

BSA 与 α -MnO₂ 及 δ -MnO₂ 间的界面吸附作用

蔡爱军¹, 马子川^{1,2,*}, 刘敬泽^{1,*}

(1. 河北师范大学生命科学学院, 石家庄 050016; 2. 河北师范大学化学与材料科学院, 石家庄 050016)

摘要 :比较研究了牛血清白蛋白 (BSA) 与 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 的界面吸附作用及其影响因素。结果表明, BSA 在两种 MnO₂ 颗粒物表面有明显的吸附, 且 δ -MnO₂ 比 α -MnO₂ 对 BSA 的吸附能力略强。pH 3.8 ~ 8.0 范围内, BSA 在 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 上的吸附率随 pH 的升高而减小。pH 3.8 条件下, α -MnO₂ 上的吸附率为 88.2%, δ -MnO₂ 上的吸附率为 94.0%。BSA 在 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 上的吸附量均随 BSA 浓度的增加而增大, 吸附率随 NaCl 浓度的增加而减小。BSA 在 α -MnO₂ 上的吸附具有很高的不可逆性, δ -MnO₂ 上的吸附完全不可逆。吸附过程中 BSA 发生解螺旋作用, 引起结构熵增大。

关键词 :BSA; α -MnO₂; δ -MnO₂; 吸附; 脱附

文章编号 :1000-0933 (2007)10-4240-07 **中图分类号** :Q142, X171.1 **文献标识码** :A

The adsorption of BSA on the surfaces of α -MnO₂ and δ -MnO₂

CAI Ai-Jun¹, MA Zi-Chuan^{1,2,*}, LIU Jing-Ze^{1,*}

¹ College of Life Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China

² College of Chemistry and Matirial Sciences, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China

Acta Ecologica Sinica 2007 27 (10) 4240 ~ 4246.

Abstract :The adsorption of bovine serum albumin (BSA) on α -MnO₂ and δ -MnO₂ was compared and the factors affecting its adsorption on the surfaces were investigated. The results showed that BSA significantly adsorbed onto α -MnO₂ and δ -MnO₂ surfaces, and the adsorption affinity of BSA on the surface of δ -MnO₂ was higher than on that of α -MnO₂. From pH 3.8 to pH 8.0, the percentage of BSA adsorbed on both particles was found to decrease as pH increased. At pH 3.8, the percentage of BSA adsorbed on α -MnO₂ was 88.2%, while that of BSA on δ -MnO₂ was 94.0%. The adsorption quantity of the protein on both particles increased with BSA concentration and decreased with NaCl concentration. We also found that the adsorption process on α -MnO₂ was quasi-reversible and the process on δ -MnO₂ was completely irreversible. In the adsorption process, BSA undergo secondary structure transformation from α -helix to random coil, causing entropy increase.

Key Words :BSA; α -MnO₂; δ -MnO₂; adsorption; desorption

天然有机质 (natural organic material, NOM) 是土壤、水体和沉积物等生态环境介质中的重要组成部分, 它们的种类、浓度及赋存形态控制着重金属、营养元素、疏水性有机污染物等物质的迁移、转化、生物有效性及生物毒性^[1]。影响环境颗粒物的物理化学性质及环境属性, 也是微生物的主要碳源, 并影响碳的生物地球化学循环^[2]。而 NOM 与环境颗粒物间的界面吸附作用是决定其在环境介质中的浓度及赋存形态的重要过程^[3],

基金项目 :中国博士后科学基金资助项目 (2005037630)

收稿日期 :2006-09-11; 修订日期 :2007-04-20

作者简介 :蔡爱军 (1980 ~) 男, 河北人, 硕士生, 主要从事环境生态学研究。E-mail :caiaijun80@163.com

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail :ma_zichuan@163.com jzliu21@heinfo.net

Foundation item :The project was financially supported by National Postdoctoral Science Foundation of China (No. 2005037630)

Received date 2006-09-11; **Accepted date** 2007-04-20

Biography :CAI Ai-Jun, Master candidate, mainly engaged in environmental ecology. E-mail :caiaijun80@163.com

因此是环境科学、环境地球化学及生态化学领域的研究热点。以往的研究主要集中在各种腐植酸和小分子有机酸这些物质上^[4],研究得到了丰富的吸附规律,对认识环境中碳的固定、有机污染物的归宿、重金属的迁移转化,以及水质净化技术的发展等起到了重要的作用。

蛋白质是组成 NOM 的一类重要生物大分子物质,主要来源于人类生产与生活活动中产生的排放物、植物根际产生的分泌物以及死亡的动植物和微生物残体等,在自然环境中具有广泛的分布^[5]。蛋白质是由氨基酸聚合生成的大分子物质,其分子结构中含有多个氨基、羧基、醇羟基及酚羟基等官能团。在不同的溶液化学条件下,它们的解离及质子化程度相差悬殊,导致其极性、亲疏水性、水溶性、荷电性及二级构象结构的形变(伸展与缠绕)程度均不同。研究表明,在溶液条件下,蛋白质与固体表面接触时,主要依靠配位交换、范德华力、静电引力、氢键、疏水作用及构象变化引发的熵驱动等作用机制而发生吸附^[6]。

环境中的颗粒物主要由粘土矿物和粘粒水合氧化物所组成。粘土矿物主要指粘粒层状硅酸盐矿物,包括蒙脱石、高岭石、蛭石、间层矿物;粘粒水合氧化物有水铝英石和铁、锰、铝、硅、钛等氧化物和水合氧化物^[7]。 α -MnO₂ 及 δ -MnO₂ 是锰氧化物的两种常见结晶形态,广泛存在于土壤、沉积物及水体悬浮颗粒物及生物膜中,它们具有天然层状水合锰氧化物的基本结构特征,对许多重金属离子和一些无机阴离子具有很强的吸附作用,对腐殖质也具有强的吸附作用,并且发现它们对酚类化合物转化为腐殖质的氧化聚合反应和糖与氨基酸转化成腐殖质的 Maillard 反应具有明显的吸附催化作用^[7-8]。这些结果说明,锰氧化物具有丰富的表面活性中心,它们对蛋白质这类生物大分子性的 NOM 应具有一定的吸附能力和吸附不可逆性,但这方面的研究报道很少^[7]。本文以牛血清白蛋白(BSA)作为模型蛋白,研究了蛋白质与 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 间的界面吸附作用及影响因素,并运用傅里叶变换红外光谱技术(FIR)对实验样品进行了表征,为预测蛋白质在环境介质间的迁移转化行为及其所产生的生态环境效应提供理论依据。

1 材料、仪器与方法

1.1 试剂及仪器

BSA 购自北京华美生物工程有限公司,纯度 99%。实验中用到的考马斯亮蓝 G-250、MnSO₄·H₂O、KMnO₄、(NH₄)₂S₂O₈、H₂SO₄、HAc、NaAc、Na₂HPO₄、NaH₂PO₄、NaN₃、H₃PO₄ 和 C₂H₅OH 等均为分析纯试剂。溶液用去离子水配制。

HQZ-F160 型全温振荡培养箱(哈尔滨东联电子技术开发有限公司);TU-1800 型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);PHSJ-3 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司);90-3 型定时恒温双向磁力搅拌器(上海亚荣生化仪器厂);SW-CJ-2FD 型净化工作台(苏州安泰空气技术有限公司);0516-1 型低速离心机(上海医疗器械有限公司);10 mL 聚丙烯离心管(北京华美生物工程有限公司);H-800 型扫描电子显微镜(日本日立公司);Zetasizer 3000 型 Zeta 电位测定仪(法国 Malvern 公司);8900 型 FTIR 光谱仪(日本岛津公司);RVT4104 型真空干燥机(美国热电公司)。

1.2 蛋白质溶液的配制

将 BSA 分别配制成 pH 为 3.8、4.6 (用 0.05 mol/L 的醋酸/醋酸钠缓冲液)及 pH 为 6.3、7.1、8.0 (用 0.05 mol/L 的磷酸氢二钠/磷酸二氢钠缓冲液)的浓度为 1mg/mL 的贮备液,实验时用相应的缓冲溶液稀释至不同的浓度使用。为防止生物污染,BSA 贮备液中加入 0.02% 的迭氮化钠,同时保存在 4℃ 的冰箱中。蛋白浓度采用 Bradford 法测定。

1.3 吸附剂颗粒物的制备

α -MnO₂:参照文献^[9],将 4g 的 MnSO₄·H₂O 和 10 ml 1mol/L 的 H₂SO₄ 溶液加入到 70 ml 水中,加热至沸腾,搅拌下加入 9g (NH₄)₂S₂O₈ 固体,继续搅拌 30min,停止加热并静置陈化 5 h,再离心(5000r/min,15min)及用适量的去离子水分散洗涤 5 次。最后,用去离子水配制成 4g/L 的贮备液备用。

δ -MnO₂:参照文献^[9],在 1L 锥形瓶内,将 0.07mol/L MnSO₄ 溶液与 0.05mol/L 的 KMnO₄ 溶液等体积混合,持续搅拌 6 h。按处理 α -MnO₂ 的方法进行洗涤,最后,同样配制成 4g/L 的贮备液备用。

对合成的 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 进行 XRD 表征和 SEM 电镜观察,证明制备的吸附剂与文献一致。 δ -MnO₂ 颗粒为准球形,平均粒径为 250nm,BET 比表面积为 94.22m²/g。而 α -MnO₂ 颗粒呈针状,粒子的平均大小约为 800 nm × 15 nm (长轴 × 短轴),BET 比表面积为 31.12m²/g。

1.4 吸附、脱附、 ζ 电位的测定和红外光谱分析

1.4.1 吸附实验

在一系列的 10 ml 离心管中,加入 2 ml 吸附剂颗粒物悬浮液,然后分别加入 pH 为 3.8、4.6、6.3、7.1、8.0 的 0.3 mlBSA 贮备液,最后,补加相应的缓冲液至总体积为 4 ml。将反应样品于 20℃,100 r/min 条件下恒温振荡 24 h,使达到吸附平衡。8000 r/min 离心 15 min,分离上清液,测定 BSA 浓度,用差减法计算吸附量。这一实验用来研究 pH 对 BSA 吸附的影响。

研究离子强度对吸附的影响时,在 10 ml 离心管中加入 2 ml 吸附剂颗粒物悬浮液,取 pH4.6 的 0.3 ml BSA 贮备液,在缓冲液中加入 NaCl 使其最终浓度分别为 0、0.01 和 0.2 mol/L,进行对比实验。

为研究 BSA 浓度对吸附的影响,在一系列的 10 ml 离心管中,加入 2 ml 吸附剂颗粒物悬浮液,然后分别加入不同体积的 pH 4.6 的 BSA 贮备液,使 BSA 初始浓度分别为 75、100、125 和 150 μ g/ml,其它方法同上。以上实验处理均重复 3 次。

1.4.2 脱附实验

对上述在不同 pH 下进行的实验样品,离心分离后仔细取出 2 ml 上清液,然后加入 2 ml 相应 pH 的空白缓冲溶液,在 20℃下 100 r/min 恒温振荡 24 h,使达到脱附平衡。8000 r/min 离心 15 min 分离上清液,测定 BSA 浓度,用差减法计算脱附率。该实验同样重复 3 次。

1.4.3 吸附剂颗粒物 ζ 电位的测定

用相应的缓冲溶液配制固体浓度为 60 mg/L 的 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 悬浮液,平衡 24 h 后测定颗粒物的 ζ 电位,以研究介质的 pH 对颗粒物表面荷电性质的影响。每个试样均重复 3 次。

1.4.4 红外光谱分析

为便于检测,特增大 BSA 的初始浓度 (500 μ g/ml)。吸附实验结束后,将待测的实验样品在 35℃下真空干燥 9 h,KBr 提前在 120℃下烘干 2h,以消除游离水产生的干扰。IR 光谱采用 KBr 压片法测定,波长范围为 350 ~ 3500 cm⁻¹,样品/KBr = 1/40 (m/m)。

2 结果与讨论

2.1 pH 对 BSA 吸附性能的影响

介质的 pH 既影响氧化锰颗粒物的表面质子化反应和表面荷电性质,又影响蛋白质分子的电离性质,进而影响蛋白质分子的带电荷性质及二级构象,因此,本文首先研究了 pH 对 BSA 吸附能力 (用同一条件下的吸附率表示)的影响 (图 1)。由图 1 看出,BSA 在 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 上的吸附率均随着 pH 的升高而减小,溶液 pH3.8 的介质中,BSA 的吸附程度最高, α -MnO₂ 上的吸附率为 88.2%,而 δ -MnO₂ 上的吸附率为 94.0%,后者略高于前者。其他 pH 条件下,BSA 在两种氧化锰颗粒物上的吸附能力很接近。虽然不同 pH 的溶液化学成分不同,一组是醋酸根离子,另一组是磷酸根离子,但随 pH 的变化吸附率呈现单调地减小,而没有出现特异性的变化,说明对体系中 BSA 的吸附过程产生影响的主要是氢离子。这一现象与腐殖酸和小分子有机酸等其

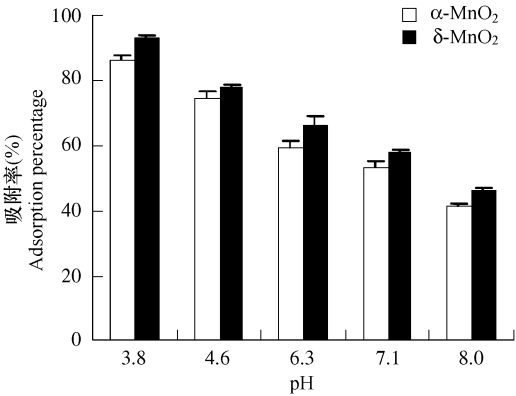


图 1 pH 对 BSA 在 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 上吸附的影响
Fig. 1 Effect of pH on the adsorption of BSA onto the surfaces of α -MnO₂ and δ -MnO₂
BSA 初始浓度 75 μ g/ml 20℃ BSA initial concentration 75 μ g/ml, 20℃

它 NOM 的吸附随 pH 的变化行为有很大不同^[3]。

pH 是决定有关固/水界面吸附体系状态的重要状态变量,在不同应用领域和学科背景下进行的有关蛋白质在固/水界面上的吸附研究中,都涉及到 pH 的影响研究,表现出来的影响规律也不同。Naidia 等^[10]报道, δ -MnO₂ 在去离子水体系中对酪氨酸酶 (Lyrosinase) 的吸附量和固持量 (实际上代表了不可逆吸附部分) 基本不受 pH 的影响,蛋白在 δ -MnO₂ 表面上形成稳定的表面复合物。Kondo 和 Mihara^[11]研究了马肌红蛋白 (Horse Myoglobin, HMb) 和人血红蛋白 (Human hemoglobin) 于 0.01 mol/L NaNO₃ 介质中在二氧化硅、涂铝二氧化硅、二氧化锆和二氧化钛颗粒物上的吸附,结果显示 HHb 的吸附量均在 pH = 6 ~ 7 之间达到最大值,而 HMb 基本是随 pH 的升高而降低。De Cristofaro 和 Violante^[12]研究了 BSA 在钠离子饱和蒙脱土、镁离子饱和蒙脱土及羟基铝柱撑蒙脱土上的吸附,发现 pH 在 4 ~ 6 之间,钠离子饱和蒙脱土上的吸附随 pH 的升高而减小,镁离子饱和蒙脱土上的吸附是在 pH 5.2 时达到最大,羟基铝柱撑蒙脱土上的吸附随 pH 的升高逐渐增大,并且所有的 pH 值下都是钠离子饱和蒙脱土上的吸附量最大、镁离子饱和蒙脱土上的吸附量次之、羟基铝柱撑蒙脱土上的吸附量最低。这些结果表明,对蛋白质分子在固体界面上的吸附反应及其机理还不十分清楚。

静电作用是蛋白质发生吸附的主要机制之一^[13]。因此,本文测定了 pH 对颗粒物带电性质的影响。图 2 为 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 在不同实验缓冲体系中的 ζ 电位。由图可以看出,在 pH 3.8 ~ 8.0 范围内,随着 pH 值由 3.8 升高至 8.0, α -MnO₂ 的 ζ 电位由 -24.4 mV 降低至 -41.7 mV, δ -MnO₂ 的 ζ 电位由 -23.6 mV 降低至 -34.8 mV,两种颗粒物表面均带负电荷。据文献报道^[14],BSA 的等电点 PI 值为 4.7,所以当体系的 pH < 4.7 时,BSA 分子带正电荷,有利于靠静电引力吸附在二氧化锰的表面;当 pH $\geq$ 4.7 时,BSA 分子的静电荷为零或带负电荷,这些 pH 条件下不存在静电引力或存在静电斥力,虽然吸附量减小,但仍有明显的吸附。这表明静电引力不是导致 BSA 在二氧化锰颗粒物表面吸附的主要机制,而是多种机制共同作用的结果,包括配位交换、氢键、疏水作用以及构象引起的熵驱动等^[3]。

2.2 离子强度对 BSA 吸附性能的影响

水质中的电解质离子是影响固液界面吸附的一个重要因素^[15]。本文以 BSA 的初始浓度为 75 μ g/ml 在 pH = 4.6 时的吸附体系为例,测定了无 NaCl、NaCl 浓度为 0.01 mol/L 和 0.2 mol/L 条件下,BSA 在 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 表面上的吸附率 (图 3)。由图 3 可见,BSA 在两种颗粒物上的吸附率均随 NaCl 浓度 (即离子强度) 的增大而减小。

增加离子强度可减少带有同种电荷物质间的静电斥力,也可以减弱带有异种电荷物质间的静电引力^[13]。在 pH = 4.6 时,BSA 分子净电荷几乎为零,处于最紧缩状态^[16]。在较低的离子强度下,蛋白质分子中带正电基团和带负电基团静电引力最大,当离子强度 (I) 增大时,带正电基团和带负电基团静电引力减弱,从而形成一种稍微较大的分子,可能会促使等电点时 BSA 的吸附密度随着离子强度的增加而降低^[17]。

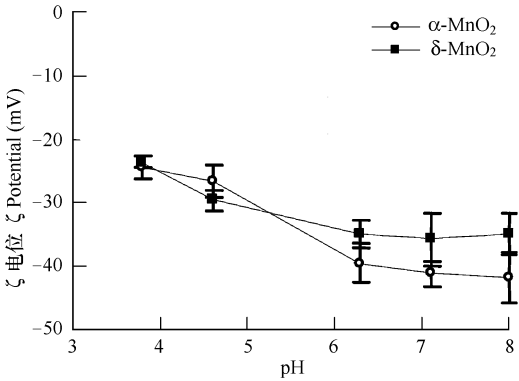


图 2 ζ 电位随 pH 变化情况

Fig. 2 Effect of pH on the ζ potentials of α -MnO₂ and δ -MnO₂

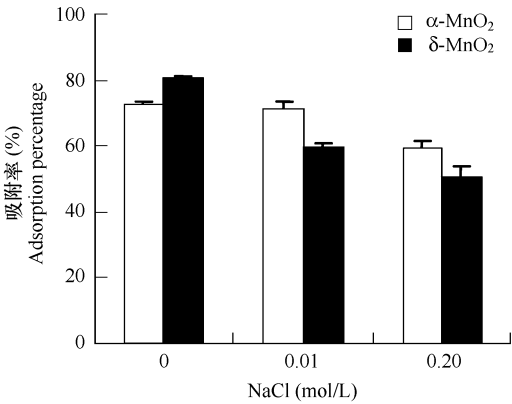


图 3 NaCl 浓度对 BSA 吸附的影响

Fig. 3 Effect of NaCl concentration on BSA adsorption

2.3 BSA 浓度对吸附的影响

BSA 浓度对其在 α - MnO_2 和 δ - MnO_2 表面吸附行为的影响见图 4。BSA 在两种颗粒物表面的吸附量均随其初始浓度的增加而逐渐增大,在实验浓度范围内未达到吸附饱和, δ - MnO_2 比 α - MnO_2 对 BSA 的吸附能力较强。从带电性质角度考虑,这可能是由于 δ - MnO_2 表面具有较多负电荷。

2.4 吸附态 BSA 自 MnO_2 表面的脱附

表 1 列出了在 $\text{pH} = 4.6$ 条件下,BSA 达到吸附平衡后,吸附的 BSA 自 α - MnO_2 和 δ - MnO_2 表面的脱附率。BSA 自 α - MnO_2 表面的脱附率仅为 13.7%,而吸附在 δ - MnO_2 表面的 BSA 则几乎不发生脱附。这表明 δ - MnO_2 与 BSA 的结合力很强,吸附反应几乎是不可逆的。 α - MnO_2 与 BSA 的结合力也较强,它们之间的吸附反应具有较高的不可逆性。

2.5 FTIR 光谱研究

FTIR 技术是研究蛋白质结构变化的有利手段。蛋白质在红外区有特征吸收带,其红外吸收光谱主要是由一系列酰胺模型的吸收区形成,其中酰胺 I 带 ($1600 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$)、酰胺 II 带 ($1500 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$)以及酰胺 III 带 ($1220 \sim 1330 \text{ cm}^{-1}$)是最有用的振动模型。酰胺 I 带实质上是酰胺的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动,酰胺 II 带是 $\text{V}(\text{NH})$ 和 $\text{V}(\text{CN})$ 的混合振动,酰胺 III 带在光谱中较为微弱,是 $\text{V}(\text{NH})$ 和 $\delta(\text{NH})$ 的混合振动^[18]。对于各酰胺带的谱峰指认,一般认为 $1660 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 为 α -螺旋, $1640 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ 和 1675 cm^{-1} 附近为 β -折叠, $1690 \sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ 为 β -转角,而 $1650 \sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ 则被认为是无规则卷曲和 α -螺旋^[19, 20]。

从纯 BSA 的红外光谱图(图 5)可以看出, 3302 cm^{-1} 表示 NH 的伸缩振动谱峰, 1658 cm^{-1} 为酰胺 I 带的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, 1535 cm^{-1} 为酰胺 II 带反式 NH 面内变形振动峰。这些特征峰均表明 BSA 具有较多的 α -螺旋结构^[10, 21]。 2937 和 2872 cm^{-1} 源于 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动, 1448 cm^{-1} 与对称 $\text{COO}-$ 伸缩和 $\text{V}(\text{CN})$ 有关, 1400 cm^{-1} 为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动^[22], 1313 和 1242 cm^{-1} 为 $\text{V}(\text{CN})$ 和 $\text{V}(\text{NH})$ 的混合振动峰。 $1690 \sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1640 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ 和 1675 cm^{-1} 附近并未见到特征峰,表明 β -结构较少。 1171 和 1126 cm^{-1} 可能与 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动有关^[23], 619 cm^{-1} 为 NH 面外摇摆振动。此外 2363 cm^{-1} 处的吸收峰可能是由于大气中的 CO_2 干扰造成,并且在 α - MnO_2 的红外光谱图中也有所出现。

图 5 还反映出在 α - MnO_2 的红外光谱图中, 3414 cm^{-1} 出现 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动, 1638 和 1616 cm^{-1} 处的吸收峰则对应 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键的弯曲振动,这些峰同时出现表明其表面含有结合水^[23-25]。 1400 cm^{-1} 为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动^[22],在 525 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由 MnO_2 晶胞中 $\text{Mn}-\text{O}$ 键振动造成的。

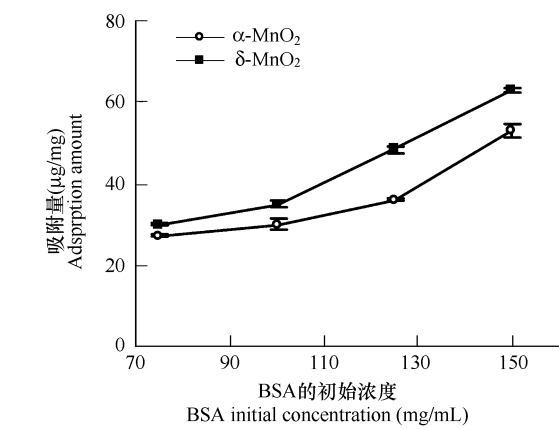


图 4 BSA 初始浓度对吸附的影响
Fig. 4 Effect of BSA initial concentration on the adsorption

表 1 BSA 自 α - MnO_2 和 δ - MnO_2 表面的脱附
Table 1 Desorption of BSA from the surfaces of α - MnO_2 and δ - MnO_2

颗粒物 Particles	吸附量 ($\mu\text{g}/\text{mg}$) Adsorption amount	脱附率 (%) Desorption percentage
α - MnO_2	27.2 ± 0.3	13.7 ± 0.8
δ - MnO_2	30.1 ± 0.3	3.7 ± 0.7

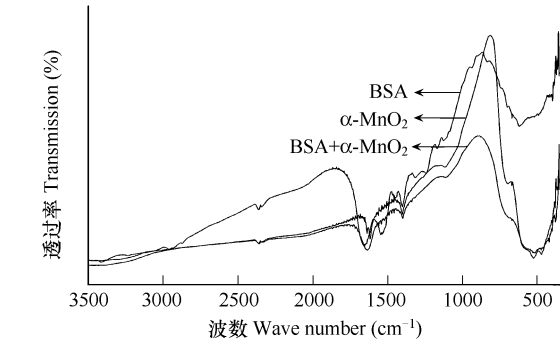


图 5 BSA 在 α - MnO_2 表面吸附的 FTIR 谱图
Fig. 5 FTIR spectra of the BSA- MnO_2 complex formed from the α - MnO_2

α -MnO₂ 与 BSA 复合物的红外光谱表现出新的吸收谱带 ,证明有蛋白质吸附在矿物表面。通过比较图 5 中各种物质的谱图可知 ,原 BSA 谱图中酰胺 II 带反式 NH 面内变形振动峰 (1535 cm⁻¹) 几乎消失 ,C=O 伸缩振动峰降低了 22 个波数 (1658→1636 cm⁻¹) ; α -MnO₂ 谱图中 1616 cm⁻¹ 处 N=H 伸缩振动峰消失 ,而 1638 cm⁻¹ 处 H—O—H 键的弯曲振动峰只发生了较小移动 (1638→1636 cm⁻¹) ,但是强度明显增大 ;1400 cm⁻¹ 处—OH 键振动峰亦未发生明显移动 (1400 ~ 1398 cm⁻¹) 。 BSA 吸附在 δ -MnO₂ 表面后谱峰的变化情况与此相似。表明 BSA 在 MnO₂ 表面吸附后 ,BSA 空间构象发生了一定程度的变化 ,从以 α -螺旋结构为主转为 β -折叠占主导地位 ,吸附导致 BSA 发生解螺旋作用 ,引起结构熵增大 [6]。

3 结论

- (1) pH3.8 ~ 8.0 范围内 ,BSA 在 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 上的吸附率随 pH 的升高而减小 ,pH3.8 的条件下 ,在 α -MnO₂ 上的吸附率为 88.2% ,在 δ -MnO₂ 上的吸附率为 94.0% 。
- (2) 试验浓度范围内 ,BSA 在 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 上的吸附量均随着 BSA 浓度的增加而增大。 BSA 在 α -MnO₂ 上的吸附具有很高的不可逆性 ,在 δ -MnO₂ 上的吸附几乎是不可逆的。 δ -MnO₂ 比 α -MnO₂ 对 BSA 的吸附能力略强。
- (3) BSA 在 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 上的吸附率随 NaCl 浓度的增加而减小。 BSA 在 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 表面吸附过程中发生解螺旋作用 ,引起结构熵增大。

References :

[1] Li A M , Ran W , Dai J Y. Advances in the study of adsorption of natural organic material on minerals and its environmental effects. *Acta Petrologica et Mineralogica* ,2005 ,24 (6) :671 — 680.

[2] Bergamaschi B A , Tsamakidis E , Keil R G , *et al.* The effect of grain size and surface area on organic matter , lignin and carbohydrate concentration , and molecular compositions in Peru Margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,1997 ,61 :1247 — 1260.

[3] Hur J , Schlautman M A. Molecular weight fractionation of humic substances by adsorption onto minerals. *Colloid and Interface Science* ,2003 ,264 :313 — 321.

[4] Johnson Y P , Bao G , John W W. Specific UV absorption of Aldrich humic acid : changes during transport in aquifer sediment. *Environment Science Technology* ,2002 ,36 :608 — 616.

[5] Guan S Y. *Soil Enzymes and Its Methodology*. Beijing : Agricultural Press ,1986. 14 — 19.

[6] van Oss C J , Wu W , Giese R F , *et al.* Interaction between proteins and inorganic oxides-adsorption of albumin and its desorption with a complexing agent. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces* ,1995 ,4 :185 — 189.

[7] Ding X L , Henrichs S M. Adsorption and desorption of proteins and polyamino acids by clay minerals and marine sediments. *Marine Chemistry* ,2002 ,77 :225 — 237.

[8] Jokic A , Wang M C , Liu C , *et al.* Integration of the polyphenol and Maillard reactions into a unified abiotic pathway for huminification in nature : the role of δ - MnO₂. *Organic Geochemistry* ,2004 ,35 :747 — 762.

[9] Parida K M , Kanongo S B , Sant B R . Studies on MnO₂-I. Chemical composition , microstructure and other characteristics of some synthetic MnO₂ of various crystalline modifications . *Electrochimica Acta* ,1981 ,26 :435 — 443.

[10] Naidja A , Liu C , Huang P M. Formation of protein-Birnessite complexes : XRD , FTIR , and AFM analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* ,2002 ,251 :46 — 56.

[11] Kondo A , Mihara J. Comparison of adsorption and conformation of hemoglobin and myoglobin on various inorganic ultrafine particles. *Journal of Colloid and Interface Science* ,1996 ,177 :214 — 221.

[12] De Cristofaro A , Violante A. Effect of hydroxy-aluminium species on the sorption and interlayering of albumin onto montmorillonite. *Applied Clay Science* ,2001 ,19 :59 — 67.

[13] van de Veen M , Norde W , Stuart M C. Electrostatic interactions in protein adsorption probed by comparing lysozyme and succinylated lysozyme. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces* ,2004 ,35 :33 — 40.

[14] Peng Z G , Hidajat K , Uddin M S. Selective and sequential adsorption of bovine serum albumin and lysozyme from a binary mixture on nanosized Magnetic Particles ,2005 ,281 :11 — 17.

[15] Abate G , Masini J C. Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite. *Colloids*

and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects ,2003 ,226 :25 — 34.

[16] Peng Z G ,Hidajat K ,Uddin M S. Adsorption of bovine serum albumin on nanosized magnetic particles. Journal of Colloid and Interface Science , 2004 ,271 277 — 283.

[17] Jones K L , O’Melia C R. Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces :effects of pH and ionic strength. Journal of Membrane Science ,2000 ,165 :31 — 46.

[18] Haris P I ,Severcan F. FTIR spectroscopic characterization of protein structure in aqueous and non-aqueous media. Journal of Molecular Catalysis B : Enzymatic ,1999 ,7 207 — 221.

[19] Krimm S ,Bandeckar J. Vibrational spectroscopy and conformation of peptides , polypeptides and proteins. Advances in Protein Chemistry ,1986 , 38 181 — 364.

[20] Susi H ,Byler D M. Resolution-enhanced Fourier transform infrared spectroscopy of enzymes. Methods Enzymology ,1986 ,130 290 — 311.

[21] Haris P I , Coke M , Chapman D. Fourier transform infrared spectroscopic investigation of rhodopsin structure and its comparison with bacteriorhodopsin . Biochimica et Biophysica Acta ,1989 ,995 :160 — 167.

[22] Fan Y T , Lü B L , Xü J , *et al.* Adsorption of uranium on manganese dioxide in aqueous solution. Acta Scientiae Circumstantiae ,1999 ,19 (1) : 42 — 46.

[23] Liu R P ,Yang Y L ,Xia S J , *et al.* Surface chemistry of hydrous manganese dioxide characterization and its effectiveness of removing pollutants. Environmental Chemistry ,2005 ,24 (3) 338 — 341.

[24] Bischof J C , Wolkers W F ,Tsvetkova N M , *et al.* Lipid and protein changes due to freezing in dunning AT-1 cells. Cryobiology ,2002 ,45 22 — 32.

[25] Parida K M ,Dash S S , Mallik S , *et al.* Effect of heat treatment on the physico-chemical properties and catalytic activity of manganese nodules leached residue towards decomposition of hydrogen peroxide. Journal of Colloid and Interface Science ,2005 ,290 :431 — 436.

参考文献：

[1] 李爱民 ,冉炜 ,代静玉.天然有机质与矿物间的吸附及其环境效应的研究进展.岩石矿物学杂志 2005 ,24 (6) :671 ~ 680.

[5] 关松荫.土壤酶及其研究法.北京 :农业出版社 ,1986. 14 ~ 19.

[22] 樊耀亭 ,吕秉玲 ,徐杰 ,等.水溶液中二氧化锰对铀的吸附.环境科学学报 ,1999 ,19 (1) :42 ~ 46.

[23] 刘锐平 ,杨艳玲 ,夏圣骥 ,等.水合二氧化锰界面特性及其除污染效能.环境化学 2005 ,24 (3) 338 ~ 341.