

黄凤琼, 张迪, 李芳芳, 等. 氨基酸类有机质在土壤矿物上的吸附机理[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(3): 171–178. Huang Fengqiong, Zhang Di, Li Fangfang, et al. Mechanism of adsorption of organic matter amino-acids on soil minerals[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 47(3): 171–178.

氨基酸类有机质在土壤矿物上的吸附机理

黄凤琼¹, 张迪^{1,2}, 李芳芳¹, 孙晓¹, 石林^{1,2*}

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南省土壤固碳与污染控制重点实验室, 云南 昆明 650500;

2. 临沂大学资源环境学院, 山东省水土保持与环境保育重点实验室, 山东 临沂 276005)

摘要: 氨基酸类有机质在土壤矿物中的吸附行为影响着土壤碳氮循环, 因此研究土壤矿物对此类有机质的吸附机理具有重要的环境意义和科学意义。该文研究了3种典型土壤矿物对5种不同分子量的氨基酸类有机质的吸附行为, 结合FTIR和XRD表征和竞争实验探究了土壤矿物对此类有机质的吸附机理。结果表明, 色氨酸和苯丙氨酸在蒙脱土、高岭石和赤铁矿上均无吸附; 酪氨酸和胸腺五肽在高岭石和赤铁矿上的吸附量相近且较低, 两者在蒙脱土上吸附量分别可达30 mg/g和38 mg/g; 牛血清蛋白在矿物上的吸附量顺序为赤铁矿>高岭石~蒙脱土。氨基酸类有机质在赤铁矿和高岭石上均呈现分子量越大、吸附量越大的趋势, 在蒙脱土上吸附量呈现短肽>氨基酸>蛋白质的规律。

关键词: 吸附机制; 矿物; 蛋白质; 多肽; 氨基酸

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **doi:** 10.19672/j.cnki.1003-6504.2438.23.338 **文章编号:** 1003-6504(2024)03-0171-08

Mechanism of Adsorption of Organic Matter Amino-acids on Soil Minerals

HUANG Fengqiong¹, ZHANG Di^{1,2}, LI Fangfang¹, SUN Xiao¹, SHI Lin^{1,2*}

(1. Yunnan Provincial Key Lab of Soil Carbon Sequestration and Pollution Control, Faculty of Environmental Science and Engineering,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. Shandong Provincial Key Lab of Water and Soil Conservation and Environmental Protection,

College of Resources and Environment, Linyi University, Linyi 276005, China)

Abstract: As the behavior of adsorption of organic matter amino-acids on soil minerals would affect the carbon/nitrogen cycle, the study on the mechanism of adsorption of the organic matter by soil minerals is of environmental and scientific significance. The adsorption behavior of five amino acids with different molecular weights on three typical soil minerals was investigated. FTIR and XRD characterization, as well as the comparative experiments, were used to explore the adsorption mechanism. Results of the study showed none of the adsorption of tryptophan and phenylalanine onto montmorillonite, kaolinite and hematite; on the other hand, tyrosine and thymus pentapeptide were similarly adsorbed on kaolinite and hematite at lower amounts, and both of them could be adsorbed on montmorillonite up to 30 mg/g and 38 mg/g, respectively. Adsorption of bovine serum albumin on minerals was in the order of decreasing magnitude as hematite>kaolinite~montmorillonite. Adsorption of amino acids on both hematite and kaolinite showed a trend: the greater molecular weight, the higher the adsorption capacity; and the regularity of adsorption of organic matters on montmorillonite showed an order of decreasing magnitude as oligopeptide > amino-acid > protein.

Key words: adsorption mechanism; minerals; proteins; peptides; amino acids

全球土壤中储存的碳超过了植物和大气中储存的碳量^[1], 其中2/3以土壤有机碳形式存在, 达到大气碳含量的2~3倍^[2], 是全球碳循环中最不确定的组成部分^[3,4], 其微小变化都可能对全球碳循环产生

巨大影响, 因此对有机质在土壤中稳定机制的探讨尤为重要。

有机质在土壤中的稳定大致可分为生化稳定性和物理保护。生化稳定性依赖于有机分子固有

《环境科学与技术》编辑部: (网址) <http://jks.chinajournal.net.cn> (电话) 027-87643502 (电子信箱) hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期: 2023-12-28; 修回 2024-02-13

基金项目: 国家自然科学基金(42167030); 山东省泰山学者青年专家项目(tsqn202306276); 临沂大学高层次人才(博士)科研启动基金(Z6122037, Z6122025)

作者简介: 黄凤琼(1998-), 女, 硕士研究生, 从事土壤矿物对有机质的吸附保护研究, (电子信箱) hfq_ing@126.com; *通讯作者, (电子信箱) shilinf@163.com。

的化学性质和结构特性^[5];物理保护则指矿物吸附或包裹有机质,使其避免受化学或生物降解^[6]。例如,脂肪族有机质与矿物结合抵抗了H₂O₂的氧化和微生物的降解,从而长期保存^[7];吸附态的葡萄糖和甲酸比游离态的生物利用率分别下降了约25%和34%^[8];而未被吸附的有机质周转时间和生物有效性则完全取决于其化学结构所决定的生化稳定性^[9]。由此可见,有机质在土壤矿物上的吸附行为极大影响着其稳定性。

土壤中的氨基酸类有机质绝大部分来源于土壤生物的残骸、植物凋落物和分泌物,分别占土壤总氮的40%^[10]和土壤有机碳的9%~16%^[11],通常被归为最不稳定的有机碳^[12,13]。在泥炭土中,氨基酸的半衰期为8~21 d^[14],而森林土壤中游离态的氨基酸半衰期甚至小于12 h^[15];5 mg/L的蛋白酶与100 mg/L的牛血清蛋白混合孵化,5 h降解率即可达90%^[13]。此类输入量大、周转时间短的有机质,一旦被土壤矿物吸附保护,其稳定性将极大提高。氨基酸单体与矿物表面的相互作用是解释肽和蛋白质吸附的基础,但有关矿物对氨基酸类有机质吸附行为在分子结构方面的研究尚有不足,且少有深入探究氨基酸类有机质分子量对吸附的影响。目前碎片化的结论无法回答氨基酸类有机质在典型土壤矿物表面吸附强度

和机理的问题,难以支撑矿物吸附保护氨基酸类有机质的探究。

本文以3种典型的土壤矿物蒙脱土、高岭石和赤铁矿为吸附剂,不同分子量蛋白质、多肽和氨基酸为吸附质,采用批量吸附实验和竞争实验,探讨矿物对氨基酸类有机质的吸附机理;利用X射线衍射(XRD)和傅里叶红外表征分析矿物吸附有机质前后官能团和化学结构变化,重点关注有机质官能团在吸附中的重要作用。从氨基酸结构入手,在不同尺度上深入了解肽和蛋白质在矿物表面的相互作用,探究分子量对有机质在矿物上吸附机理的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

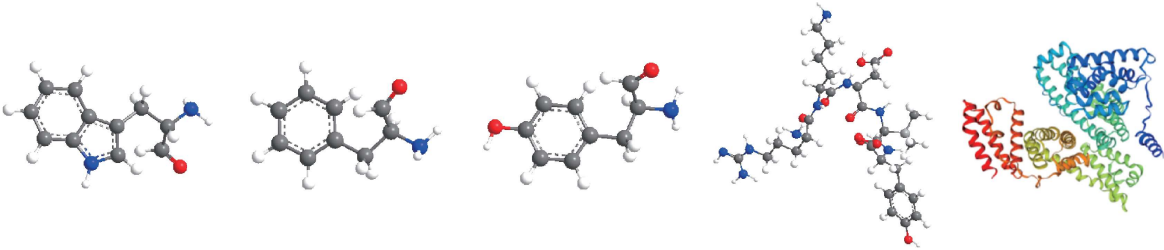
仪器:精细分析天平、全温振荡器、紫外分光光度计、台式低速离心机、pH计、冷冻干燥机、傅里叶红外光谱仪、X射线衍射仪、Zeta电位测试仪、BET分析仪。

实验试剂:牛血清白蛋白(BSA)精制级≥98%,胸腺五肽(Thy)为色谱纯,苯丙氨酸(Phe)、色氨酸(Trp)、酪氨酸(Tyr)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、磷酸氢二钠(Na₂HPO₄)、磷酸二氢钠(NaH₂PO₄)、甲醇(CH₃O)均为分析纯。5种氨基酸类有机质的性质如表1所示。

表 1 5种氨基酸类有机质的性质
Table 1 Properties of five organic matters

吸附质	色氨酸	苯丙氨酸	酪氨酸	胸腺五肽	牛血清白蛋白
简写	Trp	Phe	Tyr	Thy	BSA
分子式	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	C ₉ H ₁₁ NO ₂	C ₉ H ₁₁ NO ₃	C ₃₀ H ₄₉ N ₅ O ₉	C ₇₂₄ H ₁₁₂₈ N ₂₀₄ O ₂₁₂ S ₆
分子量/Da	204.23	165.19	181.19	679.76	66 446
等电点(PI)	5.89	5.48	5.66	9.16	4.70

结构式



蒙脱石(Mon)、高岭石(Kao)和赤铁矿(Hem)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,在使用前进行再次提纯,扣除矿物对吸附体系中有机质测定的影响。具体操作为:取5 g矿物,加入500 mL去离子水,用HCl溶液和NaOH溶液调节pH=7±0.1,以120 r/min速度振荡24 h后静置24 h,弃去上层悬浊液,冷冻干燥后研磨备用。利用比表面积分析仪测定3种矿物比表面积。测前将样品放入108℃的干燥箱中烘干12 h,取一定质

量的样品装入样品管中进行预先脱气处理,用于去除样品表面和孔隙内的水分,脱气温度和时间分别为105℃和6 h。脱气完全后,在-196℃条件下测定样品的吸附-脱附等温线,通过计算得到3种矿物的比表面积、孔体积与孔隙分布情况。使用Zeta电位分析仪检测3种矿物在不同pH下的表面电势,重复5次,去除极端值后求平均值,当表面电势为0时对应的pH即矿物的零电荷点。表2为3种矿物的性质。

表2 3种矿物的性质
Table 2 Properties of three minerals

中文名	英文名全称	简写	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm	总孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	零电荷点(PZC)
蒙脱土	Montmorillonite	Mon	179.99	5.88	0.29	3
高岭石	Kaolinite	Kao	7.44	29.40	0.04	3
赤铁矿	Hematite	Hem	4.26	6.08	0.02	8

1.2 吸附实验

1.2.1 吸附动力学实验

矿物浓度为2.5 g/L, 5种有机质溶液浓度均为100 mg/L, 用HCl溶液和NaOH溶液调节pH=7±0.1, 在25℃条件下以120 r/min速度振荡, 在设定的时间点取样、过滤, 测定上清液中有机质浓度 C_t (mg/L), 计算 t 时刻矿物上的吸附量 Q_t (mg/g):

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times V/m \quad (1)$$

式中, C_0 为有机质的初始浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为矿物质量, g。

绘制吸附动力学曲线, 采用准一级动力学模型(式(2))和准二级动力学模型(式(3))拟合吸附过程:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (2)$$

$$Q_t = (Q_e^2 \times K_2 \times t) / (1 + Q_e \times K_2 \times t) \quad (3)$$

式中, Q_e 为平衡时矿物上有机质的吸附量, mg/g; K_1 、 K_2 分别为准一级和准二级动力学吸附系数, min⁻¹、g/(mg·min)。

为探究吸附过程的控速步骤, 采用粒子内扩散模型进行拟合, 公式如下:

$$Q_t = K_d \times t^{0.5} + C \quad (4)$$

式中, K_d 为粒子内扩散速率常数, mg/(g·min^{0.5}); C 为边界层厚度常数, 表示通过束缚水扩散对吸附动力学的影响^[6]。

1.2.2 吸附等温线实验

矿物浓度为2.5 g/L, 有机质浓度分别设置为50、75、100、125、150、175、200、250 mg/L, 调节pH=7±0.1, 在25℃条件下以120 r/min速度振荡3 h, 在吸附平衡后取样、过滤, 测定上清液中有机质浓度 C_e (mg/L), 根据式(5)计算平衡时矿物上的吸附量 Q_e (mg/g), 绘制吸附温线。采用Langmuir模型(式(6))和Freundlich模型(式(7))对吸附等温线进行拟合:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V/m \quad (5)$$

$$Q_e = K_L \times Q_m \times C_e / (1 + K_L \times C_e) \quad (6)$$

$$Q_e = K_F \times C_e^n \quad (7)$$

式中, Q_m 为饱和吸附量, mg/g; K_L 和 K_F 分别为Langmuir模型和Freundlich模型的吸附系数, L/g和(mg/g)/(mg ^{n} /L ^{n}); n 为非线性因子。

1.2.3 磷酸竞争吸附实验和甲醇屏蔽氢键实验

配制pH=7±0.1的0.2 mol/L的磷酸缓冲溶液(0.2

mol/L的Na₂HPO₄和NaH₂PO₄溶液按60:40的比例混合)作为背景溶液, 实验过程及数据分析方法同(2)吸附等温线实验。

配制pH=7±0.1的10%的甲醇溶液作为背景溶液, 吸附实验方法和实验过程及数据分析方法同(2)吸附等温线实验。

1.2.4 浓度测定

利用紫外可见分光光度计分别在BSA、Thy、Phe、Trp和Tyr的紫外光谱最大吸收波长(277、275、257、280和275 nm)处测定紫外吸光度, 根据标准曲线法计算溶液中5种氨基酸类有机质的浓度。

1.3 表征

1.3.1 傅里叶红外光谱(FTIR)

实验用红外光谱仪(Varian640-IR)对氨基酸类有机质和吸附前后的矿物进行表征分析, 采用KBr压片法制备样品, 矿物与溴化钾以1:200的比例混合放入玛瑙研钵中, 在镁光灯下研磨均匀至没有砂粒感成光滑的粉末, 压片后放置在红外光谱仪测定窗口进行检测, 样品扫描波数范围为400~4 000 cm⁻¹, 分辨率为4 cm⁻¹, 扫描32次。使用Nicolet OMNIC软件对采集的红外光谱进行平滑处理和基线校正, 并转换成透过率, 分析其官能团的变化情况。

1.3.2 X射线衍射(XRD)

用TD5000 X射线衍射仪, 采用Cu K α 辐射(波长 $\lambda=1.540 4 \text{ \AA}$), 对吸附前后蒙脱土样品进行X射线衍射分析。在 2θ 角为5°~90°范围内记录XRD谱图, 步长为0.02°。使用Origin软件处理并计算吸附前后蒙脱土(001)晶面间距。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

3种矿物对100 mg/L的5种有机质的吸附动力学如图1所示。Mon对氨基酸类有机质的吸附量呈现Thy>Tyr>BSA的规律, Kao上规律为BSA>Thy≈Tyr, 两者对Phe和Trp均未有明显吸附, 而Hem仅对BSA有明显吸附(14 mg/g)。比较3种氨基酸发现, 仅Tyr有明显吸附。由于3种氨基酸PI接近(表1), 在中性条件下电负性无显著差异, 因此静电作用并非造成Tyr吸附量如此之高的原因。分析分子量接近的3种

氨基酸的具体分子结构可知(表 1), Trp 在氨基侧比 Phe 多了吡咯结构, 但两者均几乎未吸附, 说明含 N 杂环并不能在吸附中起到作用。而 Tyr 在苯环上比 Phe 多了羟基结构, 从整体上来说仅多了一个 O 原子, 但吸附

量却远远高于 Phe, 说明酚羟基在氨基酸类有机质吸附时扮演着重要角色。酚羟基在吸附中起重要作用的现象在其他研究中也有观察到, 例如, 酚酸的羟基在与 TiO₂ 的吸附中负责产生配体交换作用^[17]。

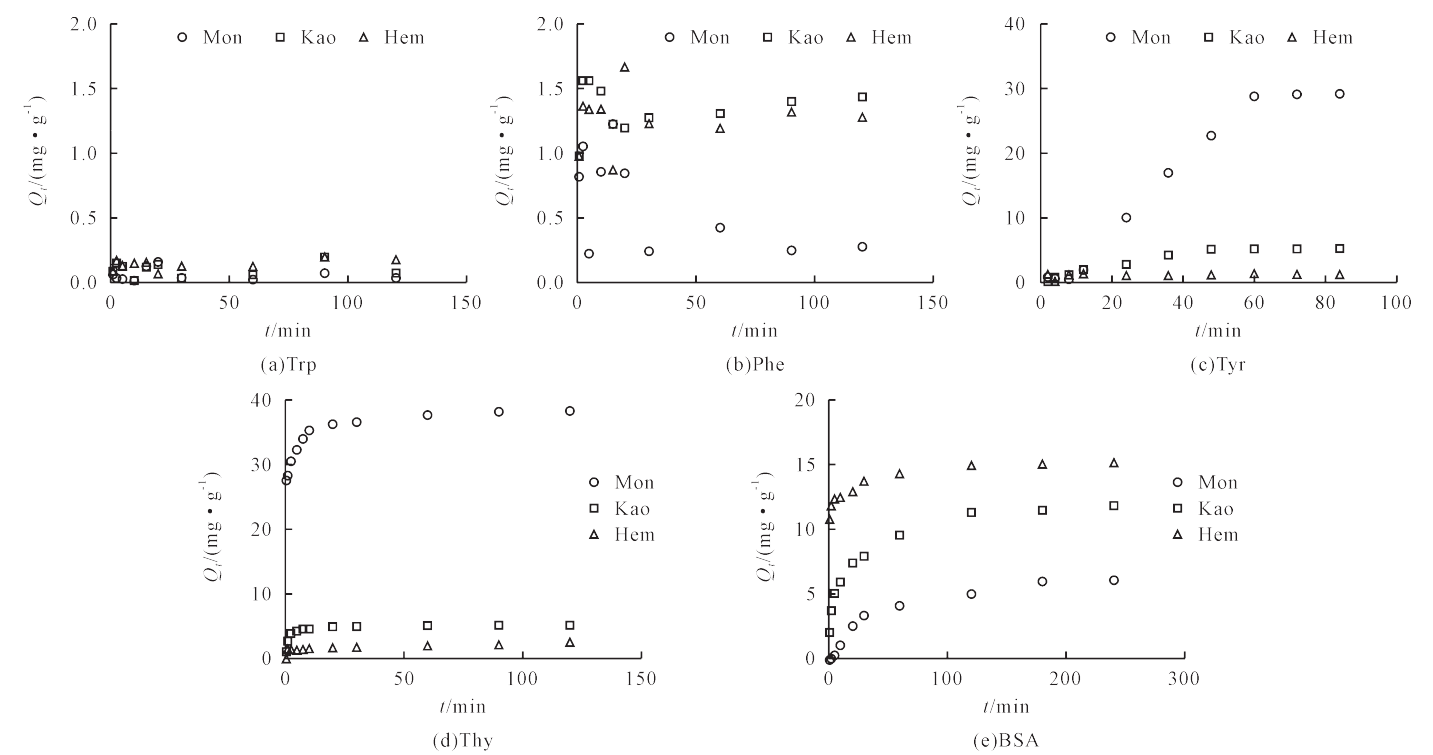


图1 Mon、Kao和Hem对Trp、Phe、Tyr、Thy和BSA的吸附动力学
Fig.1 Adsorption kinetics of Trp, Phe, Tyr, Thy and BSA on Mon, Kao and Hem

采用准一级和准二级动力学模型对具有明显吸附的体系数据进行拟合, 拟合结果如表 3 所示。Tyr 在 Mon 和 Kao 上的吸附更符合准一级动力学模型, 且模型获取的理论吸附量和实际的吸附量一致, 说明物理吸附作用在 Tyr 吸附体系中贡献更大, 动力学主要

靠扩散过程控制^[18]; Thy 的吸附更符合准二级动力学模型, 说明矿物对 Thy 的吸附以化学吸附为主^[19], 动力学主要靠表面可利用吸附位点的数量控制; 3 种矿物对 BSA 的吸附均更符合准二级动力学模型, 说明矿物对 BSA 的吸附是发生在异质性表面上的化学吸附。

表 3 矿物对有机质的吸附动力学模型拟合结果
Table 3 Results of adsorption kinetic model fitting of minerals to organic matter

吸附质	吸附剂	准一级动力学			准二级动力学		
		K_1	Q_e	R^2	K_2	Q_e	R^2
Tyr	Mon	0.03	31.38	0.96	0.07	36.93	0.85
	Kao	0.07	5.35	0.98	0.01	6.22	0.95
Thy	Mon	1.44	35.61	0.52	0.00	41.26	0.95
	Kao	1.80	4.87	0.50	0.79	5.00	0.81
BSA	Mon	0.06	6.23	0.58	0.01	7.42	0.97
	Kao	0.11	9.96	0.80	0.01	11.09	0.90
	Hem	1.52	13.61	0.41	0.19	14.13	0.73

粒子内扩散模型拟合结果如表 4, 矿物对氨基酸类有机质的吸附过程可分为 3 个阶段。
第一个阶段为表面扩散, Thy 和 BSA 在矿物上的 K_{d1} 较大, 两者快速扩散到矿物表面, 而 Tyr 的 K_{d1} 较小, 说明表面扩散是其吸附过程的控速步骤^[20]; 第二阶段为中孔内扩散, Tyr 的 K_{d2} 增大, 在

Mon 上高达 5.80, 说明 Tyr 进入 Mon 的孔隙中被快速吸附, Thy 和 BSA 的 K_{d2} 有所减小, 吸附速率下降; 第三阶段为微孔内扩散, K_{d3} 呈现出 Tyr>Thy>BSA, 这说明仍有部分 Tyr 能进入 Mon 微孔中, Thy 仅有较小一部分能进入其中, 而 BSA 几乎不能进入其中。

表4 矿物对有机质的内扩散模型拟合结果
Table 4 Results of internal diffusion model fitting of minerals to organic matter

吸附质	吸附剂	第一阶段			第二阶段			第三阶段		
		K_{d1}	C_1	R^2	K_{d2}	C_2	R^2	K_{d3}	C_3	R^2
Tyr	Mon	0.02	0.07	0.97	5.80	-17.20	0.99	0.38	25.86	0.94
	Kao	0.40	-0.14	0.89	0.96	-1.55	0.97	0.03	4.98	0.53
Thy	Mon	3.17	25.37	1.00	0.51	33.92	0.99	0.16	36.60	0.88
	Kao	2.88	-0.51	0.92	0.28	3.57	0.93	0.02	4.91	0.74
BSA	Mon	0.80	-1.17	0.95	0.32	1.57	0.99	0.05	5.37	0.93
	Kao	1.79	0.61	0.94	0.66	4.22	0.98	0.09	10.26	0.72
	Hem	0.73	10.55	0.84	0.31	11.82	0.94	0.04	14.60	0.97

2.2 吸附等温线

图2为Tyr、Thy和BSA在3种矿物上的吸附等温线,比较了3种有机质在不同矿物上的吸附容量。对于Tyr和Thy来说,在Mon上的吸附量远超过在Kao上的吸附量,而在Hem上吸附量最低。这是由于Tyr和Thy的分子体积较小,可以进入Mon的层间,可利用的吸附位点丰富,有学者也发现小分子有机酸能进入蒙脱土层间进行吸附,吸附位点丰富的Mon比Kao有更高的吸附能力^[21];而Kao的非膨胀特性和Hem的无孔性,导致两者对2种小分子氨基酸类有机质的吸附有限。更加重要的是,Tyr与分子量稍大的Thy在

3种矿物上的吸附量如此相似,可能是由于Thy的羧基端氨基酸为Tyr单体,同样存在游离羟基使其与矿物相互作用。Thy的吸附量更高,是因为其具有更大的分子体积,其他单体可借助Tyr单体的锚定作用间接吸附在矿物表面,同样分子尺寸较大的单宁酸在Hem上的吸附量高于没食子酸,也是因为单宁酸锚定了更多的没食子酸单体^[22];此外,Thy的氨基端含有2个碱性氨基酸残基,总体来看Thy含有3个氨基、2个羧基及1个酚羟基,可能更容易与Mon产生氢键与配体交换作用;在pH=7时,Thy带正电,易与带负电的Mon以静电相互作用吸附。

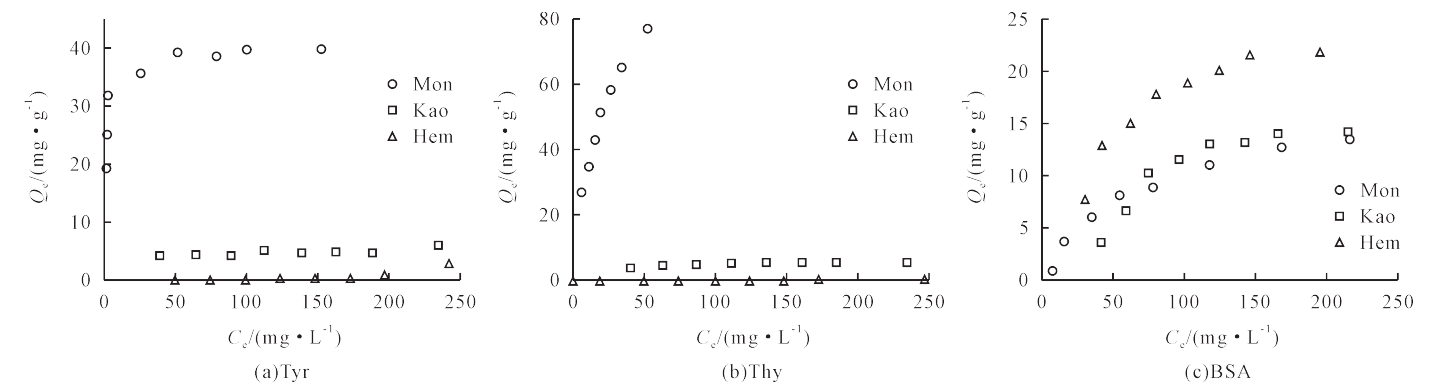


图2 Mon、Kao和Hem对Tyr、Thy、BSA的吸附等温线
Fig.2 Adsorption isotherms of Tyr, Thy and BSA on Mon, Kao and Hem

对于BSA(含有607个氨基酸残基),其分子体积远超过Mon的层间距,因此无法进入Mon层间而只能在外表面吸附,从而导致吸附量低于Tyr和Thy。一些分子尺寸较小的蛋白质分子也可以进入Mon层间,例如鸡蛋清溶菌酶^[23]和葡萄酒中的小分子蛋白质^[24]通过阳离子交换被吸附到Mon层间。在非膨胀矿物Kao上,BSA吸附量与在Mon上接近,进一步说明了氨基酸类有机质吸附位点主要分布在黏土矿物的外表面。有研究表明,Hem对分子量较大、富含羧基/羟基的有机质具有更高的吸附容量和吸附能力^[25],大尺寸的BSA分子中大量的氨基与羧基/羟基可能与Hem产生氢键,其羧基和含硫基团均能与Hem发生强烈的配体交换作用,BSA含有的疏水基团也可通过疏水相互作用与Hem结合^[26],BSA解离携带负电荷,

与表面带正电的Hem间的静电吸引也有助于吸附。对具有明显吸附量的等温线数据进行拟合,结果如表5所示。上述的吸附等温线更符合Langmuir模型,说明氨基酸类有机质在典型土壤矿物上的吸附具有单层、吸附位点分布均匀的特征。

图3为Tyr、Thy和BSA在0.2 mol/L磷酸盐背景溶液和10%甲醇背景溶液下的吸附等温线。在磷酸盐溶液背景下,PO₄³⁻与矿物表面上具有强烈的配体交换作用,从而竞争矿物表面氨基酸类有机质的吸附位点^[27-29]。实验表明Tyr和Thy在Mon上的吸附量分别下降了94%和85%,说明PO₄³⁻在Mon上吸附能强于Tyr和Thy在Mon的吸附能,且Tyr和Thy在Mon上的吸附中配体交换作用贡献较大;BSA在Mon、Kao和Hem上的吸附量分别下降了33%、61%和81%,说明

表 5 Langmuir 模型和 Freundlich 模型吸附等温线的拟合结果
Table 5 Fitting results of the Langmuir model and the Freundlich model adsorption isotherms

吸附质	吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		Q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2
Tyr	Mon	40.31	1.23	0.68	28.01	0.08	0.51
Thy	Mon	108.16	0.05	0.99	11.53	0.49	0.96
BSA	Mon	17.84	0.01	0.99	1.02	0.49	0.96
	Kao	25.39	0.01	0.88	0.78	0.56	0.82
	Hem	30.90	0.02	0.96	2.57	0.43	0.89

BSA 在 Mon 上的吸附存在配体交换作用但不是主要作用,而 BSA 在 Kao 和 Hem 上的吸附中配体交换作用贡献较大。10% 的甲醇溶液背景下,溶液环境极性降低,破坏氢键形成的条件,从而削减矿物通过氢键对有机质的吸附^[30]。实验表明 Tyr、Thy 和 BSA 在矿物上的吸附量均有不同程度的降低,Tyr 和 Thy 在

Mon 上的吸附量分别下降 33% 和 40%,BSA 在 Mon 和 Kao 上的吸附量分别下降了 10% 和 26%,说明氨基酸类有机质在 Mon 和 Kao 上的吸附存在氢键,但不是主要的吸附机制;BSA 在 Hem 上的吸附降低程度最大,超过了 68%,说明氢键作用在吸附机制中的贡献较大。

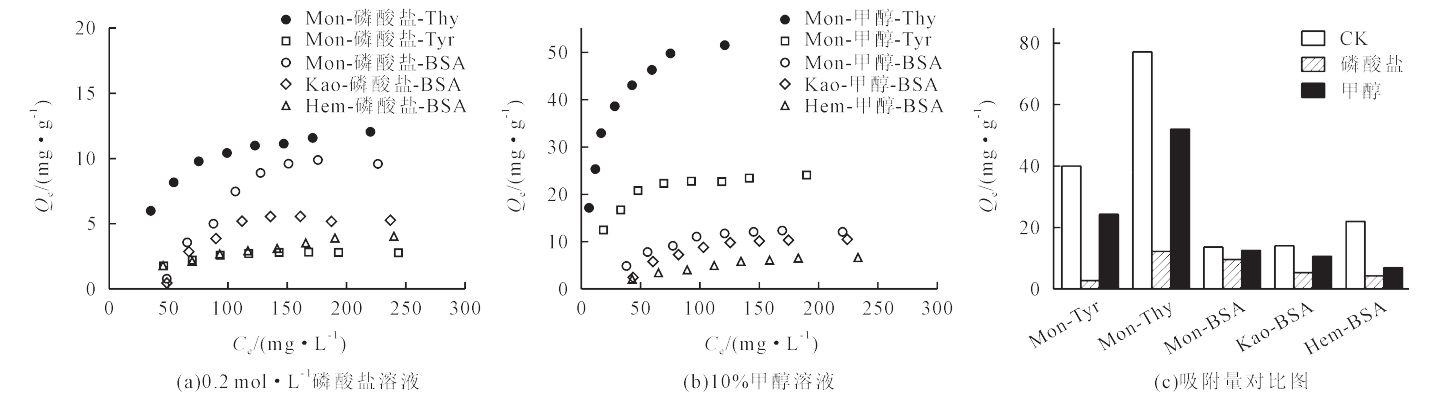


图 3 不同背景溶液中的吸附等温线和吸附量对比图
Fig.3 Adsorption isotherms in different background solutions and adsorption capacity comparison

2.3 红外光谱分析

图 4 为 Mon、Kao 和 Hem 对 Tyr、Thy 和 BSA 吸附前后的 FTIR 图谱。3 600~3 200 cm^{-1} 为醇或酚—OH 引起的伸缩振动^[31],1 634、1 635 和 1 629 cm^{-1} 分别是 Mon、Kao 和 Hem 的水合—OH 引起的伸缩振动^[32],1 060、1 108 和 693 cm^{-1} 分别为 Mon 和 Kao 的 Si—O 引起的拉伸振动,915、801、547 和 537 cm^{-1} 分别为 Mon 和 Kao 的 Al—O 引起的弯曲振动^[31],482 和 576 cm^{-1} 为 Hem 的 Fe—O 振动吸收峰^[33]。Mon 吸附 Tyr、Thy 和 BSA

后均出现羧基^[33](2 932 cm^{-1})特征峰和酰胺基 C—N 键^[34](1 400 cm^{-1})伸缩振动峰,吸附了 Thy 和 BSA 后,Mon 出现羧基^[35](1 521 cm^{-1})伸缩振动峰,说明 Tyr、Thy 和 BSA 的氨基和羧基与 Mon 的羟基在吸附中产生氢键和配体交换作用;Kao 仅在吸附 BSA 后出现酰胺基 C—N(1 384 cm^{-1})伸缩振动峰,说明 Kao 通过氢键与 BSA 作用,而吸附 Tyr 和 Thy 后 Kao 上峰无明显变化,表明 Tyr 和 Thy 在 Kao 上无明显的相互作用;吸附了 Tyr、Thy 和 BSA 的 Hem 均出现了

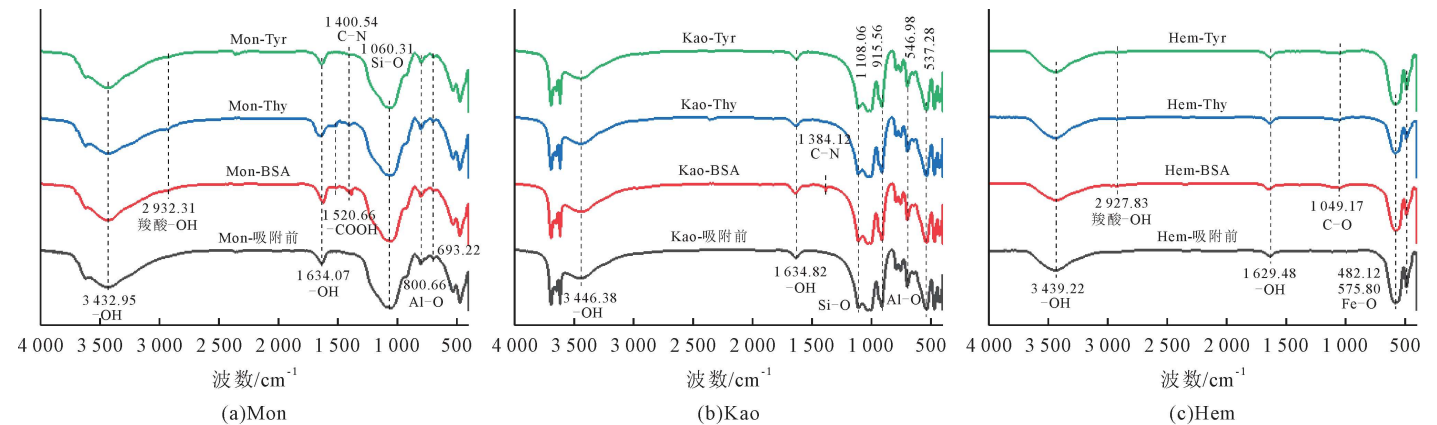


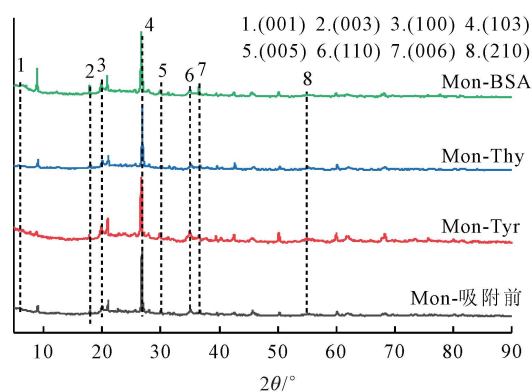
图 4 Mon、Kao 和 Hem 吸附前后的 FTIR 谱图
Fig.4 FTIR spectra of Mon, Kao and Hem before and after adsorption

羧基(2928 cm^{-1})特征峰和C—O^[31](1049 cm^{-1})伸缩振动峰,说明Hem与有机质的羧基间存在氢键和配体交换作用,相较于Tyr和Thy而言,吸附了BSA的Hem的C—O特征峰更强,说明BSA较Tyr和Thy在Hem上有更强的相互作用,因此BSA在Hem上吸附量更高。

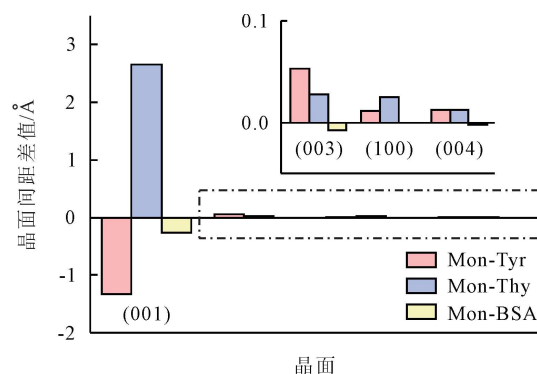
2.4 XRD 表征分析

图5为Mon吸附前后的XRD谱图和主要晶面间距的变化。 $2\theta=5.88^\circ$ 处为Mon(001)晶面,根据布拉格公式计算其晶面间距为 $15.02\text{ \AA}$ ^[36],吸附Tyr后Mon

(001)晶面对应的峰位移到 $2\theta=6.46^\circ$,晶面间距减小到 $13.68\text{ \AA}$ 。这是因为Tyr与Mon层间官能团发生阳离子交换作用,扁平状的Tyr替换了占据空间更大的水合阳离子^[37,38]。吸附了Thy后Mon的(001)晶面对应的峰消失,可能是Thy进入Mon层间,其尺寸大于层间水合阳离子,扩大了晶面间距,(001)晶面对应的 2θ 位移到 5° 之前,其层间距至少增大到 $17.67\text{ \AA}$,导致观察不到峰形^[39,40]。而吸附BSA后Mon(001)晶面对应的峰仅位移至 $2\theta=5.99^\circ$,晶面间距无明显变化,再次印证了BSA无法进入Mon层间。



(a)XRD谱图



(b)主要晶面间距变化

图5 Mon吸附前后XRD谱图和主要晶面间距变化
Fig.5 XRD spectra and changes in main crystal plane spacing before and after adsorption of Mon

3 结论

(1)3种矿物对氨基酸类有机质的吸附实验结果表明:3种氨基酸仅有Tyr在Mon和Kao上有吸附,是因为3种氨基酸中,只有Tyr含有酚羟基,该官能团在吸附起主要作用。Mon对Thy的吸附量高于Tyr,是由于Thy分子量较大,丰富的活性官能团可利用多种类型的吸附位点。大分子量的BSA在3种矿物上的吸附量满足Hem>Kao≈Mon的顺序,这是因为BSA的氨基、羧基/羟基和含硫基团易与Hem产生相互作用而被吸附,Mon和Kao的层间均不足以让BSA进入,其吸附只发生在矿物表面。

(2)红外光谱表征分析结果表明,氨基酸类有机质的羧基/羟基与氨基能与矿物的羟基形成氢键和配体交换作用。XRD表征分析结果表明,Tyr和Thy能与Mon发生阳离子交换作用,扁平状的Tyr导致Mon(001)晶面间距减小,而5个氨基酸组成的Thy则增大了晶面间距。

【参考文献】

- [1] Scharlemann J P, Tanner E V, Hiederer R, et al. Global soil carbon: understanding and managing the largest terrestrial carbon pool[J]. Carbon Management, 2014,5(1):81–91.
- [2] Trumbore S. Radiocarbon and soil carbon dynamics[J]. Annu-

al Review of Earth and Planetary Sciences, 2009,37:47–66.

- [3] Houghton R A, House J I, Pongratz J, et al. Carbon emissions from land use and land-cover change[J]. Biogeosciences, 2012,9(12):5125–5142.
- [4] Peters G P, Marland G, Le Quéré C, et al. Rapid growth in CO₂ emissions after the 2008–2009 global financial crisis [J]. Nature Climate Change, 2012,2(1):2–4.
- [5] Krull E S, Baldock J A, Skjemstad J O. Importance of mechanisms and processes of the stabilisation of soil organic matter for modelling carbon turnover[J]. Functional Plant Biology, 2003,30(2):207–222.
- [6] Kirschbaum M U F, Moinet G Y K, Hedley C B, et al. A conceptual model of carbon stabilisation based on patterns observed in different soils[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2020,141:107683.
- [7] Grassot L, Martinod J, Plante A F, et al. Nature and origin of lipids in clay size fraction of a cultivated soil as revealed using preparative thermochemolysis[J]. Organic Geochemistry, 2009,40(1):70–78.
- [8] Adhikari D, Dunham-Cheatham S M, Wordofa D N, et al. Aerobic respiration of mineral-bound organic carbon in a soil[J]. Science of the Total Environment, 2019,651(Pt 1): 1253–1260.
- [9] Baldock J A, Skjemstad J O. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack[J]. Organic Geochemistry, 2000,31(7/8):697–710.

- [10] Schulten H R, Schnitzer M. The chemistry of soil organic nitrogen: a review[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1997, 26(1):1–15.
- [11] Stevenson F J, Cole M A. *Cycles of Soil: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients*[M]. 2nd ed. New York: Wiley, 1999.
- [12] Singh M, Sarkar B, Biswas B, et al. Relationship between soil clay mineralogy and carbon protection capacity as influenced by temperature and moisture[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2017, 109:95–106.
- [13] Tian Z M, Wang T, Tunlid A, et al. Proteolysis of iron oxide-associated bovine serum albumin[J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 54(8):5121–5130.
- [14] Wen Y, Zang H D, Freeman B, et al. Microbial utilization of low molecular weight organic carbon substrates in cultivated peats in response to warming and soil degradation[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2019, 139:107629.
- [15] Kleber M, Sollins P, Sutton R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces[J]. *Biogeochemistry*, 2007, 85(1):9–24.
- [16] Lister A L, Van Der Kraak G J. Endocrine disruption: why is it so complicated? [J]. *Water Quality Research Journal*, 2001, 36(2):175–190.
- [17] Yang K, Lin D H, Xing B S. Interactions of humic acid with nanosized inorganic oxides[J]. *Langmuir*, 2009, 25(6):3571–3576.
- [18] Yao Y, Gao B, Chen J J, et al. Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(15):8700–8708.
- [19] Tan P, Sun J, Hu Y Y, et al. Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 297: 251–260.
- [20] Li H, Wei C X, Zhang D, et al. Adsorption of bisphenol A on dispersed carbon nanotubes: role of different dispersing agents[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 655:807–813.
- [21] Ahmat A M, Thiebault T, Guégan R. Phenolic acids interactions with clay minerals: a spotlight on the adsorption mechanisms of gallic acid onto montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 180:105188.
- [22] 石林. 土壤矿物对小分子有机酸的吸附保护机制[D]. 昆明:昆明理工大学, 2021.
- [23] Johnston C T, Premachandra G S, Szabo T, et al. Interaction of biological molecules with clay minerals: a combined spectroscopic and sorption study of lysozyme on saponite[J]. *Langmuir*, 2012, 28(1):611–619.
- [24] Sun X F, Li C, Wu Z S, et al. Adsorption of protein from model wine solution by different bentonites[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007, 15(5):632–638.
- [25] Gu B H, Schmitt J, Chen Z H, et al. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(2):219–229.
- [26] Li Y, Wei M L. Evaluation on adsorption capacity of low organic matter soil for hydrophobic organic pollutant[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107561.
- [27] 陈玲霞. 天然有机质在赤铁矿上的吸附和解吸附研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2013.
- [28] Guan X H, Shang C, Chen G H. Competitive adsorption of organic matter with phosphate on aluminum hydroxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 296(1):51–58.
- [29] Qin X P, Liu F, Wang G C. Fractionation and kinetic processes of humic acid upon adsorption on colloidal hematite in aqueous solution with phosphate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 209:458–463.
- [30] 马文静. 磷酸改性膨化活性炭对双酚 A 的吸附机理研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2023.
- [31] Katti K S, Sikdar D, Katti D R, et al. Molecular interactions in intercalated organically modified clay and clay-polycaprolactam nanocomposites: experiments and modeling[J]. *Polymer*, 2006, 47(1):403–414.
- [32] Schwertmann U, Cornell R M. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*[M]. 2nd completely rev. and extended ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- [33] Fu H B, Quan X. Complexes of fulvic acid on the surface of hematite, goethite, and akaganeite: FTIR observation[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(3):403–410.
- [34] Sikdar D, Katti K S, Katti D R. Molecular interactions alter clay and polymer structure in polymer clay nanocomposites [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, 8(4): 1638–1657.
- [35] Liu H M, Yuan P, Qin Z H, et al. Thermal degradation of organic matter in the interlayer clay-organic complex: a TG-FTIR study on a montmorillonite/12-aminolauric acid system[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 80/81:398–406.
- [36] Wang L Y, Xin J, Nai H, et al. Sorption of DONs onto clay minerals in single-solute and multi-solute systems: implications for DONs mobility in the vadose zone and leachability into groundwater[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 712:135502.
- [37] Ramos M E, Huertas F J. Adsorption of glycine on montmorillonite in aqueous solutions[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 80/81:10–17.
- [38] Du W, Yang J W, Chen J G, et al. Interlayer spacing control of boron nitride sheets with hydrated cations[J]. *Molecular Physics*, 2022, 120(12): e2092040.
- [39] Block K A, Trusiak A, Katz A, et al. Exfoliation and intercalation of montmorillonite by small peptides[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 107:173–181.
- [40] Kedzierski M, Janiszewska J, Moszumanska I. Dendrimeric peptide-montmorillonite intercalation compound[J]. *Polymer*, 2016, 61(10):677–682.