

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.11.013

不同 pH 的柠檬酸对茶园土壤溶出液中氟组分变化的影响^{*}

营 浩¹ 张显晨² 郜红建^{1,2**}

(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 通过连续流动搅拌法,研究了不同 pH 的柠檬酸对茶园土壤溶出液中氟组分变化的影响.结果表明,土壤溶出液的 pH 随溶出时间的延长而逐渐减小.土壤溶出液中的游离态氟和总氟的浓度随时间的延长和柠檬酸 pH 的升高而逐渐减小,且呈现初始(0—6 h)溶出浓度较高,而后(6—10 h)逐渐减缓的趋势.土壤氟的溶出过程用一级动力学方程、Elovich 方程、扩散方程和双常数方程均有较好的拟合,决定系数(R^2)均大于 0.90.低 pH(pH 3.5)条件下,F 主要以 H-F 形态存在,随着 pH 的升高(pH 4.0—5.0),H-F 形态的氟减小,Al-F 络合态的氟增多,且随时间延长,溶出浓度均降低.反应开始的前 1 h,Al-F 络合物主要以 AlF_3 为主,占氟溶出总量的 90%以上;至 7 h 时, AlF_2^+ 的溶出量逐渐增大,并逐渐超过 AlF_3 .低 pH 的柠檬酸促进土壤游离态氟和总氟的溶出,有利于络合态氟的形成,但对 Al-F 络合物的形态转化没有显著影响.

关键词 柠檬酸, 茶园土壤, 氟形态, 释放, 动力学, pH.

Variation of fluoride composition in tea garden soil leachate under citric acid of different pH

YING Hao¹ ZHANG Xianchen² GAO Hongjian^{1,2**}

(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: Variation of fluoride (F) composition in tea garden soil leachate under citric acid of different pH was studied by using the flow-stirred method. Results showed that soil solution pH decreased with the increase of reaction time. The amount of free F and total F released into soil solution increased with citric acid pH and reaction time. Moreover, the release of F from soil was initially fast and then slowed down. The concentration of F released into soil solution from 0 to 6 h was higher than from 6 to 10 h. The released of F from tea garden soil fitted the first-order reaction kinetics equation, Elovich equation, diffusion equation and double constant equation well, and the coefficient of determination (R^2) were higher than 0.90. At low pH, H-F was the main form of F. The amount of Al-F complexes, released into soil solution increased, while the amount of H-F complexes released into soil solution decreased with citric acid pH. Amount of Al-F complexes and H-F complexes, decreased with the increase of reaction time. 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. In addition, with the increase of reaction time, the amount of AlF_2^+ released from the tea garden soil increased and was higher than that of AlF_3 after 7 hours. At low pH, citric acid promoted release of F from soil and facilitated formation of F-complexes, while it had no significant impacts on the transformation among Al-F complexes.

Keywords: citric acid, tea garden soil, fluorine fractions, release, dynamics, pH.

2014 年 1 月 16 日收稿.

^{*} 国家自然科学基金(31272254); 安徽省杰出青年科学基金(1408085J01)资助.

^{**} 通讯联系人, Tel: 0551-65786447; E-mail: gaohongjian2@163.com

氟元素与人体健康密切相关^[1],茶树是聚氟植物,尤以叶片含量最高,饮茶是人体摄取氟的重要来源^[2].茶叶氟含量与茶园土壤氟形态密切相关^[3].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^[4-5].其中,pH 在很大程度上决定着土壤中氟的存在形态^[6].土壤中的低分子量有机酸来自于植物根系分泌、植物残体的分解和微生物的新陈代谢^[7].土壤中的有机酸能酸化根际土壤,影响根际的生化过程^[8].如茶园土壤中的有机酸较种植其他作物的土壤高 48 倍多,导致土壤酸化,其原因主要是茶树根系分泌有机酸的结果^[9].一般认为,根际 pH 的改变与植物根系养分吸收相偶联的质子和有机酸的分泌作用引起的^[10].根际土壤 pH 的改变程度则会影响土壤养分和污染物的形态及有效性.

土壤中的低分子量有机酸往往和土壤中的 F⁻共存^[11],它可与氟竞争吸附或改变土壤表面性质^[12],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.有机酸还可通过络合 Al³⁺而影响溶液 F⁻的形态,又可与 F⁻竞争土壤表面吸附位点,因而对 F⁻在土壤固-液之界面的反应有重要影响.柠檬酸作为一种重要的低分子量有机酸和天然有机配体^[13],在根际营养物质转化、土壤生物活性调控等方面发挥重要作用^[14].柠檬酸在不同 pH 条件下主要通过质子与氟的缔合及对 Al 的溶解、柠檬酸阴离子与铝络合以及柠檬酸阴离子在土壤表面吸附共同作用来影响茶园土壤氟的释放和存在形态.前人对有机酸影响土壤氟静态的吸附和解吸研究很多^[15-16],但对氟在固-液界面的动力学过程仍缺乏较全面的了解.

本文采用连续流动搅拌法,研究不同 pH 的柠檬酸对茶园土壤氟溶出释放过程的影响,分析茶园土壤溶出液中 pH、电导率、游离态氟、总氟及络合态氟的浓度变化规律,利用化学平衡与土壤氟释放动力学拟合的方法,阐述茶园土壤氟释放的动力学过程,为阐明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 实验材料与方法

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城南(N:30°03.04' E:103°07.97'),按蛇形法随机采取 0—20 cm 表层土.土样采集后,在室内自然风干,除去植物根系、石块、瓦砾等其它杂物后,研磨过 60 目筛备用.土壤基本理化性质参照鲍士旦^[17]的方法分析(表 1).

表 1 供试土壤的理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of test soil

采样深度/ cm	pH	有机质/ (g·kg ⁻¹)	全氮/ (g·kg ⁻¹)	有效氮/ (mg·kg ⁻¹)	有效磷/ (mg·kg ⁻¹)	有效钾/ (mg·kg ⁻¹)	水溶态氟/ (mg·kg ⁻¹)	全氟/ (mg·kg ⁻¹)
0—20	5.00	29.64	1.30	67.39	10.25	135.49	1.67	452.34

1.2 实验方法

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,加入一定量氟溶液,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 ℃ 恒温培养 60 d.

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,实验装置如图 1 所示^[18].实验装置由柠檬酸溶液、恒流泵、磁力搅拌器、恒温水浴池(控制温度±0.5 ℃)、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(孔径为 0.45 μm,直径为 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.

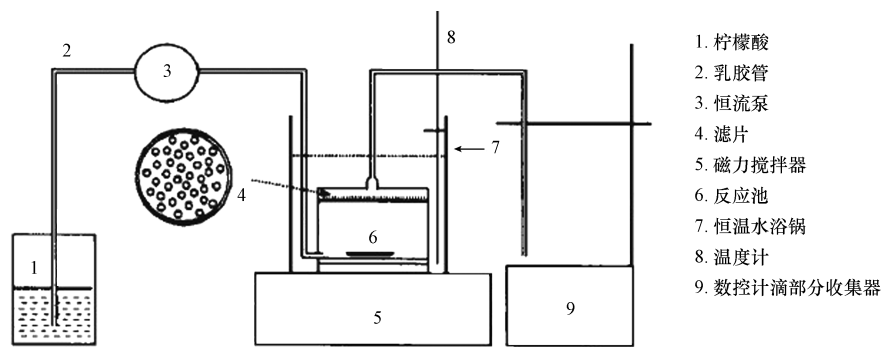


图 1 连续流动法动力学测定装置示意图

Fig.1 Sketch diagram of a continuous-flow-kinetics system

称取 1.00 g 氟污染土壤放入反应池中,分别用 pH=3.5、4.0、4.5、5.0 的 4 mmol·L⁻¹ 的柠檬酸溶液 (用 0.50 mol·L⁻¹ NaOH 溶液小心将溶液 pH 调至所需的值) 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 ℃,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^[19];总氟的浓度参考 Gao 等的方法测定^[20]:准确取 15 mL 溶出液置于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 15 mL 的 TISAB,充分搅拌混匀后,在氟离子电位测量仪上测定氟离子浓度.以浓度 0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mg·L⁻¹ 的氟标准溶液做标准曲线。

1.3.2 土壤氟释放量的计算方法^[21]

$$y_t = C_t \times V/m ; S = \sum y_t ;$$

式中,S 为土壤氟的释放量 (mg·kg⁻¹);y_t 为 t 时间段内氟的释放量 (mg·kg⁻¹);C_t 为 t 时的溶出液总氟的浓度 (mg·L⁻¹);V 为溶出液体积 (mL);m 为供试样品重量 (g)。

1.3.3 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 (式中 [] 表示浓度, () 表示活度):

$$[F]_{总} = [F^{-}] + [Al-F] + [Fe-F] + [HF] \tag{1}$$

其中,Fe²⁺ 与氟形成的络合物的平衡常数很小 (lgK<1.5)^[22],旱地土壤处于氧化状态,水溶态 Fe²⁺ 远低于 10⁻⁴ mol·L⁻¹,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 络合物的平衡常数 lgK₁=6,lgK₂=9^[23],而 pH=4.5 时,Fe³⁺ 浓度仅为 10⁻¹⁰ mol·L⁻¹,因此,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,式 (1) 中的 Fe-F 项可以忽略,此时式 (1) 变为:

$$[Al-F] = [F]_{总} - [F^{-}] - [HF] \tag{2}$$

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].溶液中的 Al-F 络合物包括不同化学计量比的一系列络合物,有:

$$[Al-F] = [AlF^{2+}] + 2[AlF_2^{+}] + 3[AlF_3] + \cdots + 6[AlF_6^{3-}] \tag{3}$$

根据质量作用定律得:

$$(Al^{3+}) = [Al-F] / [K_1(F^{-})^1/\gamma_{AlF^{2+}} + 2K_2(F^{-})^2/\gamma_{AlF_2^{+}} + 3K_3(F^{-})^3/\gamma_{AlF_3} + \cdots + 6K_6(F^{-})^6/\gamma_{AlF_6^{3-}}] \tag{4}$$

其中 γ_{AlF²⁺}、γ_{AlF₂⁺}、γ_{AlF₃}、⋯、γ_{AlF₆³⁻} 分别为 AlF²⁺、AlF₂⁺、AlF₃、⋯、AlF₆³⁻ 的活度系数,K₁、K₂、K₃、⋯、K₆ 分别为 AlF²⁺、AlF₂⁺、AlF₃、⋯、AlF₆³⁻ 的平衡常数。

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

其中, 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^[23] 的经验方程得: $I = 0.013EC$, 其中 EC 为电率, 单位为 $ms \cdot cm^{-1}$. 非 25 ℃ 下测得的电导率应校正成 25 ℃ 时的数值. 校正时按温度每升高 1 ℃, 电导率增大 2% 计算. 根据土壤溶出液的 pH、电导率、游离 F^- 和总氟的测定值, 计算溶出液中 Al^{3+} 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^[23].

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 pH 随溶出时间的延长而有不同程度的降低(图 2), 且呈前期(0—2 h)下降速率较快, 而后(2—10 h) 逐渐减缓的趋势, 最终均趋于原柠檬酸溶液的 pH. 这可能是因为土壤具有一定的缓冲能力, 土壤中的缓冲物质结合了外源 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 从而缓解了酸碱的影响, 而土壤碳酸钙含量、交换性盐基总量、土壤质地和有机质含量对于土壤缓冲性有不同程度的影响^[24].

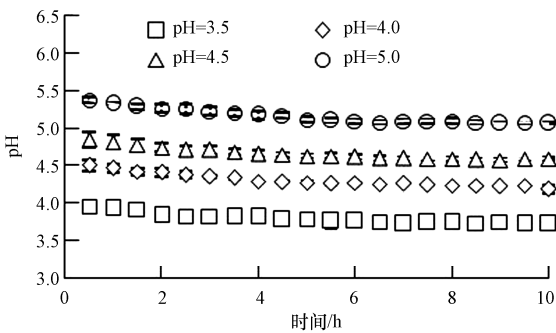


图 2 柠檬酸作用下土壤流出液 pH 的变化

Fig.2 Variation of soil effluent pH under citric acid treatment

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 3), 在反应开始的 0—6 h, 游离态氟的浓度下降较快从 800.00—855.53 $\mu mol \cdot L^{-1}$ 下降到 75.26—86.39 $\mu mol \cdot L^{-1}$, 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 25.72—36.63 $\mu mol \cdot L^{-1}$. 相同溶出时间内, 土壤溶出液中游离态氟的浓度随柠檬酸 pH 的升高而降低.

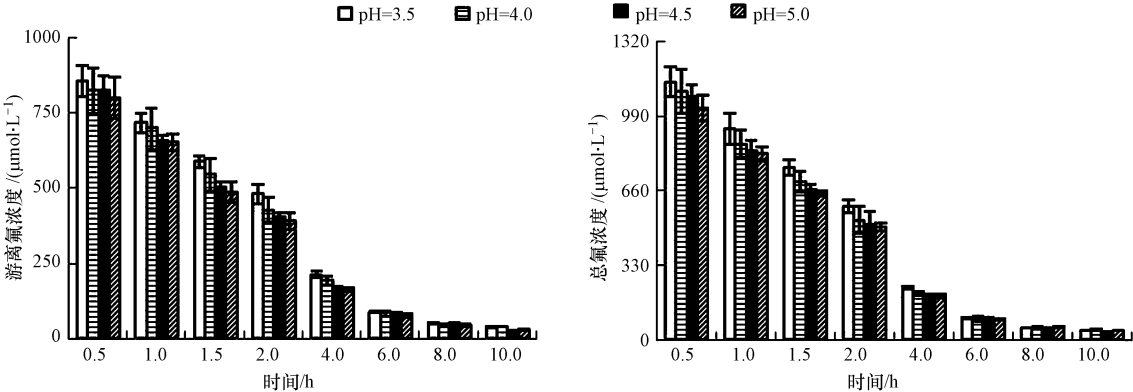


图 3 不同 pH 柠檬酸对茶园土壤溶出液中游离态氟和总氟浓度的影响

Fig.3 Effect of citric acid pH on the release of free F and total F from the tea garden soil

茶园土壤溶出液中总氟的浓度随溶出时间的延长而逐渐降低(图 3),反应开始的 0—6 h,总氟的释放浓度下降较快从 1026.32—1144.16 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降到 92.89—95.46 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,浓度减少了 90% 以上;至 10 h 时,土壤释放的总氟的浓度保持在 35.61—44.09 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.相同溶出时间内,土壤溶出液中总氟的浓度随柠檬酸 pH 浓度的升高而降低.这可能是因为土壤溶出液中游离铝离子以及较高活度的氢离子与氟离子配合形成稳定性高但又易溶于水的水溶态氟配合物,随茶园土壤 pH 下降,氟铝交互作用增强^[16],氢离子和游离铝离子的增加,使土壤中固态氟易于溶解并向水溶态氟转化^[25],结果使水溶态氟含量增加.谢忠雷等^[26]在研究其他地区茶园土壤水溶态氟与土壤 pH 的关系时也得到同样的结果.在有机酸存在下,一方面有机酸阴离子通过竞争表面吸附位使 F 的解吸量增加;另一方面溶液中有有机酸阴离子与 F 竞争可溶性 Al 形成 Al-有机络合物,这一过程使土壤溶液中游离 F 浓度增加.因为随着 pH 的升高,溶液中可溶性 Al 的量减小^[23],有机酸与 F 竞争可溶性 Al 对 F 解吸的影响逐渐减小.

低 pH 条件下,土壤含铝固相较高的溶解度,可使 F^- 的吸附量降低土壤表面正电荷数量增加,虽然有利于 F^- 的吸附,但 F^- 一旦与表面晶格中的 Al 形成表面络合物后,将使表面晶格中 O—Al 键化学强度降低和断裂,并导致 F^- 以 Al-F 络合物的形态又回到溶液中,从而表现为 F^- 的吸附量减少.而在高 pH 条件下,由于表面负电荷增加,部分带正电荷的 Al-F 络合物又可重新被吸附,使 F^- 的吸附量增加^[7].此外,土壤对有机酸的吸附量在 pH 3.5—5.0 范围内,随 pH 降低而升高^[27],从而可能会促进土壤氟的释放.

土壤氟溶出总量随柠檬酸 pH 的降低和反应时间的延长而逐渐增加(图 4),从反应开始的 15.39—17.16 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 76.55—86.80 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,至 10 h 时,土壤氟溶出总量占土壤总氟含量的 72.72%—82.46%.

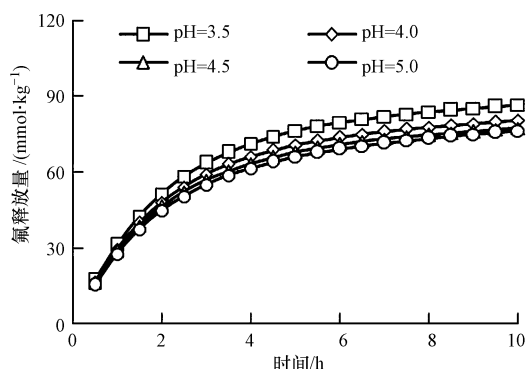


图 4 柠檬酸对氟释放的动力学影响

Fig.4 Influence of citric acid on F release kinetics

土壤溶液中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 2),且拟合性均较好,其决定系数(R^2)均大于 0.90.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 0.93,这反映了不同 pH 柠檬酸作用下 F 释放机制的复杂性.从土壤溶出液中氟的释放量看,一级动力学最大释放量基本上是随着柠檬酸 pH 的升高而减小. Elovich 方程中的速率常数(b 值)也随柠檬酸 pH 的升高而减小,这也说明随着溶出液中氟的浓度随柠檬酸 pH 的升高而减小.然而, 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^[28],与土壤氟的吸附-解吸、络合-溶解等复杂的反应过程相吻合,这也说明了不同 pH 柠檬酸作用下 F 释放机制的复杂性.造成这种现象的原因可能是: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^[29],从而改变了土壤氟的溶出释放过程.

2.2 柠檬酸对土壤氟溶出形态的影响

在柠檬酸作用下,溶出液中与 H^+ 缔合的氟(以 H-F 形态存在)的浓度随反应时间的延长均有不同程度的减小(图 5),在低 pH 条件下(pH 3.5)减小最为显著,从反应开始的 138.75 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 减小到

10.20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;随着柠檬酸 pH 的升高减小的趋势逐渐变缓,从反应开始的 5.05—38.09 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 减小到 0.36—3.59 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

表 2 氟释放动力学的主要参数

Table 2 Major parameters of F release kinetics

柠檬酸 pH	一级动力学方程 $\ln(1-qt/q_{\infty})=-K't$			Elovich 方程 $qt=a+b\ln t$		扩散方程 $qt=a+bt^{1/2}$		双常数方程 $qt=at^b$	
	q_{∞}	K'	R^2	b	R^2	b	R^2	b	R^2
3.5	86.59	0.44	0.9992	24.16	0.9859	26.08	0.9090	0.38	0.9320
4.0	80.27	0.45	0.9987	22.22	0.9874	24.00	0.9121	0.37	0.9356
4.5	77.02	0.45	0.9983	21.21	0.9881	22.92	0.9135	0.37	0.9373
5.0	75.87	0.43	0.9974	21.10	0.9917	22.89	0.9235	0.38	0.9442

注: a, b :常数; R^2 :决定系数; t :时间(h); qt : t (h)时的释放量($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$); q_{∞} :最大释放量($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$); K' :表观解吸速率常数($1/h$).

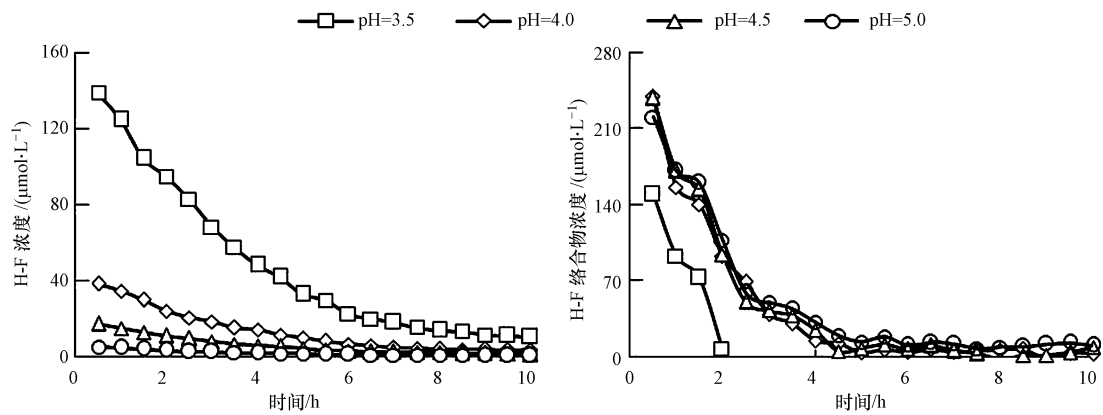


图 5 不同 pH 柠檬酸对流出液中 H-F 和 Al-F 络合物浓度变化的影响

Fig.5 Effect of citric acid pH on the concentration of H-F and Al-F complexes in soil effluent

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),在低 pH 条件下(pH 3.5),反应前 2 h,Al-F 络合物的浓度从 149.87 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到 7.41 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,随着时间的延长,F 大部分以 H-F 的形态存在.随着柠檬酸 pH 的升高,溶出液中 Al-F 络合物的浓度没有明显变化.

络合态氟的溶出浓度随柠檬酸处理时间的延长而逐渐减小(图 6),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,从反应开始的 226.32—288.62 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 减小到 6.51—16.87 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.在相同时间内,络合态氟的溶出浓度随 pH 的升高而逐渐减小.这可能是因为土壤溶出液中游离铝离子以及较高活度的氢离子与氟离子配合形成稳定性高但又易溶于水的水溶态氟配合物,随茶园土壤 pH 下降氢离子和游离铝离子的增加,使土壤中固态氟易于溶解并向水溶态氟转化^[25].在低 pH(pH 3.5)条件下,土壤溶出液中含有大量的氢离子,使氟更易于向 H-F 形态转化.Fung 和 Wong^[30]还发现当土壤 pH 值从 3.5 增加到 4.0 以上后茶树氟吸收明显降低^[31],可能与低 pH 使 HF 的浓度升高有关,因为 HF 以扩散方式通过植物细胞膜的速度比离子形态的氟(F)快.

土壤溶液中不同形态 Al-F 络合物的相对数量与 F⁻ 的浓度关系密切^[32],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⁻ 主要以 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^[32].

在反应开始的 1 h 内,不同浓度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 6.22%—6.39%,而其它形态的 Al-F 络合物含量较少(图 7).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 7 h 时,溶出液中 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 29.46%—38.60%,AlF₂⁺ 和 AlF²⁺ 所占比例增加,分别占总量的 57.44%—64.07% 和 2.21%—

6. 47%, AlF_2^+ 也成为 Al-F 络合物的主要形态. 在相同反应时间内, 溶出液中 Al-F 络合物的浓度并无明显差异.

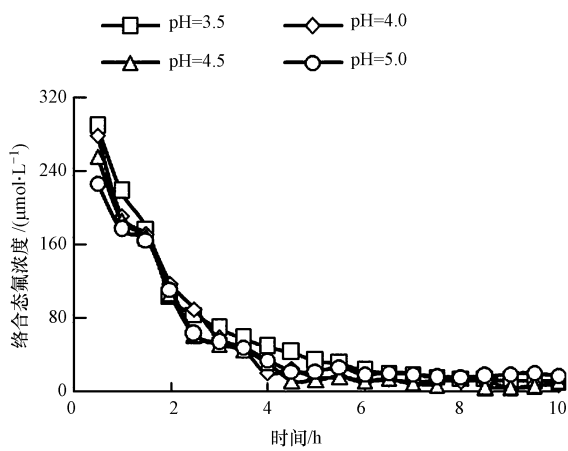


图 6 不同 pH 柠檬酸对流出液中络合态氟浓度变化的影响

Fig.6 Effect of citric acid pH on the concentration of F complexes in soil effluent

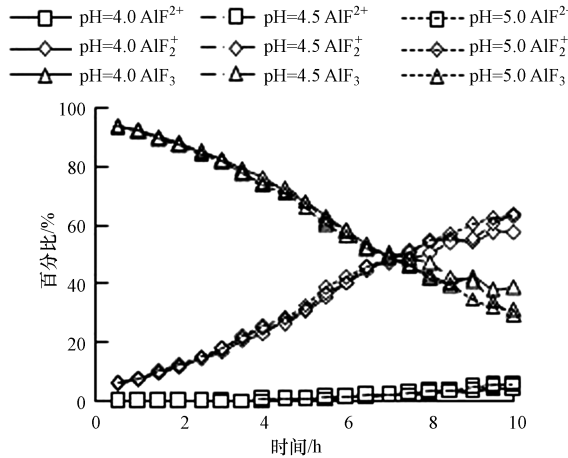


图 7 土壤溶出液中各种 Al-F 络合物形态所占的百分比

Fig.7 The percentage of different Al-F complexes in soil effluent

在反应初期, 溶出液中氟的浓度 ($C(\text{F}^-)$) 较大, $C(\text{Al}^{3+}):C(\text{F}^-)$ 则较小, 此时溶出液中含有氟的形态以 H-F 、 F^- 和 AlF_3 为主. 随着反应时间的延长, $C(\text{Al}^{3+}):C(\text{F}^-)$ 增大, 溶出液中的 F 主要以带正电荷的 Al-F 络合物形态存在为主, 如 AlF_2^+ 、 AlF_2^{2+} . 张显晨等^[19] 的研究证实, 低浓度的 Al^{3+} 促进茶树根部对 F 的吸收富集, 并且随着 $C(\text{Al}^{3+}):C(\text{F}^-)$ 的增加, 茶树对 F 的吸收主要由离子态转变为 Al/F 络合态, 茶苗根部对 F 的吸收与植株对 F 的富集, 均呈增长趋势. 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 F 的吸收, 减少 F 对茶树的毒害作用^[33].

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, 以动力学控制过程为主, 此过程溶出量达总量的 90% 以上; 而后 (6—10 h) 逐渐减缓的趋势, 以平衡控制过程为主.
- (2) 低 pH 柠檬酸促进土壤水溶态氟、总氟的溶出, 且随时间延长, 溶出浓度均降低. 低 pH 柠檬酸有利于溶出液中的氟向络合态氟的形态转化. 柠檬酸对土壤氟的溶出过程可用一级动力学方程和 Elovich 方程可拟合, 决定系数 (R^2) 均高于 0.98.
- (3) 溶出反应开始的 1 h 内, AlF_3 含量占 Al-F 络合物的 90% 以上. 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^{2+} 、 AlF_2^+ 的所占比例增加. 至 7 h 时, 溶出液中的 AlF_2^{2+} 、 AlF_2^+ 的所占比例均超过 AlF_3 . 不同 pH 柠檬酸对土壤溶出液中 Al-F 络合物的形态转化没有显著影响.

参 考 文 献

[1] Cao J, Bai X X, Zhao Y, et al. The Relationship of Fluorosis and Brick Tea Drinking in Chinese Tibetans [J]. Environmental Health Perspectives, 1996, 104 (12): 1340-1343

[2] 陆英, 刘仲华. 茶叶中氟的研究进展 [J]. 吉首大学学报: 自然科学版, 2004, 25 (4): 84-88

[3] 谢忠雷, 邱立民, 董德明, 等. 茶叶氟含量及其影响因素 [J]. 吉林大学自然科学学报, 2001 (2): 81-84

[4] 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

[5] 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

[6] Galina A, Evdokimova. Fluorine in the Soils of the White Sea Basin and Bioindication of pollution [J]. Chemosphere, 2001, 42 (1):

35-43

- [7] Strobel B W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution; A review[J]. *Geoderma*, 2001, 99(3/4): 169-198
- [8] 丁永祯, 李志安, 邹碧. 土壤低分子量有机酸及其生态功能[J]. *土壤*, 2005, 37(3): 243-250
- [9] 陆建良, 梁月荣. 茶树根系特性与茶园管理[J]. *茶叶科学简报*, 1994, (1): 1-5
- [10] 张福锁, 曹一平. 根际动态过程与植物营养[J]. *土壤学报*, 1992, 29(3): 239-250
- [11] 杨杰文, 钟来元, 郭荣发. pH 和有机酸对氟溶出砖红壤中铝离子的影响[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(2): 216-221
- [12] Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. 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
- [13] 胡红青, 贺纪正, 李学垣. 多种有机酸共存对可变电荷土壤吸附磷的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 1999, 5(2): 122-128
- [14] 沈阿林, 李学垣, 吴受容. 土壤中低分子量有机酸在物质循环中的作用[J]. *植物营养与肥料学报*, 1997, 3(4): 363-369
- [15] 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
- [16] 谢忠雷, 刘磊, 侯赞梅, 等. 氟铝交互作用对茶园土壤氟吸附动力学特征的影响[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2006, 36(增刊): 154-158
- [17] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社(第三版), 2010: 25-114
- [18] 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
- [19] 张显晨, 郇红建, 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
- [20] Gao H J, Zhang Z Z, Wan X C. 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
- [21] 王瑾, 李小坤, 鲁剑巍, 等. 不同酸提取条件下几种含钾矿物中钾释放动力学研究[J]. *中国农业科学*, 2012, 45(22): 4643-4650
- [22] 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
- [23] 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
- [24] 刘伟, 尚庆昌. 长春地区不同类型土壤的缓冲性及其影响因素[J]. *吉林农业大学学报*, 2001, 23(3): 78-82
- [25] Arnesen A K M. Fluoride solubility in dust emission from an aluminum smelter[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26: 1564-1570
- [26] 谢忠雷, 邱立民, 董德明, 等. 茶叶中氟含量及其影响因素[J]. *吉林大学自然科学学报*, 2001(2): 81-84
- [27] 喻艳红, 张桃林, 李清曼, 等. pH、离子强度和介电常数对低分子量有机酸在红壤中吸附行为的影响[J]. *土壤*, 2010, 42(3): 479-484
- [28] 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
- [29] 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
- [30] Fung K F, Wong M H. Effects of soil pH on the Uptake of Al, F and other elements by tea plants[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2002, 82: 146-152
- [31] Stevens D P, McLaughlin M J, Alston A M. Phytotoxicity of hydrogen fluoride and fluoroborate and their uptake from solution culture by *lycopersicon esculentum* and *avenasativa*[J]. *Plant and Soil*, 1998, 200: 175-184
- [32] 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
- [33] 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.