

王喆, 李科伟, 闫静, 余徐芳, 徐仁扣. 添加紫云英并经淹水-落干处理对酸性水稻土 pH 的影响及其机制[J]. 土壤学报, 2026, WANG Zhe, LI Kewei, YAN Jing, YU Xufang, XU Renkou. Effects and Mechanisms of Adding Chinese Milk Vetch and Subjecting to Flooding-Draining Treatment on pH of Acidic Paddy Soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2026,

# 添加紫云英并经淹水-落干处理对酸性水稻土 pH 的影响及其机制 \*

王 喆<sup>1,2</sup>, 李科伟<sup>1</sup>, 闫 静<sup>1</sup>, 余徐芳<sup>1,3</sup>, 徐仁扣<sup>1,2†</sup>

(1. 土壤与农业可持续发展全国重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 211135; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 南京信息工程大学生态与应用气象学院, 南京 211800)

**摘 要:** 水旱轮作是我国长江中下游地区的主要种植制度之一。在此轮作模式下, 酸性水稻土在淹水种稻期间 pH 通常升高, 排水落干后则回落, 这一现象主要与土壤中铁锰氧化物及硫酸盐等无机物的氧化还原反应有关。然而, 在土壤淹水-落干过程中, 有机还原性物质同样发挥着重要作用, 其与氧气之间的氧化还原反应亦会影响土壤 pH。据此, 淹水期添加绿肥以增加有机还原性物质数量, 或可抑制落干期土壤 pH 的下降, 减轻旱作季土壤酸害风险。选取采自江西进贤、广西宾阳和江西吉安 3 种酸性水稻土为供试土壤, 以紫云英为改良材料, 设置 0、0.5%、1%、2% 共 4 个质量比添加处理, 开展短期淹水-落干培养实验。其中, 前两种土壤用于研究添加紫云英对落干后土壤酸度的改良效果, 吉安水稻土则用于深入探究其对 pH 的提升效果与作用机制。此外, 通过设置 4 个酸度梯度的紫云英厌氧培养液氧化实验, 进一步阐明其作用机理。结果表明, 经淹水-落干处理后, 添加紫云英处理的 2 种酸性水稻土 pH 明显高于对照, 且随紫云英添加量的增加土壤 pH 升高, 其中 2% 紫云英添加量下, 进贤和宾阳水稻土 pH 分别较对照提高了 1.66 和 1.14; 同时, 该处理亦降低了落干后酸性水稻土的交换性酸和交换性  $\text{Al}^{3+}$  含量, 降幅均超过 23%。对吉安水稻土淹水-落干过程的进一步研究表明, 无机还原性物质的氧化还原反应基本呈可逆特征; 而紫云英的添加显著增加了淹水期间土壤中有机还原性物质的含量, 并在落干阶段促进了其氧化消耗, 与对照相比, 各处理有机还原性物质总量的消耗量分别增加了 0.84、2.91、12.50  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。同时单一紫云英培养实验进一步证实, 富含有机还原性物质的紫云英厌氧培养液在通氧后 pH 明显上升, 且外源加酸可增加氧化过程的  $\text{H}^+$  消耗量。上述结果表明, 有机还原性物质的氧化过程是抑制落干阶段土壤 pH 下降的重要机制, 同时土壤溶液中溶解氧的还原过程也对质子消耗有重要贡献。因此基于这一发现, 可有效调控水旱轮作种植模式下旱作季土壤的酸度, 降低酸害风险, 为酸性土壤的改良提供了新视角。

**关键词:** 酸性水稻土; 土壤 pH; 氧化还原反应; 淹水-落干处理; 土壤酸度改良

中图分类号: S153

文献标志码: A

## Effects and Mechanisms of Adding Chinese Milk Vetch and Subjecting to Flooding-Draining Treatment on pH of Acidic Paddy Soils

\* 国家重点研发计划项目(2024YFD1900102)资助 Supported by the National Key Research & Development Program of China (No. 2024YFD1900102)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: rkxu@issas.ac.cn

作者简介: 王 喆(2003—), 女, 黑龙江双鸭山人, 博士研究生, 主要从事土壤酸化与调控研究。E-mail: wangzhe@issas.ac.cn

收稿日期: 2026-06-30; 收到修改稿日期: 2026-08-17; 网络首发日期(www.cnki.net): 2026- -

WANG Zhe<sup>1,2</sup>, LI Kewei<sup>1</sup>, YAN Jing<sup>1</sup>, YU Xufang<sup>1,3</sup>, XU Renkou<sup>1,2†</sup>

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Ecology and Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 211800, China)

**Abstract:** 【Objective】 Rice-upland crop rotation is one of the main cropping systems in the middle and lower reaches of the Yangtze River in China. During the rotation process, acidic paddy soils generally show a rise in pH during flooding for rice cultivation and a decrease after drainage. This phenomenon is mainly driven by redox reactions involving inorganic compounds such as iron/manganese oxides and sulfates. Organic reductants, however, also contribute significantly to pH dynamics during the flooding-draining cycle through their redox interactions with oxygen. Thus, this study aimed to investigate whether incorporating green manure during flooding to increase organic reductant production could suppress the pH decline upon draining and reduce the risk of acidity stress on upland crops. 【Method】 Three acidic paddy soils, collected from Jinxian, Jiangxi; Binyang, Guangxi; and Ji'an, Jiangxi, were selected as test soils, and Chinese milk vetch (*Astragalus sinicus* L.) was used as the amendment material. Four treatments with mass ratios of 0, 0.5%, 1%, and 2% of the Chinese milk vetch were established in a short-term flooding-draining incubation experiment. The first two soils from Jinxian and Binyang were used to evaluate the ameliorative effect of Chinese milk vetch addition on soil acidity after the draining phase, while the soil from Ji'an was employed to further investigate the improvement in soil pH and the underlying mechanisms. In addition, an oxidation experiment using anaerobic incubation solutions of Chinese milk vetch with four acidity gradients was conducted to further elucidate the mechanisms involved. 【Result】 The results showed that after the flooding-draining treatment, pH values of the two soils in the treatments with Chinese milk vetch addition were significantly higher than those of the control and increased with the increasing amount of Chinese milk vetch applied. Compared with the control, the pH values of the paddy soils from Jinxian and Binyang under the 2% Chinese milk vetch addition were elevated by 1.66 and 1.14 units, respectively. Meanwhile, the treatment also decreased the contents of soil exchangeable acidity and exchangeable  $\text{Al}^{3+}$  after the drainage of the soils, with reductions of more than 23% for each. Further investigation on the flooding-draining process with the soil from Ji'an indicates that the redox reactions of inorganic reducing substances were essentially reversible; meanwhile, the addition of Chinese milk vetch significantly increased the content of organic reducing substances in the soil during the flooding period and promoted their oxidative consumption during the subsequent draining process. Compared with the control, the amounts of total organic reducing substances consumed in the treatments increased by 0.84, 2.91, and 12.50  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , respectively. A separate incubation experiment with Chinese milk vetch alone further confirmed that the anaerobic incubation solution of the Chinese milk vetch, which is rich in organic reducing substances, exhibited a significant increase in pH upon aeration, and that external acid addition further enhanced the  $\text{H}^+$  consumption during the oxidation process. 【Conclusion】 The above results indicate that the oxidation of organic reducing substances is an important mechanism for inhibiting the decline in soil pH during the draining period, and that the reduction process of dissolved oxygen in the soil solution also contributes to proton consumption. Based on this finding, the soil acidity in the dry season under a rice-upland crop rotation can be effectively regulated, mitigating the harm of soil acidity and providing a new perspective for the amelioration of acidic soils.

**Key words:** Acidic paddy soils; Soil pH; Reduction-oxidation reactions; Flooding-draining treatment; Soil acidity amelioration

目前我国  $\text{pH} < 6.5$  的酸性土壤总面积约为 311.1 万  $\text{km}^2$ ,  $\text{pH} < 5.5$  的酸性和强酸性土壤总面积约 44.8 万  $\text{km}^2$ , 其中, 75% 分布在南方红黄壤地区<sup>[1]</sup>。土壤的自然酸化过程通常较为缓慢<sup>[2]</sup>, 红壤中的铁铝氧化物也会进一步抑制这一过程<sup>[3]</sup>。然而近几十年来, 由于高强度农业利用等人为活动的影响, 土壤酸化进程被显著加速<sup>[4-5]</sup>, 研究发现 1980 至 2000 年代我国亚热带地区土壤 pH 平均下降了 0.3 个单位<sup>[6]</sup>。土壤发生严重酸化不仅会使作物遭受到铝毒胁迫, 还会导致土壤中的重金属活化, 养分加速流失等, 影响作物生长, 危害人类健康<sup>[7-9]</sup>。目前常见的酸性土壤改良方法包括施用石灰、农作物

秸秆和有机-无机复合改良剂等，其中，农作物秸秆因含碱性物质和盐基阳离子，已成为一种温和、持久且具有生物活性的酸性土壤改良剂<sup>[10-11]</sup>，但其用量大，操作不便。

亚热带季风区是水稻种植的主要区域，长江中下游地区是我国的主要水稻种植区，水旱轮作模式是该地区的主要种植制度，干湿交替是该模式的主要特征。土壤在干湿交替过程中，由于发生一系列的氧化还原反应，导致土壤 pH 发生变化。姜军等<sup>[12]</sup>研究了稻麦轮作下酸性水稻土 pH 的动态变化，发现土壤在淹水过程中，pH 迅速上升，而在落干阶段，土壤 pH 又会逐渐下降，最终回落至初始状态，这一过程与土壤中铁锰氧化物和硫酸盐在淹水条件下被还原并消耗质子，以及落干后还原产物被氧气氧化且释放质子的反应密切相关。因此，对于水旱轮作模式下的酸性土壤而言，酸害问题主要发生在旱作季。

为改良酸性水稻土旱作季的土壤酸度，有机物料的添加是一种常用措施。在淹水期间，向酸性水稻土中添加新鲜绿肥后，有机物质的分解产物可为土壤提供丰富的有机还原性物质，创造更强烈的还原环境，同时，落干后可减小土壤 pH 的下降幅度<sup>[13-14]</sup>。综上所述，淹水-落干后，未添加有机物料的土壤中，由铁锰氧化物及硫酸盐等无机物还原所产生的还原性物质被氧化并释放质子，致使土壤 pH 几乎回落至初始水平；而添加有机物料的土壤 pH 不仅未下降，反而得到了一定程度的提升。这表明，除无机物质的氧化还原过程外，可能还存在其他质子消耗途径，有待进一步研究。因此，本研究选择广泛种植于中国南方水稻种植区的一种冬季豆科绿肥——紫云英（CMV）作为有机添加物料，进行土壤培养实验，研究添加紫云英并经过淹水-落干处理对酸性水稻土 pH 的影响及机制。研究结果可为深入探寻抑制水稻土落干过程中 pH 下降的方法提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

3 种供试土壤均为红壤性水稻土，分别采自江西省南昌市进贤县（28°27'N，116°17'E）、广西壮族自治区南宁市宾阳县（23°10'N，108°53'E）和江西省吉安市吉州区（27°07'N，114°52'E），三地均属于亚热带季风气候，年平均气温分别为 17.7℃、20.8℃和 18.3℃，年平均降水量分别为 1 587、1 589 和 1 588 mm。其中进贤与宾阳水稻土于 2025 年 4 月采集，吉安水稻土于同年 10 月采集。采用“S”形五点混合采样法采集 0~20 cm 土壤样品，去除可见的作物残体和砾石后混匀，过 10 目尼龙筛供土壤培养实验用，过 60 目和 100 目尼龙筛以测定基本理化性质。土壤 pH 采用电位法（土水比 1:2.5）测定；土壤有机质含量采用重铬酸钾-浓硫酸外加热法测定；土壤黏粒含量采用激光粒度分析仪（LS 13320 XR）测定；土壤阳离子交换量（CEC）采用乙酸铵法测定；游离氧化铁和无定形氧化铁分别采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠法和酸性草酸铵提取，ICP 等离子体发射光谱法测定<sup>[15]</sup>。土壤基本理化性质列于表 1。

供试有机物料为紫云英，风干、粉碎后过 20 目筛备用。紫云英全碳含量 368.0 g·kg<sup>-1</sup>，全氮含量 42.7 g·kg<sup>-1</sup>，C/N 为 8.62。

表 1 3 种红壤性水稻土的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of three paddy soils

| 采样地点              | pH | 有机质                                      | 黏粒含量                  | 阳离子交换量                                                      | 游离                                                                                                  | 无定形 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     |
|-------------------|----|------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Sampling location |    | Organic matter/<br>(g·kg <sup>-1</sup> ) | Clay<br>content/<br>% | Cation<br>exchange<br>capacity/<br>(cmol·kg <sup>-1</sup> ) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Free<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /<br>(g·kg <sup>-1</sup> ) | Amorphous<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /<br>(g·kg <sup>-1</sup> ) |

|                       |      |      |      |      |       |      |
|-----------------------|------|------|------|------|-------|------|
| 江西进贤 Jinxian, Jiangxi | 4.93 | 24.0 | 35.6 | 8.3  | 11.80 | 3.63 |
| 广西宾阳 Binyang, Guangxi | 5.17 | 18.2 | 23.9 | 7.9  | 5.64  | 2.69 |
| 江西吉安 Ji'an, Jiangxi   | 5.28 | 18.5 | 30.4 | 10.7 | 21.00 | 4.80 |

## 1.2 土壤培养实验

土壤培养实验分两批进行。第一批以进贤水稻土和宾阳水稻土为对象,研究添加紫云英并经过淹水-落干处理对酸性水稻土酸度的改良效果。分别取 200 g 江西进贤和广西宾阳土壤样品于 350 mL 塑料杯中,添加不同量紫云英(质量百分比): 0 (CK)、0.5% (0.5% CMV)、1% (1% CMV)、2% (2% CMV),共 8 个处理,每个处理设 3 个重复。充分混匀后按土水比(质量比)1:1 加入 200 mL 去离子水,杯口覆膜以防止水分蒸发,在 25 °C、黑暗条件下淹水培养 30 d 后,揭膜使土壤自然落干,风干过 10 目尼龙筛,用于测定土壤 pH 和交换性酸含量。第二批以吉安水稻土为对象进一步研究该处理对酸性水稻土 pH 的提升作用与机制。取 350 g 江西吉安土壤样品于 700 mL 塑料杯中,同样设置 4 个紫云英添加水平: 0 (CK)、0.5% (0.5% CMV)、1% (1% CMV)、2% (2% CMV),共 4 个处理,每个处理设 3 个重复。土水比 1:1 加入 350 mL 去离子水,同条件淹水培养 30 d。随后揭膜并置于 40 °C 烘箱中加速水分蒸发,待土壤含水量降至最大田间持水量时取出自然风干。

采用 pH/mV 计(Thermo 3-Star, 美国)定期原位测定淹水及落干过程中土壤 pH 和氧化还原电位(Eh),其中,土壤 pH 使用玻璃电极(工作电极)和饱和甘汞电极(参比电极)进行测定,氧化还原电位(Eh)使用铂电极(工作电极)配合饱和甘汞电极(参比电极)进行测定,文中数据均为相对于该参比电极的实测值(未换算为标准氢电极)。采用便携式溶解氧测定仪(雷磁 JPBJ-608)定期测定淹水期间溶解氧含量。此外,在淹水-落干期间,用小型土钻定期取出新鲜土样测定 Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、有机还原性物质和活性有机还原性物质的含量,同时测定土壤含水量。

## 1.3 紫云英培养实验

称取 1.5 g 紫云英于 50 mL 离心管中,加入 30 mL 去离子水,搅拌均匀覆膜密封,在 25 °C、黑暗条件下培养 15 d。样品取出后,按 4 个酸添加量(0、0.25、0.5、1 mL)加入 1 mol·L<sup>-1</sup> HCl,形成不同的溶液酸度梯度。随后,在每个酸度水平下,分别设置通入 O<sub>2</sub>与通入 N<sub>2</sub>两个对比组,采用钢瓶供气,并控制减压阀出口压力为 0.02 MPa,将通气管浸入液面以下,持续通气 2 h。测定各处理通气前后的 pH,每个处理组合设 3 个重复。

## 1.4 土壤交换性酸、Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、有机还原性物质和活性有机还原性物质测定

采用 1 mol·L<sup>-1</sup> KCl 溶液浸提、NaOH 滴定法测定土壤交换性酸含量<sup>[15]</sup>。采用 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 提取、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 氧化法测定土壤还原性物质总量,Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 提取、KMnO<sub>4</sub> 氧化法测定土壤活性还原性物质总量,Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 提取、盐酸羟胺-邻菲罗啉比色法测定土壤 Fe<sup>2+</sup>含量,Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 提取、高碘酸钾氧化法测定土壤 Mn<sup>2+</sup>含量<sup>[13]</sup>。土壤还原性物质总量和土壤活性还原性物质总量减去 Fe<sup>2+</sup>与 Mn<sup>2+</sup>含量之和,即为土壤有机还原性物质总量和土壤活性有机还原性物质总量。

## 1.5 数据处理

使用 Excel 2019 软件对试验数据进行整理和初步统计;使用 SPSS 24.0 软件对实验数据进行差异显著性分析( $P < 0.05$ ),采用最小显著差数法(LSD)进行多重比较;使用 Origin 2018 绘制相关图表。所有数据均以平均值 ± 标准误(SE)的形式列出。

# 2 结果与讨论

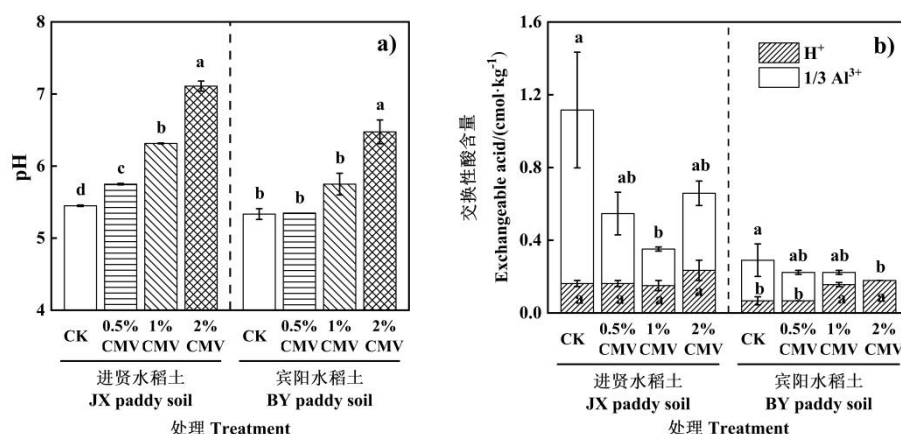
## 2.1 添加紫云英并经淹水-落干处理对进贤和宾阳水稻土酸度的改良效果

经淹水-落干后,添加紫云英均可提升两种酸性水稻土的 pH(图 1a)。在进贤水稻土中,添加

紫云英处理的 pH 均显著高于对照 (CK,  $P < 0.05$ ), 且土壤 pH 提升效果随紫云英添加量的增加而增强; 在宾阳水稻土中, 土壤 pH 亦随紫云英添加量的增加而提高, 其中 2% 添加量处理下土壤 pH 显著高于 CK ( $P < 0.05$ )。在 2% 添加量水平下, 进贤和宾阳水稻土 pH 较 CK 分别提高了 1.66 和 1.14, 说明淹水-落干条件下配施紫云英是提高酸性水稻土 pH 的有效措施。

经淹水-落干处理后, 添加紫云英明显降低两种酸性水稻土的交换性酸含量, 其中进贤水稻土降幅为 41%~68.5%, 宾阳水稻土降幅为 23%~50% (图 1b); 同时, 两种土壤的交换性  $\text{Al}^{3+}$  含量较 CK 亦明显降低, 降幅均超过 30%。这一现象可能源于紫云英富含盐基阳离子, 这些盐基阳离子在淹水-落干过程中释放并与土壤中的交换性  $\text{Al}^{3+}$  发生阳离子交换反应, 将  $\text{Al}^{3+}$  置换进入溶液。同时, 由于添加紫云英使落干后土壤 pH 升高, 置换出的  $\text{Al}^{3+}$  可进一步发生水解形成羟基铝沉淀, 或与有机配体形成稳定络合物, 从而由交换态向非交换态转化, 最终降低交换性  $\text{Al}^{3+}$  的含量<sup>[10, 16-18]</sup>。在 CK 处理中, 进贤水稻土与宾阳水稻土的交换性酸均以交换性  $\text{Al}^{3+}$  为主, 进一步验证酸性土壤的酸度主要由交换性  $\text{Al}^{3+}$  引起, 交换性  $\text{H}^+$  所占比例较小<sup>[19]</sup>。经紫云英添加处理后, 进贤水稻土的交换性酸组成并未发生根本改变, 仍以交换性  $\text{Al}^{3+}$  为主; 而宾阳水稻土的交换性酸主要组分则由交换性  $\text{Al}^{3+}$  转变为交换性  $\text{H}^+$ 。

综上, 添加紫云英并经过淹水-落干处理不仅可以提高酸性水稻土 pH、中和土壤活性酸, 而且降低了土壤交换性酸含量, 减少了土壤潜性酸 (主要是交换性  $\text{Al}^{3+}$ ), 有效改良了酸性水稻土落干后的土壤酸度。



注: CK, 对照; CMV, 紫云英。JX, 江西进贤; BY, 广西宾阳。不同小写字母表示同一土壤类型下不同紫云英添加量处理间差异显著 ( $P < 0.05$ )。Note: CK, control; CMV, Chinese milk vetch. JX, Jinxian, Jiangxi; BY, Binyang, Guangxi. Different lowercase letters indicate significant differences between treatments at 0.05 level within the same soil type.

图 1 不同紫云英添加量下淹水-落干后土壤 pH (a) 及交换性酸含量 (b) 的变化趋势

Fig. 1 Changes in soil pH (a) and exchangeable acidity (b) after flooding-drying under varying application rates of Chinese milk vetch

## 2.2 吉安水稻土淹水-落干期间溶解氧、Eh、pH 动态变化

由图 2 可以看出, 江西吉安水稻土淹水后, 孔隙中的氧气被快速消耗, 溶解氧、Eh 在淹水初期迅速下降, 此时土壤 pH 略微降低, 这可能是厌氧环境下有机酸和碳酸的快速生成导致的。图 2a 为土壤淹水期间溶解氧的动态变化, 与未添加紫云英处理相比, 添加紫云英处理的土壤溶解氧含量更低, 稳定在  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右, 说明紫云英分解产生的有机还原性物质消耗更多溶解氧。由图 2b 和图 2c 可以看出, 未添加紫云英的土壤在淹水过程中, Eh 逐渐下降, pH 逐渐上升; 而在落干阶段, Eh 则重新上升, pH 下降, 回落至初始水平。这种动态变化主要归因于不同阶段的氧化还原反应: 淹水期间, 铁、锰氧化物和硫酸盐等被还原, 消耗了大量  $\text{H}^+$  并产生  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{S}^{2-}$  等无机还原性物质, 导致 Eh 下降、pH 上升; 而在落干阶段, 先前产生的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{S}^{2-}$  等被重新氧化, 又释放出大致等量的  $\text{H}^+$ , 从而使 Eh 回升、pH 下降至初始状态<sup>[12, 20]</sup>。而对于添加紫云英的土壤, Eh 的动态变化趋

势与 CK 基本一致,但在淹水初期 Eh 下降更为剧烈(图 2b),主要由于紫云英分解产生有机还原性物质,消耗溶解氧,从而在初期形成了更强烈的还原环境。添加紫云英处理的土壤,淹水期间 pH 上升速度较 CK 缓慢(图 2c),这可能源于紫云英厌氧分解产生的有机酸减缓了土壤 pH 的升高<sup>[21]</sup>;进入落干阶段后,土壤 pH 在前期和中期得到了进一步的提升,后期下降,但降幅较 CK 小,且土壤 pH 降幅随紫云英添加量的增加而减小。总体而言,落干后添加紫云英的土壤 pH 高于淹水前,添加 0.5%、1%和 2%紫云英分别使土壤 pH 提高了 0.38、0.91、1.62,其中添加量为 2%的处理效果最为明显,这与图 1a 中的结果一致。

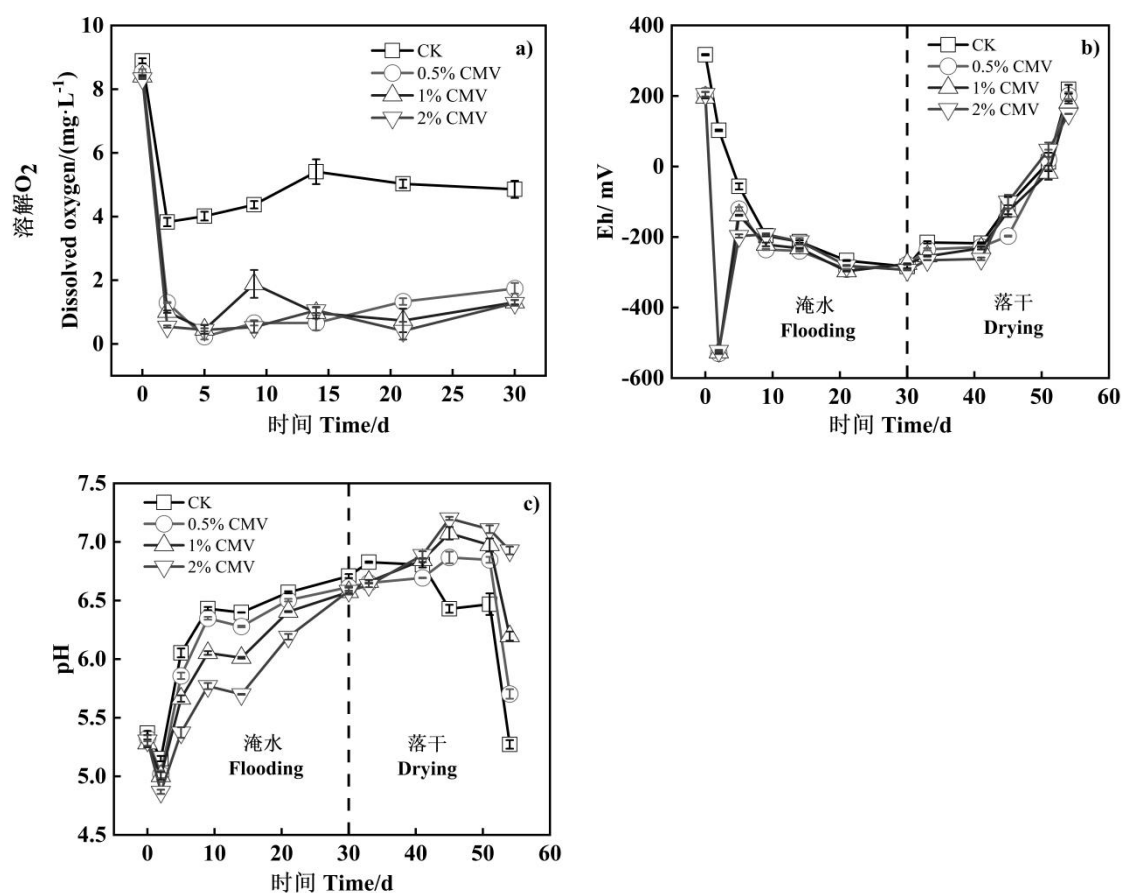


图 2 淹水期间溶解氧 (a)及淹水-落干期间土壤 Eh (b)和 pH (c)的动态变化

Fig. 2 Dynamics of soil dissolved oxygen during flooding (a), soil Eh (b), and pH (c) during the flooding-drying cycle

### 2.3 吉安水稻土淹水-落干期间 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 含量的动态变化

土壤在淹水-落干期间,大多数氧化还原反应均有  $\text{H}^+$  的参与,前人研究发现,土壤中铁、锰的氧化还原对质子产消的贡献大于硫酸盐还原及铵/硝转化过程<sup>[12-13, 20]</sup>,因此本研究重点探讨  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  在淹水-落干前后的含量变化。

图 3 为淹水-落干期间  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  含量的动态变化。淹水期间,土壤  $\text{Fe}^{2+}$  含量持续上升,且添加紫云英处理的增幅更为显著,而  $\text{Mn}^{2+}$  含量在淹水前期达到峰值后趋于稳定,主要由于锰氧化物的氧化性强于铁氧化物,使其优先被还原;土壤进入落干阶段,  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  含量均随土壤含水量的下降而降低,最终恢复至较低水平。

4 个处理的土壤在淹水 1 d 时  $\text{Fe}^{2+}$  含量分别为 3.32、3.24、2.16 和 1.40  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;淹水 30 d 后,  $\text{Fe}^{2+}$  含量增至 107.5、121.0、121.6、166.6  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,分别增加了 31.4 倍、36.3 倍、55.4 倍、117.8 倍;自然落干后,土壤中  $\text{Fe}^{2+}$  含量显著下降 ( $P < 0.05$ ),最终与淹水前期  $\text{Fe}^{2+}$  初始含量相近,无显著差异(图 3a, 图 3c)。相较于  $\text{Fe}^{2+}$  而言,土壤中  $\text{Mn}^{2+}$  含量在淹水-落干前后变化幅度较小(图 3b,

图 3d)：在淹水 30 d 后， $\text{Mn}^{2+}$  含量分别增加了 0.2 倍、0.2 倍、0.7 倍、0.9 倍；落干后， $\text{Mn}^{2+}$  含量显著降低，甚至低于淹水初期  $\text{Mn}^{2+}$  含量，但由于  $\text{Mn}^{2+}$  含量远低于  $\text{Fe}^{2+}$ ，这部分变化对土壤 pH 的影响较小。在淹水 30 d 后，添加紫云英的土壤  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  含量显著高于未添加紫云英处理 ( $P < 0.05$ )，主要由于有机物料的添加，一方面为土壤提供了更强烈的还原环境，另一方面其分解产物还为微生物提供了更多可利用的底物，刺激了还原代谢过程，从而显著提高了土壤中活性还原性物质 ( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ) 的含量<sup>[22-23]</sup>。

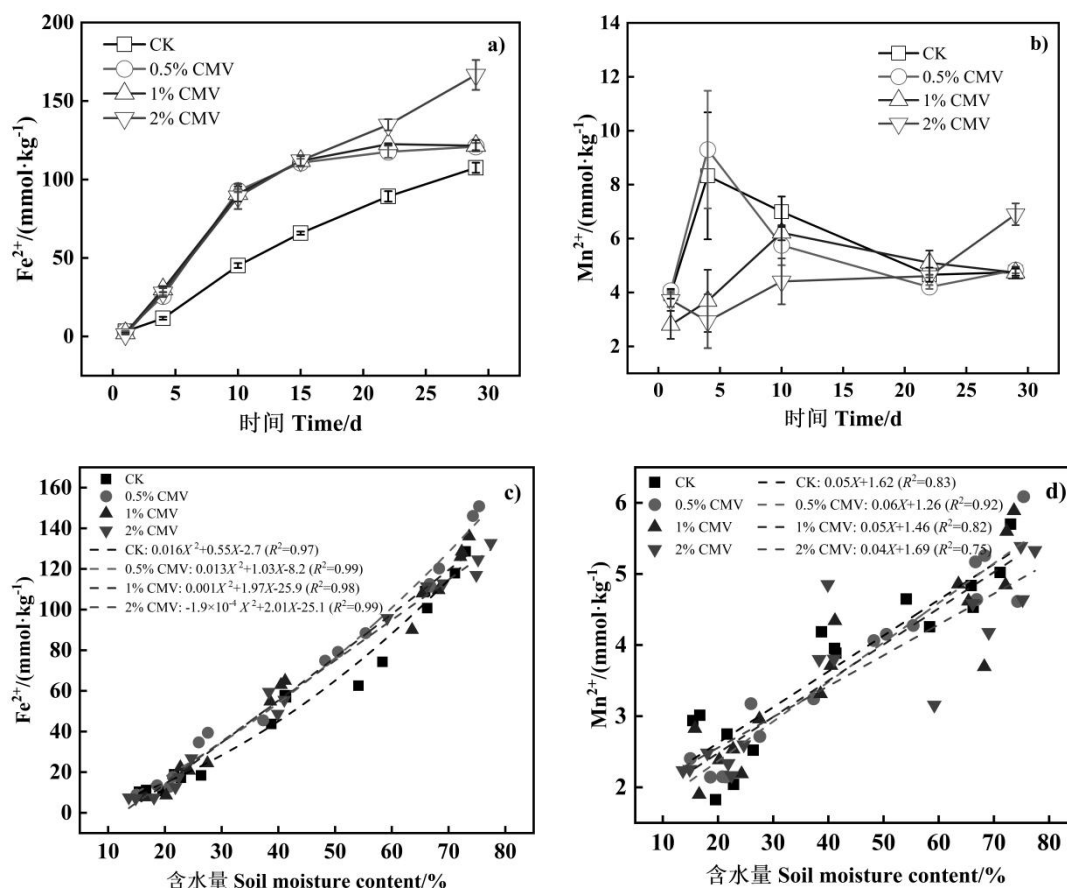


图 3 淹水-落干期间土壤  $\text{Fe}^{2+}$  (a、c) 和  $\text{Mn}^{2+}$  (b、d) 含量动态变化

Fig. 3 Dynamics of soil  $\text{Fe}^{2+}$  (a, c) and  $\text{Mn}^{2+}$  (b, d) contents during the flooding-draining cycle

综合上述结果可知，不论何种处理的土壤，无机还原性物质含量在淹水-落干处理前后变化均不显著，质子产消基本平衡，故落干后土壤 pH 应得以恢复至初始水平。而实际上，未添加紫云英的土壤符合上述预测，但添加紫云英的土壤 pH 在落干后并未恢复，而且有所升高（图 2c），因而这一现象并非来自无机还原性物质的作用。据此推测，紫云英的添加引入了额外的有机还原性物质，其后续的氧化过程可能是决定 pH 差异的关键影响因素。因此，土壤中有机还原性物质在淹水-落干期间的变化需进一步探究。

## 2.4 吉安水稻土淹水-落干期间有机还原性物质的动态变化

淹水后，添加紫云英处理的土壤与未添加紫云英处理的土壤有机还原性物质总量和活性有机还原性物质含量的变化趋势相似：有机还原性物质总量随淹水时间的增加呈逐渐上升的趋势；而活性有机还原性物质的含量随淹水时间的增加呈先上升后下降的趋势，在培养 20 d 左右含量达到峰值（图 4）。添加紫云英增加了土壤中有机还原性物质总量和活性有机还原性物质的含量，且添加量越多，增加效果越明显（图 4），这与前人研究结果一致<sup>[13, 24]</sup>。

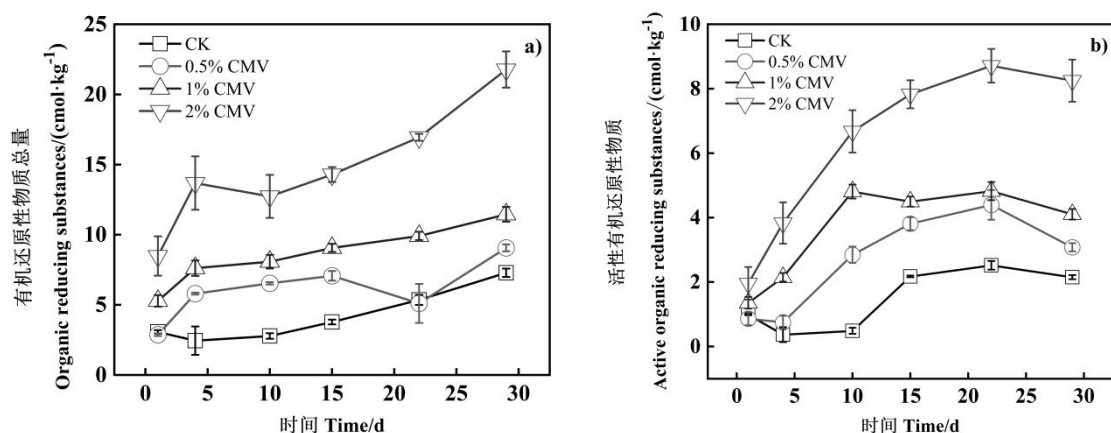
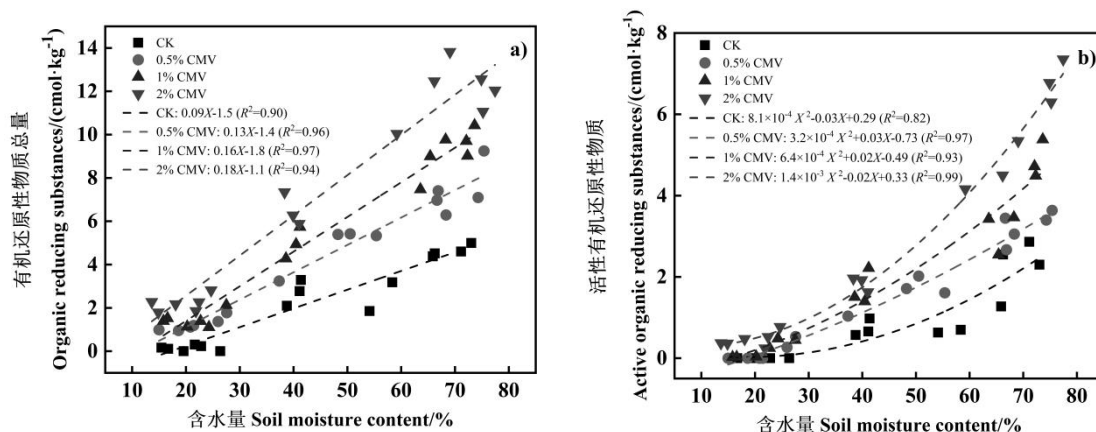


图 4 淹水期间有机还原性物质总量 (a)、活性有机还原性物质含量 (b) 随培养时间的变化

Fig. 4 Dynamics of organic reducing substances (a) and active organic reducing substances (b) over time during the flooding period

在土壤落干阶段, 随着含水量降低, 有机还原性物质总量及活性组分的含量同步减少 (图 5), 这说明其在土壤溶液中溶解氧的氧化作用下被逐渐消耗。图 5a 多项式拟合的结果表明, 添加紫云英提高了土壤有机还原性物质总量在落干阶段的氧化消耗速率, 且消耗速率随添加量的增加而提高。同样, 活性有机还原性物质的消耗速率也以 2% 添加处理最快 (图 5b)。此外, 与 CK 相比, 随着紫云英添加量的增多, 有机还原性物质总量的消耗量分别增加了 0.84、2.91、12.50  $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 活性有机还原性物质的消耗量分别增加了 0.93、1.92、5.69  $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 说明紫云英的添加能显著促进二者的消耗, 且消耗量随添加量的增加而增加 (图 5)。这在一定程度上印证了前文的推论, 即落干后各处理间土壤 pH 的差异, 主要由有机还原性物质总量及其活性组分氧化消耗的强度不同所驱动的。为深入探讨添加紫云英并经淹水-落干处理对酸性水稻土 pH 变化的影响机制, 将进一步开展相关性分析及单一紫云英培养实验。



注: 图中数据点采用最优多项式曲线拟合 (基于最高决定系数  $R^2$  标准)。Note: The data points in the figure were fitted with an optimal polynomial curve based on the criterion of maximum coefficient of determination ( $R^2$ ).

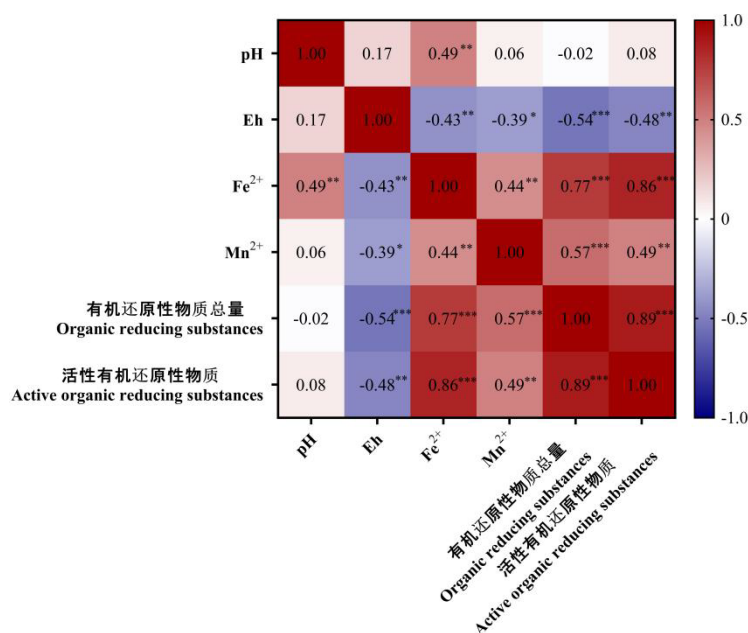
图 5 落干期间有机还原性物质总量 (a)、活性有机还原性物质含量 (b) 随土壤含水量的变化

Fig. 5 Dynamics of organic reducing substances (a) and active organic reducing substances (b) as a function of soil moisture during the draining period

## 2.5 吉安水稻土淹水-落干过程中无机与有机还原性物质的相关性

由图 6 的相关性分析结果可知, 培养期间土壤 pH 与  $\text{Fe}^{2+}$  含量之间存在极显著正相关关系 ( $P < 0.01$ ), 这可能是由于在淹水-落干过程中,  $\text{Fe}^{2+}$  含量的波动最为剧烈 (图 3), 且依据式 (2), 这一动态变化对体系内  $\text{H}^+$  的产消贡献占据了主导地位。而土壤 pH 与有机还原性物质之间未呈现显著

相关性。这可能源于淹水期间有机还原性物质优先产生，并参与了铁锰氧化物及硫酸盐等无机物的还原；而落干期间，部分有机还原性物质又与氧气直接发生氧化还原反应。因此，有机还原性物质不仅耦合了无机氧化物的还原过程（反应方程式 1-4），其自身的转化路径也更为复杂，这种复杂的转化过程可能掩盖了其与土壤 pH 的简单线性关系，导致统计相关性不显著<sup>[25-26]</sup>。同时，Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、有机还原性物质总量、活性有机还原性物质四者之间两两均呈现极显著的正相关关系（ $P < 0.01$ ），说明在土壤淹水–落干期间，这四种还原性指标表现出高度的同步性。此外，土壤 Eh 与上述四种还原性指标均呈现显著负相关关系（ $P < 0.05$ ），进一步印证了土壤体系的 Eh 越低，还原性物质含量越高这一事实。



注：红色表示正相关，蓝色表示负相关；\*、\*\*、\*\*\*分别代表  $P < 0.05$ 、 $P < 0.01$ 、 $P < 0.001$  水平显著相关。Note: Red indicates positive correlations, while blue indicates negative correlations; \*, \*\*, and \*\*\* denote significant correlations at the  $P < 0.05$ ,  $P < 0.01$ , and  $P < 0.001$  levels, respectively.

图 6 淹水–落干过程中无机与有机还原性物质的相关性分析

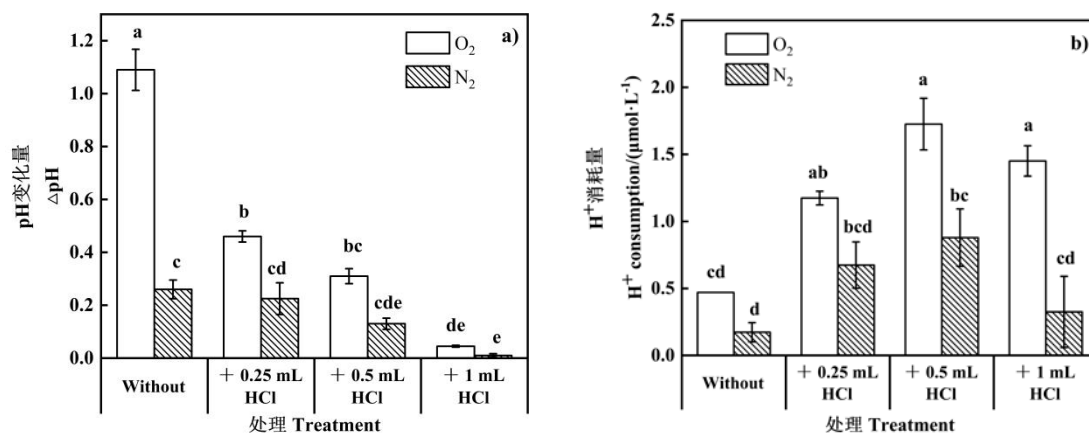
Fig. 6 Correlation analysis of inorganic and organic reducing substances during the flooding-draining process



## 2.6 紫云英厌氧培养液的氧化对 pH 的影响

为进一步验证上述猜想，对紫云英厌氧培养后形成的悬液进行通氧和通氮对比实验。如图 7a 所示，在不同初始酸度条件下，相较于通氮处理，通氧后 pH 均得到了提升。其中，未添加 HCl 及添加 0.25、0.5 和 1 mL HCl 处理的紫云英培养液在通氧前 pH 分别为 6.29、5.75、5.47 和 4.83，通氧结束后分别增加了 1.09、0.46、0.31、0.04。同时，外源加酸显著增加了氧化过程的 H<sup>+</sup>消耗量（ $P < 0.05$ ），扣除空白对照（通入氮气）中 H<sup>+</sup>浓度的变化后，有机还原性物质氧化消耗的 H<sup>+</sup>数量分别为 0.297、0.500、0.846、1.126  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ （图 7b）。这些结果直接证实，紫云英在厌氧培养阶段积累的有机还原性物质，在后续通氧氧化过程中可有效消耗 H<sup>+</sup>，从而驱动 pH 上升，这与前述猜想一致。此外，研究结果显示，通氮处理亦引起 pH 小幅上升（图 7），此现象可能源于两方面原因：一方面是由于紫

云英在厌氧培养过程中产生挥发性弱有机酸随氮气释放到空气中，另一方面是通氮前测定 pH 时混入了空气而破坏了厌氧体系，从而导致通氮后 pH 提升<sup>[27]</sup>。尽管如此，通氧组 pH 上升幅度及 H<sup>+</sup>消耗量均高于通氮组，说明有机还原性物质的氧化过程具有提升落干过程中土壤 pH 的潜力。



注：不同小写字母表示处理间显著差异 ( $P < 0.05$ )。Note: Different lowercase letters in the column indicate significant differences ( $P < 0.05$ ) among treatments.

图 7 紫云英厌氧培养后，通氧/氮前后 pH 变化量 (a)及 H<sup>+</sup>消耗量 (b)

Fig. 7 Comparison of pH change (a) and H<sup>+</sup> consumption (b) between O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> treatments after anaerobic incubation of Chinese milk vetch

## 2.7 落干过程中有机还原性物质氧化抑制土壤 pH 下降的机制

经过淹水-落干处理后，添加紫云英处理土壤 pH 高于对照，主要原因分析如下：淹水过程中紫云英厌氧分解产生有机还原性物质，部分有机还原性物质作为电子供体参与溶解氧、氧化锰、氧化铁和硫酸盐的还原而被消耗，其余部分有机还原性物质残留于土壤中，这部分残留的有机还原性物质在土壤落干过程中与土壤溶液中的溶解氧发生氧化还原反应，这一过程消耗质子，抵消了由于 Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>和 S<sup>2-</sup>等无机还原性物质氧化过程释放的质子，从而抑制了土壤 pH 的下降。落干过程中有机还原性物质氧化抑制土壤 pH 下降的详细机制包括两个方面：（1）有机物氧化分解消耗质子。在淹水条件下，有机物的厌氧分解产物是水稻土中有机还原性物质的主要来源。现已查明，有机还原性物质主要包括某些有机酸、还原糖、醇类、酮类、醛类、酚类和硫醇等物质，这些物质带有丰富的官能

团，主要以—COOH 和  $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}\text{—}$  为主<sup>[27-28]</sup>。淹水期间，随着土壤 pH 升高，有机还原性物质中的弱酸性官能团解离（去质子化），从而产生大量有机阴离子，这些有机阴离子为有机碱。在落干过程中，Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>和 S<sup>2-</sup>等无机还原性物质氧化过程释放质子，这部分质子与有机还原性物质中的阴离子结合，形成中性分子，并随着有机还原性物质的氧化分解而消耗，使落干后土壤 pH 高于对照处理<sup>[29-30]</sup>。（2）土壤溶液中溶解氧的还原过程消耗质子。落干过程中土壤溶液中的溶解氧是主要的电子受体，与残留于土壤中的有机还原性物质发生氧化还原反应。氧的还原反应也是质子参与的过程，因此这一过程消耗质子 ( $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[31]</sup>，是落干过程中抑制土壤 pH 下降的另一个重要原因。淹水后残留于土壤中的有机还原性含量越高，落干过程中与土壤溶液中溶解氧的氧化还原反应越强烈，消耗的质子数量越多，对落干过程中土壤 pH 下降的抑制作用越显著。

## 3 结论

酸性水稻土添加紫云英并经过淹水-落干处理可以有效抑制落干过程中土壤 pH 的下降，其机制主要包括 2 个方面：（1）淹水过程中紫云英分解产生有机还原性物质，这些有机还原性物质所含的

弱酸性官能团随着土壤 pH 的升高发生解离, 产生有机阴离子; 在落干过程中, 随着土壤 pH 下降, 这些有机阴离子与  $H^+$  缔合形成中性分子, 这部分  $H^+$  随着有机还原性物质的氧化分解而消耗掉。(2) 落干过程中有机还原性物质与土壤溶液中的溶解氧反应, 氧的还原过程消耗质子, 也抑制了土壤 pH 的下降。基于淹水和落干过程土壤中自然发生的氧化还原反应, 可以建立酸性土壤的绿色改良方法, 可有效降低水旱轮作种植模式下旱作季土壤的酸度, 减缓土壤酸度对农业生产的危害。

## 参考文献 (References)

- [1] Zhao X Q, Pan X Z, Ma H Y, et al. Scientific issues and strategies of acid soil use in China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(5): 1248-1263. [赵学强, 潘贤章, 马海艺, 等. 中国酸性土壤利用的科学问题与策略[J]. 土壤学报, 2023, 60(5): 1248-1263.]
- [2] Xu R K. Research progresses in soil acidification and its control[J]. Soils, 2015, 47(2): 238-244. [徐仁扣. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. 土壤, 2015, 47(2): 238-244.]
- [3] Li J Y, Xu R K, Zhang H. Iron oxides serve as natural anti-acidification agents in highly weathered soils[J]. Journal of Soils and Sediments, 2012, 12(6): 876-887.
- [4] Xu R K, Coventry D R, Farhoodi A, et al. Soil acidification as influenced by crop rotations, stubble management, and application of nitrogenous fertiliser, Tarlee, South Australia[J]. Australian Journal of Soil Research, 2002, 40(3): 483-496.
- [5] Zhang W B, Wei C L, Li J Y, et al. Stabilization of acidification in China's cropland soils[J]. Nature Geoscience, 2025, 18(11): 1125-1132.
- [6] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. Science, 2010, 327(5968): 1008-1010.
- [7] Kopittke P M, Menzies N W, Wang P, et al. Kinetics and nature of aluminium rhizotoxic effects: A review[J]. Journal of Experimental Botany, 2016, 67(15): 4451-4467.
- [8] Wang A S, Angle J S, Chaney R L, et al. Soil pH effects on uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens*[J]. Plant and Soil, 2006, 281(1): 325-337.
- [9] Xu R K, Zhao A Z, Jiang J. Effect of acidification on CEC and mineral compositions of yellow brown soils in tea gardens[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2011, 20(10): 1395-1398. [徐仁扣, 赵安珍, 姜军. 酸化对茶园黄棕壤 CEC 和粘土矿物组成的影响[J]. 生态环境学报, 2011, 20(10): 1395-1398.]
- [10] Wang N, Xu R K, Li J Y. Amelioration of an acid Ultisol by agricultural by-products[J]. Land Degradation & Development, 2011, 22(6): 513-518.
- [11] Pan X Y, Shi R Y, Hong Z N, et al. Characteristics of crop straw-decayed products and their ameliorating effects on an acidic Ultisol[J]. Archives of Agronomy and Soil Science, 2021, 67(12): 1708-1721.
- [12] Jiang J, Xu R K, Pan J J, et al. Dynamics of pH and Eh of gleyi-stagnic anthrosols subjected to wetting and drying alternation and their causes[J]. Acta Pedologica Sinica, 2012, 49(5): 1056-1061. [姜军, 徐仁扣, 潘经健, 等. 宜兴乌栅土干湿交替过程中土壤 pH 与 Eh 的动态变化及原因初探[J]. 土壤学报, 2012, 49(5): 1056-1061.]
- [13] Ding C P, Xu R K. Oxidation-reduction processes of soils and their research methods[M]. Beijing: Science Press, 2011. [丁昌璞, 徐仁扣. 土壤的氧化还原过程及其研究法[M]. 北京: 科学出版社, 2011.]
- [14] Zhu T B, Sun P P, Dang Q, et al. Improvement of degraded greenhouse vegetable soil by flooding and/or amending organic materials[J]. Acta Pedologica Sinica, 2014, 51(2): 335-341. [朱同彬, 孙盼盼, 党琦, 等. 淹水添加有机物料改良退化设施蔬菜地土壤[J]. 土壤学报, 2014, 51(2): 335-341.]
- [15] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [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, 2000.]
- [16] Pan X Y, Xu R K, Nkoh J N, et al. Effects of straw decayed products of four crops on the amelioration of soil acidity and maize growth in two acidic Ultisols[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(5): 5092-5100.
- [17] Li J Y, Wang N, Xu R K, et al. Potential of industrial byproducts in ameliorating acidity and aluminum toxicity of soils under tea plantation[J]. Pedosphere, 2010, 20(5): 645-654.
- [18] Li K W, Lu H L, Nkoh J N, et al. Aluminum mobilization as influenced by soil organic matter during soil and mineral acidification: A

- constant pH study[J]. *Geoderma*, 2022, 418: 115853.
- [19] Yu T R. Principles of soil chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1987. [于天仁. 土壤化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1987.]
- [20] Lu H L, Li K W, Nkoh J N, et al. Effects of pH variations caused by redox reactions and pH buffering capacity on Cd(II) speciation in paddy soils during submerging/draining alternation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 234: 113409.
- [21] Jayalath N, Fitzpatrick R W, Mosley L, et al. Type of organic carbon amendment influences pH changes in acid sulfate soils in flooded and dry conditions[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(2): 518-526.
- [22] Xie J, Chen Y H, Yang T, et al. The impacts of Chinese milk vetch, lime and their synergistic effect on changes of manganese and cadmium contents in soil-rice system[J]. *Plant and Soil*, 2026, 520: 777-792.
- [23] Küsel K, Dorsch T. Effect of supplemental electron donors on the microbial reduction of Fe(III), sulfate, and CO<sub>2</sub> in coal mining-impacted freshwater lake sediments[J]. *Microbial Ecology*, 2000, 40(3): 238-249.
- [24] Chang D N, Liu C Z, Li B Y, et al. Effects of incorporating Chinese milk vetch on reductive material characteristics and greenhouse gas emissions in paddy soil[J]. *Acta Prataculturae Sinica*, 2018, 27(12): 133-144. [常单娜, 刘春增, 李本银, 等. 翻压紫云英对稻田土壤还原物质变化特征及温室气体排放的影响[J]. 草业学报, 2018, 27(12): 133-144.]
- [25] Ding C P. Reducing substances in paddy soil[J]. *Progress in Soil Science*, 1984 (2): 1-12. [丁昌璞. 水稻土中的还原性物质[J]. 土壤学进展, 1984 (2): 1-12.]
- [26] Pan S Z, Yu T R. Studies on oxidation-reduction processes in paddy soils: X. Consumption and dynamic balance of oxygen in paddy soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1984, 21(2): 163-170. [潘淑贞, 于天仁. 水稻土中氧化还原过程的研究 X. 水稻土中氧的消长平衡[J]. 土壤学报, 1984, 21(2): 163-170.]
- [27] Ding C P. Interaction between low-molecular-weight organic reducing substances and soils: I. Chemical properties of low-molecular-weight organic reducing substances[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(3): 451-457. [丁昌璞. 低分子量有机还原性物质与土壤的相互作用 I. 低分子量有机还原性物质的化学性质[J]. 土壤学报, 2010, 47(3): 451-457.]
- [28] Ding C P. Adsorption, oxidation and complexation of water-soluble organic substances in soils[J]. *Pedosphere*, 1995, 5(2): 171-178.
- [29] Bai Y G, Subdiaga E, Haderlein S B, et al. High-pH and anoxic conditions during soil organic matter extraction increases its electron-exchange capacity and ability to stimulate microbial Fe(III) reduction by electron shuttling[J]. *Biogeosciences*, 2020, 17(3): 683-698.
- [30] Ritschel T, Totsche K U. Reductive transformation of birnessite by low-molecular-weight organic acids[J]. *Chemosphere*, 2023, 325: 138414.
- [31] Yu T R, et al. Physical chemistry of paddy soils[M]. Beijing: Science Press, 1985. [于天仁, 等. 水稻土的物理化学[M]. 北京: 科学出版社, 1983.]

(责任编辑: 卢 萍)