

温度对 EGCG 和柠檬酸活化土壤硅铝铁锰的影响^①

何 刚^{1,2}, 袁大刚^{1*}, 张俊思¹, 母 媛¹, 张东坡¹, 王昌全¹

(1 四川农业大学资源学院, 成都 611130; 2 宜宾市农业局土壤肥料站, 四川宜宾 644099)

摘 要:通过浸提试验研究了温度对浓度均为 5 mmol/L 的表没食子儿茶素没食子酸脂(EGCG)和柠檬酸活化漂洗水稻土和黄壤矿质元素的影响。结果表明:随温度升高, EGCG 和柠檬酸对 2 种土壤 Si、Al、Fe 和 Mn 的活化量均不同程度增加, 表明 EGCG 和柠檬酸活化土壤矿质元素的能力在高温季节将得以增强。相同温度下, 从元素间比较来看, EGCG 和柠檬酸对 2 种土壤元素的活化量大小均为 Al > Si > Fe(Mn), 表明 EGCG 和柠檬酸作用下土壤 Al 较 Si、Fe 和 Mn 更易活化; 柠檬酸对 2 种土壤 Fe、Mn 的活化量均为 Fe > Mn, 而 EGCG 对漂洗水稻土为 Fe > Mn, 对黄壤则为 Mn > Fe; 从土壤间比较来看, EGCG 和柠檬酸对 2 种土壤 Si 的活化量均为漂洗水稻土 > 黄壤, 对 Al、Fe 和 Mn 的活化量则为黄壤 > 漂洗水稻土; 从酚与酸的比较来看, 柠檬酸对 2 种土壤 Si、Al、Fe 的活化量均显著高于 EGCG, 表明柠檬酸比 EGCG 对土壤 Si、Al 和 Fe 有更强的活化能力。

关键词:温度; EGCG; 柠檬酸; 矿质元素; 活化

中图分类号:S153

硅(Si)、铝(Al)、铁(Fe)和锰(Mn)是土壤中重要的矿质元素, 其地球化学循环在土壤发生、土壤生态、养分管理等方面有着重要意义。茶多酚是茶树的次生代谢产物, 而表没食子儿茶素没食子酸脂(EGCG)是茶多酚中典型的、易于分离和提纯的组分; 低分子有机酸在茶园土壤中自然存在, 而柠檬酸也是其重要成员。植物多酚和低分子量有机酸均能通过自身解离的配体与 Al^[1-2]、Fe^[3-4]和 Mn^[5-6]发生络合作用(也可能与 Si 发生络合作用^[7-8])和通过解离出的质子与 Si、Al、Fe 和 Mn 作用^[4,9], 具有邻位酚羟基的多酚和单羟基的柠檬酸对高价 Fe^[9-11]、Mn^[11-13]还具有还原作用。已有川西地区大量漂洗水稻土被改造成茶园后土壤化学性质发生变化的报道^[14], 这其中可能有茶多酚和低分子有机酸的贡献。何刚等^[15]的研究也证明茶多酚和低分子有机酸种类对 Si、Al 和 Fe 活化有重要影响。温度是影响 EGCG 和柠檬酸解离^[16-17]、物质间反应速率及矿质元素溶解的重要因素^[18], 这势必影响 EGCG、柠檬酸和矿质元素的化学行为。因此, 研究不同温度下 EGCG 和柠檬酸对矿质元素的活化, 有利于进一步认识茶多酚和低分子有机酸在矿质元素化学循环中的作用, 也能为茶园土壤养分管理提供

一定的参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤:漂洗水稻土(中国土壤系统分类:漂白铁聚水耕人为土)和黄壤(中国土壤系统分类:普通筒育常湿淋溶土)^[15]。供试土壤基本化学性质见表 1。

供试试剂:EGCG, 购于湖州荣凯植物提取公司, 纯度 > 98%; 柠檬酸, 购于成都市科龙化工试剂厂, 分析纯。

1.2 试验设计

参照刘志光和徐仁扣^[19]有关酚与有机酸的浓度设置及作者有关浓度对茶多酚活化土壤矿质元素的试验结果^[15], EGCG 和柠檬酸浓度均设置为 5 mmol/L, 结合土壤自身的温度范围, 去离子水(CK)、EGCG 和柠檬酸溶液的温度设置为 10℃、20℃、30℃、40℃、50℃ 等 5 个梯度, 每个处理均重复 3 次。

称取若干份过 2 mm 尼龙筛、质量为 5.00 g 的风干土样于一系列 100 ml 聚乙烯塑料瓶中, 按 1:10 的土液比^[20-21], 在前后相邻的不同时间段里分别用分

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41372130)资助。

* 通讯作者(gangday@sohu.com)

作者简介:何刚(1989—), 男, 四川自贡人, 硕士研究生, 主要从事农业资源可持续利用研究。E-mail: 981493523@qq.com

表 1 供试土壤的基本化学性质
Table 1 Basic chemical properties of tested soils

土壤类型	pH	有机质 (g/kg)	矿质全量元素 (g/kg)				游离氧化物 (g/kg)			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂
漂洗水稻土	5.99	3.66	694.89	140.75	38.18	0.21	9.75	4.03	9.95	0.05
黄壤	4.50	13.14	744.63	57.14	52.14	0.91	7.28	4.90	17.18	0.54

土壤类型	无定形氧化物 (g/kg)				络合氧化物 (g/kg)			交换性酸(cmol(+)/kg)	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	H ⁺	1/3Al ³⁺
漂洗水稻土	0.26	0.92	1.79	0.02	0.37	0.06	0.03	0.10	0.99
黄壤	0.32	1.20	6.97	0.06	0.47	1.38	0.05	0.18	3.30

液器快速、准确地加入 50 ml 不同温度的 EGCG、柠檬酸溶液和去离子水 ,接着立即在预先已调整到相应温度的恒温振荡机上以 180 r/min 的频率振荡 2 h^[19, 22] ,之后又及时将塑料瓶中的悬浊液快速地转移至 50 ml 离心管 ,于 8 000 r/min条件下离心 5 min ,最后将离心液过 0.45 μm 微孔滤膜^[23] ,滤液一部分供 Si、Al、Fe 和 Mn 测定用 ,一部分供 pH 测定用。各温度批次的样品振荡过程均在同一振荡机上进行 ,振荡后的悬浊液从转移到离心完毕的时间尽量一致 ,均控制在 20 min 以内 ,以克服温度与时间变化所带来的影响。

1.3 测定方法

土壤基本化学性质中全量 Mn 用 Li₂CO₃-H₃BO₃ 熔融 ,游离 Mn 用 DCB 法提取 ,无定性 Mn 用 H₂C₂O₄-(NH₄)₂C₂O₄ 提取 ,络合 Mn 用 Na₄P₂O₇ 提取 ,熔融液和各提取液中的 Mn 浓度均用 ICP 法测定 ,均按照文献[24]进行 ,其他指标参照文献[15]。土壤提取液中的 Si、Al、Fe 和 Mn 浓度也采用 ICP 测定^[20,23,25] ,pH 采用电位法测定。

1.4 分析方法

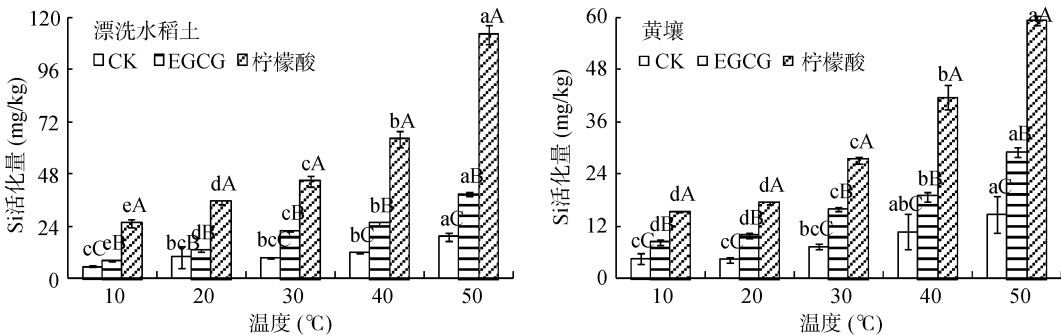
采用 Excel 2007 软件进行数据的常规统计与

制图 ,采用 DPS 7.05 的最小显著差数法(LSD)进行数据的差异显著性($P<0.05$)检验。

2 结果与分析

2.1 温度对 EGCG 和柠檬酸活化土壤硅的影响

据图 1 ,CK 能活化一定量的 Si。当温度从 10℃ 逐渐升到 50℃ 时 ,EGCG 和柠檬酸对 2 种土壤 Si 的活化量均不同程度地增加。对于漂洗水稻土 ,EGCG 和柠檬酸活化的 Si 量两两温度间差异显著 ,50℃ 时 Si 的活化量是 10℃ 时的 3.51 倍(EGCG)和 4.78 倍(柠檬酸)、30℃ 时的 1.77 倍(EGCG)和 2.52 倍(柠檬酸)。对于黄壤 ,EGCG 和柠檬酸活化的 Si 量在 10℃ 和 20℃ 间差异均不显著 ,其余温度间 Si 活化量均两两差异显著 ,且均要显著高于 10℃ 和 20℃ 的活化量 ,50℃ 时 Si 的活化量是 10℃ 时的 3.19 倍(EGCG)和 3.50 倍(柠檬酸)、30℃ 时的 1.84 倍(EGCG)和 2.18 倍(柠檬酸)。相同温度下 ,柠檬酸对 2 种土壤 Si 的活化量均要显著高于 EGCG 和 CK ,且柠檬酸活化的 Si 量随温度升高的增加幅度也高于 EGCG。2 种土壤相比较 ,相同温度下 ,EGCG 和柠檬酸对 Si 的活化量均为漂洗水稻土 > 黄壤。



(图中小写字母不同表示不同温度间同一土壤同一 EGCG 或柠檬酸处理下各矿质元素活化量差异性显著($P<0.05$) ,不同大写字母表示同一温度同一土壤下不同 EGCG 和柠檬酸处理间各矿质元素活化量差异性显著($P<0.05$) ,下同)

图 1 温度对 EGCG 和柠檬酸活化漂洗水稻土和黄壤硅的影响

Fig. 1 Effects of EGCG and citric acid on Si mobilizations in Bleached Paddy Soil and Yellow Earth at different temperatures

2.2 温度对 EGCG 和柠檬酸活化土壤铝的影响

据图 2, CK 能活化微量的 Al。当温度从 10℃ 升高到 50℃ 时, EGCG 和柠檬酸对 2 种土壤 Al 的活化量也明显增加。对于漂洗水稻土, EGCG 活化的 Al 量在 40℃ 与 50℃ 间差异不显著, 但均显著高于其他温度, 其他温度间两两差异显著, 而柠檬酸活化的 Al 量在不同温度间两两差异显著。50℃ 时的活化量是 10℃ 的 2.71 倍(EGCG)和 3.35 倍(柠檬酸), 30℃ 时的 1.15 倍(EGCG)和 1.89 倍(柠檬酸)。对于黄壤,

EGCG 活化 Al 的特征同漂洗水稻土; 柠檬酸活化的 Al 量在 40℃ 与 50℃ 间、10℃ 与 20℃ 间差异均不显著, 但与 30℃ 相比差异均显著。50℃ 时 Al 的活化量是 10℃ 时的 1.66 倍(EGCG)和 2.11 倍(柠檬酸)、30℃ 时的 1.19 倍(EGCG)和 1.38 倍(柠檬酸)。与 Si 的活化一致, 柠檬酸对 2 种土壤 Al 的活化量也显著高于 EGCG 和 CK, 随温度升高, 增加的幅度仍高于 EGCG。2 种土壤相比较, 相同温度下, EGCG 和柠檬酸对 Al 的活化量均为黄壤 > 漂洗水稻土。

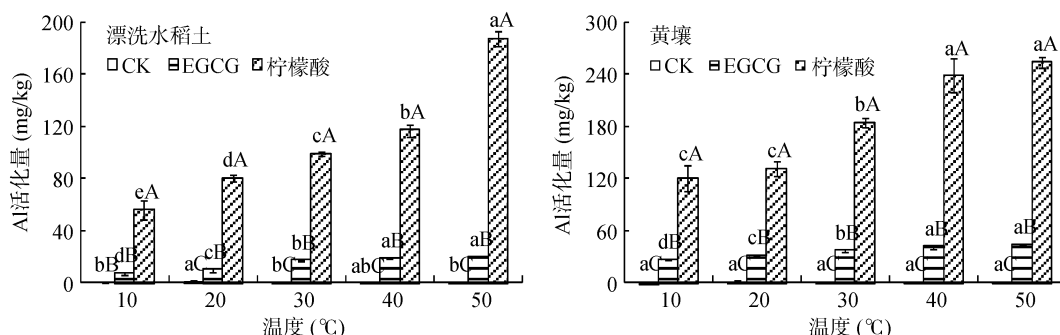


图 2 温度对 EGCG 和柠檬酸活化漂洗水稻土和黄壤铝的影响

Fig. 2 Effects of EGCG and citric acid on Al mobilizations in Bleached Paddy Soil and Yellow Earth at different temperatures

2.3 温度对 EGCG 和柠檬酸活化土壤铁的影响

据图 3, CK 几乎不能活化 Fe。当温度从 10℃ 升高到 50℃ 时, EGCG 和柠檬酸对 2 种土壤 Fe 的活化量与 Si、Al 一致, 也明显增加。对于漂洗水稻土, EGCG 和柠檬酸活化的 Fe 量在两两温度间差异均显著, 50℃ 时的活化量是 10℃ 的 13.43 倍(EGCG)和 4.19 倍(柠檬酸)、30℃ 时的 2.18 倍(EGCG)和 3.06 倍(柠檬酸)。对于黄壤,

EGCG 和柠檬酸活化的 Fe 量在不同温度间差异也均显著, 50℃ 时 Fe 的活化量是 10℃ 时的 3.33 倍(EGCG)和 4.32 倍(柠檬酸)、30℃ 时的 1.98 倍(EGCG)和 2.55 倍(柠檬酸)。与 Si、Al 一致, 柠檬酸对 2 种土壤 Fe 的活化量也要显著高于 EGCG 和 CK, 随温度升高, 增加幅度也高于 EGCG。2 种土壤相比较, 相同温度下, EGCG 和柠檬酸对 Fe 的活化量也均为黄壤 > 漂洗水稻土。

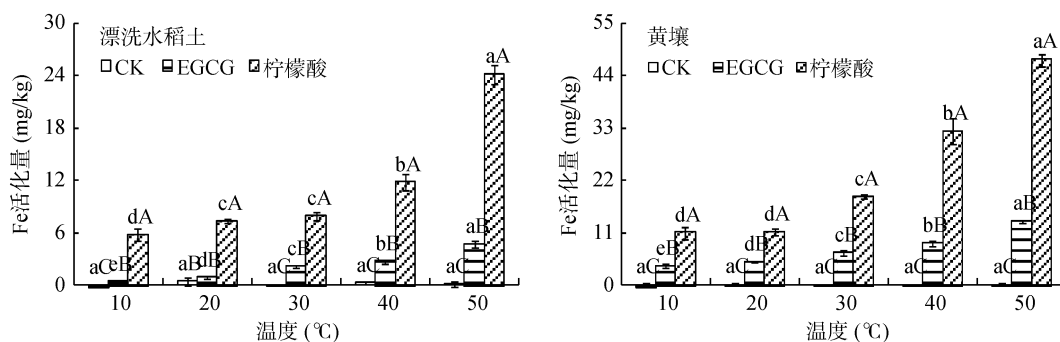


图 3 温度对 EGCG 和柠檬酸活化漂洗水稻土和黄壤铁的影响

Fig. 3 Effects of EGCG and citric acid on Fe mobilizations in Bleached Paddy Soil and Yellow Earth at different temperatures

2.4 温度对 EGCG 和柠檬酸活化土壤锰的影响

据图 4, CK 能活化 Mn。当温度从 10℃ 升高到 50℃ 时, EGCG 和柠檬酸对 2 种土壤 Mn 的活化量与 Si、Al 和 Fe 一致, 也明显增加。对于漂洗水稻土, EGCG 和柠檬酸活化的 Mn 量在 50℃ 时显著高于其他温度, 30℃ 与 40℃ 间均不显著, 10℃ 与 20℃ 间差异也均不显著。50℃ 时的活化量是 10℃ 的 2.15 倍

(EGCG)和 1.38 倍(柠檬酸)、30℃ 时的 1.25 倍(EGCG)和 1.17 倍(柠檬酸)。对于黄壤, EGCG 和柠檬酸活化的 Mn 量在不同温度间差异均显著, 50℃ 时 Fe 的活化量是 10℃ 时的 2.57 倍(EGCG)和 1.77 倍(柠檬酸)、30℃ 时的 1.48 倍(EGCG)和 1.31 倍(柠檬酸)。与 Si、Al 和 Fe 一致, 柠檬酸对 2 种土壤 Mn 的活化量也显著高于 EGCG 和 CK, 随温度升高, 增加幅度也高于

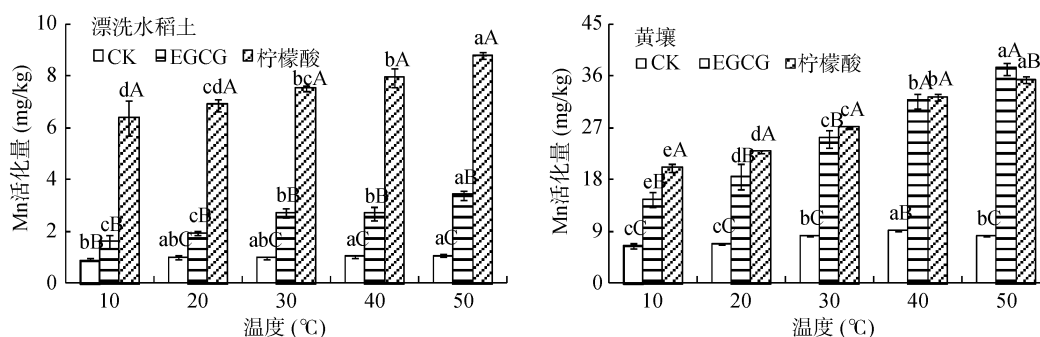


图 4 温度对 EGCG 和柠檬酸活化漂洗水稻土和黄壤锰的影响

Fig. 4 Effects of EGCG and citric acid on Mn mobilization in Bleached Paddy Soil and Yellow Earth at different temperatures

EGCG。2 种土壤相比较,相同温度下,EGCG 和柠檬酸对 Mn 的活化量均为黄壤 > 漂洗水稻土。

2.5 温度对 EGCG 和柠檬酸活化土壤硅、铝、铁和锰量的比较

据图 1~4,相同温度下,在扣除 CK 后,EGCG 和柠檬酸对 2 种土壤 Si、Al 和 Fe 的活化量均为 Al > Si > Fe,且 Si、Al 和 Fe 的活化量的大小关系不会随温度变化而变化;而对于 Fe 和 Mn 的活化量,柠檬酸对 2 种土壤均为 Fe > Mn,而 EGCG 对漂洗水稻土为 Fe > Mn,对黄壤则为 Mn > Fe,Fe 和 Mn 间的大小关系也不会随温度变化而变化。

3 讨论

在 EGCG 或柠檬酸作用下,2 种土壤 Si、Al、Fe 和 Mn 的活化量均与温度呈正相关关系。矿质元素活化量的变化是温度通过影响 EGCG 和柠檬酸的解离程度、络合反应速率和矿质元素的溶解量等因素实现的:温度升高不仅会促进 EGCG 和柠檬酸的解离,使得络合反应的配体和质子数量均增多^[16-17],相应地络合作用和质子作用均增强,通过两种作用活化的 Si、Al、Fe 和 Mn 量均将增加;在质子作用增强的同时,EGCG 和柠檬酸对 Fe、Mn 的还原能力也会增强,有利于 Fe 和 Mn 量的还原溶解^[4,26];而且温度升高会加快质子和络合配体与矿质元素反应的速率,在相同时间内有更多反应物生成;此外,温度升高还能提高土壤矿质元素的溶解度从而促进更多矿质元素溶解^[18],3 方面的综合作用致使 EGCG 和柠檬酸对土壤矿质元素的活化量最终表现为随温度升高而增加。

温度对土壤矿质元素活化的影响程度因酚、酸种类而异,但其活化量的大小关系并不随温度变化而改变。解离常数和络合物稳定常数是决定不同浸提剂活化差异的 2 个重要因素。柠檬酸解离常数($pK_{a1} = 3.14$, $pK_{a2} = 4.77$)较 EGCG 的($pK_{a1} = 7.59$, $pK_{a2} =$

10.70)更小^[27],在本文中,柠檬酸和 EGCG 处理的土壤提取液 pH 漂洗水稻土分别为 2.76~2.80 和 4.11~4.55,黄壤分别为 2.77~2.80 和 4.05~4.28,表明柠檬酸释放质子的能力更强^[28],故在一定程度上使得柠檬酸对土壤 Si、Fe 和 Mn 的活化量总体较 EGCG 更大;对于 Al,由于柠檬酸和 EGCG 在溶液中均是一级部分电离,均以带 -1 价电荷阴离子形态存在,且与 Al 形成的相应络合物的稳定常数分别为 7.98^[29]和 4.5^[1],即柠檬酸对 Al 的络合能力较 EGCG 更强,同时,柠檬酸的质子作用也要强于 EGCG,因此柠檬酸活化的 Al 量较 EGCG 更多。

温度对 EGCG 和柠檬酸活化土壤矿质元素的影响程度也与土壤类型有关。Li 等^[23]的柠檬酸作用下 Al 释放机理研究结果表明土壤类型会影响 Si 和 Al 的活化,Si 累积释放量为氧化土 > 老成土,而 Al 累积释放量为老成土 > 氧化土;刘志光和徐仁扣^[19]的儿茶酚和柠檬酸等有机物对土壤铁锰氧化物的还原溶解作用研究结果也表明 Fe 和 Mn 的溶解量在红壤与黄壤间明显不同:儿茶酚和柠檬酸对 Fe 的溶解量为黄壤 > 红壤,对 Mn 的溶解则为红壤 > 黄壤。在相同温度下,对于 Si,尽管漂洗水稻土全量 Si 和无定形 Si 含量低于黄壤(表 1),但游离 Si 含量高于黄壤,这可能是 EGCG 和柠檬酸活化的 Si 量表现为漂洗水稻土 > 黄壤的原因^[23];对于 Al、Fe 和 Mn,EGCG 和柠檬酸对 2 种土壤的活化量均为黄壤 > 漂洗水稻土,与其在 2 种土壤各形态的含量一致(表 1)。矿质元素的活化量在不同土壤上差异很大,但其活化量大小关系在温度变化后仍然保持不变。

温度对 EGCG 和柠檬酸活化土壤矿质元素的影响程度还与元素种类密切相关,但 2 种土壤上不同元素间的活化量大小关系同样遵从随温度变化而变化的规律。不同元素相比较,由于 Si、Al、Fe 和 Mn 形态和含量存在差异,因此相同温度下 EGCG 和柠檬酸对不同元素的活化效果也有差异。Al 与 Si 相比,

由于Al的活化来自交换性 Al^{3+} 、无定形Al、游离Al等的溶解,溶解量大且较快,而硅酸盐在活化过程中不仅溶解量小并缓慢而且铝硅酸盐的Al可能优先于Si活化^[23,30-31],因此相同温度下EGCG和柠檬酸对2种土壤Al、Si活化量均为 $\text{Al} > \text{Si}$,与Li等^[23]、胡华锋等^[32]的研究结果类似。在相同温度下,Al与Fe相比,EGCG和柠檬酸对2种土壤Al、Fe的活化量大小均为 $\text{Al} > \text{Fe}$,与Vaněk等^[20]、曾清如等^[21]、Schmidt等^[25]和袁大刚等^[33]的研究结果类似,这与土壤中交换性 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 含量远小于土壤中的交换性 Al^{3+} 有关,质子通过交换作用活化的Al远大于Fe;也可能与 Fe^{3+} 和EGCG络合生成的环状螯合物量多但溶解性差、 Fe^{2+} 络合物溶解性良好但量少相关^[34-35];此外, Al^{3+} 络合物稳定常数高于 Fe^{3+} ^[36],即 Al^{3+} 的络合能力强于 Fe^{3+} 也起了一定作用。Fe与Mn相比,对于柠檬酸而言,杨杰文等^[4,9]研究表明,砖红壤Fe的释放量随柠檬酸的pH升高而增加,而Mn的释放量随柠檬酸的pH升高而降低,他们认为,Fe的释放中络合溶解起主要作用,而Mn的释放中还原溶解显得更为重要。2种土壤Fe含量均远高于Mn(表1),且柠檬酸对Fe具有极强的络合作用^[9],故在相同温度下柠檬酸活化的2种土壤Fe、Mn量均为 $\text{Fe} > \text{Mn}$,与Vaněk等^[20]、刘志光和徐仁扣^[19]的研究结果吻合,但曾清如等^[21]在不同浓度下柠檬酸对茶园土壤中Fe、Mn等元素活化的研究中为 $\text{Mn} > \text{Fe}$ 。对于EGCG而言,Fe、Mn的活化量在漂洗水稻土为 $\text{Fe} > \text{Mn}$,在黄壤则恰好相反,这是由于漂洗水稻土成土过程特殊性的缘故: Mn^{2+} 的多酚络合物稳定常数低于 Fe^{3+} ^[35,37],这意味着 Mn^{2+} 的络合能力要弱于 Fe^{3+} ,但 Fe^{3+} 络合物溶解性较低,因此,Fe、Mn的活化差异主要来自还原溶解量的不同,高价Mn的还原电位低于高价Fe^[11,38],高价Mn氧化物更易与EGCG发生还原作用而活化。在漂洗水稻土上,其成土过程中大量易还原态Fe、Mn被淋失^[39],易还原性Mn含量相对于Fe更匮乏,此时土壤Fe、Mn含量的相对大小成了制约还原溶解差异的关键因素,从而导致同温度下EGCG对漂洗水稻土Fe的活化量大于Mn;而在黄壤上,高价Mn含量充足,Fe、Mn含量高低不再是还原溶解差异的决定性因素,故相同温度下EGCG对黄壤Mn的活化量要大于Fe,此外,由于 Mn^{2+} 能在通气良好的土壤中存在,黄壤中自然存在的 Mn^{2+} 与EGCG直接络合也是Mn活化量高于Fe的原因之一,这与刘志光和徐仁扣^[19]在研究儿茶酚对红壤铁锰氧化物的还原和溶解作用时得到Mn的溶解量高于Fe的结果类似。

4 结论

1) 随温度升高,EGCG和柠檬酸对2种土壤Si、Al、Fe和Mn的活化量均呈不同程度增加的趋势,预示茶多酚和低分子有机酸活化土壤矿质元素的能力在高温季节得以增强。

2) 相同温度下,从元素间比较来看,EGCG和柠檬酸对2种土壤元素的活化量大小均为 $\text{Al} > \text{Si} > \text{Fe}(\text{Mn})$;柠檬酸对2种土壤Fe、Mn的活化量均为 $\text{Fe} > \text{Mn}$,而EGCG对漂洗水稻土为 $\text{Fe} > \text{Mn}$,对黄壤则为 $\text{Mn} > \text{Fe}$ 。

3) 相同温度下,从土壤间比较来看,EGCG和柠檬酸对2种土壤Si的活化量均为漂洗水稻土 $>$ 黄壤,对Al、Fe和Mn的活化量则为黄壤 $>$ 漂洗水稻土。

4) 相同温度下,从酚与酸的比较来看,柠檬酸对2种土壤Si、Al、Fe的活化量均显著高于EGCG,柠檬酸对土壤Si、Al和Fe的活化能力较EGCG更强。

综上,EGCG和柠檬酸对土壤矿质元素活化的影响与温度密切相关,但同一土壤不同元素间或同一元素不同土壤及不同酚酸间的活化量大小关系在温度变化后仍保持一致。

参考文献:

- [1] Inoue MB, Inoue M, Fernando Q, Valcic S, Timmermann BN. Potentiometric and ^1H NMR studies of complexation of Al^{3+} with (-)-epigallocatechin gallate, a major active constituent of green tea[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2002, 88(1): 7-13
- [2] Drever JI, Stillings LL. The role of organic acids in mineral weathering[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, 120(1): 167-181
- [3] Ryan P, Hynes MJ. The kinetics and mechanisms of the complex formation and antioxidant behavior of the polyphenols EGCg and ECG with iron (III) [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2007, 101(4): 585-593
- [4] 杨杰文, 钟来元, 郭荣发, 凌大炯. 有机酸对砖红壤的溶解及固定态磷素的活化[J]. 环境化学, 2010, 29(6): 1 063-1 067
- [5] Navarro RE, Santacruz H, Inoue M. Complexation of epigallocatechin gallate(a green tea extract, egcg) with Mn^{2+} : Nuclear spin relaxation by the paramagnetic ion[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2005, 99(2): 584-588
- [6] Millaleo R, Reyes-Díaz M, Ivanov AG, Mora ML, Alberdi M. Manganese as essential and toxic element for plants: Transport, accumulation and resistance mechanisms[J]. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 2010, 10(4): 470-481

- [7] Shapolova EG, Lomovsky OI. Mechanochemical solubilization of silicon dioxide with polyphenol compounds of plant origin[J]. Russian Journal of Bioorganic Chemistry, 2013, 39(7): 765–770
- [8] Bennett PC. Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(7): 1 781–1 797
- [9] 杨杰文, 钟来元, 郭荣发. 有机酸溶解砖红壤过程中 Mn () 的释放规律[J]. 环境化学, 2011, 30(7): 1 348–1 353
- [10] Hynes MJ, Coinceanainn MÓ. The kinetics and mechanisms of the reaction of iron (III) with gallic acid, gallic acid methyl ester and catechin[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2001, 85(2–3): 131–142
- [11] Shindo H. Relative effectiveness of short-range ordered Mn (IV), Fe (III), Al, and Si oxides in the synthesis of humic acids from phenolic compounds[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 1992, 38(3): 459–465
- [12] McBride MB. Adsorption and oxidation of phenolic compounds by iron and manganese oxides[J]. Soil Society of American Journal, 1987, 51(6): 1 466–1 472
- [13] Wang Y, Stone AT. The citric acid–Mn^{III, IV}O₂(birnessite) reaction. Electron transfer, complex formation, and autocatalytic feedback[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(17): 4 463–4 476
- [14] 袁大刚, 谭海燕, 程伟丽, 杨大东, 王昌全, 吴德勇. 川西漂洗水稻土亚铁时空分布对土地利用/覆被变化的响应[J]. 水土保持学报, 2012, 26(1): 128–135
- [15] 何刚, 袁大刚, 赵燕, 骆强, 张东坡, 王昌全. 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): 1 378–1 387
- [16] 苏小宝, 戴丽君, 陈少平, 卢玉栋, 吴宗华. 黑荆树单宁与金属离子络合性质的研究[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(4): 37–41
- [17] 刘剑玉, 李国学, 任丽梅, 汪晓军. 两种低分子量有机酸对磷酸铵镁溶解的影响[J]. 土壤通报, 2009, 40(4): 855–859
- [18] 宋钢, 张树人, 赵协哲. 浸提温度对测定土壤有效微量元素含量的影响[J]. 土壤通报, 1989, 20(1): 45
- [19] 刘志光, 徐仁扣. 几种有机化合物对土壤中铁与锰的氧化物还原和溶解作用[J]. 环境化学, 1991, 10(5): 43–49
- [20] Vaněk A, Komárek M, Chrastný V, Galušková I, Mihaljevič M, Šebek O, Drahotka P, Tejnecký V, Vokurková P. Effect of low-molecular-weight organic acids on the leaching of thallium and accompanying cations from soil—A model rhizosphere solution approach[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 112: 212–217
- [21] 曾清如, 周细红, 廖柏寒, 杨仁斌, 铁柏青. 低分子有机酸对茶园土壤中 Al、F、P、Cu、Zn、Fe、Mn 的活化效应[J]. 茶叶科学, 2001, 21(1): 48–52
- [22] Li JY, Xu RK, Tiwari D, Ji GL. Effect of low-molecular-weight organic acids on the distribution of mobilized Al between soil solution and solid phase[J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(10): 1 750–1 759
- [23] Li JY, Xu RK, Tiwari D, Ji GL. Mechanism of aluminum release from variable charge soils induced by low-molecular-weight organic acids: Kinetic study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(11): 2 755–2 764
- [24] 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: 121–182
- [25] Schmidt MA, Gonzalez JM, Halvorson JJ, Hagerman AE. Metal mobilization in soil by two structurally defined polyphenols[J]. Chemosphere, 2013, 90(6): 1 870–1 877
- [26] 何振立, 周启星, 谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998: 92
- [27] Kumamoto M, Sonda T, Nagayama K, Tabata M. Effects of pH and metal ions on antioxidative activities of catechins[J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2001, 65(1): 126–132
- [28] 孔明明, 郑世学, 黄丽, 刘凡. 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
- [29] Fox TR, Comerford NB, McFee WW. Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids[J]. Soil Science Society of America Journal, 1990, 54(6): 1 763–1 767
- [30] Hellmann R, Dran JC, Mea GD. The albite-water system: Part III. Characterization of leached and hydrogen-enriched layers formed at 300 °C using MeV ion beam techniques[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(8): 1 575–1 594
- [31] 胡华锋, 王兴祥, 介晓磊, 李清曼. 柠檬酸对高岭石中铝、硅释放的影响[J]. 华南农业大学学报, 2007, 28(2): 9–12
- [32] 胡华锋, 王兴祥, 李清曼, 介晓磊. 柠檬酸对高岭石的溶解作用[J]. 土壤通报, 2007, 38(5): 946–949
- [33] 袁大刚, 吴金权, 翟鸿凯, 吴琴琴, 邓晖, 许观续, 罗芹, 吴德勇, 王昌全. 氮、磷、钾肥与酚对漂洗水稻土硅、铝、铁的活化效应[J]. 植物营养与肥料学报, 2012, 18(3): 771–776
- [34] 梁靖, 陈留记, 杨贤强, 须海荣. 茶多酚的络合作用研究进展[J]. 茶叶, 2003, 29(2): 72–74
- [35] 石碧, 狄莹. 植物多酚[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 102–110
- [36] 狄莹. 植物单宁化学降解产物与金属离子络合规律及其应用研究[D]. 成都: 四川大学, 1999
- [37] 黄剑玲, 孙达旺. 磺化木麻黄单宁金属配合物逐级稳定常数的研究[J]. 林产化学与工业, 1993, 13(2): 109–112
- [38] 于天仁. 土壤化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 87
- [39] 刘世全, 刘应章, 伍先菊. 四川白蟾泥的发生特点及肥力特征[J]. 四川农业大学学报, 1990, 8(4): 284–297

Effects of EGCG and Citric Acid on Mobilization of Soil Mineral Elements at Different Temperatures

HE Gang^{1,2}, YUAN Da-gang^{1*}, ZHANG Jun-si¹, MU Yuan¹, ZHANG Dong-po¹, WANG Chang-quan¹

(1 College of Resources, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China; 2 Soil and Fertilizer Station of Yibin Municipal Bureau of Agriculture, Yibin, Sichuan 644099, China)

Abstract: Extraction experiments were performed to estimate the effect of temperature of EGCG and citric acid on mobilization of Si, Al, Fe and Mn in Bleached Paddy Soil and Yellow Earth. The obtained data demonstrated that: the amount of Si, Al, Fe or Mn mobilized by EGCG or citric acid from 2 soils increased with increasing temperature overall, which indicated that both EGCG and citric acid can improve the amount of mineral elements mobilized, especially in the season of high temperature. At the same temperature, the comparisons among the amount of mobilized elements showed that EGCG or citric acid mobilized the decreasing amounts of mineral elements in the following order of Al > Si > Fe (Mn), indicating that Al was more easily mobilized than Si, Fe or Mn. The amounts of Fe mobilized by citric acid from 2 soils were larger than that of Mn, similarly, the amount of Fe mobilized by EGCG were also larger than that of Mn from Bleached Paddy Soil, while for Yellow Earth, the opposite phenomenon that EGCG mobilized more Mn than Fe was observed. Meanwhile, with regard to the 2 different soils, the amount of Al, Fe or Mn mobilized by EGCG or citric acid was always higher for Yellow Earth compared to the Bleached Paddy Soil, but the amount of Si mobilized was higher for Bleached Paddy Soil. Moreover, as far as EGCG and citric acid were concerned, citric acid was found to mobilize significantly more Si, Al or Fe than EGCG from 2 soils, suggesting that citric acid had stronger ability in mobilizing soil Si, Al and Fe.

Key words: Temperature; EGCG; Citric Acid; Mineral elements; Mobilization