

海水中氨基酸同氧化物之间的相互作用研究

II. 等温线*

王修林 刘莲生 刘学武 张正斌
(青岛海洋大学)

提要 本文研究了海水中天冬氨酸、谷氨酸、组氨酸、赖氨酸、苏氨酸、丝氨酸、甘氨酸和丙氨酸- γ -MnOOH 针铁矿之间相互作用的等温线,在 pH8.10 时等温线为 Freundlich 型。对针铁矿体系, Freundlich 等温式中的常数 $K = 0.0113 \sim 0.0303$, $\frac{1}{n} = 0.979 \sim 1.41$; 而对 γ -MnOOH 体系, $K = 0.0195 \sim 0.0490$, $\frac{1}{n} = 0.571 \sim 0.774$ 。氨基酸与 γ -MnOOH 之间的相互作用强于与针铁矿的相互作用,该结论与交换率 (%) - pH 曲线的实验结果一致。这与 γ -MnOOH 以碱性表面基团 $\begin{matrix} \diagup \\ \text{M}-\text{O}^- \\ \diagdown \end{matrix}$, 而针铁矿以酸性表面基团 $\begin{matrix} \diagup \\ \text{M}-\text{OH} \\ \diagdown \end{matrix}$ 为主相关。

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^[1]。关于氨基酸-固体之间相互作用的研究,以粘土矿物体系^[3,4,10,11]比较系统;此外, Elliott 和 Huang^[2] 研究了氨基酸在 γ -Al₂O₃ 上的吸附等,这方面的研究主要通过研究氨基酸-固体之间相互作用等温线和 pH 曲线进行。氨基酸-固体之间相互作用等温线一般比较简单,多为 Freundlich 型或 Langmuir 型。例如,氨基酸-水合氧化铁^[12]和氨基酸-羟基磷灰石^[7]之间相互作用等温线为 Langmuir 型,而氨基酸-活性碳^[6]和氨基酸-Cr(OH)₃^[8]之间相互作用等温线为 Freundlich 型。实质上,两者皆可用复合 Langmuir-Freundlich 等温式^[1]来描述。关于海水中氨基酸-固体粒子之间相互作用等温线的报道较罕见,这方面研究不仅对海水中金属元素的存在形式、分布和迁移变化规律有重要价值,而且对于生命起源^[3],特别是海洋作为生命起源的有利场所^[9]的研究都有直接相关的意义。为此,本文研究了海水中氨基酸同针铁矿、 γ -MnOOH 之间相互作用等温线,结果表明酸性、碱性和中性氨基酸等温线都可用 Freundlich 等温式来描述。

一、实 验

1. 试剂

氨基酸有 DL-赖氨酸(层析纯,上海人发综合利用厂) DL-苏氨酸和 DL-组氨酸

* 国家自然科学基金资助课题。
收稿日期: 1987年5月。

(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)。针铁矿和 γ -MnOOH 制备详见文献。

2. 仪器

pHs-3 型酸度计(上海等二分析仪器厂), 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 $0.100n(n = 0 \sim 5)$ g 氧化物(针铁矿或 γ -MnOOH) 于 250ml 三角瓶中,加入一定海水和准确加入一定量一定浓度的氨基酸溶液,调节 $\text{pH} = 8.10 \pm 0.05$, 共计 15 个样品。 $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下振荡 2 小时后,过滤样品,上清液以蒸馏——除离子水稀释一定倍数后分析其氨基酸浓度。

二、结果与讨论

1. 实验结果

图 1 表示海水中赖氨酸、甘氨酸、谷氨酸、苏氨酸、组氨酸和丙氨酸— γ -MnOOH 之间相互作用的等温线。在实验氨基酸浓度范围内, γ -MnOOH 体系等温线皆属 Freundlich 型。由氨基酸— γ -MnOOH 之间相互作用等温线的比较可知,在 $\text{pH} = 8.10 \pm 0.05$ 时,氨基酸— γ -MnOOH 之间相互作用能力按以下次序减小: 赖氨酸 > 甘氨酸 > 谷氨酸 > 苏氨酸 > 丙氨酸。

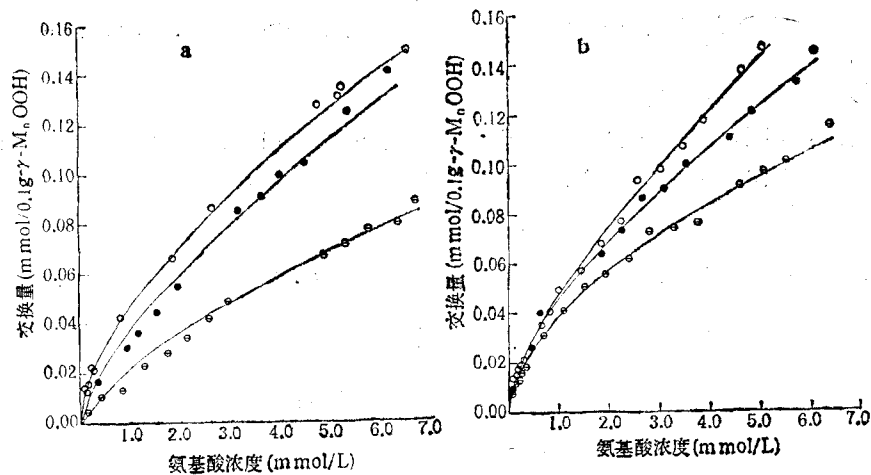


图 1 海水中氨基酸— γ -MnOOH 体系等温线(25.0°C)

Fig. 1 The isotherms for amino acid— γ -MnOOH systems in seawater (25.0°C)

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

图 2 表示海水中谷氨酸、苏氨酸、丝氨酸、组氨酸、天冬氨酸、丙氨酸、甘氨酸和赖氨酸—针铁矿之间的相互作用等温线。在实验氨基酸浓度范围内,针铁矿体系之等温线亦属 Freundlich 型,且在 $\text{pH} = 8.10 \pm 0.05$ 时,氨基酸—针铁矿之间的相互作用能力按以下

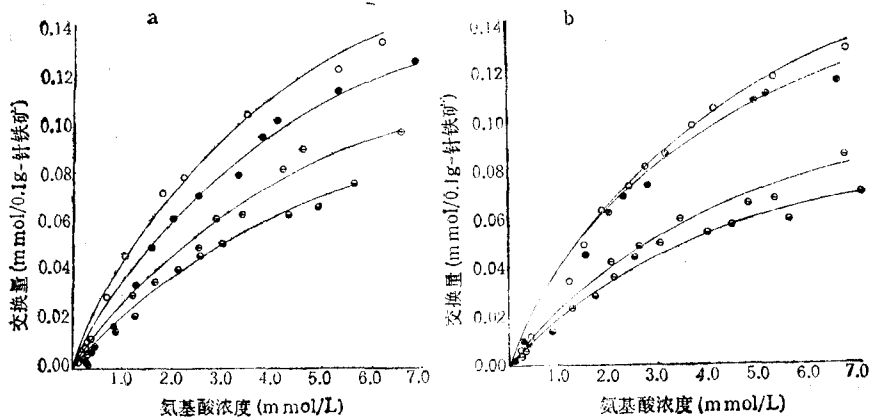


图2 海水中氨基酸-针铁矿体系等温线(25.0°C)

Fig. 2 The isotherms for amino acid-goethite systems in seawater (25.0°C)

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

次序减小: 谷氨酸 > 苏氨酸 > 丝氨酸 > 天冬氨酸 > 甘氨酸 > 赖氨酸 > 丙氨酸 > 组氨酸。

比较 γ -MnOOH 体系和针铁矿体系等温线可知, 谷氨酸、苏氨酸、甘氨酸、赖氨酸、丙氨酸和组氨酸与 γ -MnOOH 之间的相互作用要大于与针铁矿的相互作用, 该结论与交换率(%) - pH 曲线的实验结果一致。这是由于 γ -MnOOH 为碱性表面, 表面作用官能

团以 $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{M}-\text{O}^- \\ \parallel \end{array}$ 为主, 而针铁矿为酸性表面, 表面作用官能团以 $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{M}-\text{OH} \\ \parallel \end{array}$ 为主。显然, 氨基酸中之仅应基 $-\text{NH}_3^+$ (或 $-\text{COOH}$) 与 $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{M}-\text{O}^- \\ \parallel \end{array}$ 的作用较与 $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{M}-\text{OH} \\ \parallel \end{array}$ 作用易进行。

2. Freundlich 等温线

实验结果表明, 海水中氨基酸, 包括酸性、碱性和中性氨基酸, 与针铁矿、 γ -MnOOH 之间相互作用等温线为 Freundlich 型。据 Freundlich 等温式:

$$M = Kc^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

这里 M 为氨基酸交换量 (mmol/0.1g), c 为氨基酸平衡浓度 (mmol/L); K 和 $\frac{1}{n}$ 为常数。将(1)式两边取对数:

$$\log M = \log K + \frac{1}{n} \log c \quad (2)$$

$$\text{令 } y_i = \log M_i \quad (3-1)$$

$$x_i = \log c_i \quad (3-2)$$

$$\text{则 } \frac{1}{n} = S_{xy}/S_{xx} \quad (4-1)$$

$$\log K = \bar{y} - \frac{1}{n} \bar{x} \quad (4-2)$$

$$\text{相关系数 } R_{xy} = S_{xy}/(S_{xx} \cdot S_{yy})^{1/2} \quad (4-3)$$

这里

$$\bar{x} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m X_i \quad (5-1)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m Y_i \quad (5-2)$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2 \quad (5-3)$$

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2 \quad (5-4)$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad (5-5)$$

表 1 海水中氨基酸—针铁矿之间相互作用等温线

Tab. 1 The isotherms for the interaction between amino acids and goethite in seawater

氨基酸	平衡浓度 c(mmol/l)	交换量M (mmol/ 0.1g)	log C _i	log M _i		平衡浓度 c(mmol/l)	交换量M (mmol/ 0.1g)	log C _i	log M _i
组氨酸	0.24	0.0010	-0.620	-3.00	赖氨酸	0.154	0.0007	-0.812	-3.15
	0.321	0.0029	-0.493	-2.54		0.203	0.0012	-0.693	-2.92
	0.345	0.0045	-0.462	-2.35		0.224	0.0026	-0.650	-2.59
	0.405	0.0055	-0.393	-2.26		0.266	0.0034	-0.575	-2.47
	0.868	0.0132	-0.061	-1.88		0.389	0.0056	-0.410	-2.25
	1.27	0.0230	0.104	-1.64		0.444	0.0061	-0.353	-2.22
	1.72	0.0280	0.236	-1.55		0.863	0.0137	-0.064	-1.56
	2.03	0.042	0.307	-1.38		1.27	0.0230	0.104	-1.64
	2.54	0.044	0.405	-1.36		2.14	0.036	0.330	-1.44
	3.97	0.053	0.599	-1.28		2.58	0.048	0.412	-1.32
	4.52	0.056	0.655	-1.25		3.01	0.049	0.479	-1.31
	5.58	0.058	0.747	-1.24		3.41	0.059	0.533	-1.23
6.99	0.0687	0.844	-1.16	4.75	0.075	0.677	-1.12		
天冬氨酸	0.029	0.0021	-0.889	-2.68	谷氨酸	0.0359	0.00141	-1.44	-2.85
	0.223	0.0057	-0.652	-2.24		0.127	0.0023	-0.896	-2.64
	0.273	0.0072	-0.564	-2.14		0.169	0.0031	-0.772	-2.50
	0.293	0.0107	-0.533	-1.97		0.186	0.0064	-0.730	-2.19
	0.390	0.0110	-0.409	-1.96		0.279	0.0088	-0.554	-2.06
	0.440	0.0422	-0.357	-1.37		0.309	0.0117	-0.510	-1.93
	1.54	0.0460	0.188	-1.34		0.383	0.0121	-0.406	-1.92
	1.87	0.0630	0.272	-1.20		0.711	0.0289	-0.148	-1.54
	2.31	0.0690	0.364	-1.16		1.04	0.0460	0.017	-1.34
	2.76	0.0730	0.441	-1.14		1.79	0.0710	0.253	-1.15
	3.15	0.0850	0.498	-1.07		2.22	0.0780	0.346	-1.11
	3.55	0.0950	0.55	-1.02		3.47	0.103	0.540	-0.987
4.91	0.106	0.691	-0.97	5.29	0.121	0.723	-0.917		
5.16	0.109	0.713	-0.96	6.18	0.132	0.791	-0.879		
6.53	0.113	0.815	-0.95						

表 1(续)

氨基酸	平衡浓度 $c(\text{mmol/l})$	交换量 M ($\text{mmol}/0.1\text{g}$)	$\log C_i$	$\log M_i$		平衡浓度 $c(\text{mmol/l})$	交换量 M ($\text{mmol}/0.1\text{g}$)	$\log C_i$	$\log M_i$
苏氨酸	0.281	0.0027	-0.551	-2.57	丝氨酸	0.282	0.0026	-0.550	-2.59
	0.328	0.0032	-0.484	-2.49		0.319	0.0031	-0.496	-2.51
	0.370	0.0064	-0.432	-2.19		0.380	0.0065	-0.420	-2.19
	0.450	0.0092	-0.347	-2.04		0.446	0.0092	-0.351	-2.04
	0.840	0.018	-0.0757	-1.74		0.85	0.017	-0.0706	-1.77
	1.20	0.034	0.0792	-1.47		1.26	0.034	0.100	-1.47
	1.51	0.049	0.179	-1.31		1.56	0.049	0.193	-1.31
	2.01	0.062	0.303	-1.21		2.01	0.061	0.303	-1.21
	2.42	0.072	0.384	-1.14		2.52	0.070	0.401	-1.15
	2.76	0.080	0.441	-1.10		2.81	0.078	0.449	-1.11
	3.66	0.096	0.563	-1.02		3.71	0.093	0.569	-1.03
	4.09	0.103	0.612	-0.987		4.10	0.100	0.613	-1.00
	5.27	0.115	0.722	-0.939		5.31	0.112	0.725	-0.951
6.70	0.126	0.826	-0.900	6.80	0.124	0.833	-0.907		
丙氨酸	0.258	0.0042	-0.588	-2.38	甘氨酸	0.291	0.0009	-0.536	-3.05
	0.348	0.0052	-0.458	-2.28		0.374	0.0026	-0.427	-2.59
	0.381	0.0056	-0.419	-2.25		0.433	0.0066	-0.364	-2.18
	0.473	0.0069	-0.325	-2.16		0.91	0.0090	-0.041	-2.05
	0.899	0.0156	-0.046	-1.81		1.29	0.021	0.111	-1.68
	1.20	0.030	0.0792	-1.52		1.65	0.035	0.217	-1.46
	1.56	0.035	0.193	-1.456		2.54	0.046	0.405	-1.34
	2.10	0.040	0.322	-1.40		2.88	0.061	0.459	-1.21
	2.51	0.049	0.400	-1.31		3.39	0.062	0.530	-1.21
	2.99	0.051	0.476	-1.29		4.19	0.081	0.622	-1.09
	4.33	0.062	0.636	-1.21		4.61	0.089	0.664	-1.05
	4.88	0.065	0.688	-1.19		6.54	0.096	0.816	-1.02
	5.61	0.069	0.749	-1.16					

表 2 氨基酸-针铁矿、 $\gamma\text{-MnOOH}$ 体系 Freundlich 等温式中之 $K, \frac{1}{n}$
和相应的相关系数 R_{xy}

Tab. 2 The constants in Freundlich isotherm formula $K, 1/n$ and corresponding relation coefficient R_{xy} for amino acid with goethite and $\gamma\text{-MnOOH}$ systems

氨基酸		谷氨酸	天冬氨酸	苏氨酸	丝氨酸	丙氨酸	赖氨酸	组氨酸	甘氨酸
针铁矿	K	0.0303	0.0258	0.0199	0.0191	0.0167	0.0129	0.0120	0.0113
	$\frac{1}{n}$	0.990	0.979	1.23	1.22	0.980	1.20	1.12	1.41
	R_{xy}	0.981	0.986	0.975	0.976	0.981	0.982	0.960	0.968
$\gamma\text{-MnOOH}$	K	0.0461		0.0338		0.0195	0.0490	0.0377	0.0460
	$\frac{1}{n}$	0.612		0.167		0.774	0.619	0.511	0.631
	R_{xy}	0.996		0.997		0.994	0.994	0.998	0.997

这样据(4)式以及有关的 $\log M_i$ 和 $\log c_i$ 数据,计算的各种氨基酸—针铁矿、 γ -MnOOH 之间相互作用的 Freundlich 等温式中之常数 $K, \frac{1}{n}$ 和相关系数 R_{xy} 如表 2 所示,可见一般 $R_{xy} \geq 0.96$, 这表明实验等温线符合 Freundlich 等温式。且由表 2 知,对针铁矿体系, $K = 0.0113 \sim 0.0303, \frac{1}{n} = 0.979 \sim 1.41$, 而对 γ -MnOOH 体系, $K = 0.0195 \sim 0.0490, \frac{1}{n} = 0.571 \sim 0.774$ 。

参 考 文 献

- [1] 张正斌、刘莲生, 1989. 海洋物理化学. 科学出版社, 1~811 页.
- [2] Elliott, H. A. and C. P. Huang, 1980. Adsorption of some amino acid-copper complexes at the solid solution interface. *Envir. Sci. Tech.* 14(1): 87—93.
- [3] Friebele, E., A. Slimoyama and C. Ponnampalam, 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.
- [4] Greenland, D. J., 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.
- [5] Horne, R. A., 1969. Marine Chemistry. Wiley-Interscience, New York., pp. 302.
- [6] Ikuo Abe, K. Hayashi and M. Kikagawa, 1982. The adsorption of amino acid from water on activated carbon. *Bull. Chem. Soc. Japan* 55: 687—689.
- [7] Kresok, M., E. C. Moreno, R. T. Zahrdnik et al., 1977. Adsorption of amino acid onto hydroxyapatite. *J. Coll. Interf. Sci.* 59(2): 283—292.
- [8] Kumanomido, H., R. C. Patel and E. Matijevic, 1978. Interaction of amino acids with hydrous metal oxides. *J. Coll. Interf. Sci.* 66(1): 183—191.
- [9] Neuman, M. W., W. F. Neuman and F. G. Burton, 1969. Possible role of crystals in the origins of life. II. Adsorption of amino acid by apatite crystals. *Curr. Mad. Biol.* 3(1): 69—73.
- [10] Odette, S., 1960. Adsorption complexes formed by montmorillonite and certain amino acid. Adsorption isotherm at pH 2 and 20°C. *Compt. Rend.* 250: 2228—2230.
- [11] Ovcharndo, F. D., N. V. Vdovenko, V. P. Telichkum et al., 1969. Adsorption of amino acid by montmorillonite. *Ukr. Khim. Zh.* 35(2): 133—138.
- [12] Zhang Zhengbin and Liu Liansheng, 1985. Theory of Interfacial Stepwise Ion/ Coordination Particle Exchange and Its Application. China Ocean Press, pp. 365.

THE INTERACTION BETWEEN AMINO ACID AND OXIDE IN SEAWATER

II. ISOTHERM

Wang Xiulin, Liu Liansheng, Liu Xuewu and Zhang Zhengbin

(Ocean University of Qingdao)

ABSTRACT

The paper studies the isotherm of the interactions among aspartic acid, glutamic acid, histidine, lysine, glycine, threonine, serine, alanine and γ -MnOOH or goethite in seawater. These isotherms are of Freundlich type at pH8.10. For goethite sys-

tem, the constants in Freundlich isotherm formula $K = 0.0113 \sim 0.0303$ and $1/n = 0.979 \sim 1.41$; for γ -MnOOH system $K = 0.0195 \sim 0.049$ and $1/n = 0.571 \sim 0.774$. The interaction between amino acid and γ -MnOOH is stronger than that between amino acid and goethite, which is consistent with experimental result obtained from exchange percentage (%) - pH curve. This depends on the facts that basic surface group $M-O^-$ controls the γ -MnOOH surface, while acidic surface group $M-OH$ dominates goethite surface.