

不同浓度柠檬酸影响茶园土壤氟释放的动力学研究

营 浩¹, 张显晨², 郜红建^{1,2*}, 宛晓春²

(1.安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2.安徽农业大学茶叶生物化学与生物技术教育部重点实验室, 合肥 230036)

摘要:为阐明茶树高富集土壤氟的化学机制,采用动力学方法研究了茶树根系分泌柠檬酸对茶园土壤氟形态及其在土壤固-液相分配的影响。结果表明,土壤溶出液的 pH 和电导率随溶出时间的增加而逐渐减小。土壤氟的释放存在快速释放和慢速释放两个阶段,呈现初始(0~6 h)溶出浓度较高,而后(6~10 h)逐渐减缓的趋势。一级动力学方程、Elovich 方程、扩散方程、双常数方程均对土壤氟的溶出过程有较好的拟合,决定系数(R^2)均大于 0.91。土壤溶出液中的游离态氟和总氟的释放量随柠檬酸浓度的升高而增加,反应开始前 2 h 的高浓度柠檬酸溶出液中 Al-F 络合物的浓度较大,反应开始前 1 h 的 Al-F 络合物主要以 AlF_3 为主,占氟溶出总量的 90%左右;随着溶出时间的延长, AlF_2^+ 的溶出量逐渐增大,并逐渐超过 AlF_3 。高浓度柠檬酸促进土壤氟的溶出释放,有利于 Al-F 络合物向 AlF^{2+} 、 AlF_2^+ 形态转化。

关键词:柠檬酸;茶园土壤;氟形态;动力学

中图分类号:S153 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)07-1372-07 doi:10.11654/jaes.2014.07.017

Kinetics of Fluoride Release from a Tea Garden Soil Under Different Concentrations of Citric Acid

YING Hao¹, ZHANG Xian-chen², GAO Hong-jian^{1,2*}, WAN Xiao-chun²

(1.School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2.Key laboratory of Tea Biochemical and Biological Technology, Ministry of Education, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Citric acid is one of organic acids excreted by tea plants. Here, the effects of citric acid on F forms and partition between solid and solution phases in a tea garden soil were investigated using a kinetic method. Soil solution pH and electric conductivity decreased with increasing reaction time. Release of F from the soil was quick at the beginning and then slowed down. Concentrations of F in soil solution were higher from 0 to 6 h than from 6 h to 10 h. Kinetic process of F release from tea garden soil fitted the first-order reaction kinetics and Elovich, diffusion and double constant equations as well, with all the coefficients of determination (R^2) greater than 0.91. Amount of free F and total F in soil solution increased with increasing concentrations of citric acid. Amount of Al-F complexes released during the first two hours were greater under high than under low concentrations of citric acid. During the first 1 hour, AlF_3 was the main form of Al-F complexes, accounting for 90% of the total F released from the tea garden soil. With increasing reaction time, however, amount of AlF_2^+ released from the tea garden soil increased and finally surpassed AlF_3 . High concentrations of citric acid promoted F release from the soil and facilitated the conversion of Al-F complexes into AlF^{2+} and AlF_2^+ . These results provide insights into the chemistry of high F accumulation in tea tree plants from soils.

Keywords: citric acid; tea garden soil; fluorine fractions; kinetics

土壤是茶树中氟的主要来源。土壤中的氟主要以难溶态、交换态和水溶态等形态存在。其中,土壤水溶态氟(包括 F^- 、 AlF^{2+} 、 AlF_2^+ 、 AlF_3 等离子或配合物)^[1]是

茶树可直接吸收、利用的形态^[2]。土壤溶液中的氟,除 F^- 形式存在外,还可与铝络合形成不同配位数的 Al-F 络合物(AlF^{2+} 、 AlF_2^+ 、 AlF_3 等)。茶叶中铝、氟含量与土壤溶液中铝、氟形态分布密切相关。土壤中氟的形态及生物有效性受成土母质、pH、有机质含量、交换性钙等因素的影响^[3-5]。一般来说,土壤中的氟主要来源于成土母质,其含量高低受成土母质氟含量直接影响^[4]。土壤 pH 通过改变土壤表面电荷以及铝的溶

收稿日期:2013-12-19

基金项目:国家自然科学基金(31272254);安徽省杰出青年基金(1408085J01)

作者简介:营 浩(1989—),男,硕士研究生。

E-mail:1013368333@qq.com

*通信作者:郜红建 E-mail:gaohongjian2@163.com

解来影响氟的形态及有效性^[4]。土壤有机质所含有小分子量物质有利于土壤团聚体的形成,使 Fe/Mn 氧化物结构稳定,提高了土壤 Fe/Mn 氧化物结合态和残留态氟的含量;此外土壤可溶性有机质(dissolved organic matter, DOM)含有的羧基、醛基、酮基等功能团与土壤氟通过范德华力、氢键等形式结合形成有机结合态氟,增加了土壤有机结合态氟的含量,使土壤溶液中的氟离子因固定而失去活性^[3]。土壤中的 Ca 可与 F 形成沉淀,对氟的迁移起屏障作用,是控制微酸性土壤氟移动的主要物质之一^[6]。

低分子量有机酸是茶园土壤中广泛存在的小分子量有机物质,主要来源于动植物残体的分解、微生物的代谢、植物根系的分泌及施入土壤中的有机物的转化^[7]。有机酸可以从高岭石等土壤矿物中溶解出铝及其他阳离子,从而促进矿物的风化;同时有机酸中的羧基与金属离子形成络合物,降低了铝及其他阳离子的生物毒性^[8]。土壤中的低分子量有机酸还可与氟竞争吸附或改变土壤表面性质^[9],影响茶园土壤氟的吸附能力及存在形态,进而改变土壤中氟的活性和生物有效性。

化学动力学是研究化学过程进行的速度及其影响因素,揭示化学过程机制的科学^[10]。土壤和地表水均为开放体系,其组成及其中所发生的化学反应均随着环境条件的改变而不断发生变化。其中土壤氟的迁移和转化包括多种过程,应用动力学的原理和方法研究其中的变化,将有助于了解根系分泌有机酸影响土壤氟释放的真实状况,阐明土壤氟在土水体系中的溶解和迁移机制。

关于有机酸影响土壤 F 的吸附和解吸已有少量研究^[10],但对土壤氟在固-液界面溶出释放的动力学过程尚未见报道。本文采用连续流动搅拌的动力学方法,研究不同浓度柠檬酸及溶出时间对茶园土壤溶出液中 pH、电导率、游离及络合态氟的影响。从化学平衡角度分析溶出液中氟形态及含量的变化规律,为解析茶树根系分泌有机酸调控土壤氟有效性的微观机理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试样品

供试土样为第四纪冲积物发育而成的黄壤,采自四川省雅安市名山县茶园(N:30°03.04' E:103°07.97'),按蛇形法随机采取 0~20 cm 表层土,用土钻采样,土壤样品为 25~30 个点的混合样,四分法保留 5 kg,带

回实验室。土样采集后,除去植物根系、石块、瓦砾等杂物后,在室内自然风干,研磨过 60 目筛备用。土壤基本理化性质参照鲍士旦^[12]的方法分析。土壤基本理化性状为:pH 5.00,有机质 29.64 g·kg⁻¹,全氮 1.30 g·kg⁻¹,有效氮 67.39 mg·kg⁻¹,有效磷 10.25 mg·kg⁻¹,有效钾 135.49 mg·kg⁻¹,水溶态氟 1.67 mg·kg⁻¹,全氟 452.34 mg·kg⁻¹,交换性钙 147.65 mg·kg⁻¹,砂粒(>0.02 mm)197.8 g·kg⁻¹,粉粒(0.02~0.002 mm)396.5 g·kg⁻¹,黏粒(<0.002 mm)405.2 g·kg⁻¹。

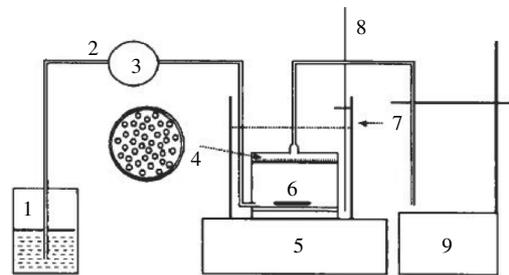
1.2 试验方法

1.2.1 土壤氟污染方法

取 2.00 kg 土壤,放置于 5.00 L 烧杯中,加入 0.50 L 浓度为 6 190.64 mg·L⁻¹ 的 NaF 溶液,充分搅拌,混匀,使土壤中全氟含量达到 2000 mg·kg⁻¹,并保持 25% 的土壤质量含水量。用塑料薄膜材料密封后于 25 °C 恒温培养 60 d,模拟氟在土壤中的老化过程。

1.2.2 氟的溶出动力学实验

土壤氟的溶出动力学过程采用连续流动法进行,试验装置如图 1 所示^[13]。



1.柠檬酸;2.乳胶管;3.恒流泵;4.滤片;5.磁力搅拌器;6.反应池;
7.恒温水浴锅;8.温度计;9.数控计滴部分收集器
1.Citric acid;2.Latex tube;3. Constant flow pump;4. Filter;5. Magnetic stirrer;6. Reaction pool;7. Thermostat water bath;8. Thermometer;
9. Automatic sampler

图 1 连续流动法动力学测定装置示意图

Figure 1 Sketch diagram of a continuous-flow-kinetics system

该装置由柠檬酸溶液、恒流泵、磁力搅拌器、恒温水浴池(控温 ± 0.5 °C)、反应池和数控自动部分收集器组成。该反应池可使溶液与土壤充分反应,并易于溶液从顶部流出,使土壤颗粒不堵塞滤膜。与反应池的接触处盖有一致密的砂芯片(有利于阻止微粒堵塞滤膜),面上为微孔滤膜(孔径 0.45 μm ,直径 55.00 mm),上盖内层有一凹陷空间,以保证溶液渗出后由乳胶管流入数控自动部分收集器。由恒流泵将柠檬酸溶液很快泵入反应池,经磁力搅拌器作用与土壤充分反应,由内压作用从反应池顶部自动流出清液。

称取 1.00 g 氟污染土壤放入反应池中,分别用浓度为 0、2、4、6、8、10 mmol·L⁻¹ 的柠檬酸溶液(用体积比 1:10 的 HCl 和 0.50 mol·L⁻¹ 的 NaOH 将溶液 pH 调至 5.00)在搅拌流动的反应池中进行氟的溶出动力学实验,反应时体系温度控制在 25 °C,待第一滴溶液流出时打开数控自动收集器,按设计的时间 30 min 自动收集溶出液样(约 15 mL),精确测定其溶出液体积,用恒流泵控制溶液流速,收集持续时间为 10 h,每组实验重复 3 次。

1.3 氟浓度的测定和计算方法

1.3.1 氟浓度的测定方法

土壤溶出液的 pH 和电导率分别用酸度计(雷磁 PHS-3C 型)和电导率仪(雷磁 DDB-303A 型)直接测定;游离氟的浓度用氟离子选择电极(奥立龙氟离子测量仪,配有 9609BNWP 氟电极)测定^[14],总氟的浓度参考 Gao 等的方法测定^[15]。

1.3.2 不同形态氟含量的计算方法

土壤溶液中总氟包括游离氟(以 F⁻形态存在),与 Al³⁺、Fe²⁺、Fe³⁺等络合的氟和与 H⁺缔合的氟(以 HF 形态存在)有如下关系[式中 [] 表示浓度, () 表示活度]:

$$[F]_{\text{总}}=[F^{-}]+[Al-F]+[Fe-F]+[HF]$$

其中,Fe²⁺与氟形成的络合物的稳定常数很小(FeF⁺的 lgK<1.5)^[16],旱地土壤处于氧化状态,水溶态 Fe²⁺远低于 10⁻⁴ mol·L⁻¹,故对溶液中总氟的影响完全可忽略不计。土壤溶液中 Fe³⁺浓度一般极低,如以溶解度最大的无定形 Fe(OH)₃ 的溶度积计算,pH=4.0 时 Fe³⁺浓度约为 10⁻⁸ mol·L⁻¹,Fe³⁺-F 络合物的稳定常数 lgK₁=6,lgK₂=9^[17],而 pH=4.5 时 Fe³⁺浓度仅为 10⁻¹⁰ mol·L⁻¹,因而 Fe³⁺对总氟的影响也可以忽略。从上述讨论来看,除淹水土壤外,上式中的 Fe-F 项可以忽略,此时上式变为:

$$[Al-F]=[F]_{\text{总}}-[F^{-}]-[HF]$$

当已知溶液中总氟浓度[F]_总、游离氟浓度[F⁻]和 pH 时,可求得与铝络合的氟的浓度[Al-F]。溶液中 Al-F 络合物包括不同化学计量比的一系列络合物,有:

$$[Al-F]=[AlF_2^{2+}]+2[AlF_2^{+}]+3[AlF_3]+...+6[AlF_6^{3-}]$$

根据质量作用定律得:

$$(Al^{3+})=[Al-F]/[K_1(F^{-})/\gamma_{AlF_2^{2+}}+2K_2(F^{-})^2/\gamma_{AlF_2^{+}}+3K_3(F^{-})^3/\gamma_{AlF_3}+...+6K_6(F^{-})^6/\gamma_{AlF_6^{3-}}]$$

式中:γ_{AlF₂²⁺、γ_{AlF₂⁺、γ_{AlF₃}、...γ_{AlF₆³⁻}分别为 AlF₂²⁺、AlF₂⁺、AlF₃、...AlF₆³⁻的活度系数;K₁、K₂、K₃、...K₆、分别为 AlF₂²⁺、AlF₂⁺、AlF₃、...AlF₆³⁻的平衡常数。}}

$$\lg\gamma_i=A Z_i^2/[I^{0.5}/(I+I^{0.5})-0.3I]$$

式中:γ_i为离子 i 的活度系数;I 为离子强度;AZ_i为离子 i 的电荷数;A 为常数 0.509。

离子强度 I 可根据 Griffin 和 Jurinak^[17]的经验方程求得:

$$I=0.013EC$$

式中:EC 为电导率,mS·cm⁻¹。非 25 °C 下测得的电导率应校正成 25 °C 时的数值,校正时按温度每升高 1 °C,电导率增大 2% 计算。

根据土壤溶液的 pH、电导率、游离 F⁻和总氟的测定值,即可计算溶出液中 Al³⁺的浓度。计算中所用的平衡常数均引自徐仁扣有关参考文献^[18]。

1.4 数据分析方法

土壤溶出液中 Al-F 络合物浓度可通过测定平衡体系中游离 F⁻浓度,经化学平衡计算求得。每个处理测定均设置 3 次重复。数据经 Excel 2010 和 SPSS 18.0 进行统计分析;土壤氟溶出动力学方程经 origin 8.0 软件拟合。

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸对土壤氟溶出浓度的影响

茶园土壤溶出液中游离态氟的浓度随溶出时间的延长而逐渐降低(图 2),反应开始的 0~6 h 游离态氟的释放速率下降较快,从 657.89~886.84 μmol·L⁻¹ 下降到 72.53~88.42 μmol·L⁻¹,浓度减少了约 90%;至 10 h 时,土壤释放的游离态氟的浓度保持在 28.80~37.45 μmol·L⁻¹。土壤溶出液中总氟浓度随溶出时间的延长而逐渐降低(图 3)。在 0~6 h 内,土壤溶出液中总氟的浓度从 844.74~1 163.16 μmol·L⁻¹ 下降到 91.32~99.21 μmol·L⁻¹,显著降低了 89.19%~91.47%。到 10 h 时,土壤释放的总氟浓度保持在 36.43~46.74

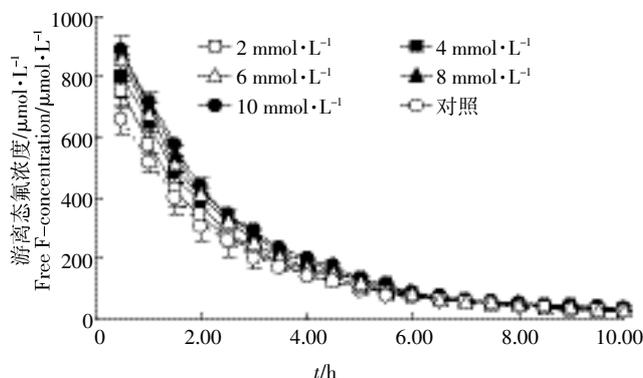


图 2 不同浓度柠檬酸对土壤溶出液中游离态氟浓度的影响
Figure 2 Effects of different concentrations of citric acid on release of free F from tea garden soil

$\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

这可能是因为在柠檬酸的作用下,土壤氟的释放存在快反应(0~6 h)和慢反应(6~10 h)两个阶段。在快速反应阶段,溶出液中氟的浓度减小较快,溶出量增长较快,以动力学控制过程为主;在慢反应阶段中,氟浓度减小量变化趋于平缓,以平衡控制过程为主。从机理上看,土壤氟释放的快速反应阶段既受土壤氟含量及形态的影响,也受土壤固相活性点位浓度、溶液中氢离子浓度、酸根离子浓度以及 Al^{3+} 浓度的影响。在这个阶段,水溶态氟、部分交换态氟和吸附态氟率先被溶解出来,吸附在土壤表面的氟阴离子可被柠檬酸阴离子交换而解吸,柠檬酸阴离子可与 F^- 竞争络合物 Al^{19} , 由于 Al -柠檬酸络合物的络合常数大于 Al - F 络合物,使 Al - F 络合物中的 F^- 被柠檬酸阴离子取代,增加了游离氟的释放。柠檬酸对土壤氧化铝的溶解作用也是其增加氟解吸量的一个可能机制^[19], 随着氧化铝的溶解,吸附在其表面的 F^- 也同时释放到溶液中^[18]。在慢速反应阶段,随着溶出时间的延长,土壤易溶的氟多已释放,土壤表面吸附氟的数量也逐渐减少, Al - F 络合物浓度逐渐下降,表现为溶出液中游离 F^- 的浓度降低缓慢。

相同溶出时间内,溶出液中游离态氟、总氟的浓度均随着柠檬酸浓度的升高而增加,且均高于对照(图2、图3)。这可能与柠檬酸根阴离子的量有关,高浓度柠檬酸会电离出更多的柠檬酸根阴离子,通过与吸附在土壤表面的氟阴离子交换解吸,以及与 Al - F 络合物中的氟竞争络合位点,从而促进土壤氟的释放^[19]。当柠檬酸浓度增加到 $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,溶出液中总氟的浓度随柠檬酸浓度的增加变化不明显,推测 $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸电离所产生的柠檬酸根离子,已经占去大部分土壤固相活性点位。

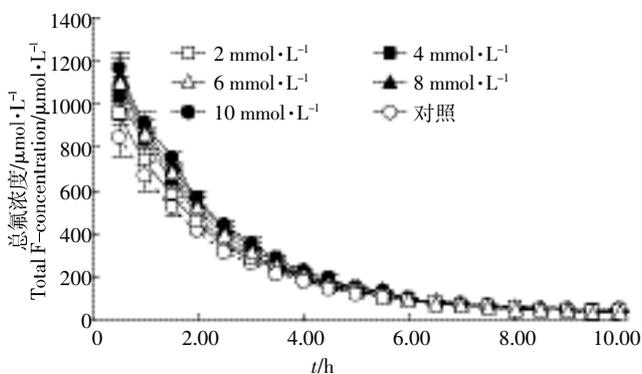


图3 不同浓度柠檬酸对土壤溶出液中总氟浓度的影响

Figure 3 Effects of different concentrations of citric acid on release of total F from tea garden soil

土壤氟溶出总量随反应时间的延长而逐渐增加(图4)。至10 h时,土壤氟溶出总量占土壤总氟含量的61.55%~82.11%。与对照相比,柠檬酸增加了土壤氟的溶出量,且高浓度柠檬酸溶出的总氟量高于低浓度的柠檬酸。

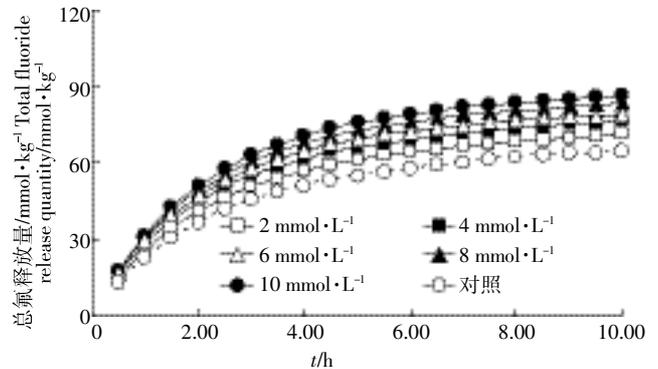


图4 柠檬酸对氟释放的动力学影响

Figure 4 Influence of citric acid concentrations on F releasing kinetics from soil

土壤氟的溶出释放量与反应时间的关系可用不同动力学模型进行拟合(表1),且拟合性均较好,其决定系数(R^2)均大于0.91。其中一级动力学方程和Elovich方程的拟合性最佳,决定系数(R^2)均高于0.98,其次为双常数方程,决定系数(R^2)高于0.94,这反映了柠檬酸作用下氟释放机制的复杂性。从土壤氟释放的速率常数看,一级动力学表现释放速率常数(K')基本上是随着柠檬酸浓度的增加而增大。Elovich方程常用于描述反应过程中活化能变化较大的反应,能够揭示复杂反应造成的数据不规则性^[20],这与土壤氟的溶出与释放是土壤氟吸附-解吸、络合-溶解等复杂的反应过程相吻合。同时,Elovich方程中的速率常数(b 值)也随柠檬酸浓度的增加而增大。这可能和柠檬酸的化学结构有关,柠檬酸含有3个羧基和1个羟基,可通过改变土壤结构而影响土壤氟的释放量。柠檬酸还可能影响了土壤颗粒内部的向外扩散机制、颗粒表面的活化与去活化作用、土壤颗粒表面的溶解及对包被在土壤矿物表面的固有有机质结构干扰造成的表面点位能量分布的不均匀等过程^[21],从而改变了土壤氟的溶出释放过程。

Al - F 络合物的溶出浓度随柠檬酸处理时间的延长而逐渐减小(图5),且呈前期(0~4 h)下降速率较快,而后(4~10 h)逐渐减缓的趋势。 Al - F 络合物浓度在不同浓度柠檬酸反应开始的2 h内高于对照,但随着反应时间的延长,差异不明显。造成这种现象的原

表1 氟释放动力学方程的主要参数

Table 1 Parameters for Equations of F release kinetics

柠檬酸/ mmol·L ⁻¹	一级动力学方程 First-order reaction kinetics $\ln(1-q/q_{\infty})=-K't$			Elovich 方程 Elovich equation $q_t=a+b\ln t$		扩散方程 Diffusion equation $q_t=a+bt^{1/2}$		双常数方程 Double constant equation $q_t=at^b$	
	q_{∞}	K'	R^2	b	R^2	b	R^2	b	R^2
0(CK)	64.38	0.41	0.997	18.13	0.995	19.78	0.937	0.38	0.953
2	71.08	0.42	0.997	19.91	0.993	21.69	0.933	0.39	0.951
4	75.87	0.43	0.997	21.10	0.992	22.89	0.924	0.38	0.944
6	78.52	0.45	0.998	21.62	0.988	23.37	0.914	0.37	0.937
8	83.06	0.44	0.998	23.09	0.990	25.02	0.920	0.38	0.941
10	86.185	0.44	0.998	24.02	0.986	26.00	0.917	0.38	0.938

注: a, b 常数; R^2 为决定系数; t 为时间, h; q_t 为 t (h)时的释放量, mmol·kg⁻¹; q_{∞} 为最大释放量, mmol·kg⁻¹; K' 为表观解吸速率常数, 1/h。

Note: a, b : Constant; R^2 : Coefficients of determination; t : Time, h; q_t : The release of t (h), mmol·kg⁻¹; q_{∞} : The quantity of maximum releasing, mmol·kg⁻¹;

K' : The rate constant, 1/h.

因包括:柠檬酸对铝有很强的络合能力,能形成稳定的五元和六元环状络合物。柠檬酸的加入有利于柠檬酸-铝络合物的形成^[22],使土壤溶液中 Al³⁺浓度降低,促进了土壤颗粒表面铝的释放;柠檬酸对土壤固相铝的络合溶解作用增强^[23],促进土壤固相铝的溶解。同时,土壤氟的释放量随柠檬酸浓度的增加而增加,使土壤溶液中氟浓度增加,有利于 Al-F 络合物的形成;随着反应时间的延长,土壤溶出液中 Al³⁺和 F⁻的浓度逐渐降低,Al-F 络合物浓度也逐渐下降。

2.2 柠檬酸对不同 Al-F 络合物形态的影响

土壤溶液中不同形态 Al-F 络合物的相对浓度与 F⁻的浓度关系密切^[24-25],Al-F 络合物的溶出浓度根据溶出液中总氟浓度和化学平衡公式计算。当 F⁻浓度较低时,溶液中 F⁻以 AlF₂⁺形态为主;随着 F⁻浓度的增加,溶液中 AlF₂⁺、AlF₃ 的浓度逐渐增加^[24]。土壤溶液中游离 F⁻浓度的提高,更易于与溶出液中 Al³⁺络合,以

增加土壤溶液中 Al-F 络合物总量^[26]。

在反应开始的 1 h 内,柠檬酸对土壤溶出液中 Al-F 络合物的形态以 AlF₃ 为主,占不同形态氟总量的 90%以上,AlF₂⁺占不同形态氟总量的 3.34%~6.37%,而其他形态的 Al-F 络合物含量较少(图 6)。随着反应时间的延长,AlF₃ 的浓度逐渐减小,所占比例也逐渐下降,而 AlF₂⁺和 AlF²⁺的所占比例则逐渐增多。在 6 h 时,溶出液中 AlF₂⁺、AlF²⁺的所占比例逐渐高于 AlF₃。至 10 h 时,AlF₃ 所占比例为 Al-F 络合物总量的 36.05%~53.84%,AlF₂⁺和 AlF²⁺所占比例增加,分别占总量的 44.39%~61.69%和 1.77%~2.26%,AlF₂⁺也成为 Al-F 络合物的主要形态。在相同反应时间内,高浓度柠檬酸溶出液中 AlF₃ 所占的比例要高于低浓度柠檬酸。

在柠檬酸的作用下,反应初期,溶出液中氟的浓度(C_F)较大, $C_{Al^{3+}}:C_F$ 则较小,此时溶出液中含有氟的形态以 F⁻和 AlF₃ 为主。随着反应时间的延长,溶出液中

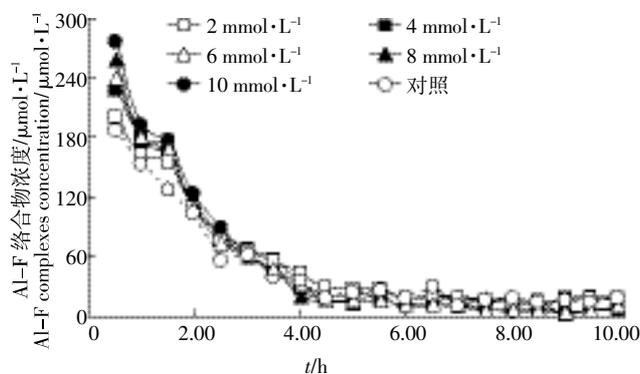


图5 不同浓度柠檬酸对流出液中不同 Al-F 络合物浓度变化的影响

Figure 5 Effects of different concentrations of citric acid on Al-F complex concentrations in effluent

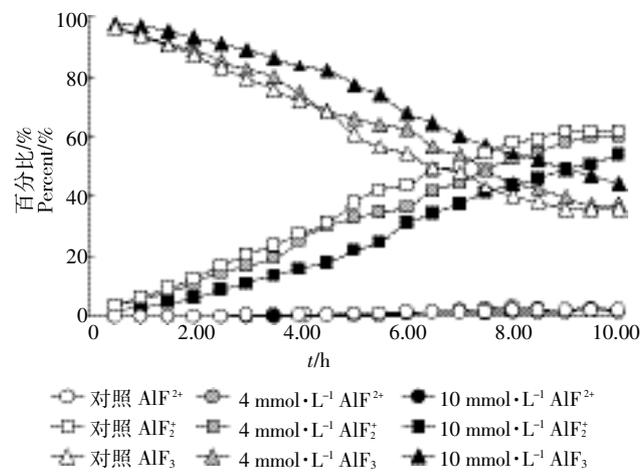


图6 溶出液中各种 Al-F 络合物形态所占的百分比

Figure 6 Percentages of different Al-F complexes in effluent

c_F 减小较快, $c_{Al^3+}:c_F$ 增大,溶出液中的氟主要以带正电荷的 Al-F 络合物(如 AlF_2^+ 、 AlF_3)存在为主。张显晨等^[14]的研究证实,低浓度的 Al^{3+} 促进茶树根部对氟的吸收富集,并且随着 $c_{Al^3+}:c_F$ 的增加,茶树对氟的吸收主要由离子态转变为 Al-F 络合态,茶苗根部对氟的吸收与植株对氟的富集,均呈增长趋势。Yumada 等^[27]认为茶树从土壤中吸收的铝和氟形态主要是 AlF_2^+ 和 AlF_3 。此外, Al^{3+} 与土壤溶液中的 F^- 进行络合,形成稳定性高且易溶于水的不同形态铝氟络合物 AlF_n^{3-n} ,促进了茶树对氟的吸收而减少氟的毒害作用^[28]。

3 结论

(1)茶园土壤氟的释放存在快速释放和慢速释放两个阶段,呈现初始(0~6 h)溶出浓度较高,而后(6~10 h)逐渐减缓的趋势。

(2)土壤氟溶出总量随柠檬酸浓度的升高和反应时间的延长而逐渐增加。动力学方程拟合性均较好($R^2>0.91$)。

(3)溶出反应开始的 2 h,高浓度柠檬酸溶出液中 Al-F 络合物浓度高于低浓度柠檬酸。溶出反应开始的 1 h 内, AlF_3 含量占 Al-F 络合物的 90%左右。随着反应时间的延长, F^- 浓度降低, AlF_3 的含量和所占比例均减小,而 AlF_2^+ 、 AlF_2^+ 所占比例增加。至 9 h 时,所有处理中 AlF_2^+ 、 AlF_2^+ 所占比例均超过 AlF_3 。高浓度柠檬酸更利于 Al-F 络合物向 AlF_2^+ 、 AlF_2^+ 形态转化。

参考文献:

- [1] 谢正苗, 吴卫红, 徐建民. 环境中氟化物的迁移和转化及其生态效应[J]. 环境科学进展, 1999, 7(2): 40-53.
XIE Zheng-miao, WU Wei-hong, XU Jian-min. Translocation and transformation of fluorides in the environment and their biological effects[J]. *Advances in Environmental Science*, 1999, 7(2): 40-53.
- [2] 陆景冈, 赵小敏. 茶园土壤发育度与土壤及茶叶含氟量的关系[J]. 茶叶科学, 1992, 12(1): 33-38.
LU Jing-gang, ZHAO Xiao-min. Effects of soil development on the fluoride contents in the soil and tea leaf[J]. *Journal of Tea Science*, 1992, 12(1): 33-38.
- [3] 郜红建, 金友前, 董艳红, 等. 水溶性有机质对茶园土壤氟形态的影响[J]. 安徽农业大学学报, 2012, 39(3): 389-393.
GAO Hong-jian, JIN You-qian, DONG Yan-hong, et al. Influences of dissolved organic matter on fluoride fractions in soils[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2012, 39(3): 389-393.
- [4] 李张伟. 粤东凤凰茶区茶叶和土壤氟含量状况调查及影响因素研究[J]. 土壤通报, 2010, 41(5): 1222-1225.
LI Zhang-wei. Status of fluorine in the tea leaves and soils in Fenghuang Tea Gardens of East Guangdong Province and its affecting factors[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41(5): 1222-1225.
- [5] 王凌霞, 付庆灵, 胡红青, 等. 湖北茶园茶叶氟含量及土壤氟分组[J]. 环境化学, 2011, 30(3): 662-667.
WANG Ling-xia, FU Qing-ling, HU Hong-qing, et al. Fluorine content in tea leaf and fluorine fractionation in soils of tea gardens in Hubei Province[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(3): 662-667.
- [6] 张永利, 廖万有, 王焯军, 等. 添加含钙化合物对茶园土壤 pH 及有效氟的影响[J]. 中国农学通报, 2013, 29(1): 132-137.
ZHANG Yong-li, LIAO Wan-you, WANG Ye-jun, et al. Influence of addition of calcium compounds on pH and available fluoride content in tea garden soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2013, 29(1): 132-137.
- [7] 孔明明, 郑世学, 黄 丽, 等. 低分子量有机酸培养下几种层状硅酸盐矿物的变化[J]. 土壤, 2013, 45(2): 285-290.
KONG Ming-ming, ZHENG Shi-xue, HUANG Li, et al. Changes of phyllosilicates cultivated by low-molecular-weight organic acids[J]. *Soils*, 2013, 45(2): 285-290.
- [8] 王月平, 章 艺, 吴玉环, 等. 植物铝毒害及抗铝毒机制[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(19): 3900-3903.
WANG Yue-ping, ZHANG Yi, WU Yu-huan, et al. Mechanism of aluminum toxicity and resistance in plant[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2011, 50(19): 3900-3903.
- [9] XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, JI Guo-liang. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge of variable charge soils[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 264(2): 322-326.
- [10] 韩德刚. 化学动力学基础[M]. 北京大学出版社, 1987: 1-8.
HAN De-gang. Chemical kinetics foundation[M]. Peking University Press, 1987: 1-8.
- [11] 徐仁扣, 王亚云, 赵安珍. 低分子量有机酸对可变电荷土壤吸附性氟解吸的影响[J]. 土壤, 2003, 35(5): 392-396.
XU Ren-kou, WANG Ya-yun, ZHAO An-zhen. Effects of low-molecular-weight organic acids on desorption of adsorbed F from variable charge soils[J]. *Soils*, 2003, 35(5): 392-396.
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 三版. 北京: 中国农业出版社, 2010: 25-114.
BAO Shi-dan. Soil analysis in agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2010: 25-114.
- [13] 王代长, 蒋 新, 贺纪正, 等. H^+ 和有机酸对可变电荷土壤铝释放的动力学研究[J]. 地球化学, 2006, 35(6): 651-659.
WANG Dai-zhang, JIANG Xin, HE Ji-zheng, et al. Kinetics of aluminum release in variable charge soils under H^+ and organic acids[J]. *Geochimica*, 2006, 35(6): 651-659.
- [14] 张显晨, 郜红建, 张正竹, 等. 铝对氟在茶树体内吸收与分配的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 147-150.
ZHANG Xian-chen, GAO Hong-jian, ZHANG Zheng-zhu, et al. Influence of aluminum on absorption and distribution of fluoride in tea plants[J]. *Food Science*, 2013, 34(5): 147-150.
- [15] GAO Hong-jian, ZHANG Zheng-zhu, WAN Xiao-chun. Influences of charcoal and bamboo charcoal amendment on soil-fluoride fractions and bioaccumulation of fluoride in tea plants[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2012, 34(5): 551-562.

- [16] 常文保, 李克安. 简明分析化学手册[M]. 北京大学出版社, 1981: 85.
CHANG Wen-bao, LI Ke-an. Analytical chemistry handbook[M]. Peking University Press, 1981:85.
- [17] 徐仁扣, 季国亮. 用氟离子电极测定土壤溶液中无机单核铝的实验验证[J]. 环境化学, 1998, 17(1):72-78.
XU Ren-kou, JI Guo-liang. Experimental verification of fluoride electrode procedure for characterization of inorganic monomeric aluminum species soil solutions[J]. *Environmental Chemistry*, 1998, 17(1): 72-78.
- [18] 徐仁扣, 季国亮. pH对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响[J]. 土壤学报, 1998, 35(2):162-171.
XU Ren-kou, JI Guo-liang. Influence of pH on dissolution of aluminum in acid soils and the distribution of aluminum ion species[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35(2): 162-171.
- [19] XU Ren-kou, WANG Ya-yun, ZHAO An-zhen, et al. Effect of low-molecular-weight organic acids on adsorption and desorption of fluoride on variable charge soils[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28:141-146.
- [20] 熊明彪, 雷孝章, 田应兵, 等. 钾离子在土壤中吸附和解吸动力学研究进展[J]. 生态环境, 2003, 12(1):115-118.
XIONG Ming-biao, LEI Xiao-zhang, TIAN Ying-bing, et al. Research progress of K⁺ adsorbing desorbing kinetics in soils[J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12(1):115-118.
- [21] 赵振华, 吴玉, 蒋新, 等. 低分子量有机酸对红壤中硫丹释放动力学的影响[J]. 环境科学, 2009, 30(10):3077-3081.
ZHAO Zhen-hua, WU Yu, JIANG Xin, et al. Effects of several low-molecular-weight organic acids on the release kinetic of endosulfan from red soil[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(10):3077-3081.
- [22] 李九玉, 徐仁扣, 龙伦明. 低分子量有机酸对可变电荷土壤铝活化动力学的影响[J]. 土壤学报, 2012, 49(4):708-715.
LI Jiu-yu, XU Ren-kou, Long Lun-ming. Effect of low-molecular-weight organic acids on dynamics of mobilization of Al in variable charge soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(4):708-715.
- [23] 徐仁扣. pH、温度和水土比对酸性土壤溶液中铝离子形态分布的影响[J]. 热带亚热带土壤科学, 1998, 7(1):26-30.
XU Ren-kou. Effect of pH, temperature and ratios of water to soil on distribution of Al³⁺ species in acid soil solution[J]. *Tropical and Sub-tropical Soil Science*, 1998, 7(1):26-30.
- [24] Anetta Ziola-Frankowska, Marcin Frankowski, Jerzy Siepak. Development of a new analytical method for online simultaneous qualitative determination of aluminium (free aluminium ion, aluminium-fluoride complexes) by HPLC-FAAS[J]. *Talanta*, 2009, 78:623-630.
- [25] Frankowski M, Ziola-Frankowska A, Siepaka J. New Method for speciation analysis of aluminium fluoride complexes by HPLC-FAAS hyphenated technique[J]. *Talanta*, 2010, 80:2120-2126.
- [26] 徐仁扣, 季国亮. 低分子量有机酸对可变电荷土壤中铝吸附的影响[J]. 土壤学报, 2004, 41(1):144-147.
XU Ren-kou, JI Guo-liang. Effect of low-molecular-weight organic acids on adsorption of aluminum by variable charge soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(1):144-147.
- [27] Yumada H, Hattori T. Investigation of the relationship between aluminium and fluoride in plants (Part I): Relationship between aluminium and fluoine in tea leaves[J]. *Japanese Soil Science and Plant Nutrition*, 1977:253-261.
- [28] Ding R X, Huang X. Biogeochemical cycle aluminum and fluoride in tea garden soil system and its relationship to soil acidification[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1991, 28(3):229-236.