\text{pH}_{\text{sum}(2)}$  值相关, 即  $\text{pH}_{\text{max}(2)}$  和  $\text{pH}_b$  或  $\text{pH}_{\text{sum}(2)}$  值皆按以下次序增大:

天冬氨酸 < 谷氨酸 < 组氨酸 < 赖氨酸 < 苏氨酸 < 丝氨酸 < 甘氨酸 ~ 丙氨酸  
 海水中氨基酸-针铁矿之间相互作用的交换率(%) - pH 曲线基本也为“双峰型”, 但较  $\gamma$ - $\text{MnOOH}$  体系其峰值不显著, 曲线较“平坦”, 并且各种氨基酸在  $\gamma$ - $\text{MnOOH}$  上的交换率(%)皆大于在针铁矿上的交换率(%), 这是由于  $\gamma$ - $\text{MnOOH}$  为碱性表面, 而针铁矿为酸性表面所致。

### 参 考 文 献

- [1] 刘淋昌, 1981. 黄海沉积物中碳酸钙的初步研究. 海洋湖沼通报 6(2): 272—276.
- [2] 李全生, 1984. 渤海表层沉积物中几种化学成份的研究. 海洋科学 5: 22—27.
- [3] 张正斌、刘莲生, 1984. 海洋化学中的直线自由能关系 II. 海水中元素的液-固分配. 海洋与湖沼 15(2): 105—115.
- [4] 何良彪, 1984. 渤海表层沉积物中的粘土矿物. 海洋学报 6(2): 272—276.
- [5] 青木, 豊明, 宗禁信, 1983. 水酸化铁(III) のシノ酸の吸着. 日本化学会志 9: 1267—1270.
- [6] Balistrieri, L., P. G. Brewer and J. W. Murray, 1981. Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the ocean. Deep Sea Res. 28A: 101—121.
- [7] Christopher, G. P., 1981. Adsorption of nicotinic, picolinic and dilicolinic acid on monodispersed sols of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . J. Collo. Inter. Sci. 80(1): 74—83.
- [8] Elliott, H. A. and C. P. Huang, 1980. Adsorption of some copper -amino acid complexes at the solid-solution interface. Effect of ligand and surface hydrophobicity. Envir. Sci. Tech. 14(1): 87—93.
- [9] Friebele, E., A. Slimoyama and C. Pomperamac, 1980. Adsorption of protein and non-protein amino



- acid on a clay minerals: a possible role of selection in chemical evolution. *J. Mol. Evol.* **16**: 269—287.
- [10] Greenland, R. H., R. H. Laby and J. P. Quirk, 1965. Adsorption of amino acid and peptides by montmorillonite and illite. *Trans. Faraday Soc.* **61**(513): 2013—2035.
- [11] Horne, R. A., 1969. Marine Chemistry. Wiley-Interscience, New York.
- [12] Krauskopf, K. E., 1956. Factor controlling the concentration of thirteen trace metals in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **12**: 61—84.
- [13] Moitra, I. S., G. L. Mundhara and J. S. Tiwari et al., 1984. Adsorption of behaviour of some amino acid in chemically pretreated alumina. *J. Colloid. Interface Sci.* **97**(2): 582—584.
- [14] Odette S., 1960. Adsorption complexes formed by montmorillonite and certain amino acid, Adsorption isotherm at pH 2 and 20°C. *Comp. Rend.* **250**: 2228—2230.
- [15] Ovcharenko, F. D., N. V. Vdovenko, V. P. Telichkum et al., 1969. Adsorption of amino acid by montmorillonite. *Ukr. Khim. Zh.* **35**(2): 133—138.
- [16] Percy, R. K. and A. B. Williom, 1977. Adsorption of amino acid derivatives by d- and l-quartz. *J. Amer. Chem. Soc.* **99**(1): 44—50.
- [17] Svenson, J. G., 1981. Humus Chemistry. A Wiley-Interscience Publication, New York, 443 pp.
- [18] Tanoue, E. and H. Nobuhiko, 1979. Distribution of particulate organic carbon and nitrogen in the Bering sea and northern North Pacific Ocean. *J. Oceanogr. Soc. Japan* **35**(5): 199—208.
- [19] Zhang Zhengbin and Liu Liansheng, 1985. Theory of interfacial stepwise ion/coordination particle exchange and its application. China Ocean Press, Beijing, 356 pp..

## THE INTERACTION BETWEEN AMINO ACID AND OXIDE IN SEAWATER

### I. AMINO ACID ION EXCHANGE PERCENTAGE(%) - pH CURVE

Zhang Zhengbin, Wang Xiulin, Liu Xuewu and Liu Liansheng  
(Ocean University of Qingdao)

#### ABSTRACT

The paper studies the exchange percentage (%) - pH curve, which is "double peak" type, of interactions between 8 kinds of amino acid and  $\gamma$ -MnOOH and goethite. Under the condition of a certain pH, the reactions of ion exchange, proton transfer, etc, between a certain amino acid species and oxide surface group,  $\begin{matrix} \parallel \\ \text{M}-\text{O}^- \\ \parallel \end{matrix}$ ,

$\begin{matrix} \parallel \\ \text{M}-\text{OH} \\ \parallel \end{matrix}$  or  $\begin{matrix} \parallel \\ \text{M}-\text{O} \\ \parallel \end{matrix} \begin{matrix} \text{H} \\ + \\ \text{H} \end{matrix}$ , take place, which are related to amino acid species-pH distri-

bution and acid-base amphoteric property of oxide. For  $\gamma$ -MnOOH system,  $\text{pH}_{\text{max}(1)}$  values, at which the first peak locates, increase in the following order: histidine < aspartic acid < lysine ~ glutamic acid ~ theorine < serine < glycine ~ alanine. And  $\text{pH}_{\text{max}(2)}$  values increase as following: aspartic acid < glutamic acid < histidine < lysine < theorine < serine < glycine ~ alanine. The series of  $\text{pH}_{\text{max}(1)}$  and  $\text{pH}_{\text{max}(2)}$  are identical respectively with that of  $\text{pH}_a$  and  $\text{pH}_b$  (or  $\text{pH}_{\text{sum}(2)}$ ) values in amino acid species-pH distribution. The reason for the less ion exchange between amino acid and goethite than between amino acid and  $\gamma$ -MnOOH is that the surface hydroxyl of goethite is basicly  $\begin{matrix} \parallel \\ \text{M}-\text{OH} \\ \parallel \end{matrix}$ , whereas that of  $\gamma$ -MnOOH is principally  $\begin{matrix} \parallel \\ \text{M}-\text{O}^- \\ \parallel \end{matrix}$ .