

夏丽丹, 曹升, 张虹, 等. 不同水分条件下生物炭对红壤磷素形态及磷酸酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5): 1101–1111.

XIA Li-dan, CAO Sheng, ZHANG Hong, et al. Effect of biochar on phosphorus forms and phosphatase activity in red soil under different water conditions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(5): 1101–1111.

不同水分条件下生物炭对红壤磷素形态及磷酸酶活性的影响

夏丽丹^{1,2}, 曹升^{1,2}, 张虹^{1,2}, 胡华英^{1,2}, 周垂帆^{1,2*}, 马祥庆^{1,2}

(1. 福建农林大学林学院, 福州 350002; 2. 福建长汀红壤丘陵生态系统国家定位观测研究站, 福州 350002)

摘要:为探究土壤不同水分条件下生物炭对红壤磷素形态转化及磷酸酶活性的影响, 以期为土壤磷素管理和生物炭合理利用提供参考。通过设置土壤不同含水量(33%、66%、100%)与生物炭添加量(0、0.5%、2%)进行培养试验, 测定土壤的有效磷、各磷素形态(Al-P、Ca-P、Fe-P、O-P)及土壤酸性磷酸酶与碱性磷酸酶活性。结果表明: 生物炭的施入显著提高了土壤有效磷含量; 在培养前期, 生物炭主要增加土壤中难溶态的 Al-P 含量, 这主要是由生物炭带来的可溶性磷进入土壤中转化所导致; 在培养后期, 水分与生物炭都能够在一定程度上活化土壤中的 Ca-P、Fe-P 与 O-P, 释放更多磷素。生物炭本身呈碱性, 添加到土壤中, 有效中和了土壤酸度, 使得土壤 pH 值上升 2.82~3.13 个单位, 土壤酸性磷酸酶活性下降。此外, 淹水条件能够降低土壤的酸性磷酸酶与碱性磷酸酶活性。研究表明, 生物炭的添加能够有效提高土壤 pH 值、有效磷含量, 同时降低土壤酸性磷酸酶的活性。

关键词:红壤; 生物炭; 磷素形态; 磷酸酶

中图分类号: S151.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2019)05-1101-11 doi:10.11654/jaes.2018-1171

Effect of biochar on phosphorus forms and phosphatase activity in red soil under different water conditions

XIA Li-dan^{1,2}, CAO Sheng^{1,2}, ZHANG Hong^{1,2}, HU Hua-ying^{1,2}, ZHOU Chui-fan^{1,2*}, MA Xiang-qing^{1,2}

(1. College of Forestry, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. National Positioning Observation and Research Station of Red Soil Hill Ecosystem in Changting, Fujian, Fuzhou 350002, China)

Abstract: We undertook this study to explore the effects of biochar on the morphological transformation of phosphorus and phosphatase activity in red soil under different water conditions, and to provide a reference for soil phosphorus management and rational utilization of biochar. To test for effective phosphorus and phosphorus forms, soil with different water content (33%, 66%, 100%) and biochar addition (0, 0.5%, 2%) were set up. Available phosphorus and various phosphorus forms (Al-P, Ca-P, Fe-P, and O-P) in soil and the activities of soil acid phosphatase and alkaline phosphatase were measured. The results showed that the application of biochar significantly increased the available phosphorus content in the soil; in the early stage of cultivation, biochar mainly increased the insoluble Al-P content in the soil, which was mainly caused by the movement of soluble phosphorus from the biochar into the soil. In the later stages of cultivation, both water and biochar can activate Ca-P, Fe-P, and O-P in the soil to release more phosphorus. Biochar itself is alkaline and when added to the soil, it effectively neutralizes the acidity of the soil, so that the pH of the soil increased, (the pH was increased by 2.82~3.13 units), and the soil acid phosphatase activity decreased. In addition, the soil under flooded conditions showed reduced acid phosphatase and alkaline phosphatase activities. Although the addition of biochar can effectively increase soil pH and the available phosphorus content, it reduces the soil acid phosphatase activity. Compared to biochar, the amount of soil moisture content has less effect on the available P in the soil.

Keywords: red soil; biochar; phosphorus form; phosphatase

收稿日期: 2018-09-12 录用日期: 2018-11-26

作者简介: 夏丽丹(1995—), 女, 安徽马鞍山人, 硕士研究生, 从事土壤改良研究。E-mail: 754760499@qq.com

*通信作者: 周垂帆 E-mail: zhouchuifan@163.com

基金项目: 福建省科技重大专项(2018NZ0001-1); 国家自然科学基金项目(31400465)

Project supported: The Special Fund for Key Program of Science and Technology of Fujian Province, China (2018NZ0001-1); The National Natural Science Foundation of China(31400465)

磷是植物生长所必需的大量营养元素之一,影响植物生长与土壤肥力状况。我国南方酸性红壤对磷元素有着强烈的化学固定作用,导致土壤磷素多以 Al-P、Fe-P、O-P 等难溶态磷存在,此外,我国每年向农田土壤中增施大量磷肥,但其当季利用率只有 5%~20%,可供植物直接吸收利用的可溶态磷含量极少,土壤磷素营养稀缺^[1-3]。土壤酶是土壤中各种生物化学过程的重要参与者,是土壤肥力的重要指标之一,土壤磷酸酶是土壤中最重要酶类之一,其活性的高低直接影响着土壤中有机磷的分解、转化及其生物有效性,在土壤磷素循环中起重要作用^[4-5]。

水分特性是土壤的基本性质之一,土壤水分是土壤内部化学、生物学和物理过程不可缺少的介质,参与了土壤物质的转化过程,是影响土壤肥力的重要因素,特别是能够对磷素含量变化产生重要的影响。土壤水分含量不仅能够影响土壤中磷素的含量,而且也能影响磷素的迁移速率,在土壤水分充足时,土壤磷的有效性较高^[6]。如张晓建等^[7]研究发现,适宜的土壤水分能够促进土壤磷素的转化,提高根际磷素的有效性,且合适的水分有助于增加土壤速效磷含量,在降低根际闭蓄态磷(O-P)含量的同时,提高根系 Al-P 含量。此外,Jing 等^[8]研究表明水稻田淹水后土壤磷含量随培养时间的延长而增加,这主要是由于土壤在淹水后的几周内约有 50% 的铁氧化物(Ⅲ)迅速被还原,使得土壤中 Fe-P 含量降低,磷素有效性得以显著提高。所以说土壤水分与磷素的关系非常密切,水分状况决定磷的形态、含量和有效性。

生物炭因其自身呈碱性,具有养分含量高、化学稳定性强等特点,在降低土壤容重、提高土壤保水性、改良酸性土壤,特别在改变土壤磷素有效性等方面影响显著^[9]。但是目前生物炭对土壤磷有效性影响的研究结果并不一致。部分研究指出土壤中添加生物炭能够降低土壤有效磷含量^[10-12],而大部分研究则认为生物炭能增加土壤有效磷含量。刘玉学等^[13]指出,生物炭可有效增加土壤中有效磷的供给,吸附土壤磷素与金属的络合物,提高土壤磷素的生物转化率;Hass 等^[14]发现鸡粪生物炭施入土壤能够使酸性土壤

中溶解性 PO_4^{3-} 增加;也有研究指出,土壤中的 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 等闭蓄态磷向有效态磷方向的转化是生物炭提高土壤磷素有效性的关键机制^[11,15]。因此,目前生物炭对土壤磷素有效性的影响机制并不十分明确,特别是不同水分条件下生物炭对南方红壤磷素形态转换及土壤磷酸酶活性的影响方面的研究鲜有报道,这极大限制了生物炭在南方酸性红壤地区的应用与推广。

鉴于此,本研究选用南方酸性红壤,设置不同水分与生物炭添加量水平进行交互试验,以期探究生物炭对红壤磷素形态转化及磷酸酶活性的影响,为农田磷素管理和生物炭合理利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤取自福建省福州市城门镇 0~20 cm 表层酸性土壤,其基本理化性质见表 1。除去土壤中混杂的石块、植物残留根系等杂质,自然风干后过 16 目筛进行培养实验。培养实验结束后,测定土壤有效磷的样品为过 8 目筛的风干土样,测定土壤分级磷与土壤酶的样品为过 100 目筛的风干土样。供试生物炭的原料为南方林业生产废弃物杉木树叶,用去离子水洗净烘干至恒质量,粉碎过 16 目筛,而后再将原料粉末盛入 50 mL 有盖坩埚中,置于马弗炉内,在 500 ℃ 下碳化 4 h 得到生物炭,其基本性质见表 2。

1.2 试验设计

试验设 3 个水分水平,土壤含水量分别为基础土壤田间持水量的 33%(W₃₃)、66%(W₆₆)、100%(W₁₀₀);每个水分处理下设 3 个生物炭添加比例,生物炭干质量分别占原土(50 g)干质量的 0(C₀)、0.5%(C_{0.5})、2%(C₂)。共 9 个处理,3 次重复,培养相同的 4 批,分别在 第 8、15、30、60 d 进行破坏性取样。

表 2 生物炭基本性质

Table 2 Basic properties of biochar

全磷 Total P/ mg·kg ⁻¹	有效磷 Available P/ mg·kg ⁻¹	灰分 Ash/%	挥发分 Volatile matter/%	碳 C/%
4717	3247	21.95	25.82	52.23

表 1 土壤理化性质

Table 1 Soil physical and chemical properties

pH	全钾 Total K/ mg·kg ⁻¹	全磷 Total P/ mg·kg ⁻¹	全氮 Total N/ mg·kg ⁻¹	速效钾 Available K/ mg·kg ⁻¹	速效磷 Available P/ mg·kg ⁻¹
4.99	10.77	42.58	500	0.59	2.61

参考Schulz等^[16]的土壤培养方法,称取过16目筛的土壤100 g于三角瓶中,添加设置的不同水平的水分与生物炭,用保鲜膜封口并用尖头镊子在瓶口扎4~6个小洞以供土壤呼吸,置于25℃的恒温培养箱中培养,每隔1~2 d补一次水,以保持各处理下设置的水分含量。

1.3 测定项目与方法

土壤基本理化性质测定^[17]:速效钾用1 mol·L⁻¹的乙酸铵溶液浸提,火焰光度计测定;速效磷用0.03 mol·L⁻¹氟化铵-0.025 mol·L⁻¹盐酸溶液浸提,钼锑抗比色法测定。

生物炭基本性质测定:生物炭全磷测定采用过1 mm筛的生物炭样品0.25 g,消煮后用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, ICAP6000 Radial, Thermo, 英国)测定磷浓度^[18];生物炭有效磷测定采用过1 mm筛的生物炭样品0.25 g,用0.5 mol·L⁻¹碳酸氢钠浸提,钼锑抗比色法测定磷浓度^[17]。

酸性土壤有效磷测定:以0.03 mol·L⁻¹氟化铵-0.025 mol·L⁻¹盐酸溶液浸提土壤样品,用钼锑抗比色法测定磷浓度^[19]。

土壤无机磷与生物炭无机磷形态分级测定:Al-P用1.0 mol·L⁻¹ NH₄Cl溶液浸提;Fe-P用0.1 mol·L⁻¹ NaOH溶液浸提;O-P用0.5 mol·L⁻¹ NaOH溶液浸提;Ca-P用0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液浸提,而后用钼锑抗比色法测定磷浓度^[20]。

土壤酸性磷酸酶测定:采用磷酸苯二钠比色法^[21],在酸性环境中,土壤酸性磷酸酶催化磷酸苯二钠水解生成苯酚和磷酸氢二钠,通过测定酚的生成量计算其活性。

土壤碱性磷酸酶测定:采用磷酸苯二钠比色法^[21],在碱性环境中,土壤碱性磷酸酶催化磷酸苯二钠水解生成苯酚和磷酸氢二钠,通过测定酚的生成量计算其活性。

1.4 数据处理与分析

本研究采用IBM SPSS Statistics 20、Excel 2013与Origin 9.0等软件对实验数据进行分析,表中数据均为平均值±标准偏差,采用二因素随机区组方差分析,通过LSD进行显著性检验,用Pearson相关系数分析各指标间的相关性。

2 结果与分析

2.1 不同水分与生物炭量对土壤pH的影响

如表3所示,在相同时期,相同水分条件下,土壤

表3 添加不同水分与生物炭量土壤pH随时间变化动态

Table 3 Dynamics of soil pH over time with different water and biochar content

处理 Treatments	8 d	15 d	30 d	60 d
C ₀ W ₃₃	5.06±0.04d	5.01±0.01d	4.97±0.02d	5.03±0.01d
C _{0.5} W ₃₃	6.73±0.07b	6.75±0.14b	6.23±0.19c	6.14±0.24c
C ₂ W ₃₃	7.92±0.03a	7.93±0.05a	8.03±0.06a	7.85±0.06a
C ₀ W ₆₆	5.02±0.04c	5.07±0.10c	5.06±0.04c	5.00±0.03c
C _{0.5} W ₆₆	6.52±0.03b	6.18±0.56b	6.30±0.47b	6.15±0.29b
C ₂ W ₆₆	8.01±0.03a	7.99±0.04a	8.04±0.05a	7.89±0.05a
C ₀ W ₁₀₀	5.12±0.10e	5.12±0.06e	5.06±0.07e	5.03±0.04e
C _{0.5} W ₁₀₀	6.58±0.02c	6.49±0.11cd	6.49±0.10cd	6.40±0.12d
C ₂ W ₁₀₀	7.88±0.04b	8.03±0.06a	8.10±0.10a	8.01±0.04ab

注:第1~3行不同小写字母间表示在W₃₃水分处理下各处理差异显著,第4~6行不同小写字母间表示在W₆₆水分处理下各处理差异显著,第7~9行不同小写字母间表示在W₁₀₀水分处理下各处理差异显著(P<0.05)。

Note: The different lowercase letters in lines 1~3 indicate significant different under W₃₃ water treatment, and the different lowercase letters in lines 4~6 indicate significant different under W₆₆ moisture treatment, and the different lowercase letters in lines 7~9 indicate significant different under W₁₀₀ water treatment(P<0.05).

pH值随着生物炭施入量增加显著增加,但相同生物炭量下,土壤pH与水分添加量无相关性,可见生物炭的施入能有效提高土壤pH值,缓解土壤酸度。

2.2 不同水分与生物炭量对土壤Al-P含量的影响

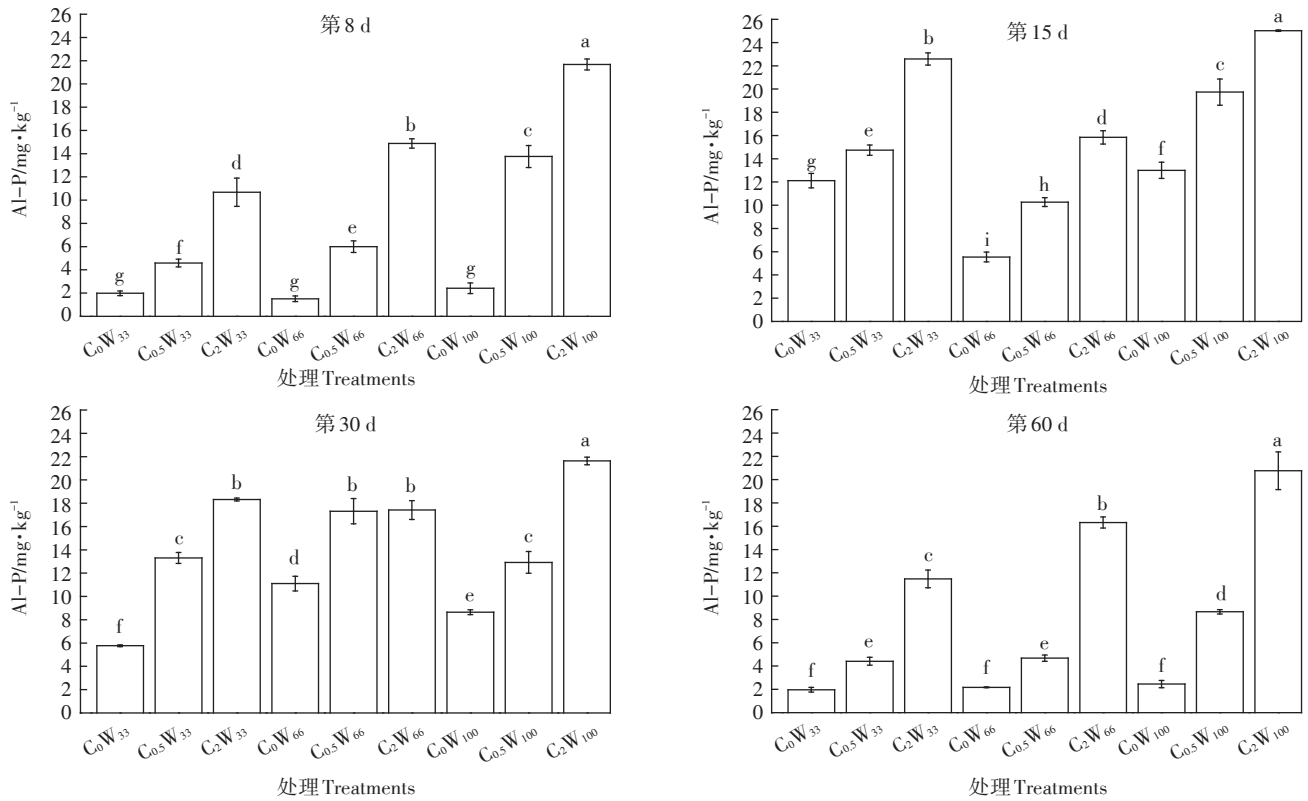
如图1所示,在相同的水分条件下,土壤Al-P含量皆随着施入生物炭量的增加而增加,且各时间段的极大值皆出现在C₂W₁₀₀,最大值为第15 d C₂W₁₀₀处理下出现的25.02 mg·kg⁻¹,最小值为第8 d C₀W₆₆处理下出现的1.51 mg·kg⁻¹。培养后期,在添加相同量的生物炭条件下,土壤Al-P含量与水分的添加量成正比。在同一处理下,土壤Al-P含量皆随着时间的延长呈先上升后下降的趋势,在第15 d或30 d达到最大值后下降。

2.3 不同水分与生物炭量对土壤Ca-P含量的影响

如图2所示,在相同的水分条件下,培养前期土壤Ca-P含量基本随着生物炭含量的增加而增加。除第60 d,其他各时间段的极大值皆出现在C₂W₁₀₀处,最大值为第30 d C₂W₁₀₀处理下出现的21.48 mg·kg⁻¹,最小值为第60 d C₀W₁₀₀处理下出现的3.18 mg·kg⁻¹。在同一处理下,土壤Ca-P含量在培养前期与中期变化不大,培养后期在水分较少的处理下含量有所升高,水分与生物炭含量相对较高的处理下含量下降。

2.4 不同水分与生物炭量对土壤Fe-P含量的影响

如图3所示,在相同的水分条件下,土壤Fe-P含



同一时间段不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$)。下同

Different lowercase letters indicate significant differences between treatments in the same time period at $P < 0.05$ level. The same below

图1 添加不同水分与生物炭量下土壤Al-P含量随时间变化动态

Figure 1 Dynamic changes of soil Al-P content over time with different water and biochar contents

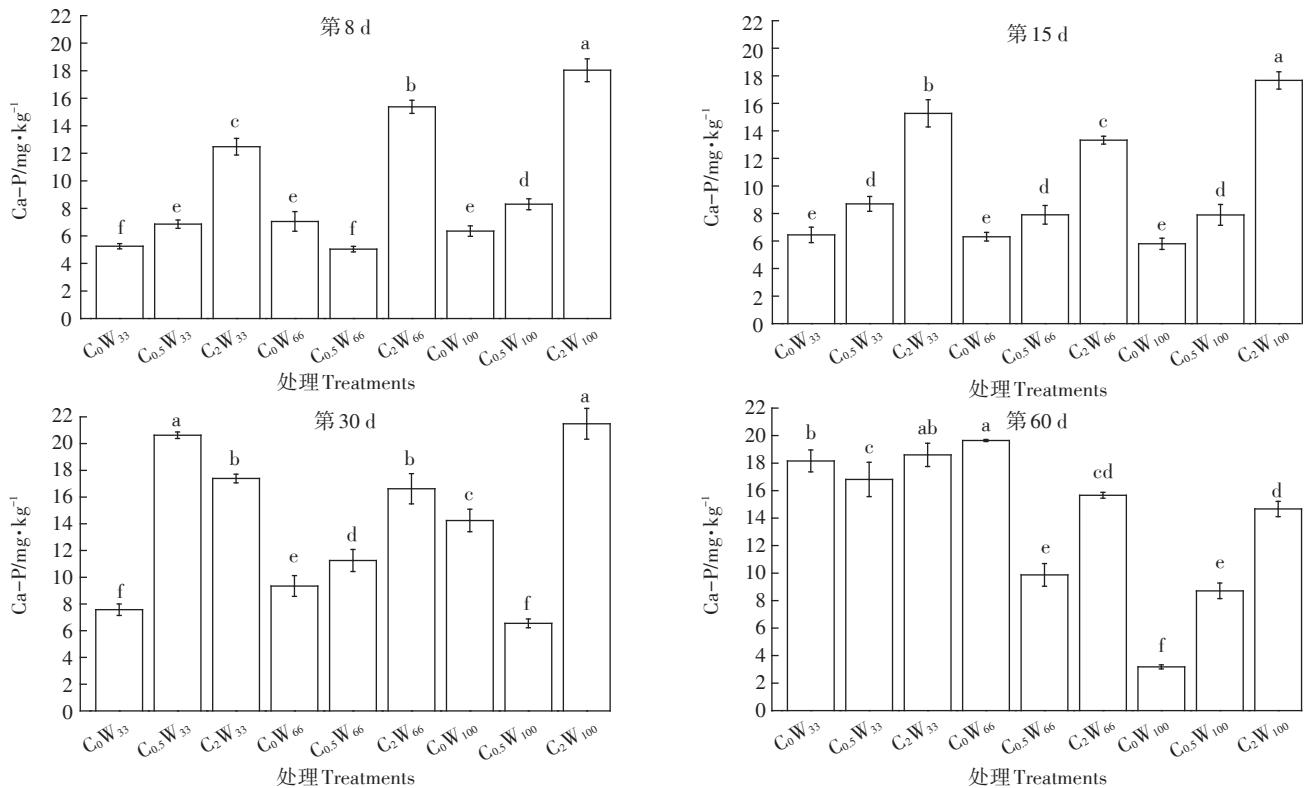


图2 添加不同水分与生物炭量土壤Ca-P含量随时间变化动态

Figure 2 Dynamic changes of soil Ca-P content over time with different water and biochar contents

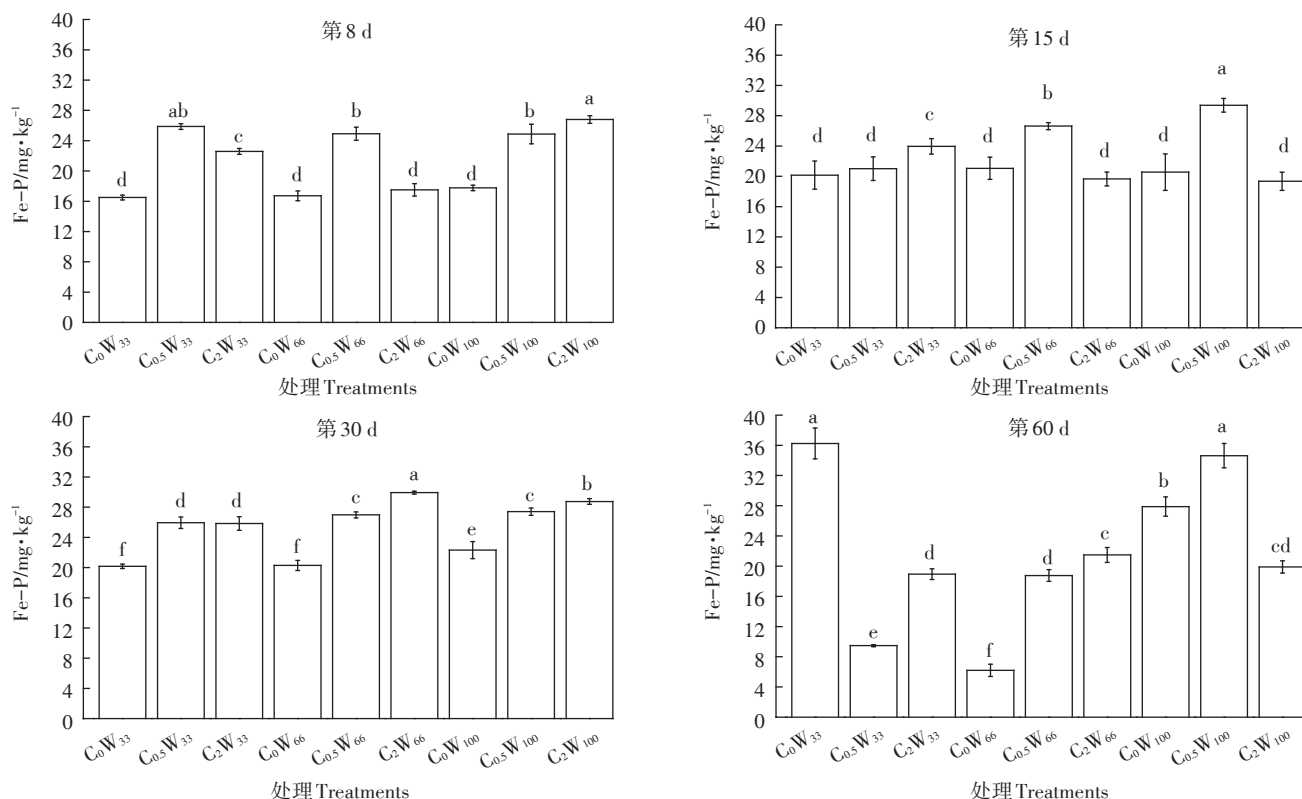


图3 添加不同水分与生物炭量土壤Fe-P含量随时间变化动态

Figure 3 Dynamic changes of soil Fe-P content over time with different water and biochar contents

量随着生物炭添加量的增加呈上升或先升后降的趋势,第8、15、30、60 d的极大值分别出现在C₂W₁₀₀、C₀.₅W₁₀₀、C₂W₆₆、C₀W₃₃处理,最大值为第60 d C₀W₃₃处理下出现的36.24 mg·kg⁻¹,最小值为第60 d C₀W₆₆处理下出现的6.20 mg·kg⁻¹。在同一处理下,土壤Fe-P含量在培养前期与中期变化不大,培养后期除C₀W₃₃、C₀W₁₀₀、C₀.₅W₁₀₀处理外,其他处理下Fe-P含量出现不同程度的下降。

2.5 不同水分与生物炭量对土壤O-P含量的影响

如图4所示,在相同的水分条件下,土壤O-P含量基本随着生物炭添加量的增加呈下降或先上升后下降的趋势,第8、15、30、60 d的极大值分别出现在C₀.₅W₆₆、C₀W₆₆、C₂W₁₀₀、C₀W₃₃处理,最大值为第30 d C₂W₁₀₀处理下出现的15.85 mg·kg⁻¹,最小值为第8 d C₀W₃₃处理下出现的4.23 mg·kg⁻¹。在同一处理下,土壤O-P含量在培养前期与中期呈上升趋势,而在培养的后期,除C₀W₃₃处理外,其他处理皆呈显著下降趋势。

2.6 不同水分与生物炭量对土壤有效磷含量的影响

如图5所示,在相同的水分条件下,土壤有效磷(A-P)含量大致与生物炭添加量成正比,第8、15、30、60 d的极大值分别出现在C₂W₃₃、C₂W₆₆、C₂W₁₀₀、C₂W₃₃、

处理,最大值为第60 d C₂W₃₃处理下出现的18.81 mg·kg⁻¹,最小值为第60 d C₀W₁₀₀处理下出现的0.65 mg·kg⁻¹。这说明,水分与生物炭的施入对土壤A-P含量起到显著影响,显著增加了土壤中可供植物直接利用的A-P含量。添加相同量的生物炭,土壤A-P含量在培养前期与中期大致随水分的增加而增加,在培养的第60 d A-P含量随水分增加呈现出下降或先升后降的趋势。这说明适宜的水分与生物炭添加量才能使A-P含量达到最高。

土壤A-P含量与土壤pH值($P<0.01$)、Al-P($P<0.05$)、Ca-P($P<0.01$)呈显著正相关(表4)。这说明土壤pH值的升高,Al-P、Ca-P含量的增加,能促进土壤A-P含量的升高。同时,pH值与Al-P($P<0.01$)、Ca-P($P<0.01$)呈极显著正相关(表4)。这说明土壤pH值的升高能够显著影响土壤中Al-P、Ca-P的含量,提高土壤磷活性。

2.7 不同水分与生物炭量对土壤酸性磷酸酶活性的影响

在整个培养过程中,在相同的水分条件下,土壤酸性磷酸酶(ACP)活性大致随着生物炭添加量的增加呈下降趋势(图6),且各时间段的极大值基本出现

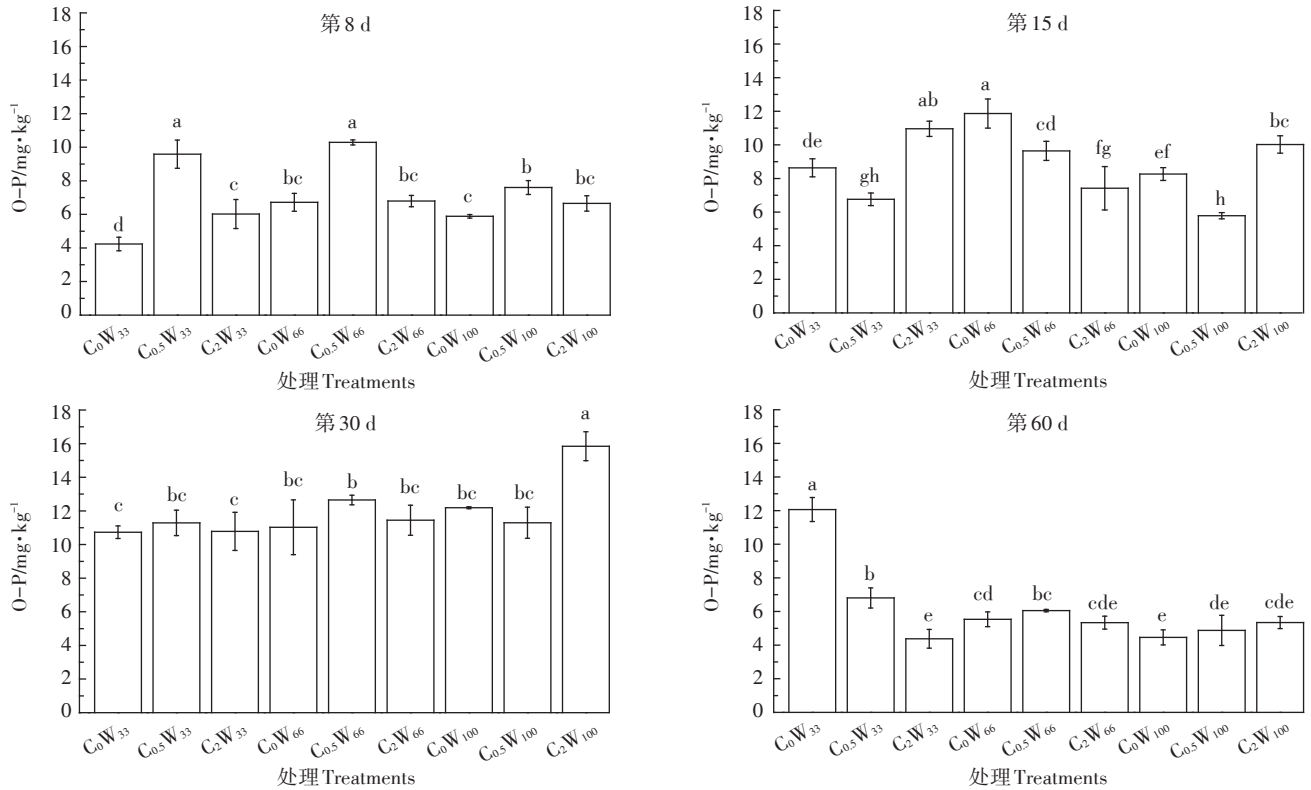


图4 添加不同水分与生物炭量土壤O-P含量随时间变化动态

Figure 4 Dynamic changes of soil O-P content over time with different water and biochar contents

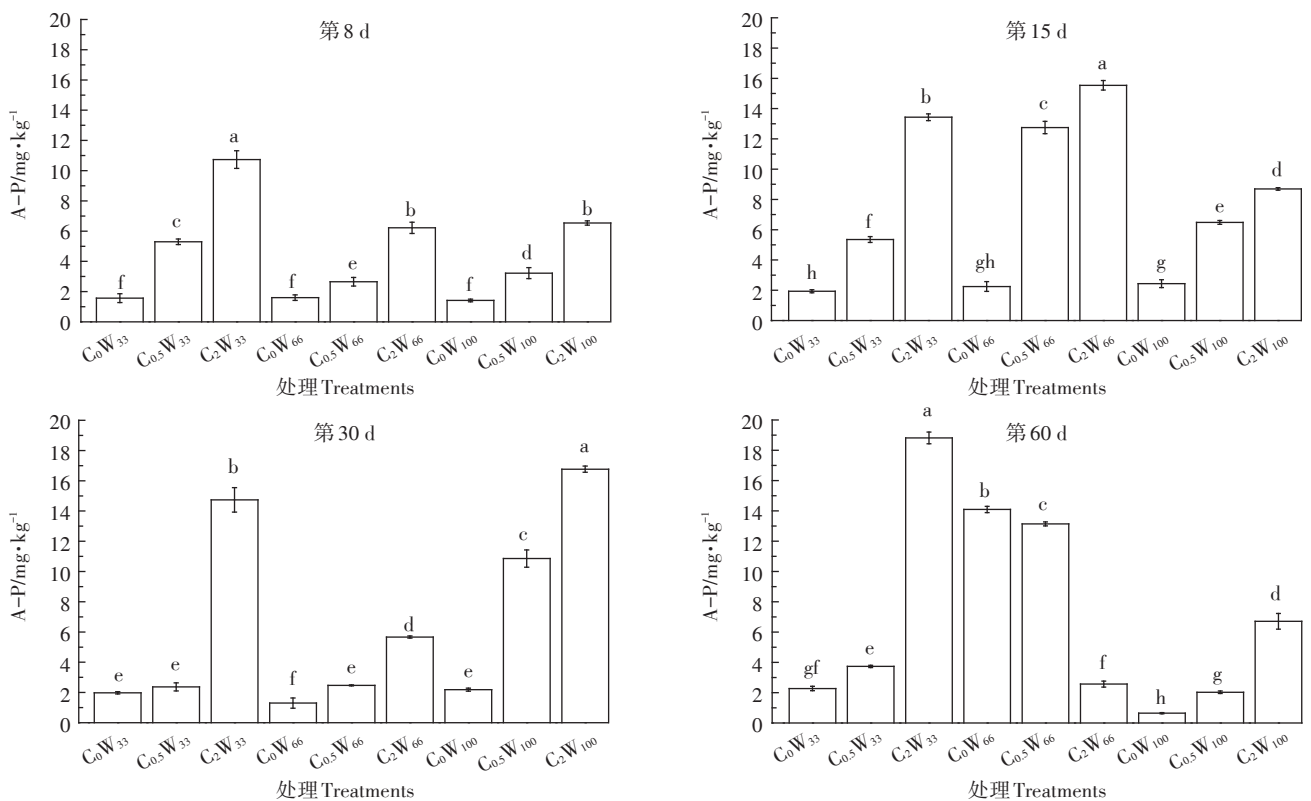


图5 添加不同水分与生物炭量土壤A-P含量随时间变化动态

Figure 5 Dynamic changes of soil A-P content over time with different water and biochar contents

表4 有效磷与土壤pH值、磷素形态的相关系数

Table 4 Correlation coefficient between available phosphorus and soil pH and phosphorus form

	A-P	pH	Al-P	Ca-P	Fe-P	O-P
A-P	1					
pH	0.588**	1				
Al-P	0.371*	0.756**	1			
Ca-P	0.501**	0.560**	0.477**	1		
Fe-P	-0.095	0.178	0.260	0.007	1	
O-P	0.040	0.006	0.248	0.234	0.381*	1

注: * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。 ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关。下同。

Note: * Indicates significant differences at $P<0.05$ level. ** Indicates significant differences at $P<0.01$ level. The same below.

在 C_0W_{33} 和 $C_{0.5}W_{33}$ 处理下,最大值为第 60 d C_0W_{33} 处理下出现的 $10.75 \mu\text{mol} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,最小值为第 60 d C_2W_{100} 处理下出现的 $3.13 \mu\text{mol} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在添加相同量的生物炭条件下,土壤 ACP 活性也随着水分的增加呈下降趋势。这表明,生物炭与水分的大量施入会降低土壤的 ACP 活性。

2.8 不同水分与生物炭量对土壤碱性磷酸酶活性的影响

在相同的水分条件下,土壤碱性磷酸酶(ALP)活

性大致随着生物炭含量的增加而呈下降或波折上升趋势(图 7),最大值为第 60 d $C_{0.5}W_{33}$ 处理下出现的 $4.73 \mu\text{mol} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,最小值为第 8 d C_0W_{100} 处理下出现的 $2.40 \mu\text{mol} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在培养的第 8 d 与第 15 d 内,土壤 ALP 含量总体在 $3 \mu\text{mol} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 上下浮动,在培养的第 30 d 与第 60 d 内,土壤 ALP 含量总体在 $4 \mu\text{mol} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 上下浮动,这也说明随着培养时间的延长,土壤 ALP 含量有所上升。在添加相同量的生物炭条件下,土壤 ALP 含量随水分的增加则呈现出波折上升或波折下降趋势。随着培养时间的延长,生物炭与水分的施入总体上增加了土壤的 ALP 活性。

如表 5 所示,土壤 A-P 含量与土壤 ACP 活性呈极显著负相关($P<0.01$),与土壤 ALP 活性无相关性。这说明土壤 ACP 活性的降低有利于土壤 A-P 含量的升高。

2.9 生物炭磷分级与土壤磷分级等的相关性分析

如表 6 所示,生物炭的 Al-P、Ca-P、Fe-P、O-P 皆与土壤的 Al-P 含量呈极显著正相关($P<0.01$),各相关系数均达到 0.923,而与土壤的其他磷素形态无相关性,这表明生物炭的施入仅能直接增加土壤中 Al-P 含量。土壤 pH 值也与土壤 Al-P 含量呈极显著正相

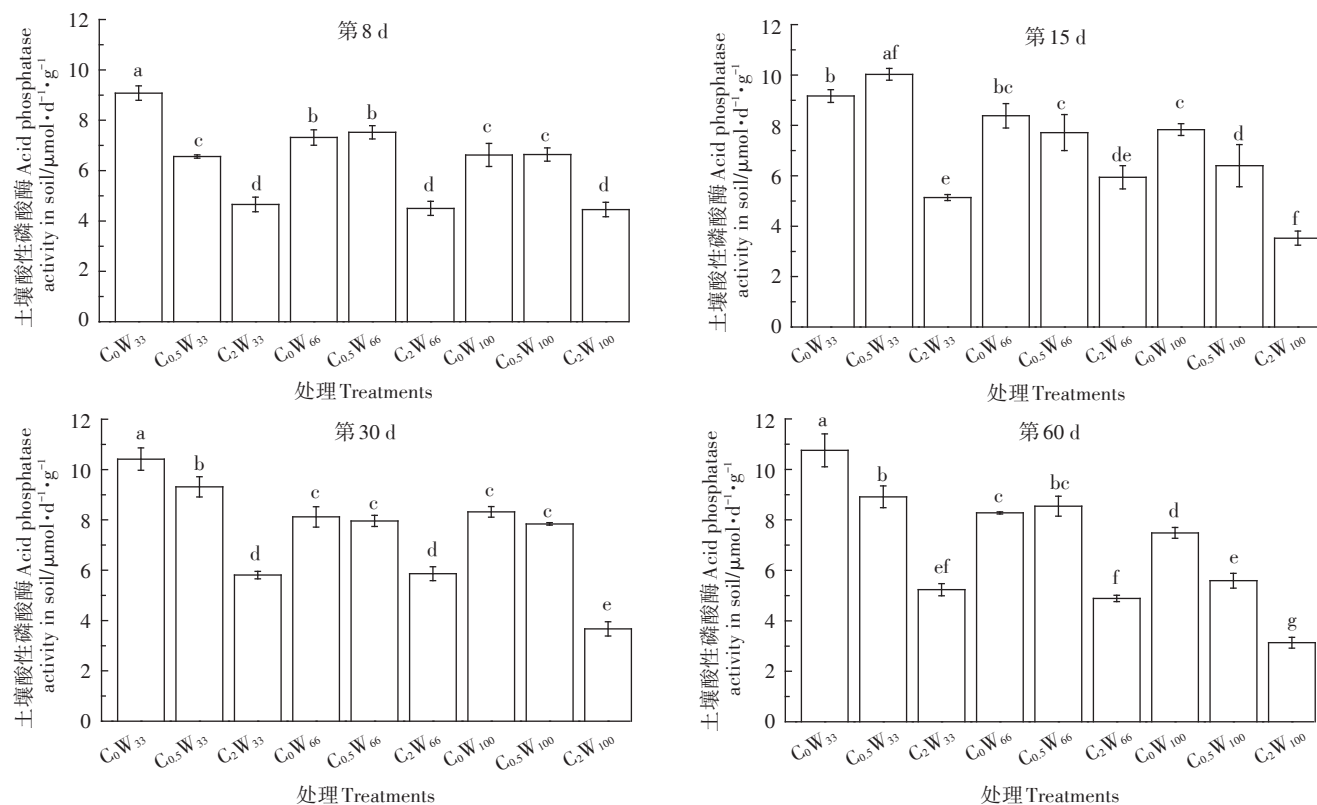


图6 添加不同水分与生物炭量土壤酸性磷酸酶活性随时间变化动态

Figure 6 Dynamics changes of soil acid phosphatase activity over time with different water and biochar contents

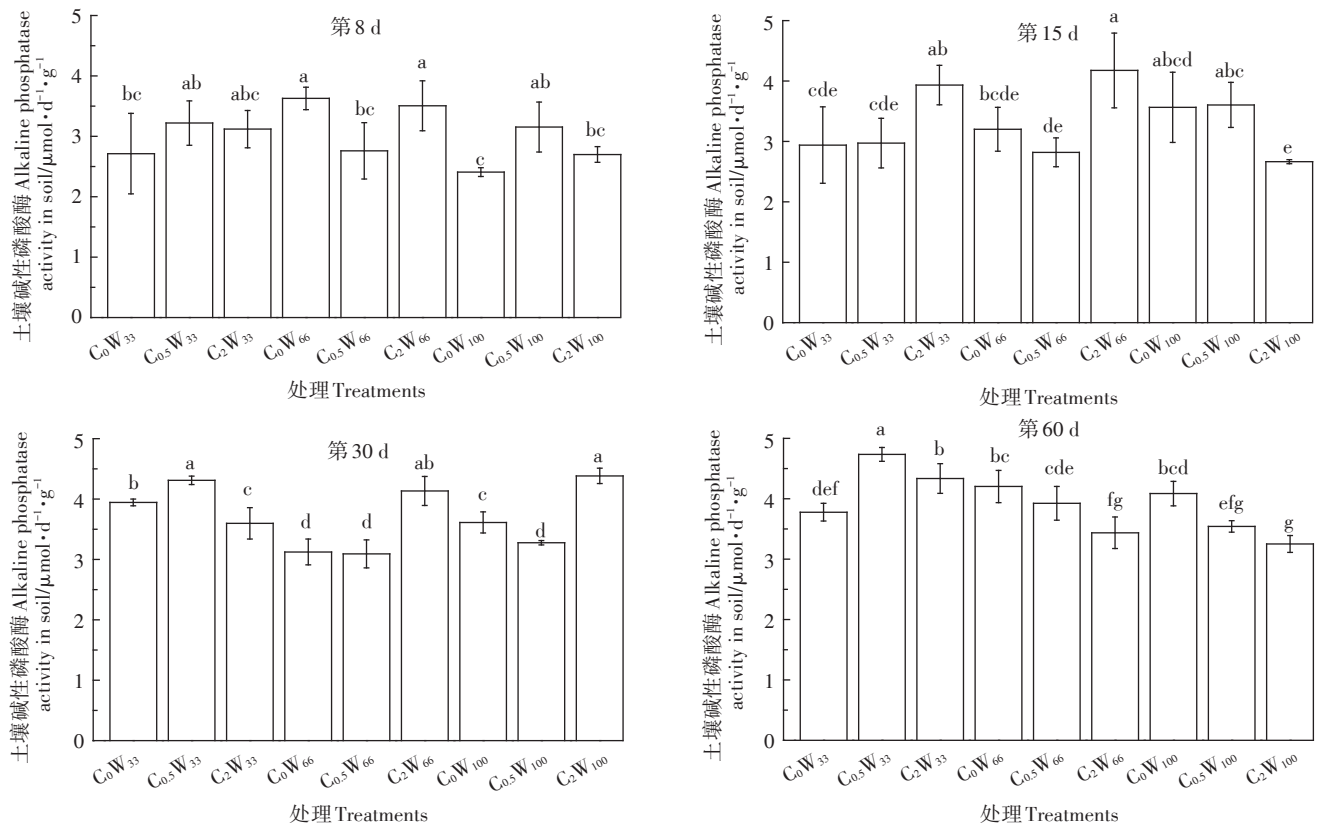


图7 添加不同水分与生物炭量土壤碱性磷酸酶活性随时间变化动态

Figure 7 Dynamics changes of soil alkaline phosphatase activity over time with different water and biochar contents

表5 有效磷、土壤酸性磷酸酶、碱性磷酸酶的相关系数

Table 5 Correlation coefficient between available phosphorus and soil acid phosphatase and alkaline phosphatase

	A-P	ACP	ALP
A-P	1		
ACP	-0.430**	1	
ALP	0.328	0.070	1

关($P<0.01$),相关系数达到0.929。此外,土壤ACP活性与土壤Al-P含量呈极显著负相关($P<0.01$),相关系数为0.906,与土壤O-P含量呈显著正相关($P<0.05$),相关系数为0.690。

3 讨论

磷素是植物生长所必需的大量元素之一,参与植物体内的多种化学组成,而土壤是植物所需磷素主要且直接的重要来源,土壤所处环境、理化性质等会对土壤中磷素形态的转化产生一定的影响,其中,土壤水分是影响土壤中磷素有效性的重要因子^[22-23]。生物炭作为一种新型材料,目前在改良土壤、大气碳汇增汇减排、修复污染环境等方面发挥着重要作用^[24]。

在本研究中,相同水分条件下,土壤的A-P含量基本随着生物炭施入量的增加而增加,这与前人研究结果一致^[25]。已有研究指出,生物炭之所以能够提高土壤磷素有效性:(1)生物炭本身含有一定量的磷,这是因为生物质的木质组织在碳化过程中释放了磷酸盐,同时在制备过程中原材料中的磷几乎全部被保留在生物炭中,这些磷随着生物炭添加到土壤中成为土壤磷的直接来源^[26];(2)生物炭的施入减轻了土壤酸度,提高了土壤的pH值,而在酸性土壤中,pH的轻微变化都会显著减少磷与Al³⁺和Fe³⁺的沉淀,从而提高了土壤的磷素有效性^[27-28]。此外,杉叶炭的添加丰富了土壤细菌群落多样性,尤其提高了土壤伯克氏菌属(*Burkholderia*)等解磷菌的丰度^[27,29],同时,这些解磷微生物分泌的磷酸酶与有机酸可以将土壤中部分有机磷转化为有效磷^[7];(3)生物炭与水分的添加活化了土壤中难溶态的Al-P、Ca-P与Fe-P,同时降低了O-P的含量^[14]。

在本研究中,同一时期相同水分条件下,Al-P含量随着生物炭含量的增加而增加,这主要是因为生物炭本身携带磷素^[26],添加到土壤中首先被Al³⁺固定下来,而后同一处理随着培养时间的延长,Al-P含量呈

表6 生物炭磷分级与土壤磷分级等的相关系数

Table 6 Correlation coefficient between biochar phosphorus fractionation and soil phosphorus fractionation

	pH	A-P	Al-P	Ca-P	Fe-P	O-P	ACP	ALP	CAI-P	CCa-P	CFe-P	CO-P
pH	1											
A-P	0.222	1										
Al-P	0.929**	0.031	1									
Ca-P	0.234	0.500	0.192	1								
Fe-P	-0.099	-0.545	-0.007	-0.333	1							
O-P	-0.426	-0.282	-0.380	0.344	0.350	1						
ACP	-0.838**	-0.094	-0.906**	0.014	0.020	0.690*	1					
ALP	-0.384	0.326	-0.623	0.030	-0.524	-0.009	0.535	1				
CAI-P	0.980**	0.260	0.923**	0.322	-0.125	-0.394	-0.823**	-0.371	1			
CCa-P	0.980**	0.259	0.923**	0.322	-0.125	-0.395	-0.823**	-0.371	1**	1		
CFe-P	0.980**	0.259	0.923**	0.322	-0.125	-0.395	-0.823**	-0.371	1**	1**	1	
CO-P	0.980**	0.259	0.923**	0.322	-0.125	-0.395	-0.823**	-0.371	1**	1**	1**	1

注: Al-P、Ca-P、Fe-P、O-P表示土壤的磷素形态, CAI-P、CCa-P、CFe-P、CO-P表示生物炭的磷素形态。

Note: Al-P, Ca-P, Fe-P and O-P represent the phosphorus form of soil, and CAI-P, CCa-P, CFe-P and CO-P represent the phosphorus form of biochar.

现出先上升后下降的趋势,上升可能是因为生物炭的施入对磷的固定产生了正激发效应,而后下降是因为随着培养时间的延长,土壤中 Al^{3+} 固定的磷素被活化释放,增加了土壤中可利用的A-P的含量。此外,在本研究中,Ca-P含量在培养后期添加水分较少的处理下有所升高,添加水分较多的处理下出现不同程度的下降,这可能是因为厌氧条件下的湿润环境能降低土壤对磷的固定能力,进一步提高磷素的溶解活性^[30],说明在培养后期,水分含量对Ca-P含量影响较大。通过相关性分析发现,土壤A-P含量与Al-P($P<0.05$)、Ca-P($P<0.01$)含量呈显著正相关,这表明Al-P、Ca-P是土壤的有效磷源,这与刘树堂等^[31]和洪灿^[32]的研究结果相似。我们的研究表明,土壤Fe-P含量在培养后期除 C_0W_{33} 、 C_0W_{100} 、 $\text{C}_{0.5}\text{W}_{100}$ 这3个处理外,其他处理下Fe-P含量均出现不同程度的下降,可见生物炭与水分的添加在培养后期也活化了部分磷素,提高了土壤磷素有效性,这与洪灿^[32]的研究结果相似。其中,相较于培养第30 d各处理下的Fe-P含量,第60 d的Fe-P含量在添加生物炭较多的 C_2 处理下出现 $6.91\sim 8.86\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的降幅,可能是由于生物炭的大量添加,增加了土壤磷的解吸,从而提高了磷素有效性^[33],降幅最大的为 $\text{C}_{0.5}\text{W}_{33}$,下降了 $16.44\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,这表明适量的生物炭与水分添加在培养后期更利于减少土壤中 Fe^{3+} 的吸附。在酸性土壤中,磷酸铁盐在风化过程中易发生水解作用,而使无定形的磷酸铝和磷酸铁表面形成 Fe_2O_3 膜包裹,难以被植物吸收利用^[34]。在本研究中,O-P含量在培养中期呈上升趋势,而在

培养的后期,除 C_0W_{33} 处理外,其他处理皆呈显著下降趋势,这表明在未施生物炭且水分含量少的酸性土壤中更易形成O-P,同时其他处理下的生物炭与水分的不同量添加皆降低了O-P含量,从而提高了磷素有效性,这与张婷等^[35]的研究结果相似。

除土壤A-P外,磷酸酶活性也是表征土壤供磷能力的重要指标。在本研究中,土壤ACP含量远大于土壤ALP,这是因为试验土壤为酸性红壤,酸性酶促反应更为强烈,ACP起主导作用^[36]。在相同时期,相同水分处理下,土壤ACP含量基本随着生物炭添加量的增加而降低,而与土壤pH值的变化趋势正好相反,这是因为生物炭的施入中和了土壤的酸度,使得ACP含量降低。Zhang等^[37]也有相似的研究结果,他们发现适量生物炭处理可显著增加土壤的ACP,而高量生物炭处理则对ACP略有抑制,并指出这可能是生物炭自身的偏碱性使土壤pH值增大所致。而Zhai等^[38]的培养试验发现红壤中酸性磷酸单酯酶活性和潮土中碱性磷酸单酯酶活性均随着玉米秸秆生物炭添加量的增加而显著降低,并认为这是由于大量无机磷的存在所致。通过相关性分析发现,土壤A-P与土壤ACP呈显著负相关,表明ACP活性的降低有利于A-P含量的升高。土壤ALP的含量在 $3\sim 5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间变化,主要呈现出先上升后下降的趋势,这可能是水分与生物炭共同作用的结果,一方面淹水能显著降低土壤ALP^[39],另一方面生物炭对其有一定程度的激发作用,这与Zhang等^[37]的研究结果一致。

由生物炭各磷素形态与土壤磷分级等的相关性

分析可得,生物炭的各磷素形态仅与土壤的 Al-P 含量呈极显著正相关,相关系数达 0.923,表明生物炭的直接施入仅能直接增加土壤中的 Al-P 含量,说明生物炭是土壤 Al-P 的直接磷源。而土壤 pH 值与土壤 Al-P 含量的正相关系数达到 0.929,说明相对于生物炭各磷素形态对 Al-P 含量的影响,土壤 pH 值的提高更有利于土壤 Al-P 含量的增加和土壤磷素环境的改良。此外,土壤 ACP 活性与土壤 Al-P 含量的负相关系数达到 0.906,与土壤 O-P 含量的正相关系数达 0.690,说明土壤 ACP 活性的降低利于土壤 Al-P 含量的升高,同时降低了土壤 O-P 含量,增加了土壤可利用磷素含量。

南方酸性土壤缺磷是限制植物生长的重要因素,生物炭更适用于改良酸性土壤,可以有效提高酸性土壤中作物产量^[40]。水分也是动植物生长必不可少的物质,土壤水分过多或过少都对植物生长与土壤环境不利。但对于何种水分条件与生物炭施入量能够更好地提高酸性土壤磷素有效性的问题是今后研究的重要内容。

4 结论

(1)生物炭的添加能够有效提高土壤 pH 值、A-P 含量,同时降低土壤的 ACP 活性。

(2)生物炭各磷素形态与土壤磷分级等的相关性分析发现,生物炭的直接施入仅能直接增加土壤中的 Al-P 含量,且土壤 pH 值、土壤 ACP 活性与生物炭各磷素形态对土壤 Al-P 含量影响程度的大小为 pH 值>生物炭>ACP。

(3)在培养前期,主要是生物炭对土壤各磷素形态,特别是 Al-P 含量产生影响,而与水分的相关性不大;在培养后期,主要是土壤水分含量对土壤磷素形态产生影响。

参考文献:

- [1] Qiu H, Liu C, Yu T, et al. Identification of QTL for acid phosphatase activity in root and rhizosphere soil of maize under low phosphorus stress[J]. *Euphytica*, 2014, 197(1):133-143.
- [2] Zhang D, Song H, Cheng H, et al. The acid phosphatase-encoding gene *GmACP1* contributes to soybean tolerance to low-phosphorus stress[J]. *PLoS Genetics*, 2014, 10(1):e1004061.
- [3] 戴佩彬. 模拟条件下磷肥配施有机肥对土壤磷素转化迁移及水稻吸收利用的影响[D]. 杭州:浙江大学, 2016.
DAI Pei-bin. Effects of combined application of phosphorus fertilizer with organic manure on soil phosphorus transformation and phosphorus absorption and utilization by rice plants under simulated condition[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [4] 战厚强, 颜双双, 王家睿, 等. 水稻秸秆还田对土壤磷酸酶活性及速效磷含量的影响[J]. 作物杂志, 2015(2):78-83.
ZHAN Hou-qiang, YAN Shuang-shuang, WANG Jia-rui, et al. Effects of rice straw returning on activities of soil phosphatase and available P values in soil[J]. *Crops*, 2015(2):78-83.
- [5] Mastro R E, Chhonkar P K, Singh D, et al. Changes in soil biological and biochemical characteristics in a long-term field trial on a subtropical inceptisol[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2006, 38(7):1577-1582.
- [6] Rodriguez D, Goudriaan J, Oyarzabal M, et al. Phosphorus nutrition and water stress tolerance in wheat plants[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1996, 19(1):29-39.
- [7] 张晓建, 李兆君, 何俊瑜, 等. 土壤水分对玉米根际磷素组分的影响[J]. 西南农业学报, 2011, 24(2):654-657.
ZHANG Xiao-jian, LI Zhao-jun, HE Jun-yu, et al. Effects of soil moisture on phosphorus transformation in maize rhizosphere[J]. *Southwest China Journal Agricultural Sciences*, 2011, 24(2):654-657.
- [8] Jing Y, Chen X M, Liu Z X, et al. Effects of combined application of biochar and inorganic fertilizers on the available phosphorus content of upland red soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, 24(4):989-994.
- [9] 戴中民. 生物炭对酸化土壤的改良效应与生物化学机理研究[D]. 杭州:浙江大学, 2017.
DAI Zhong-min. The effects of biochar on acid soil improvement and the related biochemical mechanisms[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [10] Chintala R, Mollinedo J, Schumacher T E, et al. Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2013, 179(10):250-257.
- [11] 才吉卓玛. 生物炭对不同类型土壤中磷有效性的影响研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2013.
CAI Ji-zhuo-ma. Impact of biochar on availability of phosphorus in different soil types[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2013.
- [12] Xu G, Lv Y, Sun J, et al. Recent advances in biochar applications in agricultural soils: Benefits and environmental implications[J]. *Clean - Soil Air Water*, 2012, 40(10):1093-1098.
- [13] 刘玉学, 唐旭, 杨生茂, 等. 生物炭对土壤磷素转化的影响及其机理研究进展[J]. 植物营养与肥料学报, 2016, 22(6):1690-1695.
LIU Yu-xue, TANG Xu, YANG Sheng-mao, et al. Review on the effect of biochar on soil phosphorus transformation and mechanisms[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2016, 22(6):1690-1695.
- [14] Hass A, Gonzalez J M, Lima I, et al. Chicken manure biochar as liming agent and nutrient source for acid Appalachian soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4):1096-1106.
- [15] Deluca T H, Gundale M J, MacKenzie M D, et al. Biochar effects on soil nutrient transformations[J]. *Biochar for environmental management: Science, technology and implementation*, 2015, 2:421-454.
- [16] Schulz H, Glaser B. Effects of biochar compared to organic and inorganic fertilizers on soil quality and plant growth in a greenhouse experiment[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2012, 175(3):410-422.
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业出版社,

- 1999.
- LU Ru-kun. Soil agrochemistry analysis protocols[M]. Beijing: China Agriculture Science Press, 1999.
- [18] Song W, Guo M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2012, 94:138-145.
- [19] Bray R H, Kurtz L T. Determination of total, organic and available forms of phosphorous in soils[J]. *Soil Science*, 1945, 59(1):39-46.
- [20] 雷宏军, 刘鑫, 朱端卫. 酸性土壤磷分级新方法建立与生物学评价[J]. *土壤学报*, 2007, 44(5):860-866.
- LEI Hong-jun, LIU Xin, ZHU Duan-wei. Development of a new phosphorus fractionation scheme in acid soils and biological evaluation[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(5):860-866.
- [21] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1986.
- GUAN Song-yin. Soil enzyme and its research methods[M]. Beijing: Agricultural Press, 1986.
- [22] 向万胜, 黄敏, 李学垣. 土壤磷素的化学组分及其植物有效性[J]. *植物营养与肥料学报*, 2004, 10(6):663-670.
- XIANG Wan-sheng, HUANG Min, LI Xue-yuan. Progress on fractionation of soil phosphorous and availability of various phosphorous fractions to crops in soil[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2004, 10(6):663-670.
- [23] 杨佳佳, 李兆君, 梁永超, 等. 温度和水分对不同肥料条件下黑土磷形态转化的影响及机制[J]. *植物营养与肥料学报*, 2009, 15(6):1295-1302.
- YANG Jia-jia, LI Zhao-jun, LIANG Yong-chao, et al. Effects and their mechanisms of temperature and moisture on phosphorous transformation in black soil manured with different fertilizers[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2009, 15(6):1295-1302.
- [24] 李力, 刘娅, 陆宇超, 等. 生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J]. *环境化学*, 2011, 30(8):1411-1421.
- LI Li, LIU Ya, LU Yu-chao, et al. Review on environmental effects and applications of biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(8):1411-1421.
- [25] 张祥, 王典, 姜存仓, 等. 生物炭对我国南方红壤和黄棕壤理化性质的影响[J]. *中国生态农业学报*, 2013, 21(8):979-984.
- ZHANG Xiang, WANG Dian, JIANG Cun-cang, et al. Effect of biochar on physicochemical properties of red and yellow brown soils in the south China region[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2013, 21(8):979-984.
- [26] Gundale M J, Deluca T H. Charcoal effects on soil solution chemistry and growth of *Koeleria macrantha* in the ponderosa pine/Douglas-fir ecosystem[J]. *Biology & Fertility of Soils*, 2007, 43(3):303-311.
- [27] Xu N, Tan G, Wang H, et al. Effect of biochar additions to soil on nitrogen leaching, microbial biomass and bacterial community structure[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2016, 74:1-8.
- [28] 葛顺峰, 周乐, 门永阁, 等. 添加不同碳源对苹果园土壤氮磷淋溶损失的影响[J]. *水土保持学报*, 2013, 27(2):31-35.
- GE Shun-feng, ZHOU Le, MEN Yong-ge, et al. Effects of different carbon sources on nitrogen and phosphorus leaching loss in apple orchard soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(2):31-35.
- [29] Ailian W U, Ding Y, Jiao X, et al. Effect of corn-stalk biochar on soil microbial functional diversity and bacterial community in cinnamon soils[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2016, 24(6):736-743.
- [30] 陈亚东, 梁成华, 王延松, 等. 氧化还原条件对湿地土壤磷吸附与解吸特性的影响[J]. *生态学杂志*, 2010, 29(4):724-729.
- CHEN Ya-dong, LIANG Cheng-hua, WANG Yan-song, et al. Phosphorus adsorption and desorption characteristics of wetland soil under different redox conditions[J]. *China Journal of Ecology*, 2010, 29(4):724-729.
- [31] 刘树堂, 韩晓日, 迟睿, 等. 长期定位施肥对无石灰性潮土磷素状况的影响[J]. *水土保持学报*, 2005, 19(5):45-48.
- LIU Shu-tang, HAN Xiao-ri, CHI Rui, et al. Effects of long-term located fertilization on status of phosphorus in non-calcareous fluvo-aquic soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2005, 19(5):45-48.
- [32] 洪灿. 土壤改良剂对酸性土壤磷的生物有效性和土壤物理性质的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- HONG Can. The effects of the soil modifiers on the bioavailability of phosphorus and the physical properties in acid soils[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [33] 李仁英, 吴洪生, 黄利东, 等. 不同来源生物炭对土壤磷吸附解吸的影响[J]. *土壤通报*, 2017, 48(6):1398-1403.
- LI Ren-ying, WU Hong-sheng, HUANG Li-dong, et al. Effect of biochars of different sources on adsorption and desorption of phosphorus in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2017, 48(6):1398-1403.
- [34] Pheav S, Bell R W, Kirk G J D, et al. Phosphorus cycling in rainfed lowland rice ecosystems on sandy soils[J]. *Plant and Soil*, 2005, 269(1/2):89-98.
- [35] 张婷, 佟忠勇, 张广才, 等. 添加稻草生物炭对水稻土磷含量和形态的影响[J]. *华北农学报*, 2018, 33(1):211-216.
- ZHANG Ting, TONG Zhong-yong, ZHANG Guang-cai, et al. Effects of rice straw-derived biochar on phosphorus content and form in paddy soil[J]. *Acta Agricultural Boreali-Sinica*, 2018, 33(1):211-216.
- [36] Evazi Z, Tabatabai M A. Phosphatase in soils[J]. *Soil Biol & Biochemistry*, 1979, 9:167-172.
- [37] Zhang Y L, Chen L J, Zhang Y G, et al. Examining the effects of biochar application on soil phosphorus levels and phosphatase activities with visible and fluorescence spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(7):2325-2329.
- [38] Zhai L, Cai J Z, Liu J, et al. Short-term effects of maize residue biochar on phosphorus availability in two soils with different phosphorus sorption capacities[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2015, 51(1):113-122.
- [39] 谢伟, 王紫泉, 曹永昌, 等. 基于土壤水分变化的砷与土壤碱性磷酸酶活性关系探讨[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(10):3261-3268.
- XIE Wei, WANG Zi-quan, CAO Yong-chang, et al. Relationship between arsenic and soil alkaline phosphatase activity based on changes of soil moisture[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(10):3261-3268.
- [40] 武玉. 生物炭对土壤中磷的形态转化以及有效性的影响[D]. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2015.
- WU Yu. Influence of biochar addition on phosphorus transformation and bioavailability in soils[D]. Yantai: Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, 2015.