

茶多酚和铜对可变电荷土壤钙镁释放的影响^①

朱小芳^{1,3}, 唐昊冶², 钱薇², 龚华², 徐仁扣², 俞元春¹, 王如海^{2*}, 王平^{1*}

(1 南京林业大学生物与环境学院, 南京 210037; 2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 3 南京市产品质量监督检验院, 南京 210028)

摘要:通过批平衡试验, 研究茶多酚、铜和体系 pH 对可变电荷土壤释放钙镁离子的影响。研究发现, 铜离子初始浓度为 2.0 mmol/L, 最终体系 pH 为 5.0 时, 随着茶多酚添加量的增加, 可变电荷土壤表面的负电荷增加, 土壤表面释放的钙镁离子量减少。茶多酚初始添加量为 20 g/kg, 最终体系 pH 为 5.0 时, 随着铜离子初始浓度的升高, 可变电荷土壤对铜离子的吸附量增加, 铜离子通过与钙镁离子发生离子交换, 形成对吸附位点的竞争, 从而增加钙镁离子的释放。茶多酚初始添加量为 20 g/kg, 铜离子浓度为 2.0 mmol/L, 随着 pH 的升高, 可变电荷土壤钙镁离子释放量下降。在相同 pH 条件下, 茶多酚可以通过自身的吸附增加可变电荷土壤表面负电荷, 减少可变电荷土壤钙镁离子的释放量。研究结果可为茶园土壤酸化和污染控制提供参考。

关键词:可变电荷土壤; 茶多酚; 钙镁离子释放; 砖红壤; 红壤

中图分类号: S153.2 文献标识码: A

茶树一般生长在热带、亚热带地区, 该地区土壤多为可变电荷土壤^[1]。在茶园生态系统中, 茶树落叶等凋谢物归还到土壤中的量每年每公顷达到 3 ~ 5 t^[2]。茶多酚在茶叶中含量达到 180 ~ 360 g/kg, 是茶园土壤中多酚物质的主要来源^[3]。

可变电荷土壤表面电荷的数量和性质随着介质 pH 的变化而改变^[4]。这类土壤既可以吸附阳离子也可以吸附阴离子^[5-7], 而且对某些离子具有一定程度的专性吸附^[8]。可变电荷土壤含大量的游离铁铝氧化物, 是该类土壤对低分子量有机酸等有机化合物发生专性吸附的主要原因^[9]。可变电荷土壤对低分子量有机酸的专性吸附可以降低其表面正电荷, 增加负电荷^[10]。

可变电荷土壤通常具有低的阳离子交换量和低的 pH, 重金属离子在这类土壤中具有高的移动性, 导致高的环境风险^[11]。含有羧基、羟基等官能团的大分子有机化合物与低分子量有机酸具有类似的表现^[12]。研究发现, 茶多酚可以与铜在可变电荷土壤表面发生协同吸附, 增加土壤对铜离子的吸附量, 从而降低这类有毒金属的活性。在自然条件下, 土壤中的矿质离子(如: 钙、镁等)发生淋溶作用, 从而使得土壤表面发生酸化^[13]。茶多酚对土壤中钙镁溶解和

释放的影响已经有所报道^[14-15], 但是对于铜污染的茶园土壤, 茶多酚和铜离子共存对可变电荷土壤表面钙镁离子释放的影响尚未有报道。本文通过模拟试验, 研究茶多酚、铜离子和体系 pH 对可变电荷土壤表面钙镁离子释放的影响, 探究茶多酚对可变电荷土壤表面钙镁离子的作用机理。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试的两种可变电荷土壤分别为: 采自广东徐闻(20°20' N, 110°10' E)的砖红壤和采自湖南长沙(28°11' N, 112°59' E)的红壤。采集 20 ~ 60 cm 的底层土壤, 风干后过 60 目筛, 备用。土壤基本性质见表 1。土壤基本性质的测定参考土壤农业化学分析方法^[16]。有机质(OM)含量测定采用重铬酸钾外加热法; 阳离子交换量(CEC)测定采用醋酸铵交换-蒸馏滴定法; 游离铁铝氧化物(Fe_{DCB} 、 Al_{DCB})含量采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠(DCB)提取, 电感耦合等离子体光谱仪(ICP, PerkinElmer Optima 8000, America)测定; 交换性钙(Ca_{Exc})和交换性镁(Mg_{Exc})含量采用乙酸铵提取 ICP 测定。由表 1 可知, 砖红壤

基金项目: 国家自然科学基金项目(41230855, 31670615)和南京土壤研究所“一三五”计划和领域前沿项目(ISSASIP1644)资助。

* 通讯作者(rhwang@issas.ac.cn; 690833310@qq.com)

作者简介: 朱小芳(1982—), 女, 江苏东台人, 硕士, 工程师, 主要从事土壤与生态学研究。E-mail: xfzhu@nfu.edu.cn

的游离氧化铁含量远高于红壤,因此具有更多的可变电荷;砖红壤的交换性钙镁含量均远高于红壤。

表 1 供试可变电荷土壤的化学性质
Table 1 Chemical properties of variable-charge soils tested

土壤	pH	OM(g/kg)	CEC(cmol/kg)	Fe _{DCB} (g/kg)	Al _{DCB} (g/kg)	Ca _{Exc} (mg/kg)	Mg _{Exc} (mg/kg)
砖红壤	5.43	14.1	8.29	110	14.2	347	116
红壤	4.78	6.83	11.24	37.9	12.8	112	23.0

供试茶多酚(Cas :84650-60-2)的分子式为 C₁₇H₁₉N₃O, 分子量为 281.36。供试硝酸钠、硝酸铜均为分析纯, 购自国药集团。

1.2 平衡试验

称取过 60 目筛的土壤样品 1.000 g 于离心管中(所有试验做重复 2 次);向离心管中加入 2.5 mol/L 硝酸钠溶液 10 ml 和一定量的茶多酚溶液或者去离子水 10 ml,在 25.0 °C 的水浴摇床上振荡 2 h;加入一定浓度的硝酸铜溶液 5.0 ml 后,继续振荡 6.0 h,其间多次调节 pH 至目标值;静置过夜后离心,上清液通过 0.45 μm 滤膜,使用 ICP 测定钙镁离子的浓度,钙镁离子的释放量按照公式(1)计算。

$$M = (C \times 25) / w \quad (1)$$

式中: C 为释放的钙镁离子浓度(mmol/L); w 为土壤的质量(g), M 为钙镁离子的释放量(mmol/kg)。

在茶多酚添加量影响试验中,茶多酚初始添加量分别设置为 10、20、30、40、50 g/kg,铜离子浓度固定为 2.0 mmol/L,最终体系 pH 调节为 5.0;在铜离子初始浓度的影响试验中,茶多酚初始添加量固定为 20 g/kg,铜离子浓度分别设置为 0.2、0.4、1.0、1.6、2.0、3.0 mmol/L,最终体系 pH 调节为 5.0;在 pH 影响试验中,茶多酚初始添加量固定为 20 g/kg,铜离子浓度固定为 2.0 mmol/L,调节最终体系 pH 分别为 3.5 ~ 6.0。

1.3 可变电荷土壤胶体 Zeta 电位测定

提取可变电荷土壤胶体,步骤包括将风干的土壤经过去除有机质后分散为土壤悬液,然后根据 Stoke's 定律分离得到小于 2 μm 的土壤黏粒^[6]。称取 25 mg 可变电荷土壤胶体于 250 ml 塑料瓶中,加入 1.0 mmol/L 硝酸钠溶液 200 ml,其中含有或不含 2 mg 茶多酚;超声 30 min,摇匀后均分到 6 个塑料瓶中,分别调节 pH 为 3.5 ~ 6.0,平衡 48 h^[17];使用 Zetaplus 90 型微电泳仪测定(Brookhaven, Holtsville, NY, USA)胶体的 Zeta 电位,同时测定悬液 pH。

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2010 软件对数据进行处理和绘图。

2 结果与讨论

2.1 茶多酚添加量对钙镁离子释放的影响

固定铜初始浓度和体系 pH,研究茶多酚的添加量对钙镁离子释放的影响发现,在体系 pH 为 5.0 时,随着茶多酚添加量的增加,从可变电荷土壤中释放的钙镁离子量都有所下降(图 1)。茶多酚添加量增加至 30 g/kg 时,对于钙离子,砖红壤和红壤的释放量分别为 3.83 mmol/kg 和 0.56 mmol/kg,与对照相比,分别下降 3.24 mmol/kg 和 1.19 mmol/kg;对于镁离子,砖红壤和红壤的释放量分别为 2.97 mmol/kg 和 0.30 mmol/kg,与对照相比,分别下降 1.58 mmol/kg 和 0.35 mmol/kg。这可能是由两方面原因共同作用的结果:一方面,茶多酚带有大量的负电荷,吸附到土壤后增加了可变电荷土壤表面负电荷的数量,从而增加土壤表面对钙镁离子的静电吸附量,导致钙镁离子释放量减小。在茶多酚存在的条件下,可变电荷土壤胶体的 Zeta 电位均有大幅度的下降。由表 2 可知,在 pH 为 5.0 时,砖红壤和红壤的 Zeta 电位分别由 -3.06、-6.17 mV 降至 -27.27、-30.28 mV,茶多酚可以通过增加土壤表面的负电荷,降低土壤表面钙镁离子的释放。砖红壤和红壤的等电点分别为 4.7 和 4.3,砖红壤含有更多的游离铁铝氧化物,可以吸附更多的茶多酚,所以砖红壤释放的钙镁的变化率比红壤更大。另一方面,茶多酚增加土壤表面的负电荷,可以增加可变电荷土壤对铜离子的静电吸附,铜离子可以与钙镁离子发生离子交换,与钙镁离子竞争吸附位点,增加钙镁离子的释放。从最终结果来看,在铜离子 2.0 mmol/L 的条件下,主要是茶多酚通过增加土壤表面负电荷,减小可变电荷土壤表面钙镁离子的释放。

2.2 铜离子初始浓度对钙镁离子释放的影响

固定茶多酚初始浓度和体系 pH,研究铜离子初始浓度对钙镁离子释放的影响。如图 2 所示,随着铜离子初始浓度的升高,砖红壤和红壤对照处理的钙镁离子释放量都在增加。铜离子初始浓度从 0.2 mmol/L 升高至 3.0 mmol/L,砖红壤对照处理的钙离子释放量由 2.16 mmol/kg 升高至 8.32 mmol/kg,红壤对照处理钙离子的释放量由 0.40 mmol/kg 升高至 2.02 mmol/kg;

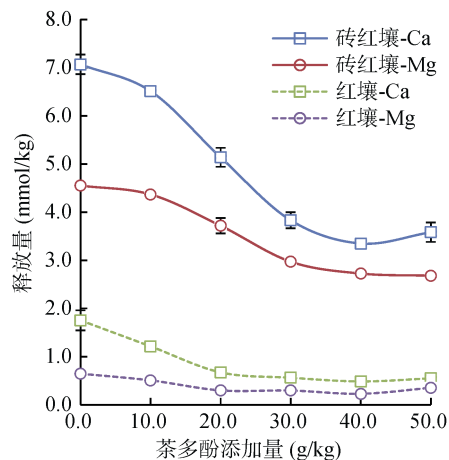


图 1 茶多酚添加量对可变电荷土壤释放钙镁离子的影响
Fig. 1 Effects of tea polyphenols on releases of calcium and magnesium in variable-charge soils

表 2 茶多酚对砖红壤和红壤胶体表面 Zeta 电位的影响(mV)

Table 2 Effects of tea polyphenols on Zeta potentials of colloids of Oxisol and Ultisol

砖红壤-对照		砖红壤-茶多酚		红壤-对照		红壤-茶多酚	
pH	电位	pH	电位	pH	电位	pH	电位
3.51	11.9	3.60	-2.3	3.39	3.5	3.54	-6.2
4.16	3.4	4.02	-14.1	3.95	1.3	4.00	-17.6
4.61	1.6	4.49	-22.3	4.51	-1.4	4.38	-25.4
4.95	-3.0	4.94	-27.1	4.92	-5.6	4.84	-29.2
5.00	-3.1	5.00	-27.3	5.00	-6.2	5.00	-30.3
5.69	-6.2	5.55	-30.0	5.73	-11.2	5.67	-34.0

砖红壤对照处理的镁离子释放量由 1.59 mmol/kg 升高至 5.37 mmol/kg, 红壤对照处理镁离子的释放量由 0.20 mmol/kg 升高至 0.81 mmol/kg。无论茶多酚存在与否, 土壤对铜离子的吸附量均随着铜离子初始浓度的升高而增加。铜离子可以通过与钙镁离子发生离子交换, 形成对吸附位点的竞争, 从而增加钙镁离子的

释放量。

在铜与茶多酚共存时, 当铜离子初始浓度低于 0.8 mmol/L 时, 茶多酚可以溶解出砖红壤表面的钙镁离子, 从而增加了钙镁离子的释放; 当铜离子初始浓度高于 0.8 mmol/L 时, 在相同的铜离子初始浓度下, 茶多酚降低了砖红壤和红壤的钙镁释放量。比如, 当铜离子初始浓度为 2.0 mmol/L 时, 砖红壤和红壤的钙离子释放量分别由 7.39 mmol/kg 和 1.61 mmol/kg 降至 5.01 mmol/kg 和 0.65 mmol/kg, 分别下降 2.38 mmol/kg 和 0.96 mmol/kg; 镁离子释放量分别由 4.84 mmol/kg 和 0.65 mmol/kg 降至 3.66 mmol/kg 和 0.29 mmol/kg, 分别下降 1.18 mmol/kg 和 0.36 mmol/kg。一方面, 铜离子与茶多酚在土壤表面协同吸附, 降低了游离的茶多酚的浓度; 另一方面, 茶多酚增加了土壤表面负电荷, 降低了钙镁离子的释放量。

2.3 体系 pH 对钙镁离子释放的影响

固定茶多酚和铜的初始浓度, 研究体系 pH 对钙镁离子释放的影响。如图 3 所示, 随着 pH 的升高, 砖红壤和红壤对照处理的钙镁离子释放量都在下降。例如, pH 从 3.5 升高至 6.0, 砖红壤和红壤对照处理的钙离子释放量分别由 9.52 mmol/kg 降至 4.60 mmol/kg, 2.67 mmol/kg 降至 0.19 mmol/kg, 分别下降 4.92 mmol/kg 和 2.48 mmol/kg; 而镁离子的释放量分别由 6.13 mmol/kg 降至 3.11 mmol/kg, 1.05 mmol/kg 降至 0.07 mmol/kg, 分别下降 3.02 mmol/kg 和 0.98 mmol/kg。可以看出, 钙镁离子释放量的减少量均为砖红壤大于红壤。砖红壤中交换性钙镁含量显著高于红壤, 意味着库存较高, 从土壤中释放钙镁的潜力也更高。同时, 砖红壤比红壤含有更多的游离铁铝氧化物, 表面具有更多的正电荷, 随着 pH 的升高, 羟基更易吸附到砖红壤表面, 从而增加表面负电荷

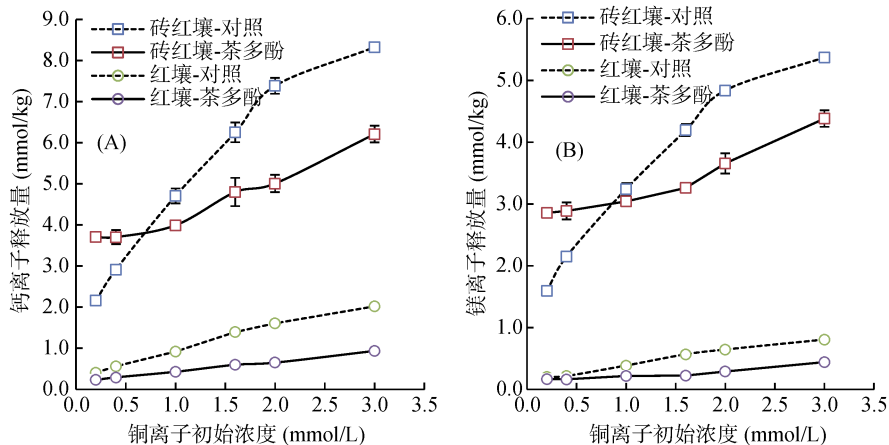


图 2 铜离子初始浓度对可变电荷土壤释放钙(A)、镁(B)离子的影响

Fig. 2 Effects of initial concentration of copper ion on releases of calcium and magnesium in variable-charge soils

(表 2), 使得钙镁离子释放量更少。另外一方面, 在低 pH 条件下, 茶多酚一般以分子形式存在; 而高 pH 条件下, 以离子形式存在。因此, 在低 pH 条件下, 茶多酚可以溶解土壤表面的钙镁离子。同时溶液中的氢离子也是溶解土壤表面钙镁的一个重要组分。

茶多酚的存在, 能够降低土壤表面钙镁离子的释放量。茶多酚降低了土壤表面的正电荷, 增加土壤表面负电荷, 从而增加土壤表面对钙镁阳离子的静电吸附量, 使得钙镁离子释放量减少(图 3)。如, 当 pH 为 5.0 时, 茶多酚的存在, 使得砖红壤的钙离子释放量由 7.15 mmol/kg 降至 4.54 mmol/kg, 红壤的钙离子释放量由 1.52 mmol/kg 降至 0.61 mmol/kg, 使得砖红

壤的镁离子释放量由 4.68 mmol/kg 降至 3.39 mmol/kg, 红壤的镁离子释放量 0.63 mmol/kg 降至 0.27 mmol/kg。比较茶多酚对砖红壤和红壤两种可变电荷土壤释放钙镁的影响发现, 茶多酚对砖红壤钙镁离子释放影响更为显著。原因主要包括两个方面: 一方面, 砖红壤比红壤含有更多的游离铁铝氧化物, 表面具有更多的正电荷, 对茶多酚有更高的吸附量, 从而使砖红壤表面负电荷的增加幅度大于红壤; 另一方面, 砖红壤中交换性钙镁含量显著高于红壤, 意味着库存较高, 从土壤中释放出钙镁的潜力也更高, 这是在相同 pH 条件下, 茶多酚使砖红壤钙镁离子释放量减少更多的主要原因。

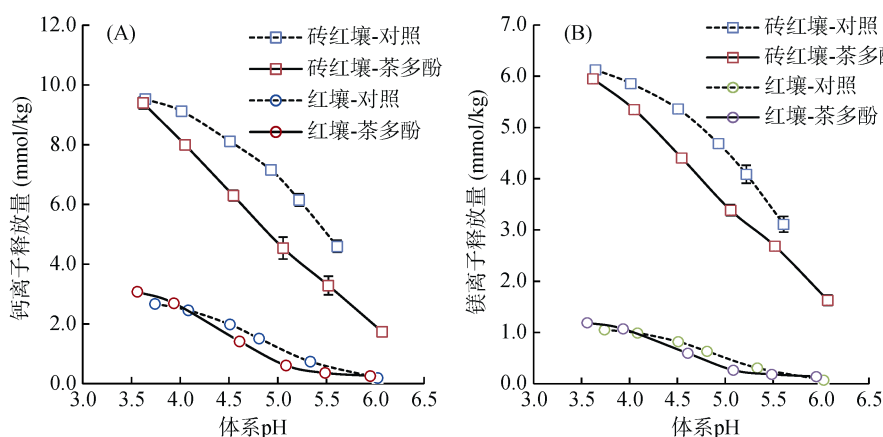


图 3 体系 pH 对砖红壤和红壤的钙(A)、镁(B)离子释放量的影响

Fig. 3 Effects of system pH on releases of calcium and magnesium in variable-charge soils

3 结论

随着茶多酚添加量的增加, 可变电荷土壤表面的负电荷增加, 土壤表面对钙镁阳离子的静电吸附量增加, 从而降低土壤表面钙镁离子的释放量。随着铜离子初始浓度的升高, 可变电荷土壤对铜离子的吸附量增加, 铜离子通过与钙镁离子发生离子交换, 与钙镁离子竞争土壤表面的吸附位点, 从而增加钙镁离子的释放。随着 pH 的升高, 可变电荷土壤表面负电荷增加, 钙镁离子释放量下降。在相同 pH 条件下, 茶多酚可以增加可变电荷表面负电荷, 减少可变电荷土壤钙镁离子的释放量。

参考文献:

[1] Yi Z G, Guo P P, Zheng L L, et al. Distribution of HCHs and DDTs in the soil-plant system in tea gardens in Fujian, a major tea-producing province in China[J]. Agriculture Ecosystems & Environment, 2013, 171: 19-24

[2] 李庆康, 丁瑞兴, 黄瑞采. 茶树凋落物在茶园土壤系统物质流中的意义[J]. 茶叶, 1988(2): 12-15

[3] Wickremasinghe K N, Sivasubramaniam S, Nalliah P. Urea hydrolysis in some tea soils[J]. Plant and Soil, 1981, 62(3): 473-477

[4] 徐仁扣, 李九玉, 姜军. 可变电荷土壤中特殊化学现象及其微观机制的研究进展[J]. 土壤学报, 2014, 51(2): 207-215

[5] Zhang G Y, Zhang X N, Yu T R. Adsorption of sulfate and fluoride by variable charge soils[J]. Journal of Soil Science, 1987, 38(1): 29-38

[6] 王代长, 孙志成, 蒋新, 等. 酸性条件下可变电荷土壤对铜吸附动力学特征[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(2): 275-279

[7] 徐明岗, 季国亮. 恒电荷土壤及可变电荷土壤与离子间相互作用的研究 III, Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附特征[J]. 土壤学报, 2005, 42(2): 225-231

[8] 李素珍, 徐仁扣. 可变电荷土壤中胶粒双电层的相互作用与阴阳离子同时吸附[J]. 土壤学报, 2009, 46(5): 948-952

- [9] 徐仁扣. 低分子量有机酸对可变电荷土壤和矿物表面化学性质的影响[J]. 土壤, 2006, 38(3): 233–241
- [10] 徐仁扣, 肖双成, 季国亮. 低分子量有机酸影响可变电荷土壤吸附铜的机制[J]. 中国环境科学, 2005, 25(3): 334–338
- [11] Wang R H, Zhu X F, Qian W, et al. Effect of pectin on adsorption of Cu(II) by two variable-charge soils from southern China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(24): 19687–19694
- [12] Wang R H, Zhu X F, Qian W, et al. Adsorption of Cd(II) by two variable-charge soils in the presence of pectin. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(13): 12976–12982
- [13] 徐仁扣. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. 土壤, 2015, 47(2): 238–244
- [14] 何刚, 袁大刚, 燕赵, 等. 茶多酚与低分子量有机酸活化土壤矿质元素的差异研究[J]. 土壤学报, 2014, 51(6): 1378–1387
- [15] 庞鑫, 王玉花, 王伟东, 等. 修剪物与茶多酚对茶树矿质吸收及根系有机酸分泌的影响[J]. 茶叶科学, 2014, 34(6): 591–600
- [16] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- [17] Wang R H, Zhu X F, Qian W, et al. Pectin adsorption on amorphous Fe/Al hydroxides and its effect on surface charge properties and Cu(II) adsorption[J]. Journal of Soils and Sediments, 2017, 17(10): 2481–2489

Effects of Tea Polyphenols and Cu on Release of Ca and Mg from Variable-charge Soils

ZHU Xiaofang^{1,3}, TANG Haoye², QIAN Wei², GONG Hua², XU Renkou²,
YU Yuanchun¹, WANG Ruhai^{2*}, WANG Ping^{1*}

(1 College of Biology and the Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3 Nanjing Institute of Supervision & Testing on Product Quality, Nanjing 210028, China)

Abstract: Batch experiments were conducted to investigate the effects of tea polyphenols, Cu and pH on the releases of Ca and Mg from two variable-charge soils (an Oxisol and an Ultisol). When the initial concentration of Cu was 2.0 mmol/L and the final system pH was 5.0, the releases of Ca and Mg from variable-charge soils decreased with the dosage increase of tea polyphenols, because of the surface negative charge was increased due to the presence of tea polyphenols. When the initial concentration of tea polyphenols was 20 g/kg and the final system of pH was 5.0, the releases of Ca and Mg from invariable-charge soils increased with the increase of initial concentration of Cu. The increase of initial concentration of Cu increased the adsorption of Cu by variable-charge soils. Cu exchanged with adsorbed Ca and Mg on the soils and competed for adsorption sites with Ca and Mg, which enhanced the releases of Ca and Mg from the two soils. When the initial concentration of tea polyphenols was 20 g/kg and initial concentration of Cu was 2.0 mmol/L, the releases of Ca and Mg from variable-charge soils decreased with the increase of suspension pH due to the increase in negative surface charge on the soils and electrostatic adsorption of Ca and Mg by the soils. At the same pH, tea polyphenols increased the negative charge of variable-charge soils and thus reduced the releases of Ca and Mg from variable-charge soils. The results above can provide useful references for the control of soil acidification and heavy metal pollution in tea gardens.

Key words: Variable-charge soils; Tea polyphenols; Releases of Ca and Mg; Oxisol; Ultisol