

DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.180532

夏文建, 冀建华, 刘佳, 李祖章, 余喜初, 王萍, 李大明, 刘秀梅, 王少先, 李瑶. 长期不同施肥红壤磷素特征和流失风险研究[J]. 中国生态农业学报, 2018, 26(12): 1876–1886

XIA W J, JI J H, LIU J, LI Z Z, YU X C, WANG P, LI D M, LIU X M, WANG S X, LI Y. Effect of long-term fertilization on soil phosphorus characteristics and loss risk of red soil[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2018, 26(12): 1876–1886

长期不同施肥红壤磷素特征和流失风险研究^{*}

夏文建^{1,2}, 冀建华^{1,2}, 刘佳^{1,2}, 李祖章^{1,2}, 余喜初^{2,3}, 王萍^{1,2},
李大明^{2,3}, 刘秀梅^{1,2**}, 王少先^{1,2}, 李瑶^{1,2}

(1. 江西省农业科学院土壤肥料与资源环境研究所/农业部长江中下游作物生理生态与耕作重点实验室 南昌 330200; 2. 国家红壤改良工程技术研究中心 南昌 330200; 3. 江西红壤研究所 进贤 331717)

摘要: 为探索长期施肥对红壤磷素吸附固持的影响, 分析不同施肥土壤磷流失风险及影响因素。在南方丘陵区红壤上开展了持续 25 年的长期定位试验, 处理包括: 不施肥(CK)、施氮肥(N)、施磷肥(P)、施钾肥(K)、施氮磷钾肥(NPK₁)、施 2 倍量氮磷钾肥(NPK₂)、单施有机肥(OM)和氮磷钾配施有机肥(MNPK)。研究了不同施肥下土壤全磷、Olsen-P、Mehlich 1-P、CaCl₂-P 含量及磷吸持指数(PSI)、磷饱和度(DPS)的变化, 探讨不同施肥处理土壤对磷的吸附和解吸特征, 并分析了土壤磷指标与土壤有机碳、pH、CEC 之间的关系。结果表明: 长期施用化学磷肥有利于补充土壤磷素, 特别是土壤全磷, 并使 Olsen-P 和 Mehlich 1-P 有增加趋势, 而对 CaCl₂-P 影响不显著; 施用化肥对 DPS 影响不显著, 单施磷会降低 PSI, 低量氮磷钾提高了 PSI, 高量氮磷钾处理与对照差异不显著; 长期施用有机肥(猪粪)土壤全磷增加, 而 Olsen-P、Mehlich 1-P 和 CaCl₂-P 则大幅累积, PSI 显著降低, DPS 显著增加。长期施用化肥处理土壤对新添加磷的吸附较强, 长期施用有机肥降低了土壤对新添加磷的吸附; 土壤全磷、Olsen-P、Mehlich1-P、CaCl₂-P、PSI、DPS 及最大吸附容量(Q_m)与土壤 pH、CEC、土壤总有机碳(TSOC)、土壤水溶性有机碳[冷水提取水溶性有机碳(CWSOC)和热水提取水溶性有机碳(HWSOC)]间相关性较高; 土壤磷指标和土壤有机碳、pH、CEC 指标之间存在典型相关关系, 第 1 对和第 2 对典型变量的典型相关系数分别为 0.997 和 0.951, 达显著水平。研究表明, 施用有机肥是调节土壤磷的供给和保持的重要措施, 土壤水溶性有机碳和 pH 可能是反映红壤磷素供应和流失的关键指标。

关键词: 红壤; 长期施肥; 有机肥; 土壤磷; 吸附解吸特征; 典型相关

中图分类号: S153 文献标识码: A 文章编号: 1671-3990(2018)12-1876-11

Effect of long-term fertilization on soil phosphorus characteristics and loss risk of red soil^{*}

XIA Wenjian^{1,2}, JI Jianhua^{1,2}, LIU Jia^{1,2}, LI Zuzhang^{1,2}, YU Xichu^{2,3}, WANG Ping^{1,2}, LI Daming^{2,3},
LIU Xiumei^{1,2**}, WANG Shaoxian^{1,2}, LI Yao^{1,2}

(1. Institute of Soil Fertilizer and Resource Environment, Jiangxi Academy of Agricultural Sciences / Key Laboratory of Crop Physiology, Ecology and Farming System for Middle and Lower Reaches of Yangtze River, Ministry of Agriculture, Nanchang 330200, China; 2. National Engineering and Technology Research Center for Red Soil Improvement, Nanchang 330200, China;

* 国家自然科学基金项目(31560582, 31560585)、国家科技支撑计划项目(2011BAD41B01, 2015BAD23B03-01)、江西省农业科学院博士启动基金(2011CBS005)和江西省协同创新项目(JXXTCX2015003-001)资助

** 通信作者: 刘秀梅, 主要从事红壤改良和新型肥料研发工作。E-mail: lxm3392@163.com

夏文建, 主要从事农田养分循环研究工作。E-mail: xiawenjian@163.com

收稿日期: 2018-06-06 接受日期: 2018-09-30

* This study was supported by the National Natural Science Foundation of China (31560582, 31560585), the National Key Technology R&D Program of the Ministry of Science and Technology of China (2011BAD41B01, 2015BAD23B03-01), Doctoral Starting Foundation of Jiangxi Academy of Agricultural Sciences (2011CBS005) and Collaborative Innovation Funds of Jiangxi Province (JXXTCX2015003-001).

** Corresponding author, E-mail: lxm3392@163.com

Received Jun. 6, 2018; accepted Sep. 30, 2018

3. Jiangxi Institute of Red Soil, Jinxian 331717, China)

Abstract: In order to determine the effects of long-term fertilization on soil phosphorus loss risk in red soil, a study on soil phosphorus adsorption and retention and the related driving factors in red soils was conducted. A long-term fertilization experiment was started in 1986 under double corn cropping system in Jingxian County, Jiangxi Province. The treatments included no-fertilizer control (CK), sole chemical nitrogen fertilizer (N), sole chemical phosphorus fertilizer (P), sole chemical potassium fertilizer (K), chemical N, P and K fertilizers (NPK₁), double doses of chemical N, P and K fertilizers (NPK₂), sole organic manure (OM), and organic manure plus chemical N, P and K fertilizers (MNPK). Soil total phosphorus (TP), available phosphorus (Olsen-P), double acid-extractable phosphorus (Mehlich 1-P), water-soluble phosphorus (CaCl₂-P), phosphate sorption index (PSI), and phosphorus saturation degree (DPS) were measured. Isothermal adsorption and desorption characteristics of soil phosphorus were determined and the relationship between soil phosphorus parameters and soil organic carbon, pH and CEC analyzed using simple and canonical correlation analyses. The results showed that long-term application of chemical phosphorus fertilizer supplemented soil phosphorus (especially TP) and increased Olsen-P and Mehlich 1-P, but had no significant effect on CaCl₂-P. The effect of chemical fertilizer application on DPS was not significant. Phosphorus fertilizer reduced PSI, NPK₁ treatment increased PSI, but NPK₂ had no significant difference with CK. Under long-term application of organic manure (pig manure, OM and MNPK), soil TP and DPS increased, then Olsen-P, Mehlich 1-P and CaCl₂-P accumulated significantly, but PSI decreased. Results from soil P sorption isotherms simulated using the Langmuir equation produced a coefficient in the range of 0.862–0.989. CK and chemical fertilizer treatments had high maximal phosphorus adsorption (Q_m) and phosphorus adsorption affinity constant (k), while under long-term organic manure application (OM and MNPK treatments) Q_m and k reduced. The isotherms for phosphorus desorption showed that CK and chemical fertilizer treatments increased phosphorus desorption rate with increasing phosphorus concentration. Organic fertilizer treatments (OM and MNPK) had high phosphorus desorption rate under low phosphorus concentration, but low phosphorus desorption rate under high phosphorus concentration. Under long-term application of chemical fertilizers, soils phosphorus adsorption and fixation increased with new additions of phosphorus, but organic fertilizers reduced phosphorus adsorption in the soil. Soil TP, Olsen-P, Mehlich 1-P, CaCl₂-P, PSI, DPS and Q_m had significant correlation with pH, CEC, soil total organic carbon (TSOC), cold water soluble organic carbon (CWSOC) and hot water soluble organic carbon (HWSOC). There was a canonical correlation between soil phosphorus indexes and soil organic carbon, pH and CEC, with significantly canonical correlation coefficients of 0.997 and 0.951 for the first and second pairs of typical variables. The correlation coefficient between water soluble organic carbon (HWSOC and CWSOC) and the first pair of typical variables (U_1 and V_1) was highest, followed by soil pH. The study showed that the application of organic fertilizer positively affected soil phosphorus supply and retention. Soil water soluble organic carbon and pH were key indexes of phosphorus supply and risk of phosphorus loss in red soils.

Keywords: Red soil; Long-term fertilization; Organic manure; Soil phosphate; Adsorption and desorption characteristics; Canonical correlation

磷肥的当季利用率一般在 10%~25%，在红壤中受铁、铝、锰等无机胶体对磷的固定影响，磷肥利用率仅为 10%左右^[1]。红壤中有机磷含量低，土壤中的磷大部分以无机磷形式存在，由于红壤形成过程中铁、铝富集，无机磷以闭蓄态的 Fe-P 为主，占 80%以上，而可溶态和有机磷不足 20%^[2-3]。红壤具有两性电荷特征，随着 pH 降低，表面正电荷增加、负电荷减少，将增加土壤对磷酸根的吸附量，因此红壤酸化会降低土壤磷的有效性^[3-6]。而且随着红壤酸化，土壤溶液中铁、铝离子增加，从而影响土壤磷的解吸过程^[3-4]。长期施用有机肥有利于土壤磷素的积累，特别是有机无机肥配施能提供土壤全磷和速效磷含量，有利于土壤有效磷的稳定供给^[7-8]。同时有机肥可活化土壤中的磷，影响土壤中磷的分布特征和解吸释放行为，随着土壤有机质提升，土壤吸附磷量下降^[5]。

有机物料腐解过程中产生的有机酸对土壤磷具有活化作用，高分子有机物质如腐殖质等包被土壤黏粒表面也会减少土壤胶体对磷的吸附固定^[9]。土壤中有机阴离子对土壤中铁、铝等金属离子的螯合作用，以及对土壤中磷吸附位点的竞争会增加磷酸根离子的解吸，可能会导致潜在的环境风险问题^[10]。通过长期定位试验研究表明，土壤中全磷、有机磷和速效磷与土壤有机质含量呈显著正相关，有机肥中碳水化合物对土壤中磷的吸附位具有掩蔽作用^[11]。长期不同施肥改变了土壤理化性质，特别是土壤 pH 和有机碳等变化，影响了土壤对磷素的吸附固持。

同时施肥对土壤磷素状况有更直接的影响。20世纪 80 年代以来，随着肥料的大量施用，我国土壤磷素从亏缺到盈余转变^[12]，许多学者通过磷平衡研究了我国农田土壤磷素状况，研究认为全国土壤磷

平均盈余 $59.2 \text{ kg}(\text{P}_2\text{O}_5)\cdot\text{hm}^{-2}$, 以华北和长江中下游盈余较多, 而经济作物高于粮食作物^[12-14]。盈余的磷积累在土壤中能提高土壤磷的供应潜力, 同时也存在一定的潜在风险, 土壤磷的环境风险也越来越受到重视。土壤磷的流失潜能受土壤磷素水平影响, 速效磷含量在一定程度上可用于评估磷素流失风险^[15]。英国洛桑实验站著名的 Broadbalk 长期定位试验结果表明, 当土壤中 Olsen-P 超过 $60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时会导致磷的淋失量急剧上升^[16]。除可溶性磷 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 、Olsen-P 外, 土壤最大吸磷量(Q_m)^[17]、土壤磷素吸持指数(phosphate sorption index, PSI)^[18]和磷吸持饱和度(degree of P saturation, DPS)^[19]等指标也被用来评价土壤磷素环境风险^[20]。PSI 用于表征土壤固相磷向液相释放的可能性大小^[21], 红壤 PSI 随着长期施用磷肥或配施有机肥显著降低, 并随着土壤 pH 提高、有机质含量增加而降低, 并且与 Q_m 显著线性相关, 可用于表征土壤固磷和供磷能力^[22]。DPS 表征了土壤已吸附磷素的多少, 是土壤磷素吸持能力指标, 可用于评价磷的土壤环境容量, 预测土壤磷素流失潜能^[19]。魏红安等^[6]分析了红壤磷有效性衰减过程和农学与环境学磷素指标之间的关系, 发现农学指标与环境指标间存在明显的“突变点”, 可用于测算环境风险临界值。

然而长期施肥条件下红壤磷素特征、环境风险, 以及长期施肥土壤有机碳、pH、CEC 等变化与土壤磷素特征和流失风险之间的关系尚不清楚, 如何评价长期不同施肥模式下土壤磷素和流失风险, 探索影响磷有效性和潜在流失风险的机制, 还有待进一步深入。本文以持续了 25 年的红壤旱地长期定位施肥试验, 研究长期施肥条件下红壤磷素的变化和流失风险, 通过等温吸附和解吸试验分析土壤对磷的吸附和解吸特征, 并采用相关分析和典型相关分析等方法解析土壤有机碳、pH、CEC 与几种土壤磷和流失指标的关系, 为指导红壤合理施肥提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验区概况

红壤长期定位试验始于 1986 年^[23], 位于江西省进贤县($28^{\circ}37'N$, $116^{\circ}26'E$)。该地区属于亚热带季风气候, 年均气温 17.7°C , 年均降雨 1727 mm 。土壤母质为第四纪红黏土, 质地为粉砂质黏壤土。试验前土壤基本性质为: pH 6.0, 容重 $1.20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 有机碳含量 $9.39 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全氮(N)、全磷(P_2O_5)、全钾(K_2O)分别为 $0.98 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.62 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $11.36 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 碱解氮 $60.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 有效磷($\text{NaHCO}_3\text{-P}$) $5.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 速效钾($\text{NH}_4\text{OAc-K}$) 70.2

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 阳离子交换量(CEC) $10.7 \text{ cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$, 黏粒含量($<0.002 \text{ mm}$) 41.0% 。

试验共有 10 个处理, 本研究选取其中的 8 个处理, 包括对照、单施化肥或有机肥、NPK 平衡施肥和有机无机配施进行研究, 具体处理为: 不施肥(CK)、施氮肥(N)、施磷肥(P)、施钾肥(K)、施氮磷钾肥(NPK₁)、施 2 倍量氮磷钾肥(NPK₂)、单施有机肥(OM)和氮磷钾配施有机肥(MNPK)。小区面积 22.2 m^2 , 每个处理 3 次重复, 随机区组设计, 种植制度采用春玉米(4—7 月)-夏玉米(7—10 月)-冬闲制。每年肥料用量分两季施用, 每季施用纯 N $60 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 、 P_2O_5 $30 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和 K_2O $60 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 。化肥种类分别为尿素、钙镁磷肥、氯化钾; 有机肥为新鲜猪粪, 含水量为 80%, 干物质含碳量为 40%, N、 P_2O_5 、 K_2O 为 0.40%、0.35% 和 0.50%, 施用量 $15 \text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 。磷、钾肥和有机肥均基施, 氮肥 $2/3$ 作基肥, $1/3$ 追肥。本研究样品采集于 2011 年 11 月玉米收获后, 每个小区按 S 型采集 $0\sim20 \text{ cm}$ 表层土壤样品并混匀, 土样自然风干, 过 2 mm 筛备用。

1.2 分析项目与测定方法

1.2.1 土壤有机碳及常规理化指标

土壤有机碳和常规理化指标采用常规方法测定^[24]。土壤 pH 采用水浸提(土液比 1 : 2.5)pH 计测定; 土壤总有机碳(total soil organic carbon, TSOC)采用重铬酸钾-浓硫酸外加热法测定; 土壤水溶性有机碳采用 25°C [冷水提取水溶性有机碳(cold water soluble organic carbon, CWSOC)]和 70°C [热水提取水溶性有机碳(hot water soluble organic carbon, HWSOC)]蒸馏水提取^[25], 碳氮分析仪(multi C/N 2100)测定。

土壤活性有机碳(active soil organic carbon, ASOC)^[26]采用 $333 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 高锰酸钾氧化法测定: 称取 1.00 g 过 0.25 mm 筛的土壤样品于 50 mL 离心管中, 加入 $333 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 25 mL , 振荡 1 h, 离心 5 min(转速 $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 取上清液用去离子水按 1 : 250 稀释, 在 565 nm 比色, 根据 KMnO_4 浓度的变化求出样品的活性有机碳(1 mmol KMnO_4 消耗 0.75 mmol C)、碳库管理指数(carbon management index, CMI), 参考徐明岗等^[26]的方法计算。

1.2.2 土壤磷素指标

全磷(TP)采用 $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 消化-钼锑抗比色法; 土壤 Olsen-P 采用 NaHCO_3 浸提(土液比 1 : 20), 土壤酸提取磷(Mehlich 1-P)^[27]采用稀酸($0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{HCl}+0.0125 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4)提取(土液比 1 : 10), 水溶性磷 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 采用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 浸提(土液比 1 : 20), 钼锑抗比色法测定^[24]。

磷吸持指数(PSI)^[6], 称取过 2 mm 筛风干土样 2.00 g 于 50 mL 聚乙烯塑料离心管中, 加入含磷量为 150 mg·L⁻¹ 的 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液 20 mL(每 1.0 g 土壤加入 1.5 mg 磷), 同时加入 2 滴甲苯抑制微生物生长, 加塞于 25 ℃ 恒温振荡 24 h, 7 000 r·min⁻¹ 离心 5 min。采用钼锑抗比色法测定上清液磷浓度(C , $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)计算磷吸持量 [X , $\text{mg}\cdot(100\text{g})^{-1}$]。

磷的等温吸附^[28]: 称取过 0.25 mm 筛风干土样 1.00 g 于 50 mL 聚乙烯塑料离心管中, 每个处理 9 份, 加入含 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 的磷工作液 20 mL[用 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配制, 浓度依次为($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)0、5、10、25、50、100、200、400 和 800], 加数滴甲苯抑制微生物生长, 加塞于 25 ℃ 恒温振荡 24 h, 5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min。采用钼锑抗比色法测定上清液磷浓度。

土壤吸附磷的等温解吸^[29]: 上述高速离心后弃去上清液的土样先用 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液洗 2 遍, 减少残留磷平衡溶液的影响, 再加入 20 mL 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液, 同上 25 ℃ 恒温振荡 24 h, 5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min, 测定磷的解吸量。

1.3 数据处理与统计分析

试验数据用 Microsoft Excel 2007 进行处理后用 SPSS22 进行统计分析, 采用 Origin 9.0 绘图。

1) 磷等温吸附 Langmuir 方程拟合^[29]:

$$Q=Q_m \times (k \times C) / (1+k \times C) \quad (1)$$

式中: Q 表示土壤中磷的吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), C 表示平衡溶液中磷的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); Q_m 表示土壤中磷的潜在最大吸附容量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), k 表示吸附平衡常数(土壤与磷的结合能有关)。

2) 磷吸持指数(PSI)^[6]:

$$\text{PSI}=X/\lg C \quad (2)$$

式中: X 为土壤吸磷量 [$\text{mg}\cdot(100\text{g})^{-1}$], C 为平衡溶液中磷的浓度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

3) 土壤磷饱和度(DPS)^[27,29]

土壤磷饱和度(DPS)表示土壤胶体上已吸附磷的数量占土壤磷总吸附容量的百分数, 计算公式如下:

$$\text{DPS}=P_e/(Q_m+P_e) \times 100\% \quad (3)$$

式中: Q_m+P_e 为土壤磷总吸附容量; Q_m 为潜在的磷最大吸附容量, 通过 Langmuir 方程计算获得; P_e 为吸附态磷, 本试验用 Olsen-P 表示^[27,29]。

2 结果与分析

2.1 长期不同施肥处理对土壤磷素的影响

长期不同施肥处理土壤磷素发生了显著变化(表 1)。土壤全磷含量为 0.51~1.59 g·kg⁻¹, 施氮肥(N)全磷含量比对照(CK)下降 8.93%, 但差异不显著; 单施磷肥(P)、钾肥(K)和氮磷钾肥配施(NPK₁ 和 NPK₂)处理土壤全磷含量为 0.68~0.77 g·kg⁻¹, 显著高于对照, 但 4 个处理之间差异不显著; 而施用有机肥(OM)和有机肥与氮磷钾肥配施处理(MNPK)土壤全磷含量分别为 1.35 g·kg⁻¹ 和 1.59 g·kg⁻¹, 显著高于对照和其他施肥处理。对照及化肥处理土壤 Olsen-P、Mehlich 1-P 和 CaCl₂-P 含量范围分别为 12.76~39.47 mg·kg⁻¹、18.67~53.02 mg·kg⁻¹、0.84~2.55 mg·kg⁻¹, 而有机肥处理(OM 和 MNPK)分别为 95.61~99.90 mg·kg⁻¹、192.53~232.40 mg·kg⁻¹、30.14~44.46 mg·kg⁻¹。单施磷肥(P)和钾肥(K)

表 1 长期不同施肥处理对红壤土壤磷素状况的影响

Table 1 Effect of different long-term fertilization treatments on soil phosphorus status of red soil

处理 Treatment	全磷 Total P ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	速效磷(Olsen-P) Available P ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	酸提取磷(Mehlich 1-P) Double acid-extractable P ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	水溶性磷(CaCl ₂ -P) Water-soluble P ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	磷吸持指数(PSI) P sorption index	磷饱和度(DPS) Degree of P saturation (%)
CK	0.56±0.01a	12.76±1.50a	19.23±3.24a	1.03±0.24a	28.78±0.49d	0.68±0.11a
N	0.51±0.04a	14.75±2.47a	18.67±1.47a	0.84±0.20a	28.24±1.04d	0.63±0.14a
P	0.68±0.04b	28.13±7.10bc	46.33±4.25ab	0.93±0.20a	25.77±1.27c	1.47±0.38a
K	0.69±0.01b	28.04±10.0bc	36.86±11.1ab	2.10±0.88a	22.02±0.30b	1.57±0.61a
NPK ₁	0.68±0.05b	20.48±5.84ab	33.11±5.93ab	1.97±0.32a	33.30±2.03e	0.98±0.36a
NPK ₂	0.77±0.04b	39.47±2.95c	53.02±5.72b	2.55±0.53a	27.82±1.15d	2.13±0.26a
OM	1.35±0.07c	99.90±12.3d	232.40±48.9d	44.46±11.7c	11.82±0.81a	8.38±1.98b
MNPK	1.59±0.06d	95.61±3.88d	192.53±11.5c	30.14±7.20b	11.89±0.65a	10.66±1.16c

CK: 不施肥; N: 单施氮肥; P: 单施磷肥; K: 单施钾肥; NPK₁: 施常量氮磷钾肥; NPK₂: 施 2 倍量氮磷钾肥; OM: 单施有机肥; MNPK: 常量氮磷钾配施有机肥。同列数字后不同字母表示处理间差异达 5% 显著水平。CK: no-fertilizer control; N: sole chemical N fertilizer; P: sole chemical P fertilizer; K: sole chemical K fertilizer; NPK₁: chemical N, P, and K fertilizers; NPK₂: double doses of chemical N, P, and K fertilizers; OM: organic manure; MNPK: organic manure plus N, P and K. Values followed by different letters in a column are significantly different at 5% level.

及高量氮磷钾(NPK₂)处理 Olsen-P 含量显著高于对照(CK)和单施氮(N)处理, 单施磷肥(P)、钾肥(K)和常量氮磷钾肥(P、K 和 NPK₁)处理之间 Olsen-P 含量差异不显著; 高量氮磷钾(NPK₂)处理 Mehlich 1-P 含量显著高于对照(CK)和单施氮(N)处理, 各化肥处理之间 Mehlich 1-P 含量差异不显著; 对照及化肥处理之间 CaCl₂-P 含量差异不显著。与对照和化肥处理相比, 施用有机肥显著提高了土壤 Olsen-P、Mehlich 1-P 和 CaCl₂-P 含量。

土壤磷吸持指数(PSI)用于表征土壤固相磷向液相释放的可能性大小, 反映了土壤磷的吸持或释放潜力。对照(CK)和施用化肥(N、P、K、NPK₁ 和 NPK₂)处理的 PSI 为 22.02~33.30, 与对照(CK)相比, 单施氮(N)、高量氮磷钾(NPK₂)处理差异不显著, 而常量氮磷钾肥(NPK₁)处理 PSI 显著提高, 单施磷肥(P)和钾肥(K)处理显著降低; 有机肥处理(OM 和 MNPK)的 PSI 为 11.82~11.89, 显著低于对照和化肥处理。土壤磷饱和度(DPS)表示土壤已吸附磷素的多少, 反映了土壤磷素吸持能力, 对照(CK)和施用化肥(N、P、K、NPK₁ 和 NPK₂)处理的 DPS 为 0.63%~2.13%, 处理之间差异不显著; 有机肥处理(OM 和 MNPK)的 DPS 为 8.38%~10.66%, 显著高于对照和化肥处理。可见有机肥处理显著降低了土壤磷吸持指数, 提高了土壤磷饱和度。

2.2 长期不同施肥处理下土壤磷的吸附特征

图 1 显示, 不同施肥处理间土壤磷的等温吸附曲线存在较大差异, 其中有机肥处理(OM 和 MNPK)

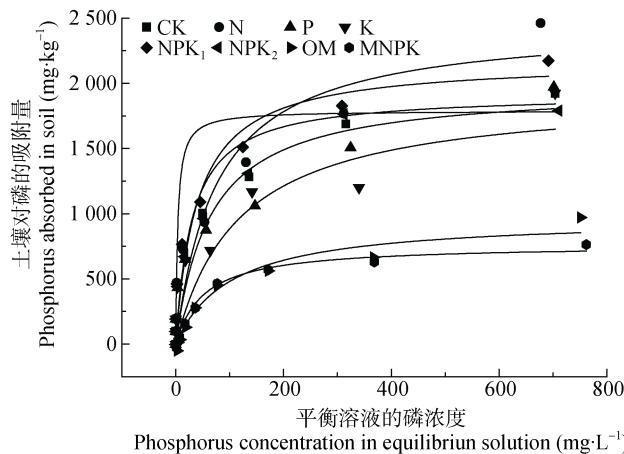


图 1 长期不同施肥处理下红壤土壤的磷等温吸附特征
Fig. 1 Effect of different long-term fertilization treatments on soil phosphate isothermal adsorption of red soil

CK: 不施肥; N: 单施氮肥; P: 单施磷肥; K: 单施钾肥; NPK₁: 施常量氮磷钾肥; NPK₂: 施 2 倍量氮磷钾肥; OM: 单施有机肥; MNPK: 常量氮磷钾配施有机肥。CK: no-fertilizer control; N: sole chemical N fertilizer; P: sole chemical P fertilizer; K: sole chemical K fertilizer; NPK₁: chemical N, P, and K fertilizers; NPK₂: double doses of chemical N, P, and K fertilizers; OM: organic manure; MNPK: organic manure plus N, P and K.

吸附曲线的位置明显较低, 表明在平衡溶液相同磷浓度下, 有机肥处理下土壤对磷的吸附量明显下降。氮磷钾处理(NPK₁ 和 NPK₂)在平衡溶液磷浓度较低时(0~400 mg·L⁻¹), 曲线位置较高, 而随着磷浓度提高, 与对照和其他化肥处理比较曲线位置降低, 反映了在磷浓度较高时氮磷钾处理(NPK₁ 和 NPK₂)对磷的吸附有所下降。单施氮肥(N)和对照处理曲线处于较高位置, 可能是因为长期不施磷肥土壤磷素亏缺导致土壤对磷的吸附增加有关。施用磷肥和钾肥处理等温吸附曲线有所下降, 表明长期施用磷肥或钾肥会影响土壤对磷的吸附固定。

采用 Langmuir 方程对土壤磷的等温吸附曲线进行拟合(表 2), 各施肥处理磷吸附等温曲线的方程决定系数为 0.862~0.989, 表明 Langmuir 方程能很好地拟合不同施肥处理下土壤对磷的吸附特征。拟合方程参数显示, 不同施肥处理最大吸磷量(Q_m)为 798.8~2 522.3 mg·kg⁻¹, 其中单施氮肥(N)的最高, 为 2 522.3 mg·kg⁻¹, 其他施用化肥处理范围为 1 800.5~2 053 mg·kg⁻¹, 和对照(1 790.4 mg·kg⁻¹)差异不大, 而施用有机肥处理(OM 和 MNPK)最大吸磷量 Q_m 为 798.8~1 043.4 mg·kg⁻¹, 有明显降低。参数 k 反映了土壤对磷的吸附结合能, 对照处理(CK)和氮磷钾配施处理(NPK₁ 和 NPK₂) k 值较高, 而有机肥(OM)处理 k 值最低, 其次是单施化肥处理(N、K、P)和有机肥与氮磷钾配施处理(MNPK)。

表 2 长期不同施肥处理下红壤土壤磷等温吸附 Langmuir 方程拟合参数

Table 2 Langmuir equations of soil phosphate isothermal adsorption of red soil under different long-term fertilization treatments

处理 Treatment	最大吸磷量 (Q_m) Maximal P adsorption (mg·kg ⁻¹)	吸附结合能常数(k) P adsorption affinity constant	方程决定系数(R^2) Determination coefficient	残差平方和(RSS) Residual sum of squares
CK	1 790.4	0.038	0.923**	303 048
N	2 522.3	0.012	0.915**	476 098
P	1 906.2	0.016	0.905**	341 555
K	1 800.5	0.014	0.862**	435 099
NPK ₁	2 053.0	0.034	0.947**	270 532
NPK ₂	1 836.5	0.028	0.952**	183 354
OM	1 043.4	0.008	0.967**	31 547
MNPK	798.8	0.015	0.989**	7 285

CK: 不施肥; N: 单施氮肥; P: 单施磷肥; K: 单施钾肥; NPK₁: 施常量氮磷钾肥; NPK₂: 施 2 倍量氮磷钾肥; OM: 单施有机肥; MNPK: 常量氮磷钾配施有机肥。^{*}和^{**}分别表示达 5% 和 1% 显著水平。CK: no-fertilizer control; N: sole chemical N fertilizer; P: sole chemical P fertilizer; K: sole chemical K fertilizer; NPK₁: chemical N, P, and K fertilizers; NPK₂: double doses of chemical N, P, and K fertilizers; OM: organic manure; MNPK: organic manure plus N, P and K. * and ** mean significant at 5% and 1% levels, respectively.

2.3 长期不同施肥处理下土壤磷的解吸特征

从磷的等温解吸曲线(图 2)可以看出, 有机肥处理(OM 和 MNPK)解吸曲线位置在化肥处理及对照之上, 单施磷肥(P)和钾肥(K)处理曲线位置居中, 而单施氮肥(N)处理曲线在最下面。说明长期施用有机肥土壤对磷的吸附较弱, 新加入的磷更容易被解吸; 长期单施氮肥的土壤对磷的吸附较强, 新加入的磷更难解吸出来。吸附曲线的形状上, 在磷吸附量较低时($500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下)解吸曲线较平缓, 而磷吸附量较高时, 解吸曲线明显变陡。表明在不同磷浓度下, 土壤对磷的吸附可能存在不同的吸附位点, 高磷浓度吸附的磷更容易被解吸下来。

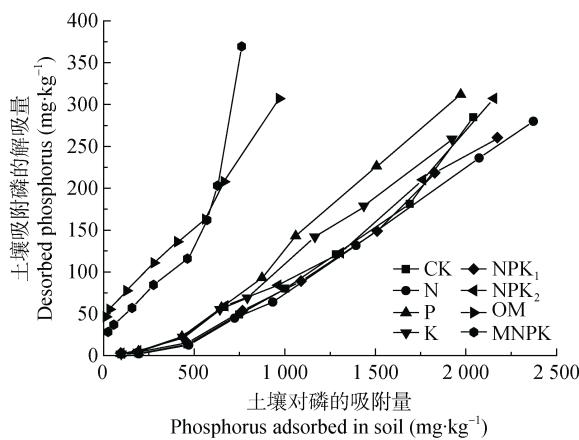


图 2 长期不同施肥对红壤土壤吸附磷等温解吸的影响
Fig. 2 Effect of different long-term fertilization treatments on soil phosphate isothermal desorption of red soil

CK: 不施肥; N: 单施氮肥; P: 单施磷肥; K: 单施钾肥; NPK₁: 施常量氮磷钾肥; NPK₂: 施 2 倍量氮磷钾肥; OM: 单施有机肥; MNPK: 常量氮磷钾配施有机肥。CK: no-fertilizer control; N: sole chemical N fertilizer; P: sole chemical P fertilizer; K: sole chemical K fertilizer; NPK₁: chemical N, P, and K fertilizers; NPK₂: double doses of chemical N, P, and K fertilizers; OM: organic manure; MNPK: organic manure plus N, P and K.

从土壤解吸磷占被土壤吸附磷的比例上看(图

3), 对照和化肥处理随着加入磷浓度的增加, 解吸磷百分比增加。有机肥处理(OM 和 MNPK)磷解吸比例先降低后升高, 在磷加入浓度 $100\sim200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 解吸比例最低, 有机肥与氮磷钾肥配施(MNPK)处理解吸磷的比例低于单施有机肥(OM)处理。有机肥处理(OM 和 MNPK)在加入磷溶液浓度 $5\sim10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时解吸比例有超过 100%, 这是由于土壤中本身的易解吸磷较高造成的。

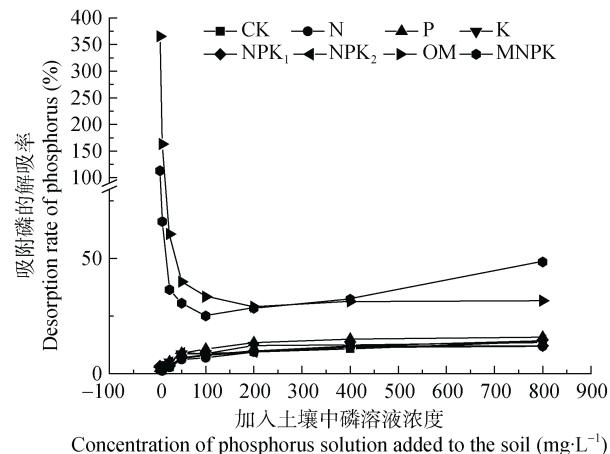


图 3 长期不同施肥对红壤土壤吸附磷解吸率的影响

Fig. 3 Effect of different long-term fertilization treatments on desorption rate of phosphorus adsorbed by soil

CK: 不施肥; N: 单施氮肥; P: 单施磷肥; K: 单施钾肥; NPK₁: 施常量氮磷钾肥; NPK₂: 施 2 倍量氮磷钾肥; OM: 单施有机肥; MNPK: 常量氮磷钾配施有机肥。CK: no-fertilizer control; N: sole chemical N fertilizer; P: sole chemical P fertilizer; K: sole chemical K fertilizer; NPK₁: chemical N, P, and K fertilizers; NPK₂: double doses of chemical N, P, and K fertilizers; OM: organic manure; MNPK: organic manure plus N, P and K.

2.4 长期不同施肥处理下土壤磷与有机碳、pH、CEC 的相关性

为研究土壤有机碳、pH 和 CEC 对土壤磷及流失风险吸附固持的影响, 对土壤磷指标和有机碳指标等进行了相关分析(表 3)。结果显示: TP、Olsen-P、Mehlich1-P、

表 3 红壤土壤磷与有机碳、pH、CEC 的相关系数

Table 3 Correlation between soil organic carbon, pH, CEC and soil phosphorus parameters of red soil

	TSOC	ASOC	CWSOC	HWSOC	CMI	pH	CEC	TP	Olsen-P	Mehlich1-P	CaCl ₂ -P	PSI	Q_m	k
TP	0.831**	0.559**	0.877**	0.914**	0.196	0.938**	0.879**							
Olsen-P	0.827**	0.553**	0.943**	0.962**	0.186	0.889**	0.837**	0.962**						
Mehlich1-P	0.790**	0.558**	0.978**	0.982**	0.212	0.896**	0.818**	0.943**	0.982**					
CaCl ₂ -P	0.736**	0.522**	0.980**	0.969**	0.199	0.864**	0.774**	0.891**	0.936**	0.979**				
PSI	-0.625**	-0.326	-0.834**	-0.841**	-0.021	-0.889**	-0.684**	-0.886**	-0.904**	-0.890**	-0.856**			
Q_m	-0.700**	-0.382	-0.778**	-0.818**	-0.046	-0.876**	-0.711**	-0.902**	-0.895**	-0.862**	-0.797**	0.877**		
k	-0.047	0.172	-0.301	-0.270	0.252	-0.408*	-0.139	-0.309	-0.306	-0.338	-0.336	0.504*	0.204	
DPS	0.820**	0.529**	0.894**	0.923**	0.161	0.923**	0.838**	0.981**	0.967**	0.949**	0.894**	-0.894**	-0.924**	-0.317

TSOC: 土壤有机碳; ASOC: 土壤活性有机碳; CWSOC: 冷水提取水溶性有机碳; HWSOC: 热水提取水溶性有机碳; CMI: 碳库管理指数; TP: 全磷; Olsen-P: 有效磷; Mehlich1-P: 酸提取磷; CaCl₂-P: 水溶性磷; PSI: 磷素吸持指数; Q_m : 最大吸磷量; k: 吸附结合能常数; DPS: 磷饱和度。TSOC: total soil organic carbon; ASOC: active soil organic carbon; CWSOC: cold water abstracted soluble organic carbon; HWSOC: hot water abstracted soluble organic carbon; CMI: carbon management index; TP: total phosphorus; Olsen-P: available phosphorus; Mehlich1-P: double acid-extractable phosphorus; CaCl₂-P: water-soluble phosphorus; PSI: phosphate sorption index; Q_m : maximal phosphorus adsorption; k: phosphorus adsorption affinity constant; DPS: degree of phosphorus saturation.

$\text{CaCl}_2\text{-P}$ 、PSI、DPS 及 Q_m 等指标与土壤有机碳(TSOC)、水溶性有机碳(CWSOC 和 HWSOC)、pH 和 CEC 之间的相关性均达到极显著水平；各类磷指标与碳库管理指数(CMI)间相关性不显著；TP、Olsen-P、Mehlich1-P、 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 、DPS 等指标与土壤活性有机碳(ASOC)之间相关性达极显著，但 DPS 和 Q_m 与 ASOC 之间相关性不显著。土壤磷的吸附结合能常数(k)仅与土壤 pH 和 PSI 之间相关性达显著水平，与其他指标间相关性不显著。总体上，土壤 Olsen-P、Mehlich1-P、 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 与 CWSOC、HWSOC 相关系数最高，其次 TP、Olsen-P、Mehlich1-P、 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 、PSI、DPS 及 Q_m 等与土壤 pH、CEC 和有机碳指标间 TSOC 相关性较高，而 k 与土壤有机碳指标和 CEC 相关性不显著。

2.5 长期不同施肥处理下土壤磷与有机碳、pH、CEC 的典型相关分析

典型相关分析是一种研究两组变量整体之间相关的统计方法，对土壤磷指标和土壤有机碳、pH、CEC 指标进行典型相关分析可以得到 7 对典型变量(表 4)，其中第 1 对和第 2 对典型变量的典型相关系数分别为 0.997 和 0.951，达到了显著水平，剩余几对变量未达到显著。

第 1 对典型变量和第 2 对典型变量的表达式为：

$$\begin{aligned} U_1 &= 0.086X_1 - 0.054X_2 - 0.81X_3 + 0.08X_4 + 0.085X_5 - \\ &\quad 0.314X_6 - 0.066X_7 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} V_1 &= 0.039Y_1 + 0.282Y_2 - 0.756Y_3 - 0.303Y_4 + 0.114Y_5 - \\ &\quad 0.073Y_6 - 0.007Y_7 - 0.234Y_8 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} U_2 &= 0.673X_1 - 0.437X_2 - 3.812X_3 + 2.533X_4 + 0.285X_5 + \\ &\quad 0.363X_6 + 0.739X_7 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} V_2 &= 3.212Y_1 + 1.024Y_2 - 2.412Y_3 - 0.343Y_4 + 0.676Y_5 - \\ &\quad 0.244Y_6 - 0.018Y_7 - 0.91Y_8 \end{aligned} \quad (7)$$

典型变量 U 和 V 分别表示土壤有机碳、pH、CEC 指标和土壤磷指标， X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 分别表示总有机碳(TSOC)、活性有机碳(ASOC)、冷水提取水溶性有机碳(CWSOC)、热水提取水溶性有机碳(HWSOC)、碳库管理指数(CMI)、土壤 pH、阳离子交换量(CEC)； Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 分别表示土壤全磷(TP)、速效磷(Olsen-P)、酸提取磷(Mehlich1-P)、水溶性磷($\text{CaCl}_2\text{-P}$)、磷吸持指数(PSI)、最大吸附容量(Q_m)、磷吸附结合能指数(k)、磷吸附饱和度(DPS)。

表达式中各指标的系数反映了其所占典型变量的权重和相关性的正负^[30]。典型变量 U_1 中 CWSOC 和 pH 占的权重较大， U_2 中 CWSOC、HWSOC 占的权重较大； V_1 中 Olsen-P、Mehlich1-P、 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 占的权重较大， V_2 中 TP、Olsen-P、Mehlich1-P 和 DPS 占的权重较大。每个典型变量的意义主要由负载最高的变量决定，可以认为 U_1 综合反映了土壤水溶性有机碳和土壤酸

度， U_2 主要代表土壤有机碳中水溶性组分， V_1 主要代表土壤速效磷或土壤磷中较活跃的组分， V_2 综合反映土壤磷素总体状况。同时， U_1 和 V_1 与原始有机碳、pH、CEC 指标中 CWSOC、HWSOC 相关性较高，其次是 pH， U_1 和 V_1 与磷素指标中全磷、Olsen-P、Mehlich1-P、 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 和 DPS 相关性较高，均为负相关，相关系数达到了-0.9 以上；而 U_2 和 V_2 与土壤有机碳、CEC 和全磷相关性较高(表 5)。

表 4 红壤土壤磷与有机碳、pH、CEC 的典型变量
Table 4 Canonical correlation coefficient between soil organic carbon, pH, CEC and soil phosphorus of red soil

典型变量 Canonical vector	典型相关系数 Canonical correlation coefficient	卡平方值 Chi-square value	自由度 Degree of freedom		P
			自由度 Degree of freedom	P	
1	0.997**	141.501	56	0.000	
2	0.951*	64.324	42	0.015	
3	0.893	29.090	30	0.513	
4	0.457	5.196	20	1.000	
5	0.283	1.689	12	1.000	
6	0.170	0.441	6	0.998	
7	0.011	0.002	2	0.999	

表 5 红壤土壤有机碳、pH、CEC、土壤磷等指标与典型变量之间的相关性

Table 5 Correlation between soil organic carbon, pH, CEC, soil phosphorus parameters and canonical variables of red soil

参数 Parameter	典型变量 Canonical variable			
	U_1	V_1	U_2	V_2
TSOC	-0.767	-0.765	0.379	0.361
ASOC	-0.537	-0.535	0.238	0.227
CWSOC	-0.983	-0.980	-0.098	-0.094
HWSOC	-0.981	-0.978	0.019	0.018
CMI	-0.199	-0.199	0.092	0.087
pH	-0.904	-0.901	0.259	0.246
CEC	-0.805	-0.803	0.415	0.395
TP	-0.931	-0.934	0.335	0.352
Olsen-P	-0.964	-0.967	0.150	0.157
Mehlich1-P	-0.993	-0.996	0.037	0.039
$\text{CaCl}_2\text{-P}$	-0.986	-0.989	-0.070	-0.073
PSI	0.894	0.897	-0.063	-0.066
Q_m	0.843	0.846	-0.265	-0.278
k	0.367	0.368	0.176	0.185
DPS	-0.939	-0.942	0.253	0.266

TSOC：土壤有机碳；ASOC：土壤活性有机碳；CWSOC：冷水提取水溶性有机碳；HWSOC：热水提取水溶性有机碳；CMI：碳库管理指数；TP：全磷；Olsen-P：有效磷；Mehlich1-P：酸提取磷； $\text{CaCl}_2\text{-P}$ ：水溶性磷；PSI：磷吸持指数； Q_m ：最大吸磷量； k ：吸附结合能常数；DPS：磷饱和度。TSOC: total soil organic carbon; ASOC: active soil organic carbon; CWSOC: cold water abstracted soluble organic carbon; HWSOC: hot water abstracted soluble organic carbon; CMI: carbon management index; TP: total phosphorus; Olsen-P: available phosphorus; Mehlich1-P: double acid-extractable phosphorus; $\text{CaCl}_2\text{-P}$: water-soluble phosphorus; PSI: phosphate sorption index; Q_m : maximal phosphorus adsorption; k : phosphorus adsorption affinity constant; DPS: degree of phosphorus saturation.

来自土壤有机碳、pH 和 CEC 指标的第 1 典型变量 U_1 和第 2 典型变量 U_2 可以解释相应土壤碳、pH 和 CEC 的 61.6% 和 6.5% 的组内方差, 可以解释对应磷相关变量的 61.2% 和 5.9% 的组内方差; 来自土壤磷素指标的第 1 典型变量 V_1 和第 2 典型变量 V_2 可以解释相应磷指标的 79.0% 和 4.3% 的组内方差, 可以解释对应土壤碳、pH 和 CEC 的 78.5% 和 3.9% 的组内方差。

3 讨论

3.1 长期施肥对土壤磷累积与流失风险的影响

红壤旱地施用磷肥是补充磷的有效措施。本研究表明长期单施磷肥以及氮磷钾处理土壤磷素有所累积。长期施用化学磷肥有利于补充土壤磷素, 特别是土壤全磷, 并使 Olsen-P 和 Mehlich 1-P 有增加趋势, 而对 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 影响不显著。单施氮和高量氮磷钾处理对磷吸持指数 PSI 无显著影响, 而单施磷、钾处理显著降低 PSI, 而氮磷钾处理显著提高 PSI。可见, 化肥氮磷钾元素的搭配对于 PSI 影响较为复杂, PSI 表征了土壤固相磷向液相释放的潜力, 土壤磷数量和形态以及土壤对磷的吸附固持能力均会影响 PSI, 常量氮磷钾处理 PSI 较高可能与土壤对磷的吸附较强有关(表 2 可见, 土壤磷等温吸附曲线 Langmuir 方程拟合 NPK_1 处理最大吸磷量 Q_m 和吸附结合能常数 k 均较高), 而高量氮磷钾处理土壤对磷吸附较强, 但土壤磷含量较高抵消了土壤吸附的影响。化肥处理和对照之间磷饱和度 DPS 差异不显著。

长期单施钾肥下土壤 Olsen-P、Mehlich 1-P 和 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量高于对照和单施氮肥, 与单施磷肥和 NPK_1 处理相当。孙倩倩等^[31]在紫色菜园土的定位试验发现增施钾肥提高了表层土壤磷含量, 认为是增钾促进了植物对深层土壤磷的吸收利用。类似的结果在颜雄等^[32]的数据中也可以看到, 施钾肥处理土壤全磷和速效磷高于对照以及施磷肥处理, 接近施用氮磷钾肥处理, 与本研究的结果一致。施用钾肥土壤速效磷含量高于对照处理, 但差异并不显著, 其可能的原因是钾肥促进了植物根系生长, 进而增强了耕层土壤微生物活动, 在微生物的协同作用下有利于土壤磷向有效态转化。

有机无机肥配施提高土壤磷含量的同时, 增加了无机磷组分中的有效磷源和缓效磷源的比例, 被认为是最优的施肥处理^[31]。本研究中施用有机肥(OM 和 MNPK)与对照和化肥处理相比, 土壤全磷、Olsen-P、Mehlich 1-P 和 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 显著提高, 同时土壤磷吸持指数(PSI)显著下降, 磷饱和度(DPS)显著上升(表 1)。红壤旱地长期施用有机肥导致土壤中磷素的大量累

积, 可能会导致磷流失风险。鲁如坤等^[33]提出土壤 Olsen-P 为 50~70 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 是农田磷渗漏污染的临界指标。魏红安等^[6]分析了红壤中磷的环境风险和临界值, 认为 Olsen-P 的含量临界值是 50~60 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 对应的磷吸持指数(PSI)的临界值为 23.46。我们研究中有机肥处理土壤 Olsen-P 达 95.61~99.91 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, PSI 为 11.82~11.89, 显示存在较大的磷流失风险, 而施有机肥土壤 DPS 为 8.38%~10.67%, 处于较低水平(表 1)。王经纬等^[34]研究认为红壤旱地有效磷大于 260 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 或 DPS 大于 28% 时土壤磷具有极高的流失风险, 而习斌等^[19]认为红壤的 DPS 临界值为 12.87%。长期施用粪肥会显著提高土壤 Olsen-P、 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 和 DPS 的增加速率, 提高了土壤磷素淋失风险^[35]。本研究中根据猪粪测定数据计算, 有机肥处理每季磷肥用量约为 P_2O_5 52.5 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$, MNPK 处理为 82.5 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$, 高于其他常规施磷处理, 但施用量上低于红壤区油菜^[36]和菜地^[1]施磷量, 也低于小麦玉米主产区的磷肥用量^[37]。可能由于本研究中磷肥施用量不高, 土壤磷的饱和度并不高, 但施用有机肥导致土壤磷的累积风险值得关注。采用不同指标的分析结果不尽相同, 运用多指标综合评价更有利客观反映和分析土壤磷素状况和流失风险。

3.2 长期施肥对土壤磷吸附、解吸特征的影响

长期不同施肥会影响土壤对磷的吸附与解吸行为, 采用 Langmuir 方程能很好地拟合不同施肥处理红壤土壤对磷的等温吸附特征。施用磷肥使土壤对磷的吸附有所下降, 表现在同等平衡溶液磷浓度下土壤对磷的吸附量较对照低, 但 Langmuir 方程拟合其潜在最大吸磷量 Q_m 比对照高, 而吸附结合能常数 k 较低。单施氮肥处理 Q_m 最高, 而 k 值比对照低, 可能与单施氮肥土壤磷素亏缺严重有关, 同时单施氮肥土壤酸化^[8]和土壤结构破坏影响了土壤对磷的吸附。氮磷钾处理(NPK_1 和 NPK_2)土壤对磷的吸附较强, 特别是低量氮磷钾的 Q_m 和 k 值均较高。有机肥处理(OM 和 MNPK)土壤对磷的吸附固定下降, Q_m 和 k 值均明显较低。

从磷的等温解吸曲线上看, 施用化肥处理与对照比较相似, 其中施用磷肥和施用钾肥的处理磷较容易解吸, 化肥处理中土壤解吸磷占吸附磷的百分比也是单施磷肥和单施钾肥较高, 其他化肥处理与对照接近。长期施用磷肥红壤中累积了较多的磷素, 使土壤对磷的吸附有所下降, 同时吸附的磷更容易解吸; 而长期施用钾肥对土壤磷的吸附解吸特征有较大影响, 氮磷钾配施(NPK_1 和 NPK_2)与对照处理土壤对磷的吸附和解吸特征比较接近。长期施用有机

肥土壤对磷的吸附下降, 包括磷的最大吸附容量 Q_m 和吸附结合能 k 均下降, 同时土壤新添加磷更容易被解吸。而土壤解吸磷占被吸附磷的比例呈先下降后上升的趋势, 反映了施用有机肥处理在低磷浓度下能释放较多的土壤磷, 对于改善土壤供磷具有积极意义; 而施用化肥处理在低磷浓度下磷的解吸比例很低, 只有投入较多的磷才能释放足够的磷, 满足作物需求。赵庆雷等^[38]研究了长期有机物料循环对红壤稻田磷的吸附解吸的影响, 所得结论与本研究相似, 认为长期施用化肥处理对磷的吸附解吸影响不大, 有机肥与无机肥配施可显著降低耕层土壤磷的吸附性, 促进磷的解吸。但长期基于作物氮素养分需求的施肥方案, 有机肥比无机肥可能更容易导致土壤磷素的累积和环境风险^[39]。

3.3 土壤 pH、CEC 和有机碳对土壤磷素的影响分析

红壤对磷的吸附和保持主要受 pH、CEC 和总有机碳等影响, 土壤中有机碳、CEC 增加会减弱红壤对磷的吸附, 降低磷的最大吸附容量。红壤随着 pH 降低, 土壤 H⁺增加, 会增加土壤对磷酸根离子的吸附, 因此红壤酸化会加剧土壤磷的固定, 降低土壤磷的有效性。但长期施肥处理土壤 TP、Olsen-P、Mehlich1-P、CaCl₂-P 等与 pH 呈显著正相关, 可能是由于施用有机肥^[11]和钙镁磷肥提高了土壤磷, 同时也可以在一定程度上缓解土壤酸化^[40]。

典型相关分析可以更进一步揭示影响土壤磷素特征的关键指标, 是解释较为复杂的土壤科学问题的有效手段^[30]。土壤磷素指标与土壤有机碳、pH、CEC 指标之间存在显著的典型相关关系, CWSOC 和 pH 权重较大的典型变量 U_1 与 Olsen-P、Mehlich1-P、CaCl₂-P 权重较大的 V_1 之间相关性达 0.997, CWSOC、HWSOC 占权重较大的 U_2 与 TP、Olsen-P、Mehlich1-P 和 DPS 占权重较大的 V_2 之间相关性为 0.951。反映了土壤水溶性有机碳和 pH 可能是影响红壤供磷和流失风险的关键因素, 并且水溶性有机碳的权重要大于 pH。结合简单相关分析的结果, 土壤水溶性有机碳与土壤 TP、Olsen-P、Mehlich1-P、CaCl₂-P、磷饱和度 DPS 等呈正相关, 与土壤磷吸持指数 PSI 和最大吸附容量 Q_m 呈负相关。可以看出, 长期施用猪粪在土壤磷素累积的同时, 通过增加了土壤水溶性有机碳含量并缓解了土壤酸化, 从而影响土壤磷素的吸持和固定。

4 结论

长期施用化学磷肥有利于补充土壤磷素, 特别是土壤全磷, 并使 Olsen-P 和 Mehlich 1-P 有增加趋势, 而对 CaCl₂-P 影响不显著, 施用化肥对磷饱和度 DPS

影响不显著, 单施磷会降低磷吸持指数 PSI, 而氮磷钾搭配的影响较复杂, 低量氮磷钾提高了 PSI, 高量氮磷钾处理与对照差异不显著; 长期施用有机肥(猪粪)土壤全磷增加, 而 Olsen-P、Mehlich 1-P 和 CaCl₂-P 则大幅累积, 土壤磷吸持指数 PSI 显著降低, 磷饱和度 DPS 显著增加, 土壤磷的流失风险加剧。

长期施用化肥处理土壤对新添加磷的吸附较强, 长期施用有机肥降低了土壤对新添加磷的吸附。化肥处理随着磷浓度提高, 解吸率升高; 有机肥处理低磷浓度有较高的解吸率, 在适宜的磷浓度下解吸率下降, 表明施用有机肥在调节土壤磷的供给和保持上具有积极作用。

土壤 Olsen-P、Mehlich 1-P 和 CaCl₂-P 等磷指标和土壤水溶性有机碳(CWSOC 和 HWSOC)相关性最高, 其次土壤 TP、Olsen-P、Mehlich1-P、CaCl₂-P 及磷吸持指数 PSI、磷饱和度 DPS 及最大吸附容量 Q_m 等指标与土壤 pH、CEC 和 TSOC 相关性较高。典型相关分析显示, 由 Olsen-P、Mehlich1-P、CaCl₂-P 代表的第 1 对典型变量 V_1 与主要由土壤 pH 和 HWSOC 代表的 U_1 相关性 0.997, 可以分别解释相应磷指标 79% 和土壤有机碳、pH、CEC 指标 61.6% 的组内方差。水溶性有机碳(HWSOC 和 CWSOC)与 U_1 、 V_1 的相关系数较大, 其次是 pH。

参考文献 References

- [1] 鲁如坤, 时正元, 顾益初. 土壤积累态磷研究 I. 磷肥的表观积累利用率[J]. 土壤, 1995, 27(6): 286~289
LU R K, SHI Z Y, GU Y C. Study on soil accumulated phosphorus I. Apparent accumulation and utilization of phosphate fertilizer[J]. Soils, 1995, 27(6): 286~289
- [2] 鲁如坤, 时正元, 钱承梁. 土壤积累态磷研究 III. 几种典型土壤中积累态磷的形态特征及其有效性[J]. 土壤, 1997, 29(2): 57~60
LU R K, SHI Z Y, QIAN C L. Research on soil phosphorus accumulation III. Morphological characteristics and effectiveness of cumulative phosphorus in several types of soil[J]. Soils, 1997, 29(2): 57~60
- [3] 李杰, 石元亮, 陈智文. 我国南方红壤磷素研究概况[J]. 土壤通报, 2011, 42(3): 763~768
LI J, SHI Y L, CHEN Z W. Research on phosphorus in southern red soils of China[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2011, 42(3): 763~768
- [4] 宋春, 韩晓增. 长期施肥条件下土壤磷素的研究进展[J]. 土壤, 2009, 41(1): 21~26
SONG C, HAN X Z. Advances in phosphorus in long-term fertilized soil[J]. Soils, 2009, 41(1): 21~26
- [5] 鲁如坤. 土壤磷素化学研究进展[J]. 土壤学进展, 1990, 18(6): 1~5
LU R K. Research progress of soil phosphorus chemistry[J].

- Advances in Soil Science, 1990, 18(6): 1–5
- [6] 魏红安, 李裕元, 杨蕊, 等. 红壤磷素有效性衰减过程及磷素农学与环境学指标比较研究[J]. 中国农业科学, 2012, 45(6): 1116–1126
- WEI H A, LI Y Y, YANG R, et al. The declining process of soil phosphorus availability and comparison between agronomic and environmental indexes in red soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2012, 45(6): 1116–1126
- [7] 鲁如坤, 时正元. 退化红壤肥力障碍特征及重建措施 II. 磷、氮、钾库重建措施[J]. 土壤, 2000, 32(6): 310–314
- LU R K, SHI Z Y. Fertility restoration of degraded red soil. Restoration of N, P and K pools[J]. *Soils*, 2000, 32(6): 310–314
- [8] 夏文建, 王萍, 刘秀梅, 等. 长期施肥对红壤旱地有机碳、氮和磷的影响[J]. 江西农业学报, 2017, 29(12): 27–31
- XIA W J, WANG P, LIU X M, et al. Effects of long-term fertilization on organic carbon, nitrogen and phosphorus in upland red soil[J]. *Acta Agriculturae Jiangxi*, 2017, 29(12): 27–31
- [9] 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
- LIU J L, ZHANG F H. The progress of phosphorus transformation in soil and its influencing factors[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 2000, 23(3): 36–45
- [10] 王少先, 刘光荣, 罗奇祥, 等. 稻田土壤磷素累积及其流失潜能研究进展[J]. 江西农业学报, 2012, 24(12): 98–103
- WANG S X, LIU G R, LUO Q X, et al. Research advance in phosphorous accumulation and its loss potential in paddy soils[J]. *Acta Agriculturae Jiangxi*, 2012, 24(12): 98–103
- [11] 赵晓齐, 鲁如坤. 有机肥对土壤磷素吸附的影响[J]. 土壤学报, 1991, 28(1): 7–13
- ZHAO X Q, LU R K. Effect of organic manures on soil phosphorus adsorption[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1991, 28(1): 7–13
- [12] 李书田, 金继运. 中国不同区域农田养分输入、输出与平衡[J]. 中国农业科学, 2011, 44(20): 4207–4229
- LI S T, JIN J Y. Characteristics of nutrient input/output and nutrient balance in different regions of China[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2011, 44(20): 4207–4229
- [13] 冀宏杰, 张怀志, 张维理, 等. 我国农田磷养分平衡研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2015, 23(1): 1–8
- JI H J, ZHANG H Z, ZHANG W L, et al. Research progress on cropland phosphorus balance in China[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2015, 23(1): 1–8
- [14] MA J C, HE P, XU X P, et al. Temporal and spatial changes in soil available phosphorus in China (1990–2012)[J]. *Field Crops Research*, 2016, 192: 13–20
- [15] 龚娟, 马友华, 胡宏祥, 等. 农田土壤磷的环境指标研究进展[J]. 中国农学通报, 2016, 32(2): 112–117
- GONG J, MA Y H, HU H X, et al. Research advances on environmental indicator of soil phosphorus in farmland[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2016, 32(2): 112–117
- [16] HECKRATH G, BROOKES P C, POULTON P R, et al. Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk experiment[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1995, 24(5): 904–910
- [17] DOU Z X, RAMBERG C F, TOTH J D, et al. Phosphorus speciation and sorption-desorption characteristics in heavily manured soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73(1): 93–101
- [18] BACHE B W, WILLIAMS E G. A phosphate sorption index for soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 1971, 22(3): 289–301
- [19] 习斌, 周萍, 翟丽梅, 等. 土壤磷素吸持饱和度(DPS)评价土壤磷素流失风险研究[J]. 土壤通报, 2014, 45(6): 1471–1476
- XI B, ZHOU P, ZHAI L M, et al. Study on potential evaluation index of soil P loss evaluated by degree of P sorption saturation (DPSS)[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2014, 45(6): 1471–1476
- [20] 高超, 张桃林. 面向环境的土壤磷素测定与表征方法研究进展[J]. 农业环境保护, 2000, 19(5): 282–285
- GAO C, ZHANG T L. Review on environment oriented soil phosphorus testing procedures and interpreting methods[J]. *Agro-environmental Protection*, 2000, 19(5): 282–285
- [21] BUCZKO U, KUCHENBUCH R O. Phosphorus indices as risk-assessment tools in the U.S.A. and Europe — A review[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2007, 170(4): 445–460
- [22] 王艳玲, 章永辉, 何园球. 红壤基质组分对磷吸持指数的影响[J]. 土壤学报, 2012, 49(3): 552–559
- WANG Y L, ZHANG Y H, HE Y Q. Effect of soil matrix components on phosphate sorption index in red soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(3): 552–559
- [23] 柳开楼, 胡志华, 叶会财, 等. 双季玉米种植下长期施肥改变红壤氮磷活化能力[J]. 水土保持学报, 2016, 30(2): 187–192
- LIU K L, HU Z H, YE H C, et al. Long-term fertilization changes soil nitrogen and phosphorus activation in red soil under double maize system[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2016, 30(2): 187–192
- [24] 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
- LU R K. Agriculture Chemical Analysis Methods of Soil[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [25] CHANTIGNY M H, CURTIN D, BEARE M H, et al. Influence of temperature on water-extractable organic matter and ammonium production in mineral soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2010, 74(2): 517–524
- [26] 徐明岗, 于荣, 王伯仁. 长期不同施肥下红壤活性有机质与碳库管理指数变化[J]. 土壤学报, 2006, 43(5): 723–729
- XU M G, YU R, WANG B R. Labile organic matter and carbon management index in red soil under long-term fertilization[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(5): 723–729
- [27] PAUTLER M C, SIMS J T. Relationships between soil test phosphorus, soluble phosphorus, and phosphorus saturation in Delaware soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64(2): 765–773
- [28] 夏文建, 梁国庆, 周卫, 等. 长期施肥条件下石灰性潮土磷

- 的吸附解吸特征[J]. 植物营养与肥料学报, 2008, 14(3): 431–438
- XIA W J, LIANG G Q, ZHOU W, et al. Adsorption and desorption characteristics of soil phosphorus in calcareous fluvo-aquic soil under long-term fertilization[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2008, 14(3): 431–438
- [29] 章明奎, 周翠, 方利平. 蔬菜地土壤磷饱和度及其对磷释放和水质的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2006, 12(4): 544–548
- ZHANG M K, ZHOU C, FANG L P. Phosphorus saturation degree of soils on vegetable farms and its effects on soil phosphorus release potential and water quality[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2006, 12(4): 544–548
- [30] 杨学明, 姜岩, FENTON T E, 等. 典型相关分析及其在土壤磷素研究中的应用[J]. 吉林农业大学学报, 1990, 12(2): 42–48
- YANG X M, JIANG Y, FENTON T E, et al. Canonical correlation analysis and its application on soil phosphorus study[J]. Journal of Jilin Agricultural University, 1990, 12(2): 42–48
- [31] 孙倩倩, 王正银, 赵欢, 等. 定位施肥对紫色菜园土磷素状况的影响[J]. 生态学报, 2012, 32(8): 2539–2549
- SUN Q Q, WANG Z Y, ZHAO H, et al. Effect of site-specific fertilization on soil phosphorus in purple garden soil[J]. Acta Ecologica Sinica, 2012, 32(8): 2539–2549
- [32] 颜雄, 彭新华, 张杨珠, 等. 长期施肥对红壤旱地玉米生物量及养分吸收的影响[J]. 水土保持学报, 2013, 27(2): 120–125
- YAN X, PENG X H, ZHANG Y Z, et al. Effects of long-term fertilizations on maize biomass and its nutrient uptake in red soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2013, 27(2): 120–125
- [33] 鲁如坤, 时正元. 退化红壤肥力障碍特征及重建措施III. 典型地区红壤磷素积累及其环境意义[J]. 土壤, 2001, 33(5): 227–231
- LU R K, SHI Z Y. Fertility restoration of degraded red soil . Accumulation of phosphorus in red soil and its possible effect on environment[J]. Soils, 2001, 33(5): 227–231
- [34] 王经纬, 王艳玲, 姚怡, 等. 长期施肥对旱地红壤团聚体磷素固持与释放能力的影响[J]. 土壤学报, 2017, 54(5): 1240–1250
- WANG J W, WANG Y L, YAO Y, et al. Effects of long-term fertilization on phosphorus retention and release of soil aggregates in upland red soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2017, 54(5): 1240–1250
- [35] 严正娟, 陈硕, 周怀平, 等. 施用粪肥对农田土壤磷素累积和饱和度增加速率的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6): 1110–1118
- YAN Z J, CHEN S, ZHOU H P, et al. Effects of manure applications on rates of phosphorus accumulation and phosphorus saturation degree increase in arable soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(6): 1110–1118
- [36] 徐华丽. 长江流域油菜施肥状况调查及配方施肥效果研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2012
- XU H L. Investigation on fertilization and effect of formulated fertilization of winter rapeseed in Yangtze River Basin[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2012
- [37] 吴良泉. 基于“大配方、小调整”的中国三大粮食作物区域配肥技术研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2014
- WU L Q. Fertilizer recommendations for three major cereal crops based on regional fertilizer formula and site specific adjustment in China[D]. Beijing: China Agricultural University, 2014
- [38] 赵庆雷, 王凯荣, 谢小立. 长期有机物循环对红壤稻田土壤磷吸附和解吸特性的影响[J]. 中国农业科学, 2009, 42(1): 355–362
- ZHAO Q L, WANG K R, XIE X L. Effects of organic nutrient recycling on phosphorus adsorption-desorption characteristics in a reddish paddy rice system[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2009, 42(1): 355–362
- [39] ALLENS C, NAIRV D, GRAETZD A, et al. Phosphorus loss from organic versus inorganic fertilizers used in alleycropping on a Florida Ultisol[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2006, 117(4): 290–298
- [40] 蔡泽江, 孙楠, 王伯仁, 等. 长期施肥对红壤 pH、作物产量及氮、磷、钾养分吸收的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2011, 17(1): 71–78
- CAI Z J, SUN N, WANG B R, et al. Effects of long-term fertilization on pH of red soil, crop yields and uptakes of nitrogen, phosphorous and potassium[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2011, 17(1): 71–78