

牛血清白蛋白对 Ni^{2+} 与 $\delta\text{-MnO}_2$ 间吸附平衡的影响

张丽娜¹, 马子川^{1,2*}, 刘敬泽^{2*}, 蔡爱军²

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

摘要: 研究了溶液中牛血清白蛋白(BSA)的存在对 Ni^{2+} 与 $\delta\text{-MnO}_2$ 间吸附平衡性质的影响. 结果表明, BSA 存在时 Ni^{2+} 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面的吸附率-pH 曲线仍为典型的“S”形, BSA 使 Ni^{2+} 的吸附突跃向高 pH 方向移动, 影响程度与 BSA 的加入方式及浓度有关, 其大小次序为 IV (先加 BSA 后加 Ni^{2+}) > III (Ni^{2+} 和 BSA 同时加) $\approx$ II (先加 Ni^{2+} 后加 BSA). BSA 存在时 Ni^{2+} 的等温吸附线很好地遵循 Langmuir 等温吸附方程, Ni^{2+} 的饱和吸附量与 BSA 的加入方式有关, 其大小次序为 I (不加 BSA) > II $\approx$ III > IV. 升高温度促进 Ni^{2+} 的吸附. 在 pH = 4.0 和 pH = 7.0 条件下, Ni^{2+} 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 上的吸附均是不可逆的, BSA 对 Ni^{2+} 的吸附可逆性没有影响.

关键词: BSA; Ni^{2+} ; $\delta\text{-MnO}_2$; 吸附; 可逆性

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1676-05

Influence of BSA on Adsorption Equilibrium of Nickel onto $\delta\text{-MnO}_2$

ZHANG Li-na¹, MA Zi-chuan^{1,2}, LIU Jing-ze², CAI Ai-jun²

(1. College of Chemistry and Material Sciences, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China; 2. College of life Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

Abstract: The influence of BSA on adsorption equilibrium of Ni^{2+} onto $\delta\text{-MnO}_2$ had been investigated using a batch method. It was showed that the adsorption-pH curves of Ni^{2+} onto $\delta\text{-MnO}_2$ were “S-shape” at $[\text{BSA}] = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the leaping range of adsorption would move to high value of pH in the presence of BSA. The extent of effect had relation to the adding order and the concentration of BSA, and the trend was IV (BSA added first) > III (Ni^{2+} and BSA added simultaneously) $\approx$ II (Ni^{2+} added first). The adsorption percentage decreased with increasing BSA concentration at the same value of pH. The Langmuir adsorption model fit the experimental date reasonably in the presence of BSA. The maximum adsorption capacity related to the BSA adding order was I (without BSA) > II $\approx$ III > IV. In addition, the adsorption of Ni^{2+} onto $\delta\text{-MnO}_2$ increased with the rise of temperature. It was found that the adsorption was irreversible at pH = 4.0 and pH = 7.0. BSA had no effect on the reversibility of Ni^{2+} adsorption onto $\delta\text{-MnO}_2$.

Key words: BSA; Ni^{2+} ; $\delta\text{-MnO}_2$; adsorption; reversibility

重金属离子进入环境后参与食物链, 威胁人体健康. 镍离子及其化合物进入人体后, 主要存在于脊髓、脑、肺和心脏, 有可能引起肿瘤, 使肺部逐渐硬化, 还能引起镍皮炎, 具有致癌性, 对水生生物也有明显毒害作用^[1, 2]. 矿质颗粒物对 Ni^{2+} 等重金属离子的吸附-解吸作用是环境中普遍存在的一个物理化学过程, 过程的热力学性质和动力学行为对 Ni^{2+} 在环境中的形态、浓度、迁移性、归宿和生物有效性具有重要的影响^[3~5]. 环境中广泛存在着各种有机质, 具有络合性质和表面活性, 对 Ni^{2+} 等重金属离子的吸附过程产生不同的影响.

研究表明, 腐殖酸(HA)的存在能促进 Cd^{2+} 在赤铁矿表面的吸附^[6], 腐殖酸(HA)和黄腐酸(FA)的存在能促进 Cu^{2+} 在粘土表面的吸附^[7], 而一些研究报道了水溶性有机物(DOM)会降低 Cu^{2+} 在氧化铁及方解石表面的吸附^[8]. 但目前关于天然有机质(NOM)对重金属离子吸附影响的研究大多只涉及腐

殖质、小分子有机酸和一些表面活性物质^[9~12], 而对蛋白质的研究还鲜见报道. 已知蛋白质是组成 NOM 的一类重要的生物大分子物质, 主要来源于人类生产与生活过程中排放的和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, 在自然环境中有广泛的分布^[13]. 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, 具有络合性质和表面活性. 血清白蛋白(SA)作为一种重要的模式蛋白物是血浆中最为丰富的蛋白质(0.05 g/mL), 在生物体内发挥着转运内源与外源物、调节血液渗透压与 pH 值的重要作用. 如此重要的生理功能, 使得不同种属的

收稿日期: 2007-06-22; 修订日期: 2007-08-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(20477009); 中国博士后科学基金项目(2005037630)

作者简介: 张丽娜(1982~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生态化学, E-mail: hbsdzhanglina@163.com

* 通讯联系人, E-mail: ma-zichuan@163.com, jzliu21@heinfo.net

SA 在生化基础研究与药物工业制备中具有极其重要的研究地位与价值,尤其是丰富的牛血清白蛋白(BSA)应用更为广泛,如分离科学、蛋白质组学等. BSA 的分子量为 66 000,在 BSA 的链中有 18 个胱氨酸的残基^[14],具有 3 个可能的配位位置,即羧基的氧、氨基的氮和酰基的氮.因此,以 BSA 为模型物,开展蛋白质对 Ni^{2+} 等重金属离子在矿质颗粒物表面吸附过程的影响研究,对于进一步揭示它们的环境化学行为,防治重金属污染具有重要的意义.

$\delta\text{-MnO}_2$ 是锰氧化物常见的结晶形态,广泛存在于土壤、沉积物及水体悬浮颗粒物和生物膜中,是有明显吸附活性的矿质颗粒物^[15, 16].本研究考察了 BSA 对 Ni^{2+} 与 $\delta\text{-MnO}_2$ 间吸附平衡性质的影响,以期为进一步认识 Ni^{2+} 的环境化学行为提供实验依据.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

镍粉(Ni)、硝酸(HNO_3)、氢氧化钠(NaOH)、高锰酸钾(KMnO_4)、硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和硝酸钠(NaNO_3)、考马斯亮蓝 G-250、叠氮化钠(NaN_3)、磷酸(H_3PO_4)和乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)等均为市售分析纯试剂.牛血清白蛋白(BSA)购自北京华美生物工程有限公司,纯度为 99%.溶液用去离子水配制.

Ni^{2+} 溶液由分析纯镍粉制得,配制浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ni^{2+} 溶液作为储备液,实验时稀释至相应的浓度使用.溶液配制及稀释均用去离子水.

BSA 溶液的配制:配制浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BSA 溶液,为防止生物污染,BSA 贮备液中加入 0.02% 的叠氮化钠,并保存在 4℃ 的冰箱中.

pHS-3C 型酸度计;HZQ-F160 型全温振荡培养箱;TU-1800 型紫外-可见分光光度计;722 型分光光度计;800 型电动离心沉淀器.

1.2 $\delta\text{-MnO}_2$ 吸附剂的制备

在磁力搅拌下将 $0.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MnSO}_4$ 溶液与 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KMnO}_4$ 溶液等体积混合,得到棕褐色的 $\delta\text{-MnO}_2$ 悬浮液,持续搅拌 1 h.离心后弃去上清液,再用一定量的去离子水分散.上述洗涤步骤重复 3 次.最后用去离子水分散成一定固体浓度的悬浮液,准确标定固体浓度后于室温下保存.

1.3 Ni^{2+} 吸附率-pH 曲线测定实验

实验在一系列 50 mL 的塑料离心管中于 25℃ 下进行,反应液的总体积控制为 30 mL.首先加入 $\delta\text{-MnO}_2$ 悬浮液和 NaNO_3 溶液,使它们的浓度分别为

$200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,然后按以下 4 种方式加入 Ni^{2+} 和 BSA 溶液:Ⅰ.不加 BSA;Ⅱ.先加 Ni^{2+} (平衡 4 h)后加 BSA;Ⅲ. Ni^{2+} 和 BSA 同时加;Ⅳ.先加 BSA(平衡 4 h)后加 Ni^{2+} .反应液中 Ni^{2+} 和 BSA 的浓度分别控制为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.用稀 NaOH 和稀 HNO_3 调节溶液的 pH 值分布在 2.0 ~ 7.0 范围内,置于恒温振荡箱中连续振荡 24 h,预实验证明经 24 h 吸附反应可达到平衡. BSA 浓度对 Ni^{2+} 吸附率的影响实验中选取 3 个浓度(0.5 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)进行比较.实验结束后取样,用 $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤.采用丁二酮肟分光光度法测定滤液中 Ni^{2+} 的浓度^[1].

1.4 Ni^{2+} 的等温吸附及解吸实验

等温实验的基本方法和条件同上,对特定的实验需指明:BSA 存在下 Ni^{2+} 的等温吸附 pH 值恒定控制在 4.0,温度为 25℃,改变 Ni^{2+} 的初始浓度(0 ~ $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$);温度对 BSA 存在下 Ni^{2+} 吸附等温线的影响实验在 3 个温度(15、25 和 35℃)下进行, pH = 4.0;进行解吸实验时,先测定 pH = 4.0 或 pH = 7.0、BSA 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (按方式Ⅳ加入)、 $\delta\text{-MnO}_2$ 浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 NaNO_3 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 25℃ 条件下的吸附等温线.然后选取 Ni^{2+} 浓度较大的后面 2 个实验样品,离心分离,弃去一部分上清液,并补加 NaNO_3 和 BSA 溶液,仍调节 pH 为 4.0 或 7.0,使在同样的条件下达到解吸平衡,同上测定 Ni^{2+} 的平衡浓度.

1.5 BSA 吸附率随 pH 值变化实验

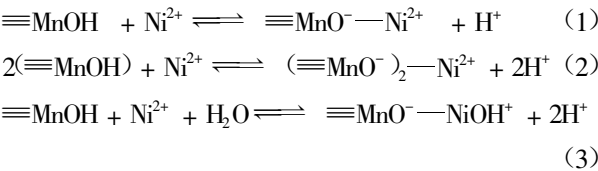
在一系列 50 mL 离心管中,加入一定量的 $\delta\text{-MnO}_2$ 悬浮液、 NaNO_3 溶液和 BSA 溶液,使反应液的总体积为 30 mL.用稀 NaOH 和稀 HNO_3 调节溶液至指定的 pH 值,置于 25℃ 的恒温振荡器中振荡 24 h,达到吸附平衡.离心分离后取上清液,采用 Bradford 法测定 BSA 浓度.

2 结果与讨论

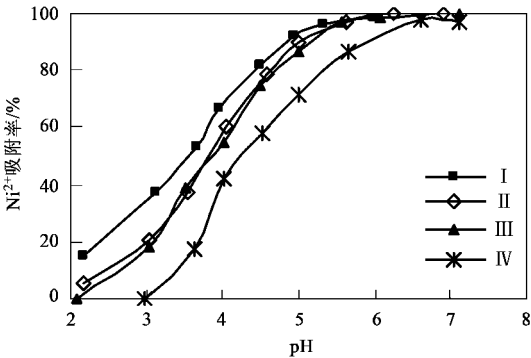
2.1 BSA 存在下 Ni^{2+} 的吸附率-pH 曲线

对重金属离子-矿质颗粒物吸附体系来说,吸附率-pH 曲线是描述吸附过程平衡性质的重要方法之一.图 1 给出了按 3 种不同方式加入 BSA 及不加 BSA 时 Ni^{2+} 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面的吸附率-pH 曲线.可以看出,不同的 BSA 加入方式,吸附率-pH 曲线不同.但 BSA 的加入并没有改变 Ni^{2+} 的吸附趋势,均呈典型的“S”形变化,吸附突跃都在一个较窄的 pH 值范

围内完成.加入 BSA 使吸附率-pH 曲线向右下方小幅移动,即相同 pH 下 Ni^{2+} 的吸附率降低,按影响程度大小次序为: $\text{IV} > \text{II} \approx \text{III}$.按照表面络合理论, Ni^{2+} 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面的吸附过程可用颗粒表面羟基基团与镍离子之间的表面络合反应描述:



Ni^{2+} 的吸附率-pH 曲线和恒定 pH 下的吸附等温线可基于上述表面络合反应,按照质量作用定律和物质平衡方程,利用 FITEQL 程序进行近似拟合^[17].已往的结果表明,当吸附质/吸附剂比例增高时,吸附突跃向高 pH 值方向位移,即吸附率-pH 曲线向右下方移动^[16].在图 1 中 $\delta\text{-MnO}_2$ 和 Ni^{2+} 的浓



I .不加 BSA; II .先加 Ni^{2+} 后加 BSA;
III . Ni^{2+} 和 BSA 同时加; IV .先加 BSA 后加 Ni^{2+} ,下同
图 1 Ni^{2+} 的吸附率-pH 曲线

度都相同,反应体系中 BSA 的存在使吸附率-pH 曲线向右下方移动,说明 BSA 与 Ni^{2+} 竞争 $\delta\text{-MnO}_2$ 的表面吸附位^[18~20],相当于增大了吸附质/吸附剂的比例.采用方式 IV 先加 BSA 情况下,由于 BSA 先与 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面吸附位作用,使得这种效应比方式 II 和 III 更明显一些.图 2 示出了 5 个 pH 条件下 BSA 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面的吸附率.由结果可以看出,当 BSA 初始浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在实验 pH 范围内有 18% ~ 35% 的 BSA 会吸附在颗粒物表面上,并随 pH 值的升高而减小.所以,蛋白质 BSA 的竞争吸附导致 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面吸附位的减少.

2.2 BSA 存在时 Ni^{2+} 的吸附等温线

在 Ni^{2+} 吸附率约为 50% 的 pH 值条件下($\text{pH} = 4.0$),控制 $\delta\text{-MnO}_2$ 的浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 NaNO_3 为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,测定了按 3 种不同方式加入 BSA 及不

加 BSA 时 Ni^{2+} 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面的吸附等温线,结果示于图 3.可以看出,在每一种情况下, Ni^{2+} 的吸附量都随其浓度的增加而增大,并逐渐趋于饱和吸附,按吸附等温线的高低依次为: $\text{I} > \text{II} \approx \text{III} > \text{IV}$.这也表明,在 $\text{pH} = 4.0$ 时 BSA 的存在降低了 Ni^{2+} 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面的吸附.

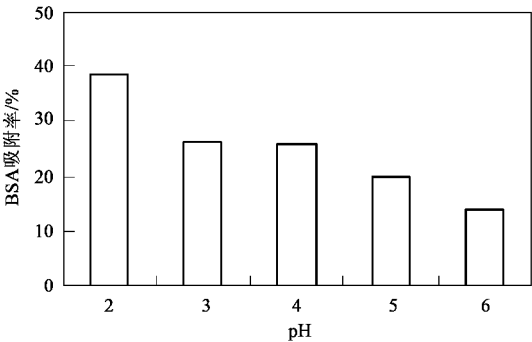


图 2 BSA 吸附率随 pH 值的变化
Fig.2 Effect of pH on the adsorption of BSA onto $\delta\text{-MnO}_2$

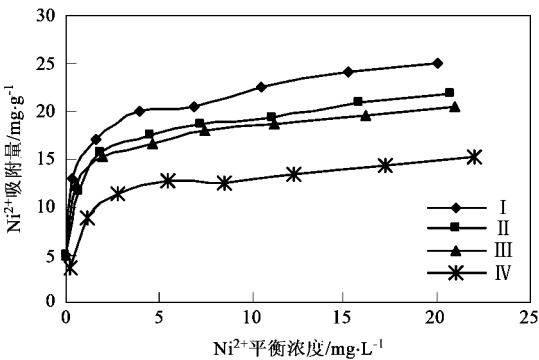


图 3 不同 BSA 加入方式下 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 Ni^{2+} 的吸附等温线
Fig.3 Ni^{2+} adsorption isotherms onto $\delta\text{-MnO}_2$ in different adding order
为了方便比较 BSA 加入方式及其存在对 Ni^{2+} 吸附等温线的影响,采用常用的 Freundlich 等温吸附方程式和 Langmuir 等温吸附方程式[式(4)、(5)]对实验数据进行拟合^[21, 22].

Freundlich 方程:

$$\lg Q = \lg K_r + \frac{1}{n} \lg c_{\text{eq}}$$

(4)

Langmuir 方程:

$$\frac{c_{\text{eq}}}{Q} = \frac{c_{\text{eq}}}{Q_{\text{max}}} + \frac{1}{KQ_{\text{max}}}$$

(5)

式中, K_r 、 n 为 Freundlich 常数, Q_{max} 为饱和吸附量, K 为 Langmuir 吸附系数.相应的拟合结果列于表 1.由表 1 可见,BSA 存在与不存在的情况下, Ni^{2+} 吸附等温线都很好地遵循 Langmuir 等温吸附方程式.比较饱和和吸附量数值也反映出,3 种 BSA 加入方式使 Ni^{2+} 吸附量减少的程度大小次序为: $\text{IV} > \text{II} \approx \text{III}$.

表 1 不同 BSA 加入方式下 Ni^{2+} 等温吸附数据的拟合结果

Table 1 Freundlich and Langmuir adsorption constants associated to adsorption isotherms of Ni^{2+} on $\delta\text{-MnO}_2$ in different adding order

处理	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	K_r	$1/n$	r^2	$K/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$Q_{\text{max}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	r^2
I	15.43	0.163 9	0.988 2	1.383	25.19	0.994 6
II	12.48	0.198 3	0.988 0	1.288	21.93	0.995 3
III	12.28	0.186 2	0.979 9	1.522	20.53	0.996 6
IV	6.862	0.292 0	0.976 1	0.802 5	15.58	0.994 8

2.3 BSA 浓度对 Ni^{2+} 的吸附率-pH 曲线的影响

由图 1 看出,加入 BSA 后使吸附率-pH 曲线向右下方小幅移动,即相同 pH 下 Ni^{2+} 的吸附率降低. 为了进一步考察 BSA 对 Ni^{2+} 的吸附率的影响,实验测定了 BSA 浓度分别为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的吸附率-pH 曲线,并与不加入 BSA 时进行比较,结果示于图 4. 可以看出,BSA 浓度越大,相同 pH 下 Ni^{2+} 的吸附率越小. 说明随 BSA 浓度的增大, $\delta\text{-MnO}_2$ 表面有更多吸附位被 BSA 分子所占据,从而降低了对 Ni^{2+} 的吸附,也可能是 Ni^{2+} 与蛋白质分子相结合形成稳定性很高的络合物而溶于水中,使得 Ni^{2+} 吸附率降低. 周永洽等^[23, 24]研究了在生理 pH 和等离子点(pH = 5.3)下, Ni^{2+} 与 BSA 的相互作用以及配合物的构型变化. 认为 Ni^{2+} 与 BSA 的结合位置在白蛋白的 N 端三肽端上,与 Asp¹ 的 $\alpha\text{-NH}_2$ 、His³ 的咪唑基 N 及 2 个去质子肽氮配位,呈四方平面构型. Reiller 等^[25]研究了随着腐殖质的加入,钍在赤铁矿上吸附率逐渐降低是因为钍与腐殖质相结合而形成了稳定性很高的络合物,使钍离子在赤铁矿上的吸附率降低而在溶液中浓度增大.

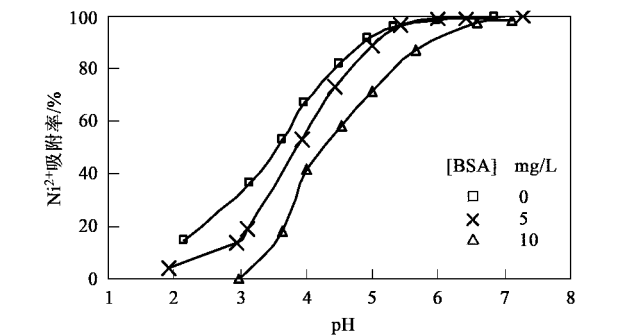


图 4 BSA 浓度对 Ni^{2+} 吸附率的影响

Fig.4 Effect of BSA concentration on Ni^{2+} adsorption onto $\delta\text{-MnO}_2$

2.4 温度对 BSA 存在时 Ni^{2+} 吸附等温线的影响

在 BSA 浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 及颗粒物浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 NaNO_3 浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH = 4.0 的条件

下,实验测定了 15、25 和 35°C 3 个温度下的吸附等温线,结果见图 5,拟合结果见表 2. 结果表明,BSA 存在时温度对吸附等温线也有明显的影响,随温度升高,饱和吸附量增大,与没有有机质存在下温度对重金属离子在矿质颗粒物表面吸附的影响规律一致^[3].

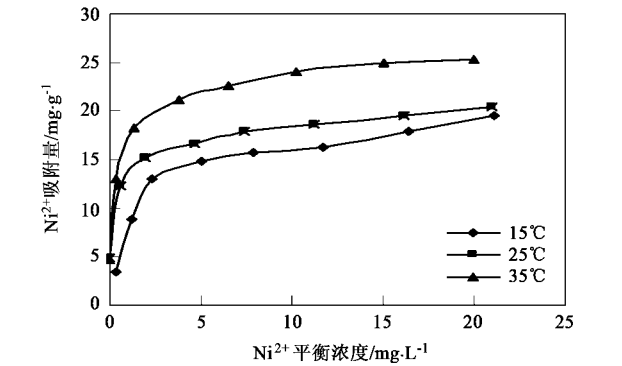


图 5 温度对 BSA 存在时 Ni^{2+} 吸附等温线的影响

Fig.5 Influence of temperature on Ni^{2+} adsorption isotherms onto $\delta\text{-MnO}_2$ at $[\text{BSA}] = 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

表 2 温度对 BSA 存在时 Ni^{2+} 吸附等温线影响的拟合结果

Table 2 Freundlich and Langmuir adsorption constants associated to adsorption isotherms of Ni^{2+} on $\delta\text{-MnO}_2$ in 15, 25 and 35°C

温度 / $^\circ\text{C}$	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	K_r	$1/n$	r^2	$K/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$Q/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	r^2
15	7.048	0.389 6	0.891 2	0.720 3	18.94	0.997 2
25	12.28	0.186 2	0.979 9	1.522	20.53	0.996 6
35	13.52	0.262 9	0.9042	1.805	25.77	0.999 0

2.5 BSA 存在时吸附态 Ni^{2+} 的解吸

图 6 同时给出了 pH = 4.0 和 pH = 7.0 条件下 Ni^{2+} 吸附与解吸等温线. 可以看出,在 pH = 4.0 和 pH = 7.0 的条件下,解吸等温线几乎与横坐标平行,这说明吸附在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面的 Ni^{2+} 不能解吸,被固定

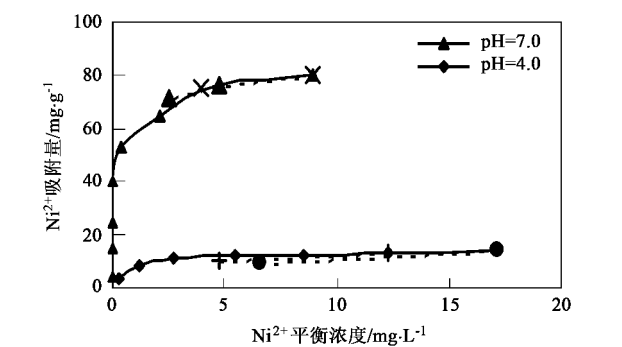


图 6 BSA 存在时 Ni^{2+} 的吸附-解吸等温线

Fig.6 Ni^{2+} adsorption-desorption isotherms onto $\delta\text{-MnO}_2$ at $[\text{BSA}] = 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

在颗粒物的表面上, 这些结果与不含 BSA 时相同^[26], BSA 的存在不会改变吸附可逆性。

3 结论

(1) BSA 存在时, Ni^{2+} 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面的吸附率-pH 曲线仍为典型的“S”形。BSA 会使 Ni^{2+} 的吸附突跃向高 pH 方向移动, 移动程度与 BSA 的加入方式及浓度有关。

(2) 当 pH = 4.0 时, BSA 存在下 Ni^{2+} 的等温吸附线很好地遵循 Langmuir 等温吸附方程。加入 BSA 使 Ni^{2+} 的饱和吸附量降低, 并与 BSA 的加入方式有关。

(3) BSA 存在时, Ni^{2+} 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 上的饱和吸附量随温度的升高而增大。

(4) BSA 存在时的解吸证明, 在 pH = 4.0 和 pH = 7.0 的条件下, Ni^{2+} 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 上的吸附是不可逆的。BSA 对 Ni^{2+} 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面上的吸附可逆性没有影响。

参考文献:

- [1] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 188-192.
- [2] Akhtar N, Iqbal J, Iqbal M. Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **108**(1/2): 85-94.
- [3] Yavuz Ö, Altunkaynak Y, Güzel F. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite [J]. Water Research, 2003, **37**(4): 948-952.
- [4] Tripathy S S, Kanungo S B. Adsorption of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} from 0.5 M NaCl and major ion sea water on a mixture of $\delta\text{-MnO}_2$ and amorphous FeOOH [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **284**(1): 30-38.
- [5] Echeverría J, Indurain J, Churio E, *et al.* Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, **218**(1): 175-187.
- [6] Davis A P, Bhatnagar V. Adsorption of cadmium and humic acid onto hematite [J]. Chemosphere, 1995, **30**(2): 243-256.
- [7] Schroth B K, Sposito G. Effect of landfill leachate organic acids on trace metal adsorption by kaolinite [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(10): 1404-1408.
- [8] Lee Y J, Elzinga E J, Reeder R J. Cu(II) adsorption at the calcite-water interface in the presence of natural organic matter: Kinetic studies and molecular-scale characterization [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, **69**(1): 49-61.
- [9] Arias M, Barral M T, Mejuto J C. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids [J]. Chemosphere, 2002, **48**(10): 1081-1088.
- [10] Weng L P, Koopal L K, Hiemstra T, *et al.* Interactions of calcium and fulvic acid at the goethite-water interface [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, **69**(2): 325-339.
- [11] Hizal J, Apak R. Modeling of copper (II) and lead (II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **295**: 1-13.
- [12] 白庆中, 宋燕光, 王辉. 有机物对重金属在粘土中吸附行为的影响 [J]. 环境科学, 2000, **21**(5): 64-67.
- [13] 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 [J]. 岩石矿物学杂志, 2005, **24**(6): 671-680.
- [14] Spahr P F, Edsall J T. Amino acid composition of human and bovine serum mercaptalbumins [J]. Journal of Biological Chemistry, 1964, **239**(3): 850-854.
- [15] 刘锐平, 杨艳玲, 李圭白, 等. 腐殖酸在水合二氧化锰表面的吸附行为 [J]. 环境科学学报, 2005, **25**(3): 351-355.
- [16] Morgan J J, Stumm W. Colloid-chemical properties of manganese dioxide [J]. Journal of Colloid Science, 1964, **19**(4): 347-359.
- [17] Van R I, De W I, Koopal L K, *et al.* Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1987, **116**(2): 511-522.
- [18] Wan Y, Liu C. The effect of humic acid on the adsorption of REEs on kaolin [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, **290**(1): 112-117.
- [19] Wang Y J, Zhou D M, Luo X S, *et al.* Cadmium adsorption in montmorillonite as affected by glyphosate [J]. Journal of Environmental Sciences, 2004, **16**(6): 881-884.
- [20] Reiller P, Casanova F, Moulin V. Influence of addition order and contact time on thorium (IV) retention by hematite in the presence of humic acids [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(6): 1641-1648.
- [21] Srivastava V C, Mall I D, Mishra I M. Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, **117**(1): 79-91.
- [22] Parab H, Joshi S, Shenoy N, *et al.* Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co (II), Cr (III) and Ni (II) onto coir pith [J]. Process Biochemistry, 2006, **41**(3): 609-615.
- [23] 周永洽, 胡绪英, 车云霞, 等. 金属-血清白蛋白的结构研究 II. Cu(II)-BSA 和 Ni(II)-BSA 的四方锥-四方平面结构 [J]. 化学学报, 1991, **49**(1): 59-64.
- [24] 周永洽, 梁宏, 郝韵琴, 等. 金属-血清白蛋白的结构研究: VI. 等质子点附近 HSA 和 BSA 中 Cu(II) 和 Ni(II) 金属中心的结构 [J]. 无机化学学报, 1992, **8**(4): 382-386.
- [25] Reiller P, Moulin V, Casanova F, *et al.* Retention behaviour of humic substances onto mineral surfaces and consequences upon thorium (IV) mobility: case of iron oxides [J]. Applied Geochemistry, 2002, **17**(12): 1551-1562.
- [26] Coskun R, Soykan C, Sacak M. Adsorption of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) ions from aqueous solution by methacrylic acid/acrylamide monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber [J]. Separation and Purification Technology, 2006, **49**(2): 107-114.