

甘氨酸在锐钛矿上的吸附及热缩合反应

钟小梅¹, 刘明学^{1,2}, 刘宇琪¹, 魏红福¹, 张伟², 聂小琴³, 董发勤²

(1. 西南科技大学 生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010; 3. 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要: 本文通过锐钛矿对不同 pH 值溶液中甘氨酸的吸附和中低温条件下锐钛矿表面甘氨酸的缩合研究, 探讨半导体矿物吸附诱导氨基酸聚合的能力及其机理。结果表明: 在 pH = 6.0 时, 甘氨酸在锐钛矿表面的吸附量达到最大值(约 80.1 mg/g); 且在弱酸条件下, 甘氨酸通过羧基基团与锐钛矿表面相关原子或基团键合而吸附在其表面。在 80 ~ 120℃ 范围内锐钛矿主要催化甘氨酸缩合形成 DKP(环状二肽)、Gly₂(Gly-Gly)、Gly₃(Gly-Gly-Gly)等寡肽, 催化缩合形成产物受温度的控制。锐钛矿表面为甘氨酸的吸附缩合提供了活性位点, 在提供一定能量(加热)条件下, 能催化甘氨酸缩合。

关键词: 甘氨酸; 锐钛矿; 吸附; 热缩合; 寡肽

中图分类号: P579; P578.4⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)03-0505-07

Adsorption and thermal polymerization of glycine on surface of anatase

ZHONG Xiao-mei¹, LIU Ming-xue^{1,2}, LIU Yu-qi¹, WEI Hong-fu¹, ZHANG Wei², NIE Xiao-qin³
and DONG Fa-qin²

(1. Life Science and Engineering College, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education of China, Mianyang 621010, China; 3. Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Mianyang 621010, China)

Abstract: In this study, the effects of pH and temperature on adsorption and polymerization of glycine on anatase surface were investigated, respectively. The adsorption and polymerization capability of semiconductor minerals toward amino acid and the relevant mechanism were discussed. The results showed that the maximum adsorption capacity of glycine on anatase surface was obtained at pH = 6.0. Under weak acid conditions, glycine was adsorbed by bonding the carboxyl group with functional groups or atoms on the anatase surface. Anatase catalyzed glycine polymerization in the range of 80 ~ 120℃ to form DKP, Gly₂, Gly₃ and other oligopeptides, suggesting that the catalytic polymerization products were controlled by temperature. The surface of anatase could provide active sites for the adsorption and condensation of glycine, and could further catalyze the polymerization of glycine when the enough energy (i. e., heating) was given.

Key words: glycine; anatase; adsorption; thermal polymerization; oligopeptide

Fund support: National Basic Research Program of China“973”Program (2014CB846003); National Nature Science Foundation of China (41272371, 41502316)

收稿日期: 2017-09-04; 接受日期: 2018-03-28

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目“973”计划(2014CB846003); 国家自然科学基金资助项目(41272371, 41502316)

作者简介: 钟小梅(1994-), 女, 汉族, 硕士研究生, 主要从事生物-矿物相互作用机理研究, E-mail: 1256690257@qq.com; 通讯作者: 刘明学, 教授, E-mail: liumingxue@swust.edu.cn。

氨基酸的非生物聚合在生命起源中扮演着非常重要的角色,聚合所形成肽可能是第一个自我复制系统的重要组分,许多生命起源模式的建立也以此为基 础 (Ikehara, 2009; Marshall-Bowman *et al.*, 2010)。其中寡肽和寡核苷酸的固相聚合是地球生命起源的重要研究领域 (Porter *et al.*, 2001)。原始海洋中氨基酸的浓度极低,其自发聚合在热力学上很难进行 (Rimola *et al.*, 2009)。Bernal (1951) 曾提出某些矿物具有吸附浓缩并催化氨基酸聚合成肽的作用,此后大量的粘土矿物诱导氨基酸热聚合的研究相继被报道。据模拟实验表明,氨基酸在相关矿物的催化下,肽键的形成速率可提高 40 ~ 2 000 倍,且矿物吸附氨基酸后形成的生物分子-矿物复合体能避免强辐射、生物或光降解引起的生物分子灭活 (郭丽红, 2006; Yu *et al.*, 2013)。许多研究以蒙脱石、高岭土 (Ramos and Huertas, 2013; Jaber *et al.*, 2015)、金属氧化物矿物 (Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等) (Bujdák and Rode, 1999) 作为研究对象,探究氨基酸在其表面的吸附及热缩合情况。研究表明这些矿物能通过其表面的硅羟基或铝羟基吸附氨基酸,并在一定条件下 (干湿循环系统、加热等) 催化氨基酸形成寡肽,而对于半导体矿物的研究却鲜有报道。半导体矿物是禁带宽度小于 5 eV 的一种固体矿物,具有催化和光催化活性 (鲁安怀, 2003)。在太古宙时期,就有半导体矿物如 FeS 的存在 (Schoonen *et al.*, 2004)。二氧化钛也是一类半导体矿物,有金红石、锐钛矿以及板钛矿几种存在形式。有文献报道在粘土矿物存在之前,原始地球上就存在含钛类氧化物 (Hazen *et al.*, 2008); 二氧化钛也是海滩及沙漠中沙的一种组分,研究表明在金红石 (TiO_2) 砂的存在下,水和氮经相应催化作用下可还原成氨 (Arrhenius, 1987)。现今,二氧化钛因其良好的催化作用,被作为模型氧化物而广泛应用 (Qiu and Barteau, 2006)。因此推测在原始生命起源中,二氧化钛类矿物可能也起了重要作用。现有研究都在金红石上进行,且多停留在氨基酸在其表面的吸附过程上 (Köppen *et al.*, 2008; Jonsson *et al.*, 2009), 揭示了氨基酸在金红石上的吸附模式,有助于了解 Ti 类化合物在医药植入材料 (Liu *et al.*, 2016) 及生命起源中 (Fleming *et al.*, 2008) 的作用。锐钛矿是一种催化作用较好的二氧化钛矿物物相。本研究在此基础上,以锐钛矿及自然界广泛存在且结构简单的甘氨酸为研究对象,探究甘氨酸在锐钛矿表面的吸附及热缩合行为,

对进一步理解原始地球生命大分子的演化具有重要意义。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

锐钛矿样品购自石家庄运坡化工有限公司, XRD 分析测定: $d(101) = 3.515\ 36\ \text{nm}$, $2\theta = 25.336\ 5^\circ$, 经检索与标准卡片 (01-071-1167) 物质对应, 该矿物为锐钛矿。实验室所用 Gly、NaOH、 HNO_3 为分析纯试剂、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NaO}_3\text{S}$ 为离子对色谱试剂; HPLC 所用甲醇、乙腈为色谱纯试剂, 购自 Tedia Company, Inc.; 所用水为去离子水和超纯水。

1.2 吸附实验

分别称取 0.5 g 锐钛矿加入到 pH 值为 2.0、4.0、5.0、6.0、8.0、10.0 的甘氨酸溶液中 (0.5 mol/L), 室温下搅拌吸附 2 h, 自然条件下放置 24 h, 离心分离后, 固液分开, 将固体在 30 ~ 40℃ 左右烘箱烘干。所得不同 pH 值样品烘干后进行 XRD 测试。分别称取 0.5 g 锐钛矿加入到初始浓度为 0.1、0.15、0.3、0.5、0.8 mol/L 的甘氨酸溶液中 (pH = 6.0), 室温下搅拌吸附 2 h, 自然条件下放置 24 h, 离心分离后, 固液分开, 将固体在 30 ~ 40℃ 左右烘箱烘干, 所得不同浓度样品烘干后进行 TA/DTG 测试。用 1.2 mol/L 的 HNO_3 和 2.0 mol/L 的 NaOH 溶液调节甘氨酸水溶液的 pH 值。所得固体样品记为 Gly/锐钛矿。

1.3 热缩合实验

将 5.0 g 锐钛矿加入 100 mL 甘氨酸溶液中 (0.5 mol/L, pH = 6.0, 设置 3 组平行对照), 室温搅拌吸附 2 h, 自然条件下放置 24 h, 离心分离后, 固液分开, 将固体在 30 ~ 40℃ 左右烘箱烘干。每次取 0.5 g 烘干样品在不同温度下进行热缩合实验。设置不加甘氨酸的矿物空白对照和不加矿物的空白甘氨酸对照。将实验组样品和对照组样品分别在 80℃、90℃、100℃、110℃、120℃ 下进行加热, 加热 1 h 后, 样品自然冷却, 用 0.01 mol/L 的 CaCl_2 溶液洗脱后稀释 10 倍进行 HPLC 测试。

1.4 X 射线衍射 (XRD) 测试

X 射线衍射 (X'Pert PRO, PANalytical; 西南科技大学分析测试中心) 测试条件: 辐射源为 Cu 靶, K_{α} ($K_{\alpha 1} = 1.540\ 598 \times 10^{-10}\ \text{m}$, $K_{\alpha 2} = 1.544\ 426 \times 10^{-10}\ \text{m}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围为 $2\theta = 3^\circ \sim 80^\circ$, 步长为 0.03° , 用 X'Pert High-

Score Plus 软件对 XRD 图谱进行分析。

1.5 热分析(TG/DTA)测试

热分析测试在同步热分析仪(SDT Q600, TA; 西南科技大学分析测试中心)上进行。载气分别为空气或氮气,流速为 120 mL/min,样品用量为 16 ~ 18 mg,实验前用载气吹扫,除去部分物理水。用 TA instrument universal Analysis 2000 软件对 TG 图谱进行分析。

1.6 高效液相色谱(HPLC)测试

HPLC 测试在中国江苏汉邦科技有限公司的 HPLC 分析色谱仪(本实验室)上进行,分离色谱柱为 ZORBAX Eclipse XDB-C18 柱(4.6 mm × 150 mm),用 UV 检测器(UN3001D)在 200 nm 处进行分析。流动相为 $C_6H_5NaO_3S$ (7.2 Mm, 用 H_3PO_4 调节 pH 值到 2.5): 乙腈 = 95:5, 流速为 0.6 mL/min, 温度为 30℃。用 EasyChrom 软件对图谱进行分析。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 值下锐钛矿对甘氨酸的吸附

甘氨酸是组成多肽和蛋白质的最小结构单元,分子中同时具有酸性和碱性两种基团,在水溶液中可电离,可通过调节水溶液 pH 值使甘氨酸呈现不同的分子状态。根据甘氨酸的理论酸碱指标(Lambert *et al.*, 2009),当 pK_a (酸离解常数)小于 2.35 时,甘氨酸碱式电离,以正离子的形式存在;当 pK_a 大于 9.78 时,甘氨酸酸式电离,以负离子形式存在;两者之间,甘氨酸则以两性离子的形式存在于水溶液中。表 1 为测得的吸附平衡前后溶液 pH 值的变化,从表中可以看出,在初始 pH 值为 4.0、5.0、6.0 等弱酸条件下,吸附平衡后 pH 值增大,表明在该条件下甘氨酸可能通过羧基基团吸附到锐钛矿表面,甘氨酸羧基基团电离减少, pH 值增大。

表 1 锐钛矿吸附平衡前后甘氨酸溶液 pH 值变化

Table 1 pH values of suspensions of anatase in glycine solutions before and after adsorption

	pH 值								
初始值	2.01	3.00	4.02	5.01	6.03	7.01	8.00	9.00	10.02
平衡值	2.03	3.01	4.22	5.30	6.72	6.99	7.98	9.01	10.04

图 1 为在不同初始 pH 值条件下,甘氨酸与锐钛矿搅拌吸附平衡后 HPLC 测得的甘氨酸的吸附量。甘氨酸在锐钛矿上的吸附量随着 pH 值的增大而增大,在 pH 值为 4.0 ~ 6.0 左右时,甘氨酸在锐钛矿上的吸附相对较大, pH = 6.0 时呈现最大吸附量; pH 值继续增大,甘氨酸的吸附量逐渐减少,表明甘氨酸水溶液 pH 值影响甘氨酸在锐钛矿上的吸附。氨基酸在水溶液中的存在形式依赖于 pH 值, Jonsson 等(2009)研究表明,随着离子强度的降低,氨基酸的吸附量增加, pH 值继续增大,带负电荷的氨基酸会与表面带负电荷的锐钛矿相排斥。因此,根据此结果确定本研究的最佳吸附条件为 pH = 6.0。

2.2 锐钛矿吸附甘氨酸后 XRD 分析

甘氨酸在锐钛矿表面的吸附是甘氨酸在其表面进行脱水缩合的重要前提。图 2 为不同初始 pH 值条件下进行吸附实验平衡后所得 Gly/锐钛矿样品 XRD 图谱。空白对照为锐钛矿与同体积水经相同方式处理所得。以(101)面为例,不同 pH 值条件下吸附平衡后的 Gly/锐钛矿样品衍射峰皆低于空白对

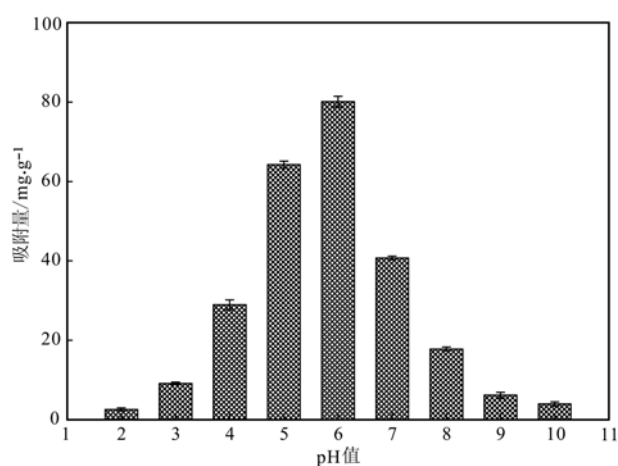


图 1 不同初始 pH 值下甘氨酸在锐钛矿上的吸附量

Fig. 1 Adsorption quantity of glycine on anatase with different initial pH values

照;且随着 pH 值的增大,(101)面衍射峰呈现先减少后增大的趋势,在 pH = 6.0 左右衍射峰最低;其他晶面也发生相同趋势变化。此外,通过对各样品 XRD 数据分析,所得样品(101)面的 d 值随着 pH

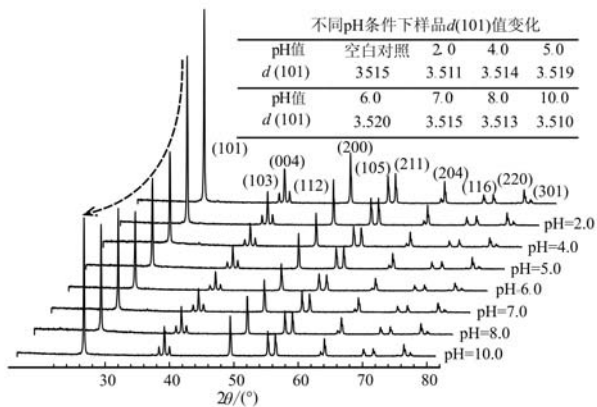


图2 不同pH值条件下制得的(Gly/锐钛矿)样品XRD图
Fig. 2 XRD profiles of the samples prepared with different pH values of aqueous glycine solutions

值变化而变化,在弱酸条件下(pH = 6.0左右)出现最大值(与空白对照约变化0.05 Å)。样品的衍射峰强度随着pH值的变化而发生变化,说明甘氨酸以某种方式吸附到锐钛矿表面后,影响了锐钛矿结晶度,使其结晶度下降。锐钛矿表面为甘氨酸的吸附以及活化提供位点(晶面排列的Ti或O原子),矿物d

值变化可能是由于甘氨酸通过羧基以一定方式吸附到其表面后造成排列在矿物晶面原子间的松弛所引起(Vittadini *et al.*, 1998)。有研究表明在溶液pH值为弱酸条件下,甘氨酸可能通过羧基氧与桥连氧(吴春亚, 2014)连接的两个Ti键合而吸附在TiO₂上(Langel and Menken, 2003);在不同的pH值条件下,甘氨酸以不同的形式存在于溶液中,影响其与锐钛矿表面的吸附方式。图3为甘氨酸在锐钛矿上可能的吸附方式。

2.3 不同浓度Gly/锐钛矿样品的热重(TG/DTG)分析

图4为不同浓度甘氨酸溶液与锐钛矿进行吸附实验所得Gly/锐钛矿样品的DTG图(未特殊注明则皆在空气气氛中进行测定)。当甘氨酸水溶液初始浓度较高(≥ 0.5 mol/L)时,在70~200℃之间出现一个失重过程,对应吸附态甘氨酸的脱水缩合。200℃以后出现的失重峰对应为甘氨酸分子以及缩合肽的氧化分解。当换作氮气气氛下,0.8 mol/L Gly/锐钛矿样品所得DTG曲线在70~200℃之间的峰位置未变,200℃以后的峰消失;更加证明了前一

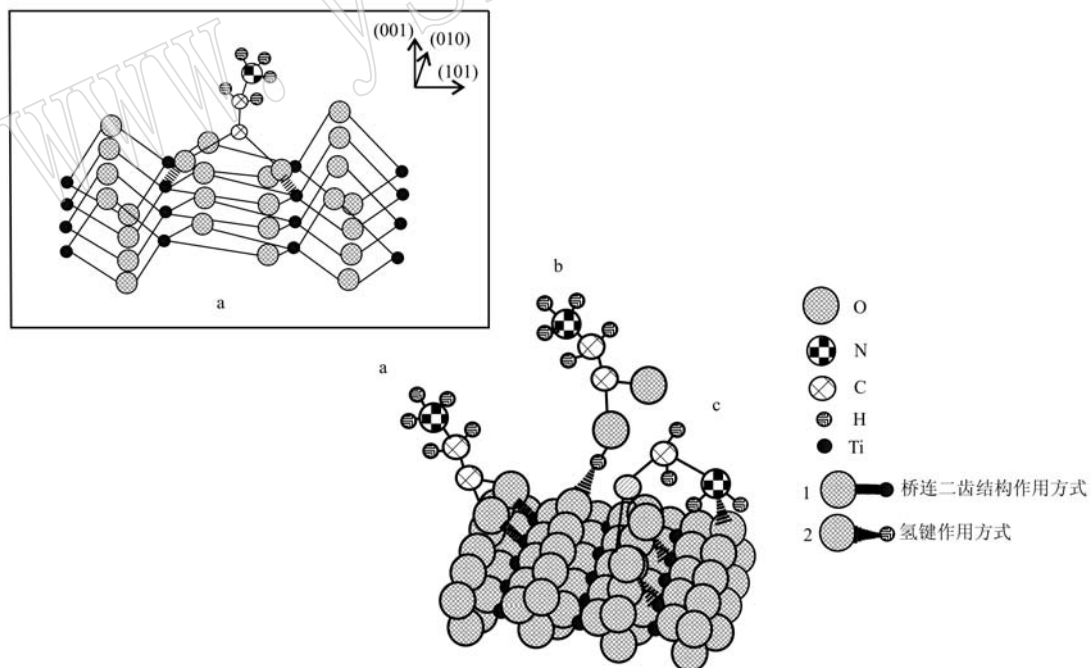


图3 甘氨酸在锐钛矿上可能的吸附方式示意图(Ojamäe *et al.*, 2006; Szieberth *et al.*, 2010)

Fig. 3 The possible adsorption model of glycine on anatase(after Ojamäe *et al.*, 2006; Szieberth *et al.*, 2010)

a—甘氨酸羧基氧原子与锐钛矿上两个Ti原子键合形成羧基桥连结构; b—甘氨酸羧基与锐钛矿上氧原子形成氢键吸附; c—甘氨酸-COOH一端以方式(a)结合, NH₃⁺基团和相邻一列氧原子之间键合

a—bridging-bidentate species binding formed between oxygen atom of carboxyl group of glycine and Ti atom of anatase; b—hydrogen bonds formed between hydroxyl groups of glycine and oxygen atoms of anatase; c—the-COOH of glycine is bonded in a manner (a), and the NH₃⁺ group is bonded to adjacent oxygen atom

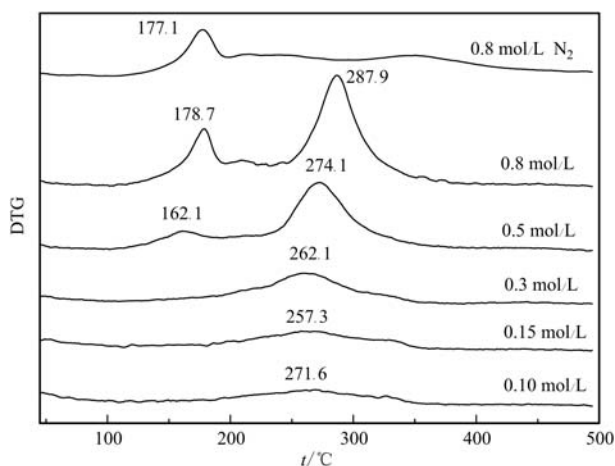


图4 不同甘氨酸溶液浓度制得的 Gly/锐钛矿样品 DTG 图 (pH = 6.0)

Fig. 4 DTG profiles of the samples of glycine on anatase prepared by different concentrations of aqueous glycine solutions

个峰是甘氨酸分子自身的变化, 后一个峰为甘氨酸分子以及相应物质的氧化分解, 表明锐钛矿具有催化氨基酸脱水缩合的作用。当甘氨酸水溶液初始浓度低于 0.5 mol/L 时, DTG 曲线上并未出现明显的甘氨酸分子的脱水缩合对应的失重信号。Bujdák 等 (2001) 认为当甘氨酸水溶液浓度较低时, 甘氨酸脱水缩合生成的水被锐钛矿所吸收, 载体吸水放热弥补了甘氨酸脱水缩合所需热量。

3.4 不同温度下 Gly/锐钛矿样品的热缩合产物分析

如图 5 所示为高效液相色谱 (HPLC) 所得 Gly/锐钛矿样品在不同温度下加热 1 h 甘氨酸的聚合生成产物情况。在锐钛矿存在的条件下, 80℃ 加热不发生聚合, 90 ~ 100℃ 时有少量 Gly₂ 生成, 温度继续上升, 大量的 Gly₂ 生成, 且可明显观察到 DKP (环状二肽) 及 Gly₃ 的生成峰; 当温度上升到 120℃ 时, Gly₃ 及 DKP 生成量增加; 120℃ 后温度继续升高, DKP 及 Gly₃ 生成急剧增加而 Gly₂ 降低明显, 说明 Gly₂ 在发生转化生成 Gly₃。在锐钛矿不存在的条件下, 甘氨酸自身在加热条件下不发生聚合。结果表明, 锐钛矿有催化氨基酸低聚形成寡肽的作用, 且相应聚合物的生成受温度的影响, Shanker 等 (2012) 研究了氨基酸在金红石上聚合情况, 所得结果与本研究相似。锐钛矿在此反应中作为催化剂, 将甘氨酸吸附到其表面, 降低缩合反应活化能, 使反应容易进行。Bujdák 等 (1996) 和 Rimola 等 (2007) 研究表明矿物表面上肽的形成是通过氨基酸氨基与羧基之间的亲核反应进行的, 锐钛矿表面提供了吸附酸碱位点, 对

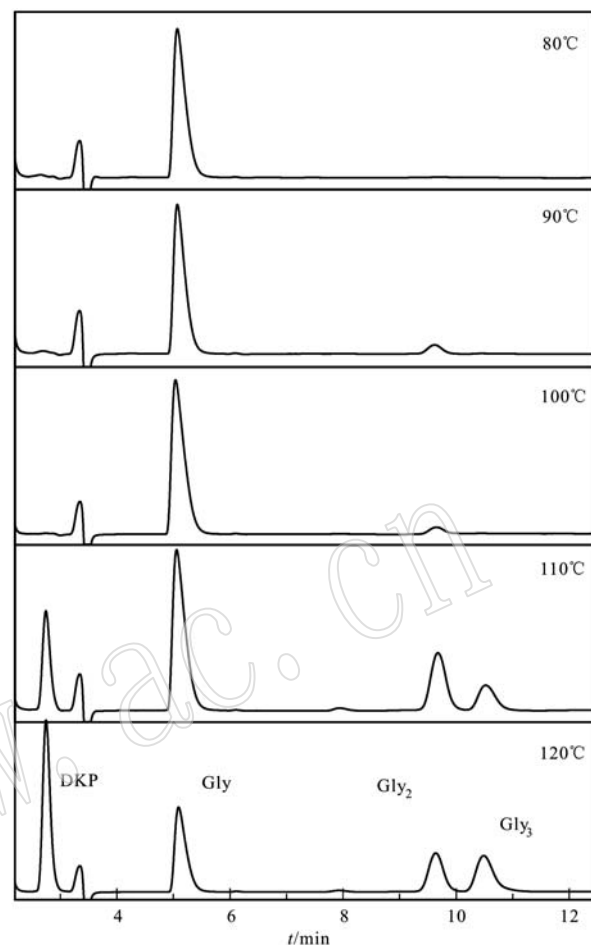


图5 不同温度下甘氨酸在锐钛矿上聚合的 HPLC 图

Fig. 5 HPLC profiles for polymerization of glycine on anatase under the condition of different temperatures

催化产生重要作用, 羧基一端吸附到锐钛矿表面以后, 羧基碳原子电子云密度降低, 易受氨基一端的亲核攻击, 具体反应如图 6 所示。图 5 中可观察到当加热到一定温度后, 有大量 DKP 和 Gly₃ 形成; DKP 被认为是一种重要的中间产物, 也是该条件下缩合反应的主要产物, 生成的 DKP 能与 Gly 作用生成 Gly₃, 是 Gly₃ 甚至更长寡肽产生的一种物质, Marshall-Bowman 等 (2010) 在对寡肽的水解以及 Bujdák 等 (1996) 在干-湿循环条件下氨基酸的缩合研究中也得出了相似结论, 本文所得 HPLC 结果也证实了这一点。

4 结论

在弱酸条件下, 甘氨酸主要通过羧基基团与锐钛矿表面键合吸附, pH = 6.0 时, 吸附量达到最大。

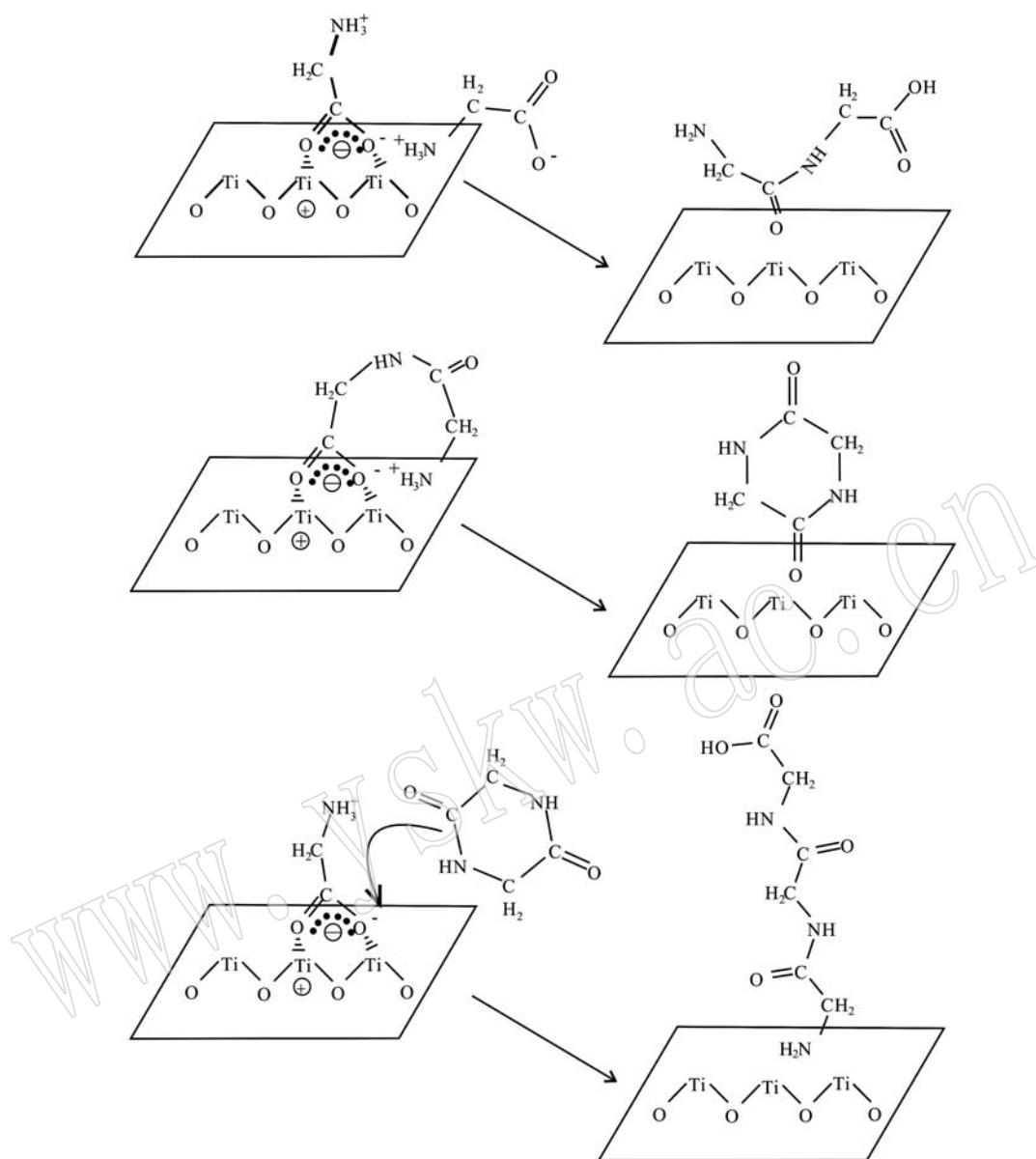


图6 甘氨酸(羧基端)在锐钛矿上热缩合的可能反应机制(Bujdák and Rode, 1999)

Fig. 6 Thermal polymerization mechanism of glycine on anatase (after Bujdák and Rode *et al.*, 1999)

在 80 ~ 200℃ 范围内,在锐钛矿表面的甘氨酸能发生脱水缩合反应,在 80 ~ 120℃ 范围内形成产物有 DKP、Gly₂、Gly₃ 等寡肽,其中 DKP 为加热条件下缩合的主要产物。锐钛矿为甘氨酸提供了吸附和活化位点,在提供一定能量(加热)条件下,促使氨基酸脱水缩合形成寡肽。综上,半导体矿物锐钛矿能将溶液中甘氨酸吸附浓缩在其表面并在一定温度下催化其发生低聚反应,这一反应可能在原始地球生物大分子的演化过程中扮演了重要的作用。半导体矿物由于禁带宽度适宜具有光催化这一特性,激发光电子能提供能量,且在加热条件下对甘氨酸的缩合具

有与粘土矿物相似的性能,而在催化缩合过程中是否涉及半导体矿物锐钛矿自身独特性质以及短肽链如何延伸形成长链多肽,将进一步研究。

References

- Arrhenius G. 1987. The first 800 million years: environmental models for early Earth[J]. *Earth Moon & Planets*, 37(2): 187 ~ 199.
- Bernal J D. 1951. *Physical Basis of Life*[M]. The physical basis of life: Routledge and Paul, 537 ~ 558.
- Bujdák J and Rode B M. 1996. The effect of smectite composition on the catalysis of peptide bond formation[J]. *Journal of Molecular Evolution*, 43(4): 326 ~ 333.

- Bujdák J and Rode B M. 1999. Silica, alumina and clay catalyzed peptide bond formation: enhanced efficiency of alumina catalyst[J]. *Origins of Life & Evolution of the Biosphere*, 29(5): 451 ~ 461.
- Bujdák J and Rode B M. 2001. Activated alumina as an energy source for peptide bond formation: consequences for mineral-mediated prebiotic processes[J]. *Amino Acids*, 21(3): 281 ~ 291.
- Fleming G J, Adib K, Rodriguez J A, *et al.* 2008. The adsorption and reactions of the amino acid proline on rutile TiO_2 (110) surfaces[J]. *Surface Science*, 602(12): 2 029 ~ 2 038.
- Guo Lihong. 2006. Adsorption and thermal condensation mechanisms of glutamic acid and alanine on Al_2O_3 [D]. Tianjin: Tianjin University (in Chinese with English abstract).
- Hazen R M, Papineau D, Bleeker W, *et al.* 2008. Mineral evolution [J]. *American Mineralogist*, 93(11 ~ 12): 1 693 ~ 1 720.
- Ikehara K. 2009. Pseudo-replication of [GADV]-proteins and origin of life [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 10(4): 1 525 ~ 1 537.
- Jaber M, Georgelin T, Bazzi H, *et al.* 2015. Selectivities in adsorption and peptidic condensation in the (arginine and glutamic acid)/montmorillonite clay system[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(44): 25 447 ~ 25 455.
- Jonsson C M, Jonsson C L, Estrada C, *et al.* 2010. Adsorption of L-aspartate to rutile (α - TiO_2): Experimental and theoretical surface complexation studies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(8): 2 356 ~ 2 367.
- Jonsson C M, Jonsson C L and Sverjensky D A. 2009. Attachment of L-glutamate to rutile (α - TiO_2): a potentiometric, adsorption, and surface complexation study[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 25(20): 12 127.
- Köppen S, Bronkalla O and Langel W. 2008. Adsorption configurations and energies of amino acids on anatase and rutile surfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(35): 13 600 ~ 13 606.
- Lambert J F, Stieveno L, Lopes I, *et al.* 2009. The fate of amino acids adsorbed on mineral matter[J]. *Planetary & Space Science*, 57(4): 460 ~ 467.
- Langel W and Menken L. 2003. Simulation of the interface between titanium oxide and amino acids in solution by first principles MD[J]. *Surface Science*, 538(1): 1 ~ 9.
- Liu Shengtang, Meng Xuanyu, Perezaguilar J M, *et al.* 2016. An In Silico study of TiO_2 nanoparticles interaction with twenty standard amino acids in aqueous solution[J]. *Scientific Reports*, 6: 37 761.
- Lu Anhuai. 2003. Mineralogical photocatalysis in natural self-purification of inorganic minerals[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(z1): 323 ~ 331 (in Chinese with English abstract).
- Marshall-Bowman K, Ohara S, Sverjensky D A, *et al.* 2010. Catalytic peptide hydrolysis by mineral surface: Implications for prebiotic chemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20): 5 852 ~ 5 861.
- Ojamäe L, Aulin C, Pedersen H, *et al.* 2006. IR and quantum-chemical studies of carboxylic acid and glycine adsorption on rutile TiO_2 nanoparticles[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 296(1): 71 ~ 78.
- Porter T L, Eastman M P, Bain E, *et al.* 2001. Analysis of peptides synthesized in the presence of SAZ-1 montmorillonite and Cu^{2+} , exchanged hectorite[J]. *Biophysical Chemistry*, 91(2): 115 ~ 124.
- Qiu T Z and Barteau M A. 2006. STM study of glycine on TiO_2 (110) single crystal surfaces[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 303(1): 229 ~ 235.
- Ramos M E and Huertas F J. 2013. Adsorption of glycine on montmorillonite in aqueous solutions[J]. *Applied Clay Science*, 80 ~ 81(8): 10 ~ 17.
- Rimola A, Sodupe M and Ugliengo P. 2007. Aluminosilicate surfaces as promoters for peptide bond formation: an assessment of Bernal's hypothesis by ab initio methods[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 129(26): 8 333.
- Rimola A, Ugliengo P and Sodupe M. 2009. Formation versus hydrolysis of the peptide bond from a quantum-mechanical viewpoint: the role of mineral surfaces and implications for the origin of life[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 10(3): 746 ~ 760.
- Schoonen M, Smirnov A and Cohn C. 2004. A Perspective on the role of minerals in prebiotic synthesis[J]. *Ambio*, 33(8): 539 ~ 551.
- Shanker U, Bhushan B, Bhattacharjee G, *et al.* 2012. Oligomerization of glycine and alanine catalyzed by iron oxides: implications for prebiotic chemistry[J]. *Origins of Life & Evolution of Biospheres*, 42(1): 31 ~ 45.
- Szieberth D, Maria F A and Dong X. 2010. Adsorption of glycine on the anatase (101) surface: an ab initio study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(36): 11 033 ~ 11 040.
- Vittadini A, Selloni A, Rotzinger F P, *et al.* 1998. Structure and energetics of water adsorbed at TiO_2 anatase (101) and (001) surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 81(14): 2 954 ~ 2 957.
- Wu Chunya. 2014. Effect of surface topographies of Ti-materials on adsorption behavior of polypeptide[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (in Chinese with English abstract).
- Yu Weihua, Li Na, Tong Dongshen, *et al.* 2013. Adsorption of proteins and nucleic acids on clay minerals and their interactions: A review [J]. *Applied Clay Science*, 80 ~ 81(4): 443 ~ 452.

附中文参考文献

- 郭丽红. 2006. 谷氨酸和丙氨酸在 Al_2O_3 上的吸附和热缩合机理的研究[D]. 天津: 天津大学.
- 鲁安怀. 2003. 无机界矿物天然自净化功能之矿物光催化作用[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(z1): 323 ~ 331.
- 吴春亚. 2014. 钛系材料表面结构对多肽链吸附行为为影响的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学.