

连续施用生物炭对棕壤磷素形态及有效性的影响

高天一, 李娜*, 彭靖, 高鸣慧, 罗培宇, 韩晓日*

(沈阳农业大学土地与环境学院/土肥资源高效利用国家工程实验室/农业部东北玉米营养与施肥科学观测实验站/辽宁生物炭工程技术研究中心, 沈阳 110866)

摘要:【目的】土壤磷有效性差、磷肥利用率低是农业发展的主要限制因素之一。生物炭作为新型土壤改良剂, 其独特的理化性质会影响磷素形态及有效性。本研究通过分析连续施用不同用量生物炭对棕壤不同形态磷素含量及变化规律, 探讨各形态磷对棕壤磷素有效性的贡献, 以期明确生物炭对棕壤磷素有效性的作用, 为其合理农用提供理论依据。【方法】本试验研究对象为连续5年增施生物炭的玉米连作棕壤, 共设5个处理: 不施肥(CK)、单施化肥氮磷钾(NPK)、1.5 t/hm²生物炭+氮磷钾(C1NPK)、3 t/hm²生物炭+氮磷钾(C2NPK)和6 t/hm²生物炭+氮磷钾(C3NPK), 采用蒋柏藩、顾益初土壤无机磷分级、Bowman-Cole土壤有机磷分级方法测定不同形态磷含量, 研究不同用量生物炭配施化肥对棕壤磷素形态及有效性的影响。【结果】连续5年施用生物炭可显著提高棕壤全磷、有效磷含量及磷活化系数; 明显提高了棕壤Ca₂-P、Ca₈-P、Al-P、Fe-P、LOP(活性有机磷)、MLOP(中活性有机磷)含量, 降低了MROP(中稳定性有机磷)含量; 在磷组分中, MLOP、O-P分别占棕壤有机磷、无机磷比例最大, 为64.32%、28.43%。施用生物炭显著提高了Ca₂-P、Ca₈-P占无机磷比例; Al-P与有效磷含量相关系数最大为0.945, LOP、Al-P、MROP对有效磷的直接通径系数较大, 分别为0.318、0.285、-0.261; Al-P、HROP(高稳定性有机磷)对有效磷的决策系数分别为0.295和-0.130, 是棕壤有效磷的主要决策因子和主要限制因子。【结论】施用生物炭可以促进棕壤磷素积累并提高其活性; 施用生物炭条件下, Al-P、LOP是棕壤磷素的活跃组分, 提高Al-P含量、限制HROP含量是生物炭提高棕壤磷素有效性的主要途径。

关键词:生物炭; 有机磷形态; 无机磷形态; 土壤磷素有效性

Effect of consecutive application of biochar on phosphate morphology and availability in brown soil

GAO Tian-yi, LI Na*, PENG Jing, GAO Ming-hui, LUO Pei-yu, HAN Xiao-ri*

(College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University/National Engineering Laboratory of Highly Efficient Use on Soil and Fertilizer Resources/Monitoring & Experimental Station of Corn Nutrition and Fertilization in Northeast Region, Ministry of Agriculture/Biochar Engineering Technology Research Center of Liaoning Province, Shenyang 110866, China)

Abstract:【Objectives】Poor soil phosphorus availability and low phosphorus utilization rate are one of the main limiting factors for crop production. As a new soil amendment, biochar has unique physicochemical properties that affect the form and availability of phosphorus. In this study, the effects of biochar on forms and availability of phosphorus in brown soil were studied by analyzing the application of different amounts of biochar to provide a theoretical basis for its rational agricultural use.【Methods】Biochar was applied for consecutive 5 years in a corn field. There were 5 treatments: no fertilizer (CK), single fertilizer NPK (NPK), 1.5 t/hm² biochar + NPK (C1NPK), 3 t/hm² biochar + NPK (C2NPK), and 6 t/hm² biochar + NPK (C3NPK). Jiang Bofan and Gu Yichu's soil inorganic phosphorus grading and Bowman-Cole's soil organic phosphorus grading methods were used. The contents of different forms of phosphorus were determined.【Results】The application of biochar for 5

收稿日期: 2018-10-12 接受日期: 2018-12-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0300300, 2017YFD0300700)。

联系方式: 高天一 E-mail: gaotianyi919@163.com

*通信作者 李娜 E-mail: lnxlina@163.com; 韩晓日 E-mail: hanxiaori@163.com

consecutive years significantly increased the total phosphorus, available phosphorus content and phosphorus activation coefficient in brown soil, significantly increased the content of $\text{Ca}_2\text{-P}$, $\text{Ca}_8\text{-P}$, Al-P , Fe-P , LOP (labile organic phosphorus) and MLOP (moderately labile organic phosphorus), and decreased the content of MROP (moderately resistant organic phosphorus). Among the phosphorus components, MLOP and O-P accounted for the largest proportion of organic phosphorus and inorganic phosphorus, which was 64.32% and 28.43%, respectively. The application of biochar significantly increased the ratio of $\text{Ca}_2\text{-P}$ and $\text{Ca}_8\text{-P}$ in inorganic phosphorus. The correlation coefficient between Al-P and available phosphorus was 0.945. The direct path coefficient of LOP, Al-P and MROP to available phosphorus was significant. The determination coefficients of available phosphorus for Al-P and HROP (highly resistant organic phosphorus) were 0.295 and -0.130, respectively, which were the main decision factors and main limiting factors for available phosphorus in brown soil.

【Conclusions】 The application of biochar can accumulate and increase the activity of phosphorus in brown soil. Al-P and LOP are the active components of phosphorus in brown soil with use of charcoal. Increasing Al-P content and limiting HROP content are the main mechanisms for biochar to enhance phosphorus availability in brown soil.

Key words: biochar; organic phosphorus form; inorganic phosphorus form; soil phosphorus availability

磷(P)是植物生长不可缺少的营养元素，作为植物体内多种有机化合物的组分，以多种形式参与植物体内的各种代谢^[1]。磷在土壤中移动性差、易固定，可溶性磷肥绝大部分以无效态形式积累，通常情况下磷肥当季利用率仅为5%~15%，累积残效不超过25%^[2]。连续大量施用磷肥将导致农田土壤磷素的富集及其有效性的降低。因此，即使农田土壤磷素背景值较高，但作物发生缺素症状的现象十分普遍。土壤磷素活性受包括土壤pH、土壤质地、有机质含量、含水量、氧化还原电位、微生物活性等诸多因素影响^[3]。

土壤中磷的形态可分为无机态磷和有机态磷，前者包括矿物态磷、吸附态磷、可溶态磷。其中，可溶态磷是最有效的部分，是植物吸收利用的主要形态。由于直接测定土壤无机磷化合物比较困难，因此，通常采用磷素分级方法评价土壤有效磷库的大小和土壤磷素的供应状况。其中以蒋柏藩、顾益初无机磷分级体系^[4]，Bowman-Cole有机磷分级体系最为经典^[5]。现阶段，对于土壤各形态磷有效性的研究结果不一，但普遍认为 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 Al-P 、 Fe-P 是植物的有效或缓效磷源，而 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 、O-P难以被植物利用^[6-8]。 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 是土壤 Olsen-P 含量的主要影响因子，作物吸收磷素绝大多数来源于 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 型磷酸盐^[8]。 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 作为缓效磷源对植物具有相对高的有效性^[6]。 Al-P 作为一种相对有效的磷源^[9]，对土壤供磷水平也有着重要意义。 Fe-P 是土壤的缓效磷源，难以被植物直接利用，但对于土壤磷库的调控有着重要意义^[4, 6]，长期不施肥的低磷胁迫下，植物也可以

吸收 Fe-P 或促进 Fe-P 转化而保证生长^[10]。土壤 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 与O-P是作物的潜在磷源，施用磷肥短期内不会改变土壤 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 与O-P含量。有机磷的矿化过程是土壤有效磷素的主要来源。Bowman-Cole分级方法中，活性有机磷(0.5 mol/L NaHCO_3 浸提的有效态磷)、中等活性有机磷(酸溶性有机磷及碱溶性无机磷)和中稳定性有机磷(不沉淀富里酸磷)直接影响着土壤有效磷的含量，高稳定性有机磷(沉淀胡敏酸磷)是有机磷组分中最难被作物吸收利用的部分，其易矿化程度与有效性依次下降。最近研究表明，土壤中的部分可溶性有机磷化合物是可以被植物直接吸收利用的，溶解于水的有机磷也可以被植物直接吸收^[11]，但比例很小。

生物炭是指生物质在缺氧条件下通过热化学转化得到的固态产物^[12]。自20世纪60年代生物炭这一概念提出以来，研究者们对其关注度持续增加，生物炭在环境、农业上的作用获得广泛肯定。以往研究表明，添加生物炭可减少对土壤中磷素的固定，促进土壤中难溶态磷的活化，影响土壤中磷素的形态分级^[13-16]。生物炭自身携带磷素，释放磷素的机制也并不复杂。生物炭的炭化过程会促使植物残体的木质组织释放磷酸盐，从而成为土壤可溶性与可交换性磷酸盐的直接来源^[17]。生物炭含有的大量碱金属离子会显著提高土壤pH，进而影响土壤溶液中的离子种类及强度，改变土壤固相中的磷素形态^[18]。生物炭还具有丰富的阴阳离子交换位点，这些吸附位点既可以降低土壤中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 含量，也可以与其竞争吸附磷酸根离子，进而干扰铁铝氧化物对磷的固定。

作用^[19]。苏倩等^[20]通过温室盆栽试验研究发现, 施用生物炭提高土壤 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 Al-P 含量, 但会降低 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 Fe-P 含量; 武玉等^[21]通过室内培养试验研究发现, 生物炭可以提高酸性土壤各形态无机磷含量, 促进活性有机磷分解; 但碱性土壤施用生物炭后, 提高各形态无机磷含量效果减弱, 有机磷含量增加; 关连珠等^[22]通过室内培养试验研究发现, 炭化秸秆可以提高土壤各形态无机磷和活性有机磷含量, 降低土壤难溶性有机磷含量。但目前在生物炭对土壤磷素形态变化的相关研究较少, 只有一些零星研究报道, 且因不同研究采用生物炭自身性质不一, 生物炭与不同理化性质土壤的相互作用复杂使得各试验结果不尽相同, 模拟试验和短期田间试验难以完整反映这一过程。本文拟通过连续 5 年大田试验, 开展生物炭对棕壤不同磷素含量及其变化规律的研究, 探讨生物炭对棕壤磷素有效性的影响, 以期明确施用生物炭的实际农用效果, 为提高磷素利用效率提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验地概况

生物炭用量田间定位试验 ($40^{\circ}48'\text{N}$ 、 $123^{\circ}33'\text{E}$) 位于沈阳农业大学后山棕壤肥料长期定位试验基地, 始建于 2013 年。试验区地处于松辽平原南部中心地带, 属温带湿润-半湿润季风气候, 年平均降雨量 736 mm, 年平均气温 7.5 ℃, 无霜期 148~180 天。供试土壤属于棕壤, 为发育在第四纪黄土性母质上的简育湿润淋溶土, 是辽宁省主要耕作土壤之一。原始土壤 (CK) 基本理化性质如下: 土壤 pH 6.00, 有机质 17.02 g/kg, 全氮 0.90 g/kg, 碱解氮 112 mg/kg, 有效磷 16.3 mg/kg, 速效钾 110 mg/kg, 土壤容重 1.25 g/cm³。试验种植模式为春玉米连作, 一年一季, 2017 年供试玉米品种为东单 6531, 种植密度 60000 株/hm²。

1.2 试验设计

本试验共设 5 个施肥处理, 包括不施肥对照 (CK), 施氮磷钾 (NPK), 除氮磷钾外, 施生物炭 1.5 t/hm²(C1NPK)、3 t/hm²(C2NPK)、6 t/hm²(C3NPK), 3 次重复, 随机排列, 小区面积 25.2 m²(3.6 m × 7 m)。化学肥料施用量为 N 195 kg/hm²、 P_2O_5 90 kg/hm²、 K_2O 75 kg/hm², 生物炭和肥料均在播种前作基肥一次性施入。供试肥料为普通尿素 (N 46.3%, 辽宁华锦通达化工股份有限公司)、过磷酸钙 (P_2O_5

16%, 秦皇岛天阜化工有限公司)、氯化钾 (K_2O 60%, 黑龙江倍丰农业生产资料集团有限公司)。供试生物炭由玉米秸秆制备 (制炭温度约为 450~600 ℃, 沈阳隆泰生物工程有限公司), 生物炭基本理化性质如下: pH 值 8.8、全碳 49.08%、全氮 (N) 1.44%、全磷 (P_2O_5) 0.85%、全钾 (K_2O) 3.20%、比表面积 26.9 m²/g、孔体积 0.0425 cm³/g、孔径 7.12 nm、灰分含量 15.94%。

1.3 样品采集及试验方法

于 2017 年玉米收获期 (10 月 1 日) 采集土壤样品。采用 “S” 型采集 5 点 0—20 cm 土层土壤约 500 g, 风干, 过筛备用。土壤有效磷、全磷参照土壤农化分析常规方法^[23]; 土壤、生物炭无机磷各组分含量采用顾益初、蒋柏藩分级方法^[4]; 土壤、生物炭有机磷采用 Bowman-Cole 分级方法^[6]。PAC (磷活化系数)=有效磷 (mg/kg)/全磷 (mg/kg) × 100%

1.4 数据处理

运用 Excel 2010 软件和 SPSS 19.0 软件对试验数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 施用生物炭对棕壤磷素含量及磷活化系数的影响

由表 1 可知, 施肥处理各指标均高于 CK。与 NPK 处理相比, 增施生物炭处理 (C1NPK、C2NPK 和 C3NPK) 的土壤全磷、无机磷、有机磷含量和 PAC 均显著高于 NPK 处理, 说明施用生物炭能够提高棕壤中磷素的有效性, 促进土壤磷的积累。

2.2 施用生物炭对棕壤无机磷含量的影响

由表 2 知, 连续 5 年试验后, 各处理无机磷含量发生了明显变化。其中 CK 处理 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 含量较原始土壤降低了 0.52 mg/kg, NPK 处理土壤 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 含量较原始土壤提高了 1.26 mg/kg, 但三者间无显著差异。不同用量生物炭配施化肥处理 (C1NPK、C2NPK、C3NPK) 土壤 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 含量显著高于原始土壤, 分别是原始土壤的 1.92 倍、2.05 倍、2.46 倍。随生物炭施用量的增加, 土壤 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 含量随之上升, 其中 C3NPK 处理土壤 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 含量显著高于 C1NPK 与 C2NPK, 但 C1NPK 与 C2NPK 差异不显著。CK、NPK 处理土壤 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 含量与原始土壤无显著差异。施用生物炭显著提高了土壤 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 含量, C1NPK、C2NPK、C3NPK 处理 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 含量分别为原始土壤的 2.61 倍、

表 1 磷素含量及磷活化系数
Table 1 Phosphorus content and phosphorus activation coefficient

处理 Treatment	全磷 (g/kg) Total P	有效磷 (mg/kg) Olsen-P	无机磷 (mg/kg) Inorganic P	有机磷 (mg/kg) Organic P	磷活化系数 (%) PAC
CK	0.50 ± 0.01 d	11.28 ± 0.55 d	274.10 ± 13.23 c	194.24 ± 1.85 e	2.24 ± 0.14 c
NPK	0.56 ± 0.01 c	16.86 ± 0.20 c	307.10 ± 11.41 b	224.41 ± 2.16 d	3.03 ± 0.01 b
C1NPK	0.57 ± 0.01 b	21.18 ± 0.35 b	364.87 ± 9.13 a	230.61 ± 1.82 c	3.70 ± 0.04 a
C2NPK	0.58 ± 0.01 a	21.88 ± 0.26 ab	387.15 ± 10.09 a	238.45 ± 0.49 b	3.74 ± 0.03 a
C3NPK	0.59 ± 0.01 a	22.76 ± 0.48 a	376.03 ± 11.95 a	247.78 ± 0.51 a	3.84 ± 0.11 a

注 (Note) : PAC—Phosphorus activation coefficient; 同列数据后不同字母表示处理间差异显著 Values followed by different letters in the same column are significantly different among treatments ($P < 0.05$)。

表 2 不同处理土壤无机磷含量 (mg/kg)
Table 2 Variation of inorganic phosphorus content in different treatments

处理 Treatment	Ca ₂ -P	Ca ₈ -P	Al-P	Fe-P	Ca ₁₀ -P	O-P
CK0	6.83 ± 1.17 c	6.54 ± 1.05 c	25.31 ± 2.11 b	53.59 ± 1.60 b	91.36 ± 2.15 a	84.39 ± 0.73 a
CK	6.31 ± 1.07 c	7.85 ± 1.57 c	21.43 ± 2.27 b	67.96 ± 6.39 b	83.83 ± 9.00 a	86.71 ± 6.11 a
NPK	8.09 ± 1.58 c	7.95 ± 1.50 c	25.98 ± 2.49 b	87.53 ± 5.66 a	86.90 ± 4.45 a	90.66 ± 9.60 a
C1NPK	13.13 ± 1.75 b	17.04 ± 1.22 b	47.27 ± 1.44 a	94.75 ± 2.89 a	95.10 ± 3.48 a	97.58 ± 9.08 a
C2NPK	14.02 ± 1.66 b	18.72 ± 1.61 ab	47.22 ± 2.05 a	98.90 ± 6.03 a	97.87 ± 4.94 a	110.43 ± 5.47 a
C3NPK	16.78 ± 1.22 a	19.32 ± 1.42 a	46.88 ± 1.07 a	98.50 ± 4.71 a	97.77 ± 7.14 a	96.79 ± 10.01 a

注 (Note) : 同列数据后不同字母表示处理间差异显著 Values followed by different letters in the same column are significantly different among treatments ($P < 0.05$)。

2.86 倍、2.95 倍, 且随施炭量增加呈上升趋势, C3NPK 处理 Ca₈-P 含量最高为 19.32 mg/kg, 显著高于其他处理。CK 处理土壤 Al-P 含量较原始土壤下降了 3.88 mg/kg, NPK 处理土壤 Al-P 含量较原始土壤 Al-P 含量上升了 0.67 mg/kg, 三者间无显著差异。施用生物炭显著提高了土壤 Al-P 含量, C1NPK、C2NPK、C3NPK 处理 Al-P 含量分别是原始土壤的 1.87、1.87、1.85 倍, 三者间差异不显著。生物炭用量的增加对土壤 Al-P 含量影响不大。自然条件下, 土壤磷素有向 Fe-P 转化的趋势。经过五年连续试验, CK 的 Fe-P 含量较原始土壤提高了 14.37 mg/kg, 但二者无显著差异。NPK 处理 Fe-P 含量显著高于 CK, 提高了 19.57 mg/kg。施炭处理 C1NPK、C2NPK、C3NPK 土壤 Fe-P 含量均高于 NPK 处理, 分别提高了 7.72、11.37、10.97 mg/kg, 但与 NPK 处理相比均未达到显著差异水平。

2.3 施用生物炭对棕壤有机磷含量的影响

由表 3 知, CK 处理 LOP 含量与原始土壤无显著差异, 施肥显著提高了土壤 LOP 含量, NPK、

C1NPK、C2NPK、C3NPK 处理 LOP 含量较原始土壤分别提高了 1.94、4.25、3.71、4.84 mg/kg, 施炭处理 LOP 含量显著高于 NPK 处理。连续不施肥 CK 处理 MLOP 含量较原始土壤有显著下降, 而施肥处理 LOP 含量显著高于原始土壤, 但 C1NPK、C2NPK、C3NPK 处理间 LOP 含量无显著差异。施炭处理 MLOP 含量较 NPK 处理分别提高了 2.94、13.49、20.11 mg/kg。施肥显著降低了土壤 MROP 含量, 但施炭处理与 NPK 处理间无显著差异。

2.4 施用生物炭对棕壤不同形态磷素相对含量的影响

由图 1 可知, 原始土 Ca₁₀-P 相对含量最高, 占全量的 34.1%; 其次是 O-P, 占全量的 31.5%; 再次是 Fe-P、Al-P、Ca₈-P、Ca₂-P, 相对含量分别为 20.0%、9.43%、2.42%、2.53%。5 年的施肥处理使不同形态无机磷相对含量发生了变化。各处理 O-P 相对含量最高, 平均为 28.4%; Ca₁₀-P、Fe-P 相对含量次之, 分别为 27.2%、26.2%; Al-P、Ca₈-P、Ca₂-P 相对含量较低, 分别为 10.8%、4.02%、

表3 各处理土壤不同形态有机磷含量 (mg/kg)
Table 3 Variation of soil organic phosphorus fraction contents in each treatment

处理 Treatment	LOP	MLOP	MROP	HROP
CK0	9.29 ± 1.10 d	126.60 ± 1.45 d	62.43 ± 0.34 a	12.12 ± 0.76 ab
CK	10.19 ± 0.36 cd	111.07 ± 1.69 e	61.83 ± 0.28 a	11.14 ± 0.57 b
NPK	11.23 ± 0.16 bc	143.87 ± 1.89 c	57.35 ± 0.49 b	11.96 ± 0.16 ab
C1NPK	13.54 ± 0.48 a	146.81 ± 1.67 c	57.03 ± 0.73 b	13.23 ± 0.46 a
C2NPK	13.00 ± 0.24 ab	157.36 ± 1.42 b	55.58 ± 1.51 b	12.50 ± 0.16 ab
C3NPK	14.13 ± 0.72 a	163.98 ± 0.48 a	56.53 ± 0.32 b	13.14 ± 0.60 a

注 (Note) : LOP—活性有机磷 Labile organic phosphorus, MLOP —中活性有机磷 Moderately labile organic phosphorus, MROP—中稳定性有机磷 Moderately resistant organic phosphorus, HROP—高稳定性有机磷 Highly resistant organic phosphorus. 同列数据后不同字母表示处理间差异显著 Values followed by different letters in the same column are significantly different among treatments ($P < 0.05$).

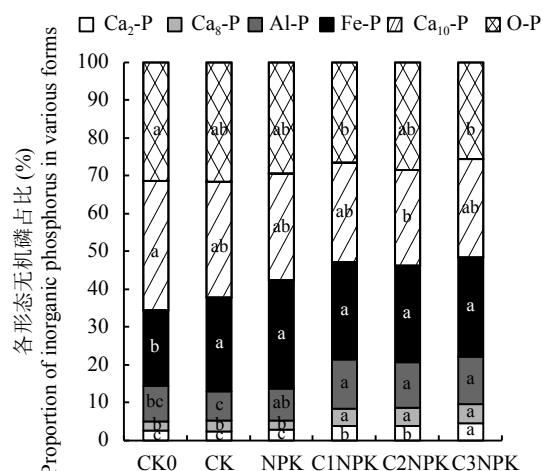


图1 不同处理各形态无机磷占无机磷比例
Fig. 1 The ratio of inorganic phosphorus to total phosphorus in different treatments

注 (Note) : 柱中不同字母表示同一形态无机磷在不同处理间差异显著 Different letters in the bar mean significantly different among treatments for the same inorganic phosphorus fraction ($P < 0.05$.)]

3.32%。与原始土壤相比, 各处理 Ca₂-P、Ca₈-P、Al-P、Fe-P 的相对含量发生了显著变化, Ca₁₀-P、O-P 相对含量变化不明显。其中各处理 Ca₂-P 相对含量分布在 2.30%~4.46% 之间, C1NPK、C2NPK、C3NPK 处理 Ca₂-P 相对含量显著高于原始土壤, 分别增加了 1.07%、1.09%、1.93%; CK、NPK 处理与原始土壤差异不显著; 各处理 Ca₈-P 相对含量分布在 2.59%~5.14% 之间, 其中 C1NPK、C2NPK、C3NPK 处理 Ca₈-P 相对含量显著高于原始土壤, 分别增加了 2.25%、2.42%、2.72%; 各处理 Al-P 相对含量分布在 7.82%~13.0% 之间, C1NPK、C2NPK、C3NPK 处理 Al-P 相对含量显著高于原始土壤, 分别

增加了 3.53%、2.77%、3.04%; 各处理 Fe-P 相对含量分布在 24.8%~28.5% 之间, 均显著高于原始土壤 Fe-P 相对含量, CK、NPK、C1NPK、C2NPK、C3NPK 处理分别增加了 4.79%、8.50%、5.97%、5.54%、6.19%; 各处理 Ca₁₀-P 相对含量较原始土壤均有不同程度下降, CK、NPK、C1NPK、C2NPK、C3NPK 处理分别减少了 3.51%、5.79%、8.03%、8.81%、8.09%, 除 C2NPK 处理 Ca₁₀-P 相对含量显著低于原始土壤外, 其余处理间差异不显著; 除 CK 处理 O-P 相对含量上升了 0.14% 外, 各处理 O-P 相对含量较原始土壤均有不同程度下降, NPK、C1NPK、C2NPK、C3NPK 处理分别减少了 2.00%、4.78%、3.00%、3.78%, C1NPK、C3NPK 处理 O-P 相对含量显著低于原始土壤, 其余处理间差异不显著。

由图2可知, 连续五年的试验处理对土壤有机磷相对含量的影响不大, 原始土壤与各处理土壤中有机磷都以 MLOP 为主, 相对含量在 57.18%~66.18% 之间; MROP 相对含量次之, 在 22.8%~31.8% 之间; HROP、LOP 相对含量较小, 分别在 5.24%~5.76%、4.41%~5.87% 之间。各处理 LOP 相对含量较原始土壤均有不同程度增加, CK、NPK、C1NPK、C2NPK、C3NPK 处理分别上升了 0.84%、0.60%、1.46%、1.04%、1.29%, 除 NPK 外各处理与原始土壤呈显著差异; 除 CK、MLOP 相对含量下降了 2.98% 外, 各处理 MLOP 相对含量较原始土壤均有不同程度上升, NPK、C1NPK、C2NPK、C3NPK 处理分别增加了 3.95%、3.50%、5.84%、6.02%, 各处理均与原始土壤差异显著, 且随生物炭用量增加而增加。各处理 HROP 相对含量较原始土壤变化不大, 各处理间无显著差异。土壤各形态有

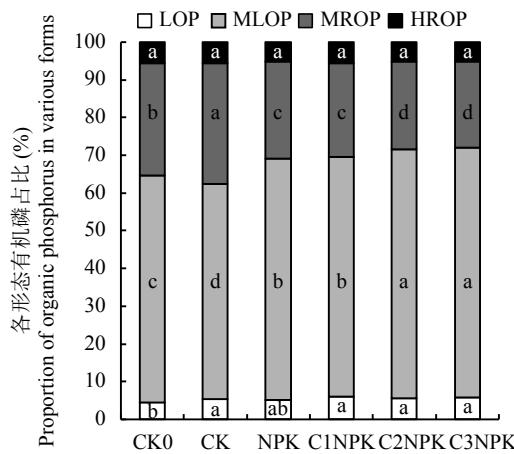


图2 不同处理各形态有机磷占有机磷总量比例

Fig. 2 The ratio of organic phosphorus form to total phosphorus in different treatments

[注 (Note) : LOP—活性有机磷 Labile organic phosphorus; MLOP—中活性有机磷 Moderately labile organic phosphorus; MROP—中稳定性有机磷 Moderately resistant organic phosphorus; HROP—高稳定性有机磷 Highly resistant organic phosphorus. 柱中不同字母表示同一形态有机磷在不同处理间差异显著 Different letters in the bar mean significantly different among treatments for the same organic phosphorus fraction ($P < 0.05$).]

机磷相对含量变化规律与其含量变化规律类似，各处理 LOP、MLOP 相对含量较原始土壤均有不同程度上升，MROP 相对含量较原始土壤均有不同程度下降，且随生物炭用量的增加效果更显著。而高稳定性有机磷 (HROP) 相对含量变化不大。

2.5 棕壤不同形态磷素与有效磷的相关分析

相关分析表明 (表 4)，连续 5 年施用生物炭后土壤各形态磷含量与有效磷含量间存在着相关性， $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 Al-P 、 Fe-P 含量均与有效磷含量存在极显著正相关关系， $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 含量与有效磷含量存在显著正相关关系。各形态无机磷与有效磷含量的相关系数大小依次为： $\text{Al-P} (0.945) > \text{Ca}_2\text{-P} (0.918) > \text{Ca}_8\text{-P} (0.893) > \text{Fe-P} (0.806) > \text{Ca}_{10}\text{-P} (0.623) > \text{O-P} (0.398)$ 。 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 Al-P 、 Fe-P 含量与有效磷含量的相关系数远大于 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 、 O-P 含量与有效磷含量的相关系数。各形态有机磷含量也与有效磷含量有着显著的相关关系，MLOP、LOP、HROP 与有效磷含量存在显著的正相关关系，MROP 与有效磷含量存在显著负相关关系。各形态有机磷与有效磷的相关系数大小依次为： $\text{MLOP} (0.933) > \text{LOP} (0.875) > \text{HROP} (0.715)$ 。基于各形态磷与有效磷的相关关系，对各形态无机磷、有机磷分别与有效磷含量、玉米吸磷量进行逐步回归分析，得出方程： $Y = 4.123 + 0.451x_1 + 0.240x_2 (R^2 = 0.933)$ ，式中， x_1 、 x_2 、 Y 分别代表 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 Al-P 、有效磷含量； $Y = -15.270 + 0.965x_3 + 0.153x_4 (R^2 = 0.902)$ ，式中， x_3 、 x_4 、 Y 分别代表 LOP、MLOP、有效磷含量。各方程表明，无机磷中 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 Al-P 含量、有机磷中 LOP、MLOP 含量的增加更能促进土壤有效磷的积累。但这并不能解释 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、MROP、HROP 与有效磷较大的相关系数，

表4 各处理不同形态无机磷、有机磷与有效磷通径分析

Table 4 Analysis of different forms of inorganic and organic phosphorus and available phosphorus in each treatment

自变量	决策系数	直接通径系数	间接通径系数 IPC												
			IV	COD	DPC	$\text{Ca}_2\text{-P}$	$\text{Ca}_8\text{-P}$	Al-P	Fe-P	$\text{Ca}_{10}\text{-P}$	O-P	LOP			
$\text{Ca}_2\text{-P}$	-0.083	-0.042				0.082	0.241	0.058	0.095	-0.035	0.286	0.113	0.175	-0.055	
$\text{Ca}_8\text{-P}$	0.134	0.088				-0.039		0.250	0.050	0.088	-0.037	0.269	0.101	0.178	-0.056
Al-P	0.295	0.285				-0.036	0.077		0.052	0.079	-0.024	0.258	0.114	0.199	-0.059
Fe-P	0.101	0.072				-0.034	0.061	0.204		0.049	-0.052	0.258	0.112	0.177	-0.042
$\text{Ca}_{10}\text{-P}$	0.119	0.149				-0.027	0.052	0.151	0.024		0.002	0.134	0.059	0.125	-0.047
O-P	-0.092	-0.087				-0.017	0.037	0.080	0.044	-0.004		0.156	0.056	0.137	-0.004
LOP	0.253	0.318				-0.038	0.075	0.231	0.059	0.063	-0.043		0.104	0.151	-0.045
MLOP	0.192	0.130				-0.036	0.069	0.250	0.062	0.068	-0.037	0.255		0.223	-0.050
MROP	0.232	-0.261				0.028	-0.060	-0.218	-0.049	-0.072	0.046	-0.184	-0.111		0.045
HROP	-0.130	-0.078				-0.030	0.063	0.216	0.039	0.091	-0.004	0.184	0.084	0.150	

[注 (Note) : IV—Independent variable; COD—Coefficient of determination; DPC—Direct path coefficient; IPC—Indirect path coefficients; LOP—活性有机磷 Labile organic phosphorus; MLOP—中活性有机磷 Moderately labile organic phosphorus; MROP—中稳定性有机磷 Moderately resistant organic phosphorus; HROP—高稳定性有机磷 Highly resistant organic phosphorus.]

它们与二者的关系可能是由于与其他形态磷的间接通径系数较大导致的, 即通过对其他形态磷的间接影响造成的。

通径系数可以表征变量间因果关系的相对重要性。某个自变量对因变量的直接影响及其通过其它自变量对因变量的间接效应分别用直接通径系数、间接通径系数表示。二者之和代表自变量对因变量的总效应, 数值与二者相关系数相等。决策系数是通径分析中的决策指标, 用以对各自变量对应变量的综合作用进行排序, 决策系数最大的为主要决策因子, 而决策系数为负值且最小的主要限制因子。由表4可知, LOP、Al-P、MROP 对有效磷的直接通径系数分别为 0.318、0.285、-0.261, 远大于其他形态磷对有效磷的直接通径系数。这表明三者对有效磷含量的影响为直接影响, 即 LOP、Al-P 为有效态磷, 二者含量的增加会促进有效磷素的积累; 而 MROP 与有效磷的直接相关系数为负值, 即 MROP 含量的减少会导致有效磷含量增加, MROP 是土壤有机磷中的活跃形态, MROP 的分解是磷素的主要供给过程。 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、Fe-P 与 Al-P、LOP 的间接通径系数分别为 0.241、0.286; 0.250、0.269; 0.204、0.258, 远大于三者与其他形态磷的间接通径系数, 这说明 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、Fe-P 与 LOP、Al-P 间的关系较三者与有效磷的相关关系更为明显, 可以通过三者对 LOP、Al-P 的影响作用表征其对有效磷含量变化的贡献程度。 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 、O-P 与有效磷的相关系数、直接通径系数均不大, 表明二者与有效磷含量的相关关系较小, 是土壤无机磷中的缓效形态, 即土壤的潜在磷源。MLOP、HROP 与 LOP、Al-P、MROP 的间接通径系数分别为 0.255、0.250、0.223, 0.184、0.216、0.150, 均大于其与有效磷的直接通径系数, 表明 MLOP 是通过与 LOP、Al-P、MROP 较大的相关关系对有效磷含量进行间接影响。Al-P、LOP、MROP 对有效磷的决策系数分别为 0.295、0.253、0.232, 是有效磷含量的主要决策因子; HROP、O-P 对有效磷的决策系数分别为 -0.130、-0.092, 是有效磷含量的主要限制因子。因此提高 Al-P、LOP、MROP 含量, 限制 HROP、O-P 含量是提高土壤有效磷含量的有效途径。

3 讨论

施用生物炭可以提高土壤磷素含量及其有效性^[15-16, 24]。这是由于低温热解制备的生物炭有大量可溶性磷酸盐残留, 且生物炭性质稳定的理化性质及

强抗分解、抗氧化能力保证了长效的磷素供应。因此连续增施生物炭必然会在土壤中造成有效磷素的积累, 并随投入量的增加而积累。除此之外, 生物炭具有较高的阴阳离子交换量, 阴离子交换量的提高可以影响土壤与外源磷素的相互作用, 进而提高磷素的有效性^[25]。

施用生物炭会对土壤无机磷形态产生影响, 使土壤闭蓄态磷向有效态土壤磷转化。张婷等^[26]研究表明施用稻草生物炭后水稻土 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、Fe-P 含量显著增加。在本试验中, 施用生物炭不仅提高了棕壤 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 含量, 而且提高了棕壤 Al-P 含量, 这与张婷等的研究结果有一定差异。当季投入的有效磷素可以维持作物正常生长, 加之生物炭自身养分缓慢释放并促进土壤 PO_4^{3-} 的溶解, 进而显著提升了土壤 Ca-P 含量, 促进 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 等有效磷素的积累。生物炭灰分中富含 Al、Fe、Mg 等多种无机元素, 能够增加铁铝氧化物对磷的吸附。土壤 pH 的轻微变化会导致磷的有效性发生显著改变。生物炭的施入会对土壤 pH 产生影响, 进而改变磷酸根离子与 Al^{3+} 等金属离子的作用强度^[16]。这些都可能是本试验中施生物炭处理 Al-P 含量显著增加的原因。有研究表明, 长期施用有机肥及化肥使土壤其他形态磷有向 Fe-P 转化的趋势^[10]。而生物炭优良的表面性能以及疏水性使其对有机、无机分子都具有较大的吸附性^[27-29], 这使土壤与 Fe^{3+} 及与其螯合的有机酸的吸附性加强, 通过这种吸附作用, 可以减少土壤溶液中有机化合物的浓度, 进而减少 Fe-P 等固定态磷的含量。自然条件下 Fe-P 的积累与生物炭对固定态磷的释放所达到的动态平衡是 Fe-P 含量没有显著变化的主要原因。而 O-P、 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 作为土壤的潜在磷源, 不易受到影响^[30], 因此含量变化不大。

有关生物炭对土壤有机磷组分的研究较少且结果不一, 徐秋桐等^[31]对不同 pH 条件下的潮土、红壤的研究表明, 施用生物炭后不同形态的有机磷含量均有提高。本试验中, 施用生物炭显著提高了土壤 LOP、MLOP 含量, 降低了 MROP 含量。磷在植物组织中以酯类或焦磷酸盐等有机态存在, 这些形态磷素是 LOP 的主要组分, 低温热解炭化过程中植物体内磷素不易发生变化, 因此施用生物炭可以提高土壤 LOP 含量; 土壤 MLOP 是通过化学吸附紧密结合在土壤固相上的生物炭中而植酸镁、钙等化合物, 生物炭中的钙、镁在土壤中以盐基离子的形态存在, 它们会与腐植酸络合进而促进 MLOP 的积累; 植酸铁、铝是土壤 MROP 的主要成分, 生物炭

的阳离子交换位点可能与铁铝氧化物竞争可溶性磷，或干扰铁铝氧化物对磷的吸附作用，进而影响MROP含量。此外，生物炭可能减少根际表面的自由态 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 含量来促进MROP的分解；HROP是很难矿化且很难为植物利用的难溶态有机磷，生物炭的添加并未对其含量产生影响。

大量研究表明，生物炭有助于提高土壤有效养分含量及肥料利用效率。但这些研究多数以单位面积内施用生物炭所需的秸秆数量大于产出的秸秆数量为前提，生物炭所携带的有效养分甚至高于肥料投入^[32]。因此，区分生物炭自身携带的磷总量、不同形态磷素对土壤磷素形态的影响至关重要。本试验中，生物炭中各形态磷素含量如下： $\text{Ca}_2\text{-P}$ $20.23 \pm 7.68 \text{ mg/kg}$ ， $\text{Ca}_8\text{-P}$ $45.01 \pm 8.87 \text{ mg/kg}$ ， Al-P $9.41 \pm 2.13 \text{ mg/kg}$ ， Fe-P $25.89 \pm 1.35 \text{ mg/kg}$ ， O-P $392.46 \pm 7.55 \text{ mg/kg}$ ， $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ $714.32 \pm 19.11 \text{ mg/kg}$ ，LOP $385.29 \pm 10.87 \text{ mg/kg}$ ，MLOP $293.06 \pm 21.82 \text{ mg/kg}$ ，MROP $680.37 \pm 66.07 \text{ mg/kg}$ ，HROP $340.87 \pm 10.78 \text{ mg/kg}$ 。由表5可知，扣除生物炭自身携带磷素后[扣除后磷素含量 = (未扣除磷素含量 × 耕层土重 - 生物炭磷素含量 × 施入生物炭总重) / 耕层土重]，C1NPK、C2NPK、C3NPK处理较NPK处理 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 Al-P 含量显

著提高， Fe-P 、 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 、 O-P 含量无显著差异。与未扣除前各处理土壤无机磷变化规律一致，可见生物炭中所含无机磷对土壤无机磷形态及含量变化贡献不大。表6表明，扣除生物炭自身携带磷素，C2NPK、C3NPK处理较NPK处理LOP、MROP、HROP含量显著降低，MLOP含量显著增加。MLOP含量与未扣除前各处理土壤有机磷变化规律一致，LOP、MROP、HROP含量与未扣除前各处理土壤有机磷变化规律存在一定差异甚至相反。以上说明施用生物炭后土壤磷素形态的变化除受生物炭本身携带磷的影响外，还因为生物炭与土壤间存在一定的交互作用，可能是生物炭对土壤理化性质的影响而产生的间接作用。但本试验中对生物炭磷素形态的测定方法并不完全合理，以顾益初、蒋柏藩无机磷分级方法、Bowman-Cole有机磷分级方法测定出的生物炭各形态磷素(无机磷 + 有机磷)总量仅占生物炭总磷量的34.19%，同时此方法测定的土壤磷形态与生物炭磷形态并不一定完全对应，无法进行准确比较。目前较多采用的³¹PNMR技术所分析的土壤、生物炭磷素形态较为一致，但生物炭中Fe、Al、Mn离子含量较高，会干扰固体³¹PNMR技术的定量分析。此外，可以运用³²P示踪法标记生物炭中磷素以消除测

表5 扣除生物炭磷素后不同处理土壤无机磷含量 (mg/kg)

Table 5 Variation of inorganic phosphorus contents in different treatments after deducting biochar phosphorus

处理 Treatment	$\text{Ca}_2\text{-P}$	$\text{Ca}_8\text{-P}$	Al-P	Fe-P	$\text{Ca}_{10}\text{-P}$	O-P
NPK	$8.09 \pm 0.64 \text{ c}$	$7.95 \pm 0.61 \text{ b}$	$33.39 \pm 2.49 \text{ b}$	$87.53 \pm 5.66 \text{ a}$	$90.66 \pm 9.6 \text{ a}$	$86.9 \pm 4.45 \text{ a}$
C1NPK	$13.06 \pm 0.71 \text{ b}$	$16.89 \pm 0.5 \text{ a}$	$47.24 \pm 1.44 \text{ a}$	$94.66 \pm 2.89 \text{ a}$	$96.27 \pm 9.08 \text{ a}$	$92.72 \pm 3.48 \text{ a}$
C2NPK	$13.88 \pm 0.68 \text{ b}$	$18.42 \pm 0.66 \text{ a}$	$47.16 \pm 2.05 \text{ a}$	$98.72 \pm 6.03 \text{ a}$	$107.81 \pm 5.47 \text{ a}$	$93.11 \pm 4.94 \text{ a}$
C3NPK	$16.51 \pm 0.5 \text{ a}$	$18.72 \pm 0.58 \text{ a}$	$46.75 \pm 1.07 \text{ a}$	$98.16 \pm 4.71 \text{ a}$	$91.55 \pm 10.01 \text{ a}$	$88.25 \pm 7.14 \text{ a}$

注 (Note) : 同列数据后不同字母表示处理间差异显著 Values followed by different letters in the same column are significantly different among treatments ($P < 0.05$)。

表6 扣除生物炭磷素后不同处理土壤有机磷含量 (mg/kg)

Table 6 Variation of organic phosphorus content in different treatments after deducting biochar phosphorus

处理 Treatment	LOP	MLOP	MROP	HROP
NPK	$11.23 \pm 0.16 \text{ ab}$	$143.87 \pm 1.89 \text{ b}$	$57.35 \pm 0.49 \text{ a}$	$11.96 \pm 0.16 \text{ a}$
C1NPK	$12.26 \pm 0.48 \text{ a}$	$145.83 \pm 1.67 \text{ b}$	$54.76 \pm 0.73 \text{ a}$	$12.09 \pm 0.46 \text{ a}$
C2NPK	$10.43 \pm 0.24 \text{ bc}$	$155.41 \pm 1.42 \text{ a}$	$51.05 \pm 1.51 \text{ b}$	$10.23 \pm 0.16 \text{ b}$
C3NPK	$9 \pm 0.72 \text{ c}$	$160.07 \pm 0.48 \text{ a}$	$47.46 \pm 0.32 \text{ c}$	$8.59 \pm 0.6 \text{ c}$

注 (Note) : LOP—活性有机磷 Labile organic phosphorus; MLOP—中活性有机磷 Moderately labile organic phosphorus; MROP—中稳定性有机磷 Moderately resistant organic phosphorus; HROP—高稳定性有机磷 Highly resistant organic phosphorus. 同列数据后不同字母表示处理间差异显著 Values followed by different letters in the same column are significantly different among treatments ($P < 0.05$)。

定方法上的误差, 但大田应用放射性同位素技术局限性较大, 因此如何区分生物炭中磷仍有待于进一步研究。

有关土壤各形态磷有效性的研究结果不甚一致, Uzoma 等^[25]认为 Ca-P 是土壤有效磷库的主体, Ca₂-P 是其中最活跃的因子, 而 Fe-P 和 Ca₈-P 对土壤有效磷库起重要调节作用。而 Sibanda 等^[24]认为不同形态磷素有效性高低为 Fe-P ≈ Al-P > Ca₂-P > Ca₈-P, Al-P 也是高度有效的磷源^[6, 9]。不同的研究结果与不同的土壤类型及肥力水平高度相关。植物可以吸收一定含量的可溶性有机磷, 难溶性有机磷的矿化过程是有效磷的主要供应方式, 因而有机磷对磷素有效性的影响也十分明显。张为政^[33]在温带黑土上的研究发现各形态磷对有效磷含量的影响依次为 Al-P > 中稳定有机磷 > Fe-P > 中等活性有机磷 > 活性有机磷 > H₂O-P > Ca-P。本试验结果表明, 施用生物炭后棕壤 LOP、Al-P、MROP 含量直接影响有效磷含量, 对棕壤磷素有效性的贡献依次降低。生物炭因其制备工艺、原料等原因导致其自身性质差异更大, 有关施炭土壤的各形态磷素有效性的研究结论也未达成一致。但无论施炭与否, 土壤 Ca₂-P、Ca₈-P、Al-P、Fe-P 作为土壤的直接或间接磷源, 有效性远大于 O-P、Ca₁₀-P 等无效磷源的结论是较为一致的。

4 结论

施用生物炭可以使棕壤磷素积累并提高其活性, 施用生物炭可以提高棕壤 Ca₂-P、Ca₈-P、Al-P、LOP、MROP 含量, 降低 MROP 含量, 且随着生物炭施用量的增加效果更为明显。施炭条件下, LOP、Al-P 直接影响棕壤磷素有效性, 是棕壤磷素的活跃组分。Al-P、HROP 分别是棕壤有效磷的主要决策因子和主要限制因子, 提高 Al-P 含量、限制 HROP 含量是生物炭提高棕壤有效磷含量的主要途径。

参 考 文 献:

- [1] 陆景陵. 植物营养学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2003. 35–38.
- [2] Bao L, Liu H J, Deng H, et al. Effect of corn stalk biochar on phosphorus utilization in greenhouse and growth of Chinese cabbage in Dianchi watershed[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55(4): 35–44.
- [3] 刘建玲, 张凤华. 土壤磷素化学行为及影响因素研究进展[J]. *河北农业大学学报*, 2000, 23(3): 36–45.
- [4] 蒋柏藩, 顾益初. 石灰性土壤无机磷分级体系的研究[J]. *中国农业科学*, 1989, 22(3): 58–66.
- [5] Bowman A, Cole C V. An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland[J]. *Soil Science*, 1978, 125: 49–54.
- [6] 张英鹏, 陈清, 李彦, 等. 不同磷水平对山东褐土耕层无机磷形态及磷有效性的影响[J]. *中国农学通报*, 2008, 24(7): 245–248.
- [7] Feng G, Yang M Q, Bai D S. Study on the morphology and availability of phosphorus in calcareous soil by ³²P tracer[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1996, 33(3): 301–306.
- [8] McCallister D L, Bahadir M A, Blumenthal J M. Phosphorus partitioning and phosphatase activity in semi-arid region soils under increasing crop growth intensity[J]. *Soil Science*, 2002, 167: 616–624.
- [9] 韩晓日, 马玲玲, 王晔青, 等. 长期定位施肥对棕壤无机磷形态及剖面分布的影响[J]. *水土保持学报*, 2007, 21(4): 51–55, 144.
- [10] McDowell R W, Condron L M, Stewart I. An examination of potential extraction methods to assess plant-available organic-phosphorus in soil[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2008, 44: 707–715.
- [11] 胡佩, 周顺桂, 刘德辉. 土壤磷素分级方法研究评述[J]. *土壤通报*, 2003, 34(3): 229–232.
- [12] IBI-STD-01. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil[R]. International Biochar Initiative, 2012, (5): 1.
- [13] 于姣姐, 殷丹阳, 李莹. 生物炭对土壤磷素循环影响机制研究进展[J]. *江苏农业科学*, 2017, 45(18): 17–21.
- [14] Yu J D, Yin D Y, Li Y, et al. Research progress on the mechanism of biochar on soil phosphorus cycling[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2017, 45(18): 17–21.
- [15] Glaser B, Lehmann J, Zech W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal—a review[J]. *Biology and Fertility of Soil*, 2012, 35(4): 219–230.
- [16] Lehmann J, da Silva Jr P, Steiner C, et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferrasol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments[J]. *Plant*

- and Soil, 2003, 249: 343–357.
- [16] Stenner C, Teixeira W G, Lehmann J, et al. Long term effects of mature, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil[J]. Plant and Soil, 2007, 291(1–2): 275–290.
- [17] Gundale M J, DeLuca T H. Temperature and substrate influence the chemical properties of charcoal in the ponderosa pine/Douglas-fir ecosystem[J]. Forest Ecology and Management, 2006, 231: 86–93.
- [18] Topoliantz S, Pong J F, Ballof S. Manioc peel and charcoal: A potential organic amendment for sustainable soil fertility in the tropics[J]. Biology and Fertility of Soils, 2005, 41: 15–21.
- [19] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2006, 70: 1719–1730.
- [20] 苏倩, 侯振安. 生物炭对新疆灰漠土壤无机磷形态的影响[J]. 新疆农业科学, 2012, 49(11): 2102–2107.
Su Q, Hou Z A. Effect of biochar on the forms of inorganic phosphorus in gray desert soil of Xinjiang[J]. Xinjiang Agricultural Sciences, 2012, 49(11): 2102–2107.
- [21] 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硕士学位论文, 2015.
Wu Y. Effects of biochar on the transformation and availability of phosphorus in soil[D]. Yantai: MS Thesis of Yantai Coastal Zone Research Institute, Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [22] 关连珠, 殷忠祥, 张金海, 等. 炭化玉米秸秆对棕壤磷素组分及有效性的影响[J]. 中国农业科学, 2013, 46(10): 2050–2057.
Guan L Z, Shan Z X, Zhang J H, et al. Effects of carbonized corn stalks on the availability of phosphorus components in brown soil[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2013, 46(10): 2050–2057.
- [23] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2002.
Bao S D. Analysis of soil and agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2002.
- [24] Sibanda H M, Young S D. Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils[J]. European Journal of Soil Sciences, 1986, 37: 197–204.
- [25] Uzoma K C, Inoue M, Andry H, et al. Effect of cow manure biochar on maize productivity under sandy soil condition[J]. Soil Use and Management, 2011, 27(2): 205–212.
- [26] 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 T, Tong Z Y, Zhang G C, et al. Effects of adding straw biochar on phosphorus content and morphology of paddy soil[J]. Acta Agriculturae Boreali-sinica, 2018, 33(1): 211–216.
- [27] Schmidt M W I, Noack A G. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implication, and current challenges[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2000, 14: 777–793.
- [28] Preston C M, Schmidt M W I. Black (pyrogenic) carbon: A synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions[J]. Biogeosciences, 2006, 3: 397–420.
- [29] Bornemann L C, Kookana R S, Welp G. Differential sorption behavior of aromatic hydrocarbons on charcoals prepared at different temperatures from grass and wood[J]. Chemosphere, 2007, 67: 1033–1042.
- [30] 王艳玲, 杨有德, 赵兰坡. 黑土无机磷组分对有效磷的影响[J]. 吉林农业大学学报, 2005, 27(2): 197–201.
Wang Y L, Yang Y D, Zhao L P. Effects of inorganic phosphorus fractions on available phosphorus in black soil[J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2005, 27(2): 197–201.
- [31] 徐秋桐, 邱志腾, 章明奎. 生物质炭对不同pH土壤中碳氮磷的转化与形态的影响[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2014, 40(3): 303–313.
Xu Q T, Qiu Z T, Zhang M K. Effects of biochar on the transformation and morphology of carbon, nitrogen and phosphorus in different pH soils[J]. Journal of Zhejiang University (Agriculture & Life Sciences), 2014, 40(3): 303–313.
- [32] 孟军, 陈温福. 中国生物炭研究及其产业发展趋势[J]. 沈阳农业大学学报(社会科学版), 2013, 15(1): 1–5.
Meng J, Chen W F. China biochar research and its industrial development trend[J]. Journal of Shenyang Agricultural University(Social Science Edition), 2013, 15(1): 1–5.
- [33] 张为政. 土壤磷组分的通径分析及其相对有效性[J]. 土壤学报, 1991, 28(4): 417–425.
Zhang W Z. The path analysis of soil phosphorus fractions and their relative effectiveness[J]. Acta Pedologica Sinica, 1991, 28(4): 417–425.