

浓度与 pH 互作下表没食子儿茶素没食子酸脂(EGCG)对黄壤 Al、Fe、Mn 迁移的影响

张俊思¹, 袁大刚¹, 翁倩¹, 张楚¹, 王昌全¹, 涂俊誉², 邓勇刚², 何刚^{1,2}

(1. 四川农业大学资源学院, 成都 611130; 2. 宜宾市土壤肥料站, 四川 宜宾 644000)

摘要: 对淋溶环境下黄壤的 Al、Fe、Mn 浓度进行分析, 探讨浓度与 pH 互作下表没食子儿茶素没食子酸脂(EGCG)对黄壤 Al、Fe、Mn 迁移的影响。采用二因素四水平完全随机试验, 用 48 个不同浓度和 pH 组合的 EGCG 溶液对黄壤进行间歇淋溶, 测定淋出液中 Al、Fe、Mn 浓度, 分析黄壤 Al、Fe、Mn 迁移总量和迁移过程。结果表明, 黄壤 Al、Fe、Mn 迁移总量在浓度与 pH 互作下均有显著差异; 高浓度(5.00 mmol/L)高 pH(5.5)EGCG 溶液有利于 Al 和 Fe 的迁移, 迁移总量分别为 180.24 mg/L 和 41.15 mg/L; 而 EGCG 溶液在高浓度(5.00 mmol/L)低 pH(3.5)时有利于 Mn 的迁移, 其迁移总量为 4.50 mg/L; Al、Fe、Mn 迁移总量在浓度与 pH 互作下主要表现为 Al>Fe>Mn。随着淋溶的进行, 淋出液中 Al 和 Mn 浓度在中后期(大致在第 8 次取样后)均逐渐降低; 但随着中、高浓度(1.00, 5.00 mmol/L)高 pH(5.5)、高浓度(5.00 mmol/L)中 pH(4.5)的 EGCG 溶液淋溶的进行, 淋出液 Fe 浓度先增加后降低; 当 EGCG 浓度与低 pH(3.5)互作时, 淋出液 Fe 浓度随淋溶的进行整体呈现明显的升高趋势。EGCG 溶液的淋溶对土壤 Al/Mn 毒的治理有一定效果, 且淋溶前期的效果更明显, 但 EGCG 溶液不具备同时经济高效治理土壤 Al/Mn 毒的优势。

关键词: EGCG; Al、Fe、Mn; 迁移; 互作效应

中图分类号: S156.4

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2017)04-0338-07

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcbx.2017.04.053

Effects of Epigallocatechin Gallate (EGCG) on Migration of Al, Fe and Mn in Yellow Earth Under the Interactions of Concentrations and pH Values

ZHANG Junsu¹, YUAN Dagang¹, WENG Qian¹, ZHANG Chu¹,

WANG Changquan¹, TU Junyu², DENG Yonggang², HE Gang^{1,2}

(1. College of Resources, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130;

2. Yibin Soil and Fertilizer Station, Yibin, Sichuan 644000)

Abstract: The concentrations of Al, Fe and Mn in Yellow Earth under the leaching environment was analyzed, and the effects of Epigallocatechin Gallate (EGCG) on the migration of Al, Fe and Mn under the interactions of concentrations and pH values. A completely randomized experiment with two factors was carried out, in which 48 EGCG solutions combined from different concentrations and pH values was designed to leach the Yellow Earth discontinuously. The concentrations of Al, Fe and Mn in leaching solutions were measured to analyze the migration volumes and migration processes of Al, Fe and Mn. The results indicated that the migration volumes of Al, Fe and Mn in Yellow Earth varied significantly under the interactions of concentrations and pH values. The EGCG solution with high concentration and high pH value would facilitate the migration of Al and Fe, whose volumes were 180.24 mg/L and 41.15 mg/L, respectively. However, the EGCG solution with high concentration and low pH value would be conducive to the migration of Mn, whose volume was 4.50 mg/L. The migration volumes of the three elements under the different interactions of concentrations and pH values followed the order of Al>Fe>Mn. Generally speaking, the concentrations of Al and Mn in the leachate decreased gradually in the middle-late leaching stage. However, the Fe concentrations in the leachate first increased and then decreased in the leaching processes, as the EGCG solutions with middle concentration and high pH, high concentration and high pH, and high concentration and middle pH; while

收稿日期: 2017-02-06

资助项目: 国家自然科学基金项目(41372130)

第一作者: 张俊思(1990—), 女, 硕士研究生, 主要从事土壤资源可持续利用研究。E-mail: 1158016014@qq.com

通信作者: 袁大刚(1975—), 男, 博士, 副教授, 主要从事土壤资源可持续利用研究。E-mail: gangday@sohu.com

the Fe concentrations showed a significant rising trend, when the concentrations of EGCG interacted with a lower pH value. It is suggested that the leaching of EGCG has a positive effect on the treatment of soil Al/Mn toxicity in a certain degree, especially at the early stage of leaching. Whereas, EGCG could not be used to control Al/Mn toxicity in soil at the same time.

Keywords: EGCG; Al, Fe, Mn; migration; interaction

Al、Fe、Mn 既是土壤中重要的矿质元素,又是重要的金属元素,其地球化学循环在土壤发生、生态环境、养分管理等方面有着重要意义^[1]。植物多酚以根系分泌、枯枝落叶分解等形式进入土壤^[2],并与土壤矿物质结合^[3-4]。多酚中的邻位酚羟基能与土壤中的金属元素络合^[5-6],从而影响金属元素的活化与迁移。植物多酚的种类^[7]、浓度^[8]、pH^[8]、温度^[1]以及与金属元素的络合计量比^[2]对土壤金属元素的化学行为有着重要影响。例如表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)能通过络合作用和质子作用促进酸性土壤中 Al 和 Fe 活化,且酸性黄壤和漂洗水稻土中的 Al 和 Fe 活化量随 EGCG 溶液浓度或 pH 的升高而升高^[8];温度通过影响 EGCG 的解离程度和络合反应速率等使得酸性黄壤和漂洗水稻土中的 Al、Fe、Mn 活化量随温度的升高而增加^[1]。根据地球化学全理论,淹水还原条件下,土壤环境的变化将破坏元素化学全,使元素从土壤中释放出来^[9],并随水迁移。目前的研究多集中在 EGCG 对 Al、Fe 活化方面,对其迁移行为的研究较少;另一方面,上述研究大多只考虑单一因素,而土壤圈中金属元素的化学行为受多种因素的影响,不同因素的互作效应可能区别于单一因素对土壤金属元素的作用,因此进行多因素研究很有

必要。同时考虑到既然 EGCG 溶液的浓度和 pH 能影响 Al、Fe 的活化,那么与 Fe 属于同一化学全(氧化全)的 Mn^[9]的活化和迁移是不是也将受 EGCG 浓度和 pH 的影响呢,其化学行为是否与 Fe 相同? 鉴于此,本文以黄壤为供试土壤,采用二因素四水平的完全随机试验设计,通过间歇淋溶方式,研究浓度与 pH 互作下 EGCG 溶液对黄壤 Al、Fe、Mn 迁移的影响,并探讨 EGCG 对金属元素质子作用和络合作用的强弱,筛选能使土壤 Al、Fe、Mn 迁移总量达到最高的浓度和 pH 组合,以期经济高效地利用多酚物质治理土壤铝毒、锰毒提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试试剂:EGCG(表没食子儿茶素没食子酸脂)购买于湖州荣凯植物提取公司,纯度大于 98%。

供试土壤:黄壤(普通筒育常湿淋溶土),发育于第四纪更新统冰水沉积物,2015 年 5 月采集于四川省雅安市名山区。样品采集时,为了降低土壤中表层有机质及茶多酚对研究的干扰,选择非茶园土,同时考虑到根系分泌和耕作方式对枯枝落叶分解物翻动的影响,土层采集深度为 30—50 cm,其基本化学性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本化学性质

pH	有机质/ (g·kg ⁻¹)	元素全量/(g·kg ⁻¹)			游离氧化物/(g·kg ⁻¹)			无定形氧化物/(g·kg ⁻¹)			络合态氧化物/(g·kg ⁻¹)		
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO
4.26	11.07	128.72	76.64	0.32	10.68	52.65	0.13	3.30	2.62	0.08	1.46	1.13	0.02

1.2 试验设计

本试验将 EGCG 溶液设置成 4 个浓度水平和 4 个 pH 水平,浓度水平分别为 0.00,0.25(低浓度),1.00(中浓度),5.00 mmol/L(高浓度),依次记为 A1、A2、A3、A4;考虑到茶园土的自然 pH,设置的 pH 水平分别为 3.5(低 pH),4.5(中 pH),5.5(高 pH)和 CK(去离子水,pH 为 7.2),依次记作 B1、B2、B3、B4。采用二因素四水平完全随机试验设计,共 16 个处理(表 2),每个处理重复 3 次。

本试验于 2015 年 11 月在(25±1)℃的恒温室内进行,用 1.00 L 上述 EGCG 溶液进行间歇淋溶。所有试验条件均相同,操作步骤和操作方法一致。具体操作步骤:(1)配置浓度分别为 0.00,0.25,1.00,5.00 mmol/L 的 EGCG 溶液;(2)参照 Li 等^[10]的方

法,配置不同浓度和不同 pH 组合的 EGCG 溶液:先在 500 mL 容量瓶中加入 10 mL 0.5 mol/L 的醋酸/醋酸钠缓冲溶液,再分别加入(1)中不同浓度 EGCG 溶液,接近刻度线时,用 1:1 HNO₃ 和 5.0 mol/L NaOH 分别调节 pH 至 3.5,4.5 和 5.5,最后再分别用(1)中 EGCG 溶液定容;(3)在直径为 7.5 cm 的漏斗中叠放一张直径为 12.5 cm 的定量滤纸;将称取的(10.00±0.01)g 土样放在已备好的漏斗中并轻轻抖平,用保鲜膜将漏斗封上,在漏斗下方放置 50 mL 已称重的容量瓶用于收集淋出液(容量瓶重记为 W1);(4)在漏斗上方悬挂一个 200 mL 的输液袋,每 8 h 间隔后用注射器向输液袋中加入 50 mL 不同处理的 EGCG 溶液,调节溶液流出速度使漏斗中的土样在淋溶过程中始终处于非淹水状态;每加 1 次淋溶液所收集的

淋出液记为 1 次采样,共计 20 次;每次将淋出液和容量瓶一起称重,记为 W2。用电感耦合等离子发射光谱(ICP-AES)测定淋出液 Al、Fe、Mn 浓度 C。用公式计算修正后的浓度 X, $X=C\times(W2-W1)/50\text{ mL}$ 。式中:C 为校正前浓度;X 为校正后浓度(mg/L)。

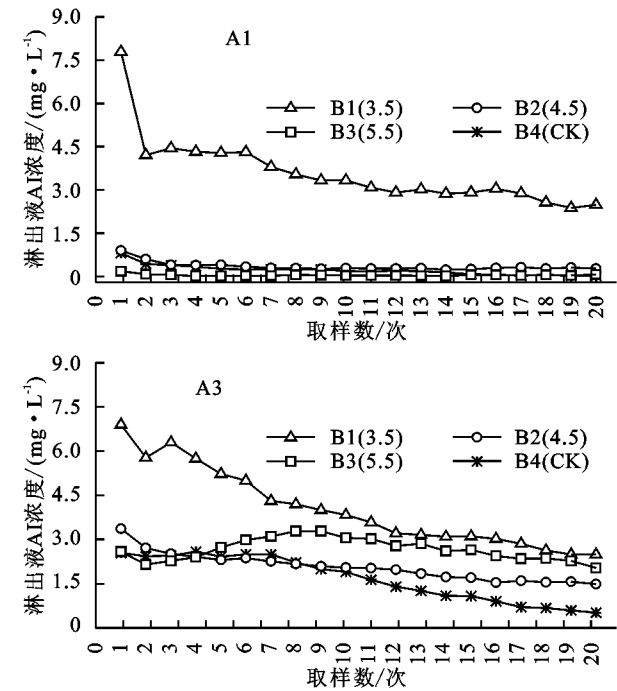
表 2 EGCG 浓度和 pH 设置情况

EGCG 浓度/ (mmol · L ⁻¹)	EGCG 溶液 pH			
	3.5	4.5	5.5	CK
0.00	A1B1	A1B2	A1B3	A1B4
0.25	A2B1	A2B2	A2B3	A2B4
1.00	A3B1	A3B2	A3B3	A3B4
5.00	A4B1	A4B2	A4B3	A4B4

注:CK 为去离子水自身的 pH,为 7.2。

1.3 分析方法

参照文献[11]测定基本指标:土壤 pH 值采用电位法测定,土水比为 1 : 2.5;土壤有机质含量采用 K₂Cr₂O₇—H₂SO₄ 消化法测定;土壤全量 Al、Fe、Mn 滤液采用 HF—HClO₄ 消煮获得;游离态 Al、Fe、Mn 滤液用 DCB 法浸提获得;无定形态 Al、Fe、Mn 滤液采用 H₂C₂O₄—(NH₄)₂C₂O₄ 浸提获得;络合态 Al、Fe、Mn 滤液采用 Na₄P₂O₇ 浸提获得;上述各形态的滤液中 Al、Fe、Mn 浓度均用 AES—ICP 测定。



注:A1、A2、A3、A4 分别表示 EGCG 溶液浓度为 0.00、0.25、1.00、5.00 mmol/L。下同。

除 A1B1 第 1 次取样外,在同一 pH 条件下,相同取样时间的淋出液 Al 浓度随 EGCG 溶液浓度增加而增加,表现为 A4>A3>A2>A1,这表明同一 pH 环境中,淋出液 Al 浓度主要由 EGCG 溶液的浓度决定。在 A1 和 A2 系列中,同一取样点的淋出液 Al 浓度随 pH 的变化大致呈现 B1>B2>B4>B3,这

1.4 数据处理

用 Origin 8.0 软件对测定数据进行图表绘制,DPS 7.05 进行双因素方差分析和显著性检验。

2 结果与分析

2.1 浓度与 pH 互动下 EGCG 对黄壤 Al 迁移过程的影响

从图 1 可以看出,在第 3 次取样开始,随淋溶的进行,A1B2、A1B3、A1B4、A2B2、A2B3 和 A2B4 处理后的淋出液 Al 浓度变化不明显,变化范围在 0~1.00 mg/L 之间。这表明随着淋溶的进行,低浓度与 pH(除 pH 3.5 外)互动下的 EGCG 溶液对黄壤 Al 迁移的影响较小。在第 2 次至第 8 次取样期间,A3B3 和 A4B3 处理下的淋出液 Al 浓度逐渐升高,从第 9 次取样开始,其浓度逐渐降低。这表明淋溶前期,中、高浓度与高 pH 互动的 EGCG 溶液可以更好地促进黄壤 Al 的活化迁移,且浓度越高,促进作用越明显,且该条件下的 EGCG 对土壤 Al 的络合作用强于质子作用。除 A3B3 和 A4B3 外,其他处理下的淋出液 Al 浓度随淋溶的进行大体呈逐渐降低趋势,表明浓度与 pH 互动下的 EGCG 溶液没有明显改变其对土壤 Al 的质子作用和络合作用的对比强弱。

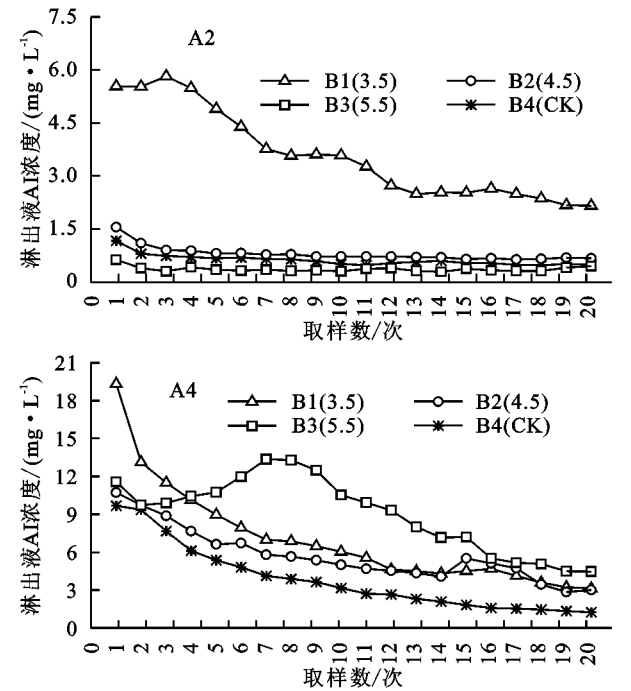


图 1 浓度与 pH 互动下 EGCG 对黄壤 Al 迁移过程的影响

表明低浓度与低 pH 互动下的 EGCG 溶液对土壤 Al 迁移的影响强于低浓度与中、高 pH 互动,低浓度下 EGCG 对土壤 Al 的迁移作用主要受质子作用的影响。这是因为低浓度的 EGCG 含有的质子和有机配体少,质子作用和络合作用弱^[8],但低 pH 环境却可以提供较多的 H⁺,从而增强质子作用。而在 A3 系

列中,整个淋溶试验的中后期(第 9 次开始),同一取样点的淋出液 Al 浓度随 pH 的变化大致表现为 $B1 > B3 > B2 > B4$;在 A4 系列的前 3 次取样中,淋出液 Al 浓度在 B1 处理下均高于其他处理,也表现为 $B1 > B3 > B2 > B4$,此后,同一取样点的淋出液 Al 浓度随 pH 的变化大致表现为 $B3 > B1 > B2 > B4$,B3 处理下的淋出液 Al 浓度最高。表明随着浓度的增加,浓度与高 pH 互作对黄壤 Al 迁移的影响将逐渐强于浓度与低 pH 互作,且高浓度高 pH 的组合有利于黄壤 Al 在淋溶中后期阶段的迁移。

2.2 浓度与 pH 互作下 EGCG 对黄壤 Fe 迁移过程的影响

图 2 表明,在 A1B1、A1B2、A1B3、A1B4、A2B2、A2B3、A2B4 和 A3B2 淋溶下,淋出液 Fe 浓度在整个淋溶期间总体变化不大,范围 $0 \sim 0.2 \text{ mg/L}$ 之间,这表明 pH 与低浓度互作下的 EGCG 溶液对黄壤 Fe

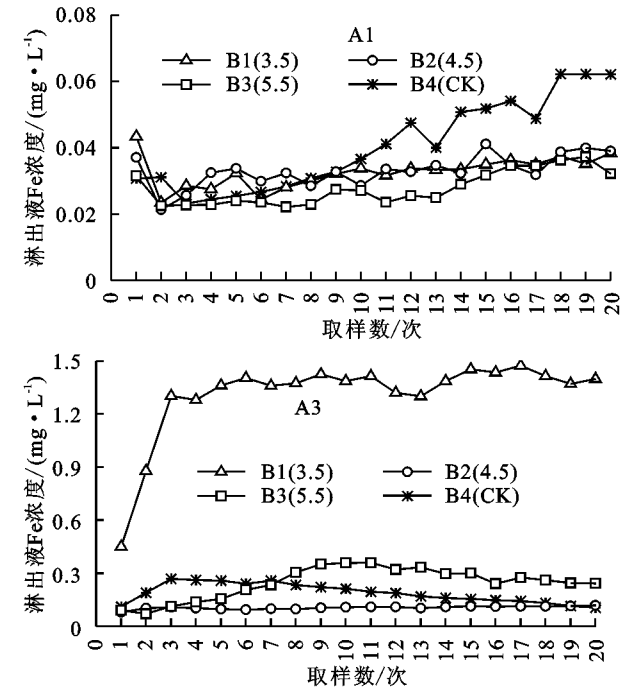
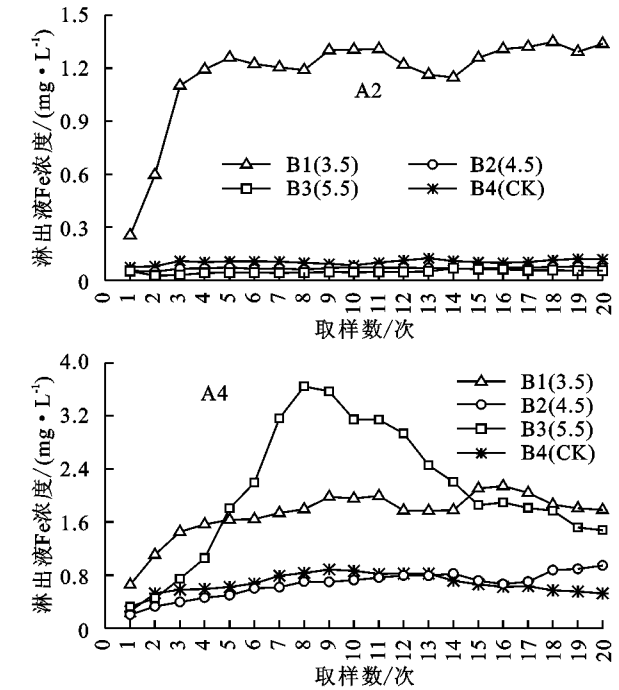


图 2 浓度与 pH 互作下 EGCG 对黄壤 Fe 迁移过程的影响

与淋出液 Al 浓度变化相似,同一 pH 条件下,相同取样时间的淋出液 Fe 浓度随 EGCG 浓度增加而增加,表现为 $A4 > A3 > A2 > A1$,表明同一 pH 环境中,黄壤 Fe 的迁移量主要由 EGCG 溶液的浓度决定。在 A1 系列中,淋溶 9 次后,在同一取样点,B4 处理下的淋出液 Fe 浓度最高;在 A2 系列中,相同取样点的淋出液 Fe 浓度大致表现为 $B1 > B4 > B2 > B3$;而在 A3 系列中,B1 处理下的淋出液 Fe 浓度最高且在第 7 次取样后表现为 $B1 > B3 > B4 > B2$;在 A4 系列中,第 5 次到 14 次取样期间的同一取样点的淋出液 Fe 浓度随 pH 的变化大致表现为 $B3 > B1 > B4 > B2$,此后同一取样点的淋出液 Fe 浓度随 pH 的

迁移的影响较小;且 A1B1、A1B2、A1B3、A1B4 处理下淋出液 Fe 浓度表现为波动上升,这是因为无 EGCG 作用时,Fe 的迁移主要依靠自身的迁移性质。另外,A2B1 处理下的淋出液 Fe 浓度在前 3 次淋溶时快速增加,随后波动幅度较稳定;A3B1、A3B3 和 A3B4 处理下的淋出液 Fe 浓度,在前期淋溶阶段随淋溶的进行而增加,随后(分别从第 3,12,3 次取样开始)便逐渐降低。淋出液 Fe 浓度在 A4B1 和 A4B2 处理下,随淋溶的进行呈现上升趋势,但在淋溶后期均出现个别异样点;A4B4 和 A4B3 处理下的淋出液 Fe 浓度曲线呈现相似的特征,即淋出液 Fe 浓度在第 9 次取样前增加,随后逐渐降低。这表明随淋溶的进行,低 pH 与浓度互作下的 EGCG 溶液使得淋出液 Fe 浓度逐渐升高;高浓度与高 pH 互作下的 EGCG 溶液使得淋出液 Fe 浓度呈先增加后减少的趋势,这是因为能迁移的 Fe 含量随着淋溶而减少。



变化却为 $B1 > B3 > B2 > B4$ 。表明随着 EGCG 浓度的增加,络合作用也随之增强,高 pH 与浓度互作对黄壤 Fe 迁移的影响将逐渐强于低 pH 与浓度互作。

2.3 浓度与 pH 互作下 EGCG 对黄壤 Mn 迁移过程的影响

图 3 表明,A3B4、A4B1、A4B4 处理下的淋出液 Mn 浓度在淋溶初期有升高趋势,随着淋溶的进行,其浓度逐渐降低;除以上 3 个处理外,其余处理下的淋出液 Mn 浓度均随淋溶的进行而降低。同一 pH 条件下,随 EGCG 浓度增加,B1 中的淋出液 Mn 浓度升高,即 $A4 > A3 > A2 > A1$,表明低 pH 下,EGCG 浓度大小影响着淋出液 Mn 浓度。在淋溶期间,随着

pH 的变化,A1 系列下的淋出液 Mn 浓度变化不明显,但在 A2 和 A4 系列中,淋出液 Mn 浓度在前 9 次淋溶阶段则表现为 B1>B4>B2>B3,在 A3 系列中,

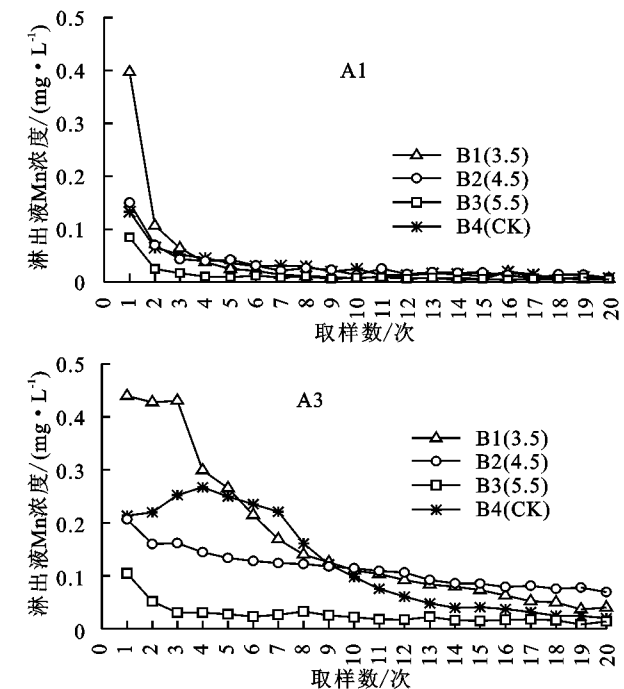


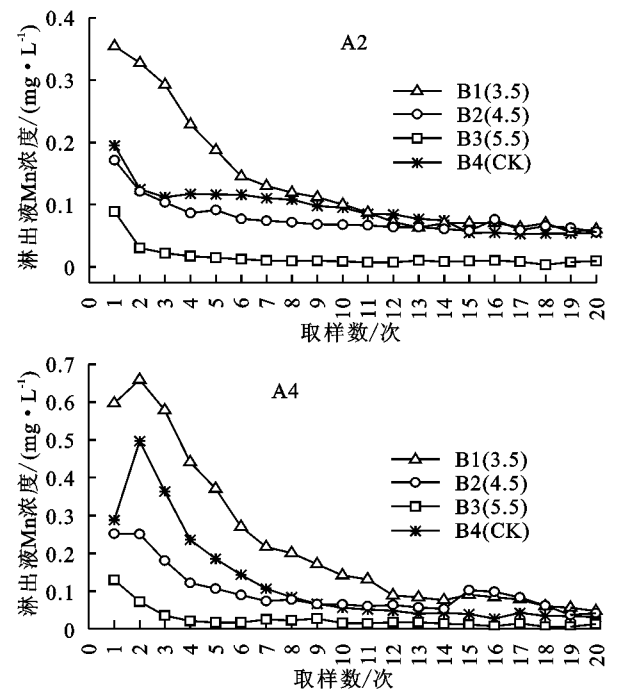
图 3 浓度与 pH 交互下 EGCG 对黄壤 Mn 迁移过程的影响

2.4 浓度与 pH 交互下 EGCG 对黄壤 Al、Fe、Mn 迁移总量的影响

表 3 表明,黄壤 Al 的迁移总量在 EGCG 溶液浓度与 pH 交互下有极显著差异。EGCG 溶液低浓度与 pH(除 pH 3.5)交互对黄壤 Al 迁移总量的影响不显著,如 A1B2、A1B3、A1B4 和 A2B3 处理下的 Al 迁移量均较小,甚至未达到 10.00 mg/L。同一浓度下(除 5.00 mmol/L),Al 迁移总量在低 pH 与浓度交互下高于中、高 pH 与同一浓度交互。整体而言,黄壤 Al 的迁移总量在 A4B1、A4B2 和 A4B3 时高于其他处理,且三者处理下的黄壤 Al 迁移总量有显著差异。这表明 EGCG 浓度越高,黄壤 Al 迁移总量受溶液 pH 变化的影响越大,且高浓度与各 pH(除 CK)交互后更易促进黄壤 Al 的迁移。A4B3 处理下的 Al 迁移总量最高,达到 180.24 mg/L,即高浓度高 pH 的 EGCG 溶液更有利于 Al 的迁移,这表明 EGCG 在此种环境下与 Al 发生的质子作用和络合作用的综合作用最强。

黄壤 Fe 的迁移总量在 EGCG 溶液浓度与 pH 交互下有极显著差异。pH 与低浓度的 EGCG 交互对黄壤 Fe 迁移的影响很小,如 A1B1、A1B2、A1B3 和 A1B4 处理下的黄壤 Fe 迁移总量均不足 1.00 mg/L,且这 4 个处理间无显著差异。EGCG 溶液在低 pH 与低浓度交互时对 Fe 迁移的影响强于中、高 pH 与低浓度交互,这表明低浓度下 EGCG 对黄壤 Fe 的迁移作用主要是质子作用和还原作用的综合结果,如 A2B1 处理下 Fe 迁移总量明显

淋出液 Mn 浓度从第 10 次取样后表现为 B2>B1>B4>B3,即相同浓度条件下,高 pH 与浓度交互对黄壤 Mn 迁移的影响最小。



高于同一浓度的其他 pH 条件。综合来看,在 A4B3 处理下的黄壤 Fe 迁移总量最大,即高浓度高 pH 有利于黄壤 Fe 的迁移。

表 3 浓度和 pH 下 EGCG 溶液对黄壤 Al、Fe 和 Mn 迁移总量的影响 单位:mg/L

因素交互	Al 迁移总量	Fe 迁移总量	Mn 迁移总量
A1	B1 71.45±4.25d	0.65±0.08g	0.78±0.28g
	B2 6.88±0.03ghi	0.66±0.12g	0.61±0.00gh
	B3 0.84±0.02i	0.56±0.03g	0.25±0.03h
	B4 3.46±0.79hi	0.81±0.02g	0.59±0.03gh
A2	B1 71.59±1.21d	23.33±0.52c	2.68±0.18c
	B2 15.92±0.31g	1.35±0.07g	1.56±0.06f
	B3 7.31±1.46ghi	0.97±0.07g	0.31±0.01h
A3	B4 12.08±0.62gh	2.07±0.15fg	1.84±0.11ef
	B1 80.96±2.24d	26.19±0.73c	3.29±0.25b
	B2 41.27±4.76f	2.08±0.34fg	2.27±0.06de
	B3 53.26±1.46e	4.88±0.43e	0.53±0.05h
A4	B4 33.41±1.25f	3.75±0.24ef	2.41±0.18cd
	B1 139.59±8.32b	34.56±1.46b	4.50±0.00a
	B2 114.39±6.31c	13.15±0.66d	1.94±0.05df
	B3 180.24±6.01a	41.15±4.42a	0.63±0.02gh
浓度×pH		13.33±1.11d	2.44±0.09cd
		**	**

注: ** 表示双因素试验的方差分析结果在 0.01 水平上有极显著差异;同一列数字后的不同小写字母表示在 0.05 水平上差异显著;“浓度×pH”表示浓度与 pH 交互。

黄壤 Mn 的迁移总量在 EGCG 溶液浓度与 pH 交互下有极显著差异。各 EGCG 浓度下,低 pH 时黄壤 Mn 迁移总量最高,高 pH 时黄壤 Mn 迁移总量最低,即黄壤 Mn 迁移总量随着溶液 pH 的升高而降低。综合来看,在 A4B1 处理下的 Mn 迁移总量最大,即高浓度低

pH 有利于黄壤 Mn 的迁移,这意味着多年生茶园土壤 Mn 的迁移作用可能强于植茶年限短的土壤 Mn。

比较三者的迁移总量,EGCG 溶液浓度与 pH 的互作效应使得黄壤 Al、Fe、Mn 在 A1B1、A2B2 和 A3B2 处理下表现为 $Al > Mn > Fe$,而在其他处理下则表现为 $Al > Fe > Mn$,这表明低浓度低 pH 的 EGCG 溶液对黄壤 Mn 迁移的作用强于对黄壤 Fe 的作用。

3 讨论

浓度与 pH 互作下的 EGCG 溶液使得元素出现不同的迁移过程。如高浓度高 pH 的 EGCG 溶液使得淋出液 Al 浓度呈现先增加后降低趋势。这是因为溶液的高 pH 环境使 EGCG 的酚羟基更容易解离而产生更多有机配体^[8],这将使 EGCG 对 Al 的络合作用增强,且在 $pH > 4.5$ 时,质子作用对 Al 溶解的贡献率很小^[12];EGCG 浓度较高时,其所提供的酚羟基较多,酚羟基的不断解离使得淋出液 Al 浓度在淋溶初期不断升高。当淋溶到达中期时,解离的酚羟基数量已达到稳定,络合作用和质子作用也达到竞争平衡,但土壤中被活化迁移的 Al 却在逐渐减少,因此,淋出液 Al 浓度逐渐降低。

元素性质也影响着元素的迁移过程。与 Al 相比,虽然 Al 和 Fe 均属于略可移动元素,但淋出液 Fe 浓度曲线却在低 pH 的 EGCG 溶液中表现为随淋溶而升高,造成这种差异的原因有以下两方面:一方面是因为 Al 是硅酸盐矿物所固定的元素,而 Fe 属于氧化态,二者所处的地球化学态不同^[9],元素性质存在差异;另一方面可能是因为 EGCG 与 Al、Fe 的络合作用使规则的矿物晶体结构遭到破坏而向非晶形发展^[13],增加矿物比表面和表面电荷,使矿物表面化学性质发生改变^[14]。而淋出液 Mn 浓度在 EGCG 溶液淋溶时降低趋势较明显,一方面土壤中 Mn 活化量的平均速率减缓^[15],淋溶后期 Mn 的活化量较前期少;另一方面能迁移的 Mn 形态逐渐减少,虽然 EGCG 溶液可能会使其他形态转化为能迁移的形态,但其转化量较少,无法弥补淋出量,因此,淋出液 Mn 浓度随淋溶的进行而逐渐降低。

浓度与 pH 互作下的 EGCG 溶液对元素迁移的影响不同。pH(除 pH 3.5)与低浓度 EGCG 溶液互作对 Al、Fe 迁移的影响小,这是因为 EGCG 被黄壤表面吸附^[16],使得溶液中能与土壤 Al、Fe 作用的 EGCG 数量减少;也有可能是因为每次加入的 EGCG 浓度较小,未使黄壤达到吸附饱和,从而对 Al、Fe 的迁移作用不明显。高浓度高 pH 的 EGCG 溶液能使 Al、Fe 的迁移总量达到最大,这可能是因为此环境下的 EGCG 含有更多的质子和有机配体,质子作用和络合作用较强,在质子作用增强的同时,EGCG 对 Fe 的还原能力也增强^[1],从而有利于 Fe 的还原迁移;高

pH 环境也会促进 EGCG 酚羟基的解离而增强其对 Al、Fe 的络合作用;在 EGCG 浓度足够大时,上述综合作用都会促进 Al(质子作用和络合作用)和 Fe(还原作用、质子作用和络合作用)迁移。而高浓度低 pH 的 EGCG 溶液才能使 Mn 的迁移总量达到最大。造成上述现象的原因可能是:(1)Fe 的溶解迁移量增多时,Fe 与 Mn 之间存在的拮抗作用^[17]使 Mn 的溶解迁移量减少;(2)质子作用随 pH 的降低而显著增强^[12];(3)高 pH 有利于形成难溶性锰氧化物,而低 pH 有利于溶液中 Mn^{2+} 浓度的增加^[18],即有利于 EGCG 对 Mn 的还原迁移。

就元素迁移的绝对量来看,低浓度低 pH 的 EGCG 溶液使得 Mn 的迁移量高于 Fe,这是因为 Mn 是可移动元素,Fe 是略可移动元素,Mn 的迁移速率高于 Fe,当低 pH 溶液中存在较少甚至无 EGCG 时,Fe 和 Mn 主要依靠质子作用和还原作用发生迁移,且高价 Mn 的还原电位低于高价 $Fe^{[19]}$,高价 Mn 氧化物更易与多酚发生还原作用,即 EGCG 对 Mn 的还原迁移作用强于 Fe,因此在低浓度低 pH 的 EGCG 溶液中,Mn 的迁移量高于 Fe。而在其他处理下表现为 $Al > Fe > Mn$,这与无定形氧化物在黄壤中的含量高低一致(表 1),可认为无定形氧化物含量是影响该特征的因素之一;黄壤中交换性 Al^{3+} 含量远高于土壤交换性 Fe^{2+}/Fe^{3+} ,且 EGCG 与 Al^{3+} 形成络合物的溶解性较 Fe^{3+} 好^[8]也是 Al 迁移总量高于 Fe 的原因;当加入足量 EGCG 时,EGCG 将与 Fe、Mn 发生络合作用,但 EGCG 与 Mn^{2+} 的络合物稳定常数低于 Fe^{2+} 的络合物稳定常数^[20],这使得 Fe 迁移总量高于 Mn。

4 结论

虽然不同互作条件下的 EGCG 溶液对黄壤 Al、Fe、Mn 迁移总量的变化有显著影响,但它们对不同元素的迁移作用是不同的,如高浓度与高 pH 互作下的 EGCG 溶液有利于黄壤 Al 和 Fe 的迁移,高浓度与低 pH 互作反而更有利于 Mn 的迁移,但低浓度低 pH 的 EGCG 溶液对黄壤 Mn 迁移的作用强于对黄壤 Fe 的迁移作用;另外,不同互作条件的 EGCG 溶液对元素的迁移过程有不同影响,虽然 Fe 和 Mn 属于氧化态,但浓度与 pH 互作下 EGCG 对二者的迁移过程却存在较大区别,相较于 Fe、Mn 与 Al 的迁移特征存在较多的相似之处。就不同互作条件下 EGCG 对元素迁移的作用机制而言,中、高浓度与高 pH 互作下的 EGCG 对 Al 的络合作用强于对其的质子作用,但低浓度与 pH 互作下的 EGCG 溶液主要通过质子作用影响 Al 迁移,且此时 EGCG 对 Al 的质子作用可能始终强于络合作用;低浓度下 EGCG 对 Fe 的迁移作用主要是质子作用和还原作用等的

综合结果;而 EGCG 对 Mn 迁移的影响则是质子作用、络合作用和还原作用等的综合结果,三者的强弱还需进一步研究。总体而言,本文可为黄壤地区土壤酸化的治理和土壤改良提供科学依据。

参考文献:

- [1] 何刚,袁大刚,张俊思,等. 温度对 EGCG 和柠檬酸活化土壤硅铝铁锰的影响[J]. 土壤,2015,47(6):1163-1169.
- [2] Schmidt M A, Gonzalez J M, Halvorson J J, et al. Metal mobilization in soil by two structurally defined polyphenols[J]. Chemosphere,2013,90(6):1870-1877.
- [3] Schmidt M A, Halvorson J J, Gonzalez J M, et al. Kinetics and binding capacity of six soils for structurally defined hydrolyzable and condensed tannins and related phenols[J]. Journal of Soils and Sediments,2012,12(3):366-375.
- [4] 母媛,袁大刚,兰永生,等. 植茶年限对土壤 pH 值、有机质与酚酸含量的影响[J]. 中国土壤与肥料,2016(4):44-48.
- [5] Andjelković M, Camp J V, Meulenaer B D. Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups[J]. Food Chemistry,2006,98(1):23-31.
- [6] Chvátalová K, Slaninová I, Březinová L, et al. Influence of dietary phenolic acids on redox status of iron: Ferrous iron autoxidation and ferric iron reduction[J]. Food Chemistry,2008,106(2):650-660.
- [7] 何刚,袁大刚,赵燕,等. 茶多酚与低分子有机酸活化土壤矿质元素的差异研究[J]. 土壤学报,2014,51(6):1379-1387.
- [8] 何刚,袁大刚,张东坡,等. 不同浓度和 pH 对茶多酚活化土壤硅、铝、铁的影响[J]. 土壤通报,2015,46(1):111-116.
- [9] 张甘霖,龚子同. 淹水条件下土壤中元素迁移的地球化学特征[J]. 土壤学报,1993,30(4):355-365.
- [10] Li J Y, Xu R K, Ji G L. Dissolution of aluminum in variably charged soils as affected by low-molecular weight organic acids[J]. Pedosphere,2005,15(4):484-490.
- [11] 张甘霖,龚子同. 土壤调查实验室分析方法[M]. 北京:科学出版社,2012:38-179.
- [12] 李九玉,徐仁扣. 不同 pH 下低分子量有机酸对黄壤中铝活化的影响[J]. 环境化学,2005,24(3):275-278.
- [13] Ng Kee Kwong K F, Huang P M. Influence of citric acid on the hydrolytic reactions of aluminum[J]. Soil Science Society of America Journal,1977,41(4):692-697.
- [14] 胡红青,贺纪正,李学恒,等. 有机酸对酸性土壤吸附磷的影响[J]. 华中农业大学学报,1997,16(1):37-42.
- [15] 何刚. 茶多酚对酸性土壤矿质元素活化的影响[D]. 成都:四川农业大学,2015.
- [16] Halvorson J J, Schmidt M A, Hagerman A E, et al. Reduction of soluble nitrogen and mobilization of plant nutrients in soils from U. S northern Great Plains agroecosystems by phenolic compounds[J]. Soil Biology and Biochemistry,2016,94(3):211-221.
- [17] 汪洪,刘荣乐,金继运. 土层水分非均匀供应下施锌对玉米植株中 Ca、Fe、Mn、Cu 吸收积累的影响[J]. 干旱地区农业研究,2012,30(1):1-7.
- [18] 张仲胜,吕宪国,宋晓林. 三江平原不同土地利用方式下土壤锰含量研究[J]. 环境科学,2011,32(11):3429-3434.
- [19] 于天仁. 土壤化学原理[M]. 北京:科学出版社,1987:87.
- [20] 石碧,狄莹. 植物多酚[M]. 北京:科学出版社,2000:103-109.
- [13] 何常清,薛建辉,吴永波,等. 应用修正的 Gash 解析模型对岷江上游亚高山川滇高山栎林林冠截留的模拟[J]. 生态学报,2010,30(5):1125-1132.
- [14] 高婵婵,彭焕华,赵传燕,等. 基于 Gash 模型的青海云杉林降水截留模拟[J]. 生态学杂志,2015,34(1):288-294.
- [15] 刘胜涛,高鹏,李肖,等. 江西大岗山杉木人工林降雨截留特征及修正 Gash 模型的模拟[J]. 水土保持学报,2015,29(2):172-176.
- [16] Limousin J M, Rambal S, Ourcival J M, et al. Modeling rainfall interception in a Mediterranean Quercus ilex ecosystem: Lesson from a through-fall exclusion experiment[J]. Journal of Hydrology,2008,357(1/2):57-66.
- [17] 黄承标,温远光,李信贤. 田林老山常绿阔叶混交林气候及水文效应的研究[J]. 广西农学院学报,1991,10(4):52-63.
- [18] 芦新建,贺康宁,王辉,等. 应用 Gash 模型对青海高寒区华北落叶松人工林林冠截留的模拟[J]. 水土保持学报,2014,28(4):44-48.
- [19] 郭明春,于澎涛,王彦辉,等. 林冠截持降雨模型的初步研究[J]. 应用生态学报,2005,16(9):1633-1637.
- [20] Návár J, Bryan R B. Fitting the analytical model of rainfall interception of Gash to individual shrubs of semi-arid vegetation in northeastern Mexico[J]. Agricultural and Forest Meteorology,1994,68(3/4):133-143.
- [21] 刘效东,龙凤玲,陈修治,等. 基于修正的 Gash 模型对南亚热带季风常绿阔叶林林冠截留的模拟[J]. 生态学杂志,2016,35(11):3118-3125.
- [22] 杜紫贤,韩永刚,谢锦升,等. 木荷与杉木人工林林冠截留初步探讨[J]. 亚热带水土保持,2007,19(2):5-9.
- [23] Deguchi A, Hattori S, Park H T. The influence of seasonal changes in canopy structure on interception loss: Application of the revised Gash model[J]. Journal of Hydrology,2006,318(1/4):80-102.
- [24] Llorens P, Gallart F. A simplified method for forest water storage capacity measurement[J]. Journal of Hydrology,2000,240(1):131-144.

(上接第 324 页)