DOI: 10.13718/j. cnki. xdzk. 2022. 12. 016

# 基于电解阳极酸化快速提高 石灰性土壤铁、锰元素的有效性

## 杨文娜1, 冉文秀2, 李忠意1, 王鑫3, 程永毅1, 高明1

西南大学资源环境学院,重庆 400715; 2. 重庆市酉阳土家族苗族自治县农业农村委员会,重庆 酉阳 409800;
重庆市九龙坡区农业技术推广站,重庆 400051

摘要:为提高石灰性土壤中铁、锰元素有效性,采用外加直流电源对石灰性土壤进行电解处理,研究了不同电压大小(10,30,50,70,90 V)和时间(1,2,3 d)通电处理对石灰性土壤 pH 值、有效铁和有效锰质量分数的影响.结果 表明:对土壤进行通电处理后,阳极土壤的 pH 值显著降低,阴极土壤的 pH 值略有升高,远离两极的土壤 pH 值 无显著变化.阳极土壤酸化后能增加土壤中铁、锰元素的有效性.阳极土壤中有效铁和有效锰质量分数随外加直流 电压大小和时长的增加而快速增加.在 50 V 和 30 V 的外加电压条件下电解处理 10 h 就可使土壤中的有效铁和有 效锰分别达到极高质量分数水平.在农业生产实践中,可通过外加直流电源降低根际土壤(阳极土壤)pH 值,进而 达到快速提高石灰性土壤中铁、锰元素的有效性,缓解作物营养元素缺乏的问题.

关键 词:石灰性土壤;营养元素;有效性;土壤酸化;根际土壤
中图分类号: S156.99
文献标志码: A

文章编号:1673-9868(2022)12-0156-07



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

## Rapidly Improve the Availability of Fe and Mn in Calcareous Soil Based on Electrolytic Anodic Acidification Treatment

YANG Wenna<sup>1</sup>, RAN Wenxiu<sup>2</sup>, LI Zhongyi<sup>1</sup>, WANG Xin<sup>3</sup>, CHENG Yongyi<sup>1</sup>, GAO Ming<sup>1</sup>

1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Chongqing Youyang Agriculture and Rural Committee, Youyang, Chongqing 409800, China;

3. Chongqing Jiulongpo District Agricultural Technology Extension Center, Chongqing 400051, China

**Abstract**: To improve the bioavailability of Fe and Mn in calcareous soil, an external DC power supply was used to electrolyze the calcareous soil with different voltages (10, 30, 50, 70 and 90V) and durations (1, 2 and 3 days). After electrolytic treatments, we measured the pH value, available Fe and Mn in the calcareous soil. The results showed that the soil pH near the anode decreased significantly after electrolysis.

收稿日期: 2021-05-12

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFC0502303);国家自然科学基金项目(41701256).

作者简介:杨文娜,硕士研究生,主要从事土壤质量与环境的研究.

通信作者:李忠意,副教授,硕士研究生导师.

Differently, pH value of soil near the cathode increased slightly and the pH of the soil far away from the two electrodes was hardly changed. Compared to the soil far away from the anode, there was higher contents of available Fe and Mn in the soil around anode because of soil acidification. The contents of available Fe and Mn in the soil around anode because of magnitude and duration of the applied DC voltage. The contents of available Fe and Mn can reach to extremely high levels after electrolytic treatments for 10 h under voltages of 50 V and 30 V, respectively. Therefore, if we treat the rhizosphere soil as anodic soil in agricultural practice, the availability of Fe and Mn in the calcareous rhizosphere soil can be improved by electrolytic treatment and the symptoms of nutrient deficiency can be alleviated. **Key words**: calcareous soil; nutrient elements; availability; soil acidification; rhizosphere soil

土壤对植物营养元素的供给不仅与土壤中该元素的总量有关,更取决于其生物有效性.营养元素的生 物有效性受其在土壤中化学存在形态的影响,以溶解态和可交换态存在的元素最易被植物吸收利用,是土 壤中短期内最具生物有效性的组分[1-3].我国北方大部分土壤,南方石灰岩和其他钙质母岩发育形成的土 壤,酸碱度常呈碱性<sup>[4]</sup>.在这些石灰性土壤中,铁、锰、锌等植物必须的营养元素常以其氢氧化物的形态存 在,在土壤中的溶解度极低,难以被植物吸收利用<sup>[5-6]</sup>.磷也常在石灰性土壤中形成难溶的磷酸钙<sup>[7-8]</sup>.因 此,尽管这些营养元素在石灰性土壤中的全量不一定低,但受土壤 pH 值的影响而有效态质量分数较低, 导致作物出现缺铁性黄化症、缺锌的小叶病或缺锰的灰斑病等缺素症状,对农业生产产生负面的影响.为 解决石灰性土壤中微量元素的缺素症,实践中常对植物补施相应的肥料,这些肥料常以叶面喷施的水溶性 肥料为主,如叶面铁肥等<sup>[9-10]</sup>.叶面水溶性肥料的购买和施用成本较高,需要大量的机械和农用装备,目前 尚未在我国大规模推广使用. 除此之外,降低石灰性土壤 pH 值以提高土壤中养分元素的生物有效性是缓 解石灰性土壤中作物营养元素缺乏的潜在途径之一,通常向土壤中增施酸化剂以提高土壤中营养元素的有 效性[11-12].常用的酸化剂有硫磺、硫酸、磷酸、硫酸铝等[13],但长期使用含硫的酸化剂会使土壤板结,使用 硫酸铝会发生铝毒害,使用磷酸会造成磷的累积,从而产生负面作用[14].理论上,除施加酸化剂以外,对 土壤施加直流电场电解土壤也可改变土壤的酸碱度,从而影响营养元素的有效性.但这种电化学手段在土 壤学中的主要应用是对各种类型的污染土壤进行电动修复,而未见采用该方法提高石灰性土壤元素有效性 的研究报道<sup>[15-22]</sup>.如能基于电解反应中的阳极酸化过程降低石灰性土壤的 pH 值,从而提高石灰性土壤中 部分营养元素的有效性,则能为缓解石灰性土壤中植株的缺素症状提供新的技术手段.因此,本研究通过 室内模拟试验方法对喀斯特石灰土进行了不同电压梯度和时长的直流电解反应,分析了阳极电解过程对土 壤酸化程度和土壤铁、锰两种营养元素有效性的影响.

## 1 材料与方法

#### 1.1 土样采集与制备

石灰性土壤采自重庆市北碚区中梁山石灰岩槽谷(东经 106.4379°,北纬 29.7667°,海拔 505 m),成土 母质为三叠系嘉陵江组石灰岩.在石灰岩槽谷区采用便携式 pH 计粗略测定土壤 pH 值为碱性后采集土壤 样品,采集深度为耕层 0~20 cm.土样采回后在室内自然风干,剔去石砾、植物残渣等侵入体,磨碎过 2 mm 尼龙筛备用.

#### 1.2 土壤电解处理

基于电解反应中的阳极溶液酸化原理以降低阳极土壤 pH 值从而提高营养元素的有效性,对土壤进 行电解反应(图1),将 500 g 过 2 mm 筛的土样填装在电解槽中,所形成的土体长、宽、高分别为 20,5, 5 cm. 电解槽的两端分别放置宽 4.8 cm,高 7.0 cm 和厚 0.8 mm 的钛板电极,两钛板电极分别与直流稳 压电源的正负极相连,与正极相连的钛板电极为阳极,与负极相连的钛板电极为阴极.为使钛板电极与土 体接触良好,用滤纸将钛板电极包裹后紧实地固定在土体两端.在土壤表面均匀缓慢地滴加 150 mL 的去 离子水,使土壤含水量为 30%,平衡 4 h 后,打开直流电源对土壤进行通电电解处理.当打开直流电源并 形成电流回路时,阳极土壤溶液中 H<sub>2</sub>O 解离出的 OH<sup>-</sup> 会将电子传递给钛板电极,而 OH<sup>-</sup> 失去电子后变 成 O<sub>2</sub>,土壤溶液中剩余大量的 H<sup>+</sup>,从而使阳极土壤酸化,增加了阳极土壤中土壤铁、锰、锌等元素的溶 解度,从而提高了这些元素的生物有效性.



#### (a) 示意图



#### (b) 实物图

图 1 土壤通电电解处理图

本研究考察了不同外加直流电压大小和不同电解时间对阳极土壤酸化和铁、锰元素有效性的影响效 果.不同电压梯度设置为10,30,50,70,90 V,电解时间均为10 h.不同通电时间设置为1,2,3 d,外 加直流电压均为50 V.同时设置不进行通电处理但其余步骤与实验步骤相同的空白对照处理,每个处理设 置3个重复.土样通电处理结束后,将电解槽中的土壤分4段取出.从阳极到阴极分别编号为①,②,③, ④(图1),后续文本和图表中分别称为1,2,3,4号位土样.将土样在室内风干过筛后测定 pH 值、有效铁 和有效锰的质量分数.其中土壤 pH 值采用电位法测定(土水比1:2.5),土壤有效铁和有效锰采用 DTPA 提取—原子吸收分光光度法(Z-5000,日本日立)测定.

## 1.3 数据处理

采用 Excel 2016 对数据进行整理和绘图,采用 IBM SPSS 22.0 对数据进行统计分析、差异性分析和相 关性分析,不同处理之间的多重比较采用 LSD 最小显著差数法(p<0.05).

## 2 结果与分析

## 2.1 电解处理对石灰性土壤酸度的影响

对土样进行不同电压和时间的通电处理后,土壤的 pH 值均有一定的变化(图 2 和图 3).在 10 h的 通电处理后,中间位置 2 号和 3 号土壤 pH 值变化不大,靠近阴极的 4 号土壤的 pH 值随着电压梯度的 增加有所增加,但靠近阳极的 1 号土壤 pH 值随着电压梯度的增加而出现明显的下降(图 2).阳极处的 土壤,在 10 V的电压处理 10 h 土壤 pH 值无明显变化,30 V的电压处理 10 h 土壤 pH 值由对照(CK)的 8.01降低至 7.88,50 V电压处理后土壤 pH 值为 7.46,70 V电压处理后土壤 pH 值为 7.10,90 V电压 处理后土壤 pH 值为 6.24.统计学分析结果表明,靠近阳极的 1 号土壤和靠近阴极的 4 号土壤 pH 值在 不同通电电压间差异有统计学意义,而位于 2,3 号中间位的土壤 pH 值在不同通电电压间的差异无统计 学意义. 同样,在50V电压条件下,随着土壤通电处理时间的增加,阳极土壤的 pH 值显著降低(图3),通 电 1 d 后 pH 值由 8.01 降至 7.03, 通电 2 d 后土样 pH 值为 5.83, 通电 3 d 时其土样 pH 值降低到了 5.12. 靠近阳极的1号土壤和靠近阴极的4号土壤 pH 值在不同通电时间内差异有统计学意义, 而位于中间位置 的土壤 pH 值差异无统计学意义.从图 2 和图 3 可以得出,通电处理对位于阳极位置的石灰性土壤具有较 明显的酸化作用,并目这种作用随通电电压和时间的增加而增加。所以,对土壤进行通电处理可有效降低 阳极土壤的 pH 值.

oH值

6

5

4



小写字母不同表示 p<0.05, 差异有统计学意义. 图 2 不同电压大小处理 10 h 后土样的 pH 值

土壤位 小写字母不同表示 p<0.05, 差异有统计学意义. 图 3 在 50 V 电压下处理不同天数后土样的 pH 值

3

2

### 2.2 电解处理对石灰性土壤铁有效性的影响

对照(CK)土样的有效铁质量分数为 8.87 mg/kg. 按照王淑英等<sup>[23]</sup>的评价标准,研究区域土壤的有效 铁处于低质量分数水平(6.0~9.0 mg/kg). 在不同通电电压处理 10 h 后, 30 V 电压下阳极土壤的有效铁 质量分数达到 11.0 mg/kg, 处于中等质量分数水平(9.0~12.0 mg/kg); 而 50 V 电压下阳极土壤的有效 铁质量分数为16.9 mg/kg,达到极高质量分数水平(>16.0 mg/kg).不同电压处理下靠近阳极的1号土 壤有效铁质量分数高于对照处理土样(图4).在10,30,50,70,90 V的外加直流电压下电解10 h后,阳 极土壤的有效铁质量分数分别是对照土样的 1.1, 1.2, 1.9, 2.7, 4.0 倍. 电解处理 1, 2, 3 d 后阳极土壤 的有效铁质量分数分别为 22.5,53.7 和 80.8 mg/kg,分别是对照处理土样有效铁质量分数的 2.5,6.1, 9.1倍(图 5).统计学分析表明,同一外加电压下,靠近阳极的1号位土壤有效铁质量分数与其他位置的差 异有统计学意义.因此,不同电压和通电时间处理下阳极土壤有效铁质量分数差异有统计学意义,阳极土 壤有效铁的质量分数随外加直流电压大小和时长的增加而快速增加.



图 4 不同外加电压下处理 10 h 后土样的 有效铁质量分数

图 5 在 50 V 电压下处理不同天数后

十样的有效铁质量分数

CK

**1** d

**2** d

**3** d

进一步将所有测定土样的 pH 值和有效铁进行相关性分析,可以看出土壤有效铁质量分数与 pH 值间 呈极显著的负相关(图 6).这说明了土壤有效铁的质量分数与 pH 值间关系密切,土壤 pH 值越低,土壤的 有效铁质量分数越高.本研究中土壤有效铁和 pH 值之间关系可采用一元二次方程进行较好的拟合,根据 该拟合方程计算出当土壤 pH <7.3 时,土壤的有效铁质量分数就可以达到 16.0 mg/kg 以上的极高质量分 数水平.可见,石灰性土壤 pH 值较高,土壤中的铁元素主要以(氢)氧化物的沉淀态形式存在,土壤中以溶 解态和吸附态为主的有效铁质量分数较低,但通过对土壤进行直流电解处理,利用阳极酸化降低土壤 pH 值至中性或弱酸性后,便能使土壤有效铁的质量分数显著增加.

#### 2.3 电解处理对石灰性土壤锰有效性的影响

与土壤中有效铁的质量分数变化规律类似,随着土壤通电电压和通电时间的增加,在阳极处土壤有效 锰的质量分数均有明显增加(图 7 和图 8).对照(CK)土样的有效锰质量分数为 10.3 mg/kg,而在 10,30, 50,70,90 V 的直流电压下处理 10 h 后阳极土壤中有效锰质量分数分别为 10.0,12.4,22.1,30.4 和 95.2 mg/kg,是对照土样的 1.0,1.2,2.1,3.0,9.2 倍(图 7).在 50 V 的外加直流电压下处理 1,2,3 d 后阳极土壤的有效锰质量分数分别为 30.1,133.5,183.4 mg/kg,是对照处理土壤有效锰质量分数的 2.9, 13.0,17.8 倍(图 8).所以在大于 30 V 的直流电压下通电处理 10 h 以上就能使阳极土壤的有效锰质量分 数达到极高质量分数水平(>12 mg/kg)<sup>[23]</sup>.全部测定土样的 pH 值和有效锰质量分数间的相关性分析结 果如图 9,二者间呈极显著的负相关(r=-0.953\*\*).所以与土壤有效铥的处理效果相同,对土壤进行直 流电解处理,利用阳极酸化降低土壤 pH 值便能使土壤有效锰的质量分数显著增加.



土样的有效锰质量分数

## 3 讨论

在对土壤外加直流电压进行电解时,其阳极电极会消耗 OH<sup>-</sup> 而使土壤溶液中 H<sup>+</sup>浓度增加从而酸化 土壤. 阴极电极会将电子传递给 H<sup>+</sup>产生 H<sub>2</sub>,从而使土壤中 OH<sup>-</sup>浓度增加,导致土壤碱性增强. 从图 2 和 图 3 的数据可以看出,电解过程中阳极对其附近土壤的酸化程度远大于阴极对其附近土壤的碱化程度. 阴 极土壤的碱化程度并不明显,所以电解过程导致阴极土壤碱化的负面作用并不大. 但值得注意的是,阳极 电极仅对靠近电极附近的土壤酸化效果明显,而不能酸化离电极稍远处的土壤. 本研究中电解处理对 2 号 和 3 号位的土壤 pH 值和有效铁、锰质量分数均无明显影响,所以,外加直流电源电解土壤的特点是阳极 土壤酸化迅速和铁、锰有效性提升效果明显,阴极土壤碱化程度较弱,但阳极土壤的酸化范围有限.

基于电解过程提高土壤铁、锰有效性的特点,提出农业生产实践中可采用外加直流电源处理提高土壤 营养元素有效性的技术手段(图 10).在实际应用中,该方法主要用于短期内快速提高果树及其他植物根际 土壤营养元素(磷、铁、锰、锌等)的有效性.可在树木根系生长旺盛的根际土壤中(一般为树冠滴水线处的 土壤)插入钛板电极或其他惰性电极作为阳极,然后在远离树干方向距离该钛板电极一定距离的非根际土 壤中再插入一个钛板电极或其他惰性电极作为阴极.电极埋入土壤中的深度尽量与土壤中根系分布区域的 土层厚度一致(图 10).当打开直流电源并形成电流回路时,阳极溶液酸化使得根际土壤酸化,增加了石灰 性土壤中磷、铁、锰、锌等元素的溶解度,从而提高了其生物有效性.为保障人身安全,实际应用中直流电 源的电压数值不宜超过 50 V.为使根系土壤酸化速率更快,土壤的含水率越高越好.农业生产中,可在浇 水灌溉后对土壤进行通电酸化.另外,阳极电极(根际)和阴极电极(非根际)的数量并不限于1个,可同时 布置多个电极,形成多个并联电路,实现同时酸化多个根际土壤区域的目的.



图 10 一种降低根际土壤 pH 值从而提高营养元素有效性的方法示意图

## 4 结论

对土壤施加直流电压进行电解处理后能明显降低阳极土壤的 pH 值并增加阳极土壤中铁、锰元素的有效性. 阳极土壤中有效铁和有效锰质量分数随外加直流电压大小和时长的增加而快速增加. 在 50 V 和 30 V 的外加电压条件下电解处理 10 h 就可使土壤的有效铁和有效锰质量分数分别达到极高质量分数水 平. 电解过程导致阴极土壤碱化的负面作用并不明显,但阳极土壤的酸化范围有限. 在农业生产实践中,可采用电解土壤方法在短期内快速提高果树及其他植物根际土壤铁、锰等营养元素的生物有效性.

#### 参考文献:

[1] GE Y, MURRAY P, HENDERSHOT W H. Trace Metal Speciation and Bioavailability in Urban Soils [J]. Environ-

mental Pollution, 2000, 107(1): 137-144.

- [2] WHITE J G, ZASOSKI R J. Mapping Soil Micronutrients [J]. Field Crops Research, 1999, 60(1): 11-26.
- [3] MAIZ I, ARAMBARRI I, GARCIA R, et al. Evaluation of Heavy Metal Availability in Polluted Soils by Two Sequential Extraction Procedures Using Factor Analysis [J]. Environmental Pollution, 2000, 110(1): 3-9.
- [4] ZHANG J B, ZHU T B, MENG T Z, et al. Agricultural Land Use Affects Nitrate Production and Conservation in Humid Subtropical Soils in China [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2013, 62: 107-114.
- [5] 王帅,赵敬坤,王洋,等. 重庆花椒种植区主要类型土壤剖面的肥力特征 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2021, 43(11): 40-47.
- [6] 张红霞,魏方方,王家顺,等. 安顺山药根茎与土壤中矿质元素相关性分析 [J]. 西南大学学报(自然科学版),2017, 39(5):31-36.
- [7] 蔡观, 胡亚军, 王婷婷, 等. 基于生物有效性的农田土壤磷素组分特征及其影响因素分析 [J]. 环境科学, 2017, 38(4): 1606-1612.
- [8] 翟龙波,章熙锋,陈靖,等.施肥对坡地土壤团聚体与磷素赋存形态的影响[J].西南大学学报(自然科学版),2019, 41(7):105-115.
- [9] WANG X Q, DENG S H, ZHOU Y M, et al. Application of Different Foliar Iron Fertilizers for Enhancing the Growth and Antioxidant Capacity of Rice and Minimizing Cadmium Accumulation [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021, 28: 7828-7839.
- [10] SHI P B, SONG C Z, CHEN H J, et al. Foliar Applications of Iron Promote Flavonoids Accumulation in Grape Berry of Vitis vinifera Cv. Merlot Grown in the Iron Deficiency Soil [J]. Food Chemistry, 2018, 253: 164-170.
- [11] 张书捷,张新疆,王娟,等.施用土壤酸化剂和调整播期防治膜下滴灌水稻苗期缺铁黄化的效果研究 [J].中国水稻科 学,2015,29(5):519-527.
- [12] DÍEZ M, SIMÓN M, GARCÍA I, et al. Assessment of the Critical Load of Trace Elements in Soils Polluted by Pyrite Tailings. a Laboratory Experiment [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2009, 199: 381-387.
- [13] KHORSANDI F. Sulfuric Acid Effects on Iron and Phosphorus Availability in Two Calcareous Soils [J]. Journal of Plant Nutrition, 1994, 17(9): 1611-1623.
- [14] AYADI A, CHORRIBA A, FOURATI A, et al. Investigation of the Effect of Phosphogypsum Amendment on Two Arabidopsis Thaliana Ecotype Growth and Development [J]. Environmental Technology, 2015, 36(9-12): 1547-1555.
- [15] PUTRA R S, OHKAWA Y, TANAKA S. Application of EAPR System on the Removal of Lead from Sandy Soil and Uptake by Kentucky Bluegrass (*Poa pratensis* L.) [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 102: 34-42.
- [16] TAHMASBIAN I, SAFARI SINEGANI A A. Monitoring the Effects of Chelating Agents and Electrical Fields on Active Forms of Pb and Zn in Contaminated Soil [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185: 8847-8860.
- [17] GU Y Y, YEUNG A T, LI H J. Enhanced Electrokinetic Remediation of Cadmium-Contaminated Natural Clay Using Organophosphonates in Comparison with EDTA [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(5): 1152-1159.
- [18] LIU L W, LI W, SONG W P, et al. Remediation Techniques for Heavy Metal-Contaminated Soils: Principles and Applicability [J]. Science of the Total Environment, 2018, 633: 206-219.
- [19] SILVA K N O, PAIVA S S M, SOUZA F L, et al. Applicability of Electrochemical Technologies for Removing and Monitoring Pb<sup>2+</sup> from Soil and Water [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 816: 171-178.
- [20] ANNAMALAI S, SANTHANAM M, SELVARAJ S, et al. "Green Technology": Bio-Stimulation by an Electric Field for Textile Reactive Dye Contaminated Agricultural Soil [J]. Science of the Total Environment, 2018, 624: 1649-1657.
- [21] ROCHA I M V, SILVA K N O, SILVA D R, et al. Coupling Electrokinetic Remediation with Phytoremediation for Depolluting Soil with Petroleum and the Use of Electrochemical Technologies for Treating the Effluent Generated [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 208: 194-200.
- [22] REZAEE M, ASADOLLAHFARDI G. An Implicit Finite Difference Model for Electrokinetic Remediation of Cd-Spiked Kaolinite under Acid-Enhanced and Unenhanced Conditions [J]. Environmental Modeling & Assessment, 2019, 24: 235-248.
- [23] 王淑英,于同泉,王建立,等.北京市平谷区土壤有效微量元素含量的空间变异特性初步研究[J].中国农业科学, 2008,41(1):129-137.

#### 责任编辑 周仁惠