

# 不同有机替代方式下稻田土壤胶体磷流失潜力研究<sup>①</sup>

李爽<sup>1,2</sup>, 王钰<sup>3</sup>, 于云飞<sup>1,2</sup>, 陈光蕾<sup>1</sup>, 赵洪猛<sup>1</sup>, 赵旭<sup>1,2</sup>, 王慎强<sup>1,2</sup>, 汪玉<sup>1,2\*</sup>

(1 江苏常熟农田生态系统国家野外科学观测研究站(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049; 3 中交上海航道局有限公司, 上海 200120)

**摘要:** 土壤胶体因具有较大的比表面积及较强的吸附与迁移能力, 其所携带的磷(胶体磷)已成为农田磷流失过程中的重要形态。为评估不同有机替代方式下稻田土壤胶体磷( $P_{\text{coll}}$ )的活性和流失潜力, 本文依托两种有机肥部分替代化肥(控氮控磷与控氮不控磷)方式下稻麦轮作长期定位试验, 探讨了  $P_{\text{coll}}$  含量变化、流失风险及其与不同土壤活性磷组分之间的关系。控氮控磷试验(4 a)设有 3 个处理: 不施磷肥(CK)、单施化肥(CF)、猪粪有机肥替代 30% 化学磷肥(OF); 控氮不控磷试验(24 a)设有 3 个处理: 不施肥(CK)、单施化肥(CF)、猪粪有机肥替代 40% 化学氮肥(OF)。结果表明: 在控氮控磷条件下, 有机替代处理较单施化肥处理, 土壤有机碳(SOC)、 $P_{\text{coll}}$  含量及其流失潜力(LPP)均无显著性差异, 胶体钼蓝反应磷占比( $R_{\text{MRP}}$ ,  $\text{MRP}_{\text{coll}}/\text{P}_{\text{coll}}$ )显著降低 1.76% ( $P < 0.05$ )。在控氮不控磷条件下, 有机替代处理的土壤  $P_{\text{coll}}$  和 SOC 含量分别为 13.08 mg/kg 和 20.19 g/kg, 显著高于单施化肥 78% 和 212.6% ( $P < 0.05$ ); 较单施化肥, 土壤 LPP 和  $R_{\text{MRP}}$  分别显著升高了 1.89% 和 16.05% ( $P < 0.05$ )。两种有机替代方式下土壤  $P_{\text{coll}}$  与土壤全磷(TP)、真溶解态磷(TSP)、Olsen-P、 $\text{CaCl}_2\text{-P}$  等均呈极显著正相关 ( $P < 0.01$ ); 与土壤有机碳(SOC)在控氮不控磷条件下呈极显著正相关 ( $P < 0.01$ ), 在控氮控磷条件下无显著相关性。以上结果表明, 较控氮控磷有机替代方式, 长期仅控氮的有机肥施用显著增加了土壤有机碳、胶体磷和不同活性磷组分含量, 磷流失风险升高。因此, 有机肥部分替代化肥养分等量控制是改善农田磷流失可行的施肥方式。

**关键词:** 有机替代; 稻田; 胶体磷; 磷流失风险

**中图分类号:** S153; S151.9 **文献标志码:** A

## Loss Potential of Colloidal Phosphorus in Paddy Soil Under Different Organic Substitution Fertilizations

LI Shuang<sup>1,2</sup>, WANG Yu<sup>3</sup>, YU Yunfei<sup>1,2</sup>, CHEN Guanglei<sup>1</sup>, ZHAO Hongmeng<sup>1</sup>, ZHAO Xu<sup>1,2</sup>, WANG Shenqiang<sup>1,2</sup>, WANG Yu<sup>1,2\*</sup>  
(1 Changshu National Agro-Ecosystem Observation and Research Station, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 CCCC Shanghai Dredging Co., Ltd., Shanghai 200120, China)

**Abstract:** Phosphorus (P) loss from farmland is one of the important sources of agricultural non-point source pollution, and colloidal P ( $P_{\text{coll}}$ ) is an important form due to its large specific surface area, strong adsorption and migration capacity. In order to evaluate the activity and loss potential of  $P_{\text{coll}}$  in paddy soil under different organic substitution methods, this study relied on a long-term experiment of rice-wheat rotation under two partial substitution methods of organic fertilizers (N and P fertilizer application control and N fertilizer application control only) to explore the changes in soil  $P_{\text{coll}}$  content and its loss risk, as well as its relationship with different P components and soil chemical properties. The treatments of N and P fertilizer application control (4 a) included no P fertilizer (CK), chemical fertilizer (CF), and pig manure instead of 30% chemical P fertilizer (OF); the treatments of control N fertilizer application only (24 a) included no fertilizer (CK), chemical fertilizer (CF), and pig manure instead of 40% chemical N fertilizer (OF). The results showed that, for the fertilization of N and P control, there were no significant differences in soil organic carbon (SOC),  $P_{\text{coll}}$  content and colloidal phosphorus loss potential (LPP) between the organic substitution treatment and the chemical fertilizer treatment. The proportion of soil  $\text{MRP}_{\text{coll}}$  ( $R_{\text{MRP}}$ ,  $\text{MRP}_{\text{coll}}/\text{TP}_{\text{coll}}$ ) was

①基金项目: 长江生态环境保护修复联合研究二期项目(2022-LHYJ-02-0504-02)、国家自然科学基金项目(42277026)和内蒙古自治区科技重大专项(NMKJXM202009)资助。

\* 通讯作者(wangyu@issas.ac.cn)

作者简介: 李爽(1998—), 女, 山西运城人, 硕士研究生, 主要研究方向为农业面源磷污染管控。E-mail: lishuang@issas.ac.cn

significantly ( $P < 0.05$ ) reduced by 1.76% than that of the chemical fertilizer treatment. For the fertilization of N control only, soil  $P_{\text{coll}}$  and SOC content of organic substitution treatment were 13.08 mg/kg and 20.19 g/kg, respectively, which were significantly ( $P < 0.05$ ) increased by 78% and 212.6% compared with the application of chemical fertilizer alone; soil LPP and  $R_{\text{MRP}}$  were significantly ( $P < 0.05$ ) increased by 1.89% and 16.05%, respectively. Soil  $P_{\text{coll}}$  was positively ( $P < 0.01$ ) correlated with soil TP, TSP, Olsen-P and  $\text{CaCl}_2\text{-P}$  under the two organic substitution methods. Soil  $P_{\text{coll}}$  had no significant correlation with SOC under the fertilization of N and P control, however showed a significant positive correlation ( $P < 0.01$ ) under the fertilization of N control only. Compared with the treatments of N and P fertilizer application control, the long-term application of organic fertilizer with only N control significantly increased the content of SOC,  $P_{\text{coll}}$  and different active P components in the soil, thus may induce the risk of phosphorus loss. Therefore, equaling nutrient application is a feasible organic substitution fertilization to reduce the P loss in farmland.

**Key words:** Organic substitution; Paddy field; Colloidal phosphorus; Phosphorus loss risk

近年来,我国面源磷污染已成为制约水质改善的主要原因,其中农业面源磷占总磷污染负荷的比例高达 68%<sup>[1]</sup>。韦新东等<sup>[2]</sup>调查发现,在长江下游地区,面源磷污染主要由种植业产生;高田田等<sup>[3]</sup>对我国巢湖典型农村面源磷输出的调查结果表明,农田对面源总磷污染输出贡献达 52%。农田面源磷污染主要由不合理的耕种措施、施肥强度和施肥方式等造成<sup>[4]</sup>。有机肥部分替代化肥因具有化肥的速效性和粪肥的缓释性等特点,被认为是优化资源配置和实现农业绿色发展的有效措施<sup>[5-6]</sup>。然而不同有机替代方式对环境的影响目前结果不一致。缪杰杰等<sup>[7]</sup>发现有机等氮磷替代 30% 化肥处理较常规施肥处理的径流磷流失量降低了 16.3%;谢勇等<sup>[8]</sup>认为等养分的有机替代处理下的磷径流流失量较单施化肥处理显著降低了 25.0%。而 Wang 等<sup>[9]</sup>研究发现,等氮有机 100% 替代较单施化肥农田磷流失增加了 45%~237%。因此,如何合理配施有机和无机肥以减少农田磷流失仍需进一步讨论。

此外,磷流失过程中的赋存形态对于面源污染管控也具有十分重要的意义<sup>[10]</sup>。以往研究较多关注溶解磷(DP,  $< 0.45 \mu\text{m}$ )和颗粒磷(PP,  $> 0.45 \mu\text{m}$ )两种流失形态<sup>[11]</sup>。土壤胶体因具有较大的比表面积和较强的吸附与迁移能力,其所携带的磷(正磷酸盐和部分可溶性有机磷等)是土壤磷向外界水体迁移的主要动力来源<sup>[12]</sup>。土壤胶体为粒径介于 1~1 000 nm 的细颗粒,广泛存在于土壤与水体环境中。Gottselig 等<sup>[11]</sup>和 Jiang 等<sup>[13]</sup>研究表明,土壤中存在很大部分的胶体磷( $P_{\text{coll}}$ ),不同粒径颗粒对磷的富集具有一定的差异性,以  $0.45 \mu\text{m}$  划分的磷形态并非真正界限;Poirier 等<sup>[14]</sup>认为在黏性土壤中有超过 50% 的颗粒磷是粒径范围在  $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$  的胶体磷;Mayer 和 Jarrell<sup>[15]</sup>则发现在水体环境中胶体磷浓度占比可达总磷的 50%。土

壤胶体磷形态也会因不同施肥管理模式具有差异性,例如,Ilg 等<sup>[16]</sup>研究结果表明,与无机肥相比,施用有机肥会带入更多的有机磷并显著增加胶体磷的迁移量;Siemens 等<sup>[17]</sup>研究发现,过高的施磷量会引起土壤中部分磷素形态发生变化,最终以胶体磷形式迁移。

本研究以苏南稻麦轮作农田为研究对象,依托不同有机替代方式田间试验(连续 4 a 控氮控磷和连续 24 a 控氮不控磷),探究两种有机肥部分替代化肥措施下土壤胶体磷赋存形态和流失潜力的变化,揭示其与土壤磷组分之间的相关关系,以期对稻麦轮作农田养分投入优化管理及土壤磷流失阻控提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 控氮不控磷有机替代试验点概况和试验处理

试验点位于江苏常熟农田生态系统国家野外科学观测研究站( $31^{\circ}33' \text{N}$ ,  $120^{\circ}42' \text{E}$ ),试验田土壤类型为水稻土,年均温为  $15.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,年均降水量为 1 038 mm。试验始于 1998 年稻季,原始耕层土壤(0~20 cm)基本理化性质为<sup>[18]</sup>:全氮(TN)1.12 g/kg,全磷(TP)0.54 g/kg,全钾(TK)19.3 g/kg,有效磷(Olsen-P)9.41 mg/kg,有机碳(SOC)10.5 g/kg,pH 6.66。各小区面积  $4 \text{ m}^2$ ,种植方式为稻麦轮作,采用随机区组设计,供试肥料为尿素(46% N)、过磷酸钙(12%  $\text{P}_2\text{O}_5$ )、氯化钾(60%  $\text{K}_2\text{O}$ )和有机肥。有机肥为猪粪有机肥,其养分含量为 N 27.1 g/kg、 $\text{P}_2\text{O}_5$  34.7 g/kg、 $\text{K}_2\text{O}$  20.8 g/kg。试验设 3 个处理:不施肥(CK)、单施化肥(CF)、猪粪有机替代(稻季 40% 猪粪+60% 化学氮肥,OF),各处理均设置 3 个重复。稻季 CF 处理化肥施用量为尿素  $375 \text{ kg}/\text{hm}^2$ 、过磷酸钙  $75 \text{ kg}/\text{hm}^2$ 、氯化钾  $150 \text{ kg}/\text{hm}^2$ ;在 OF 处理中,采用猪粪替代 40% 尿素,具体施肥量见表 1。种植品种和田间管理均与当地一致。

表1 控氮不控磷有机替代方式下稻季养分投入  
Table 1 Nutrient inputs in paddy field experiment

处理	N (kg/hm <sup>2</sup> )		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (kg/hm <sup>2</sup> )		K <sub>2</sub> O (kg/hm <sup>2</sup> )	
	粪肥	尿素	粪肥	过磷酸钙	粪肥	氯化钾
CK	0	0	0	0	0	0
CF	0	375	0	75	0	150
OF	150	225	185	45	115	90

注: CK, 不施肥; CF, 单施化肥; OF, 猪粪与无机配施。氮肥按基肥: 追肥<sub>1</sub>: 追肥<sub>2</sub> = 3: 4: 3 施用, 有机肥与钾肥和磷肥作基肥一次性施用, 下同。

## 1.2 控氮控磷有机替代试验点概况和试验处理

试验点位于江苏常熟农田生态系统国家野外科学观测研究站宜兴基地(31°16'N, 119°54'E)。土壤类型为典型水稻土, 年均温为 16.5 °C, 年均降水量为 1 200 mm。试验始于 2018 年稻季, 试验前测得的耕层土壤(0 ~ 20 cm)基本理化性质为: TN 2.40 g/kg, TP 0.46 g/kg, TK 5.40 g/kg, Olsen-P 15.5 mg/kg, SOC 9.10 g/kg, pH 5.24。各小区面积 60 m<sup>2</sup>, 种植方式为稻麦轮作, 采用随机区组设计。试验设 3 个处理: 不施磷肥(CK)、单施化肥(CF)、猪粪有机替代(30% 猪粪 + 70% 化学磷肥, OF), 各处理均设置 3 个重复。稻季 CF 处理化肥施用量为尿素 240 kg/hm<sup>2</sup>、过磷酸钙 60 kg/hm<sup>2</sup>、氯化钾 60 kg/hm<sup>2</sup>; 在 OF 处理中, 采用猪粪替代 30% 过磷酸钙, 其养分含量为 N 13.7 g/kg、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 35.1 g/kg、K<sub>2</sub>O 23.4 g/kg, 具体施肥量见表 2。供试肥料和施肥管理均与当地一致。

表2 控氮控磷有机替代方式下稻季养分投入量  
Table 2 Nutrient inputs in paddy field experiment

处理	N (kg/hm <sup>2</sup> )		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (kg/hm <sup>2</sup> )		K <sub>2</sub> O (kg/hm <sup>2</sup> )	
	粪肥	尿素	粪肥	过磷酸钙	粪肥	氯化钾
CK	0	240	0	0	0	60
CF	0	240	0	60	0	60
OF	7	233	18	42	15	45

注: CK, 不施磷肥; CF, 单施化肥; OF, 猪粪与无机配施。

## 1.3 土壤样品采集和化学性质测定

土壤样品采集于 2021 年水稻收获期, 通过“S”形布点法在每个小区内随机取点采集 0 ~ 20 cm 耕层土壤。土壤样品经室内风干分别过 20 目和 100 目, 分别测定土壤 Olsen-P、CaCl<sub>2</sub>-P 和不同土壤磷组分, TP 及 TC 含量。

样品测定方法参照《土壤农业化学分析方法》<sup>[19]</sup>: 土壤 pH(水土质量比 2.5: 1)采用 pH 计(Thermo ORION STAR A211, 美国)测定。土壤 TC 和 SOC 使用碳氮分析仪(vario MACRO CN, Elementar Analysensystem,

GmbH, 德国)测定; 土壤 Olsen-P 采用 NaHCO<sub>3</sub>(pH 8.5)浸提-钼蓝比色法测定(紫外分光光度计 UVmini-1240, 日本); 土壤 TP 采用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> 消煮提取-钼蓝比色法测定; CaCl<sub>2</sub>-P 采用 0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub> 溶液提取-钼锑抗比色法测定。

## 1.4 土壤胶体磷组分的分离与测定

本文以通过膜分离法测定胶体溶液(<1 000 nm)中 <1 nm 粒径的磷作为真溶态磷(TSP), 1 ~ 1 000 nm 粒径的磷为胶体态磷(P<sub>coll</sub>)。其中, 胶体态磷细分为纳米胶体态磷(NCP, 1 ~ 100 nm)、细中等尺度胶体态磷(FMCP, 100 ~ 450 nm)、大尺度胶体态磷(LCP, 450 ~ 1 000 nm)<sup>[11, 20]</sup>。

土壤胶体磷分离参照 Ilg 等<sup>[21]</sup>方法: 称取过 8 mm 筛土样, 以土水质量比 1: 8、160 r/min 浸提 24 h。上清液预离心 10 min 后, 分别通过 1 000、450、100 nm 的微孔滤膜。各组分总磷含量采用 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 消解-钼蓝比色法测定, 胶体钼蓝反应磷(MRP<sub>coll</sub>)采用钼蓝比色法测定, 胶体钼蓝非反应磷(MUP<sub>coll</sub>)由 P<sub>coll</sub> 与 MRP<sub>coll</sub> 差减得到。P<sub>coll</sub> 含量为通过 1 000 nm 和 3 kDa 滤膜的滤液中总磷之差。通过相邻滤膜间的滤液总磷含量之差计算分别得到不同粒径胶体态磷包括 LCP、FMCP 和 NCP 含量。另取 15 mL 过 1 000 nm 滤膜的滤液于孔径为 3 kDa (≤1 nm)的超滤管(Millipore, USA)中, 离心 40 min 后收集滤液, 滤液中总磷含量为 TSP 组分。

胶体磷占胶体溶液总磷的比例定义为胶体磷的流失潜力(LPP), 反映了胶体磷的流失风险<sup>[22]</sup>。胶体钼蓝反应磷含量占比(R<sub>MRP</sub>)反映了胶体磷生物有效性的。LPP 和 R<sub>MRP</sub> 均能表征胶体磷的环境释放风险。计算公式如下:

胶体磷流失潜力(LPP) = 胶体磷含量(P<sub>coll</sub>) / 胶体溶液总磷

胶体钼蓝反应磷占比(R<sub>MRP</sub>) = 胶体钼蓝反应磷含量(MRP<sub>coll</sub>) / 胶体磷含量(P<sub>coll</sub>)

## 1.5 土壤磷组分的分级方法

根据 Moir 和 Tiessen<sup>[23]</sup>对 Hedley 磷分级的改进方法测定土壤各形态 P 组分。简要步骤为: 称取 0.50 g 20 目风干土样于离心管中依次加入 30 mL 水+树脂条、0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液、0.1 mol/L NaOH 溶液、1 mol/L HCl 溶液, 采用钼蓝比色法测定无机磷浓度。NaHCO<sub>3</sub> 和 NaOH 提取液中总磷(NaHCO<sub>3</sub>-TP 和 NaOH-TP)以 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 消解后测定。NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>o</sub> 和 NaOH-P<sub>o</sub> 以总磷与无机磷之差计。采用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消解后钼蓝比色法测定得到残留态磷

(Residual-P)。

Resin-P(树脂提取磷)和  $\text{NaHCO}_3\text{-TP}(\text{NaHCO}_3\text{-P}_i+\text{NaHCO}_3\text{-P}_o)$  作为活性磷(LP)组分;  $\text{NaOH-TP}(\text{NaOH-P}_i+\text{NaOH-P}_o)$  作为中等活性磷(MLP)组分;  $\text{HCl-P}$  和  $\text{Residual-P}$  作为稳定态磷(STP)组分。

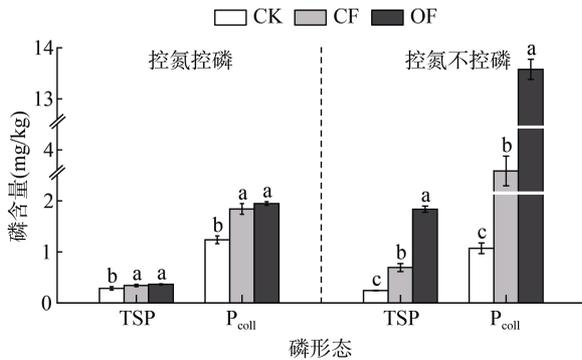
## 1.6 数据统计分析

采用 Excel 2020 软件进行数据整理,用 SPSS 22.0 软件进行单因素方差分析(ANOVA)检验样本之间差异(Duncan 检验),采用 Origin 2022 软件进行数据可视化,采用 R 软件(Version 4.1.3)进行 Pearson 相关分析(Package=“Corrplot”)。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同有机替代方式下土壤真溶态磷和胶体磷含量

不同处理土壤 TSP 和  $\text{P}_{\text{coll}}$  含量如图 1 所示。与 CK 处理相比,两种有机替代处理均显著增加土壤 TSP 和  $\text{P}_{\text{coll}}$  含量( $P<0.05$ ),控氮控磷和控氮不控磷下 OF 处理的 TSP 和  $\text{P}_{\text{coll}}$  含量分别是 CK 处理的 1.28 倍、1.57 倍和 7.53 倍、12.3 倍。与 CF 处理相比,控氮控磷 OF 处理下的 TSP 和  $\text{P}_{\text{coll}}$  含量无显著性差异;而控氮不控磷 OF 处理的 TSP 和  $\text{P}_{\text{coll}}$  含量分别达到 1.83 和 13.1 mg/kg,比 CF 处理显著提高 165% 和 213% ( $P<0.05$ )。



(CK: 不施磷肥(控氮控磷)、不施肥(控氮不控磷); CF: 单施化肥; OF: 猪粪与无机配施。图中小写字母不同表示处理间差异达显著水平( $P<0.05$ ),下同)

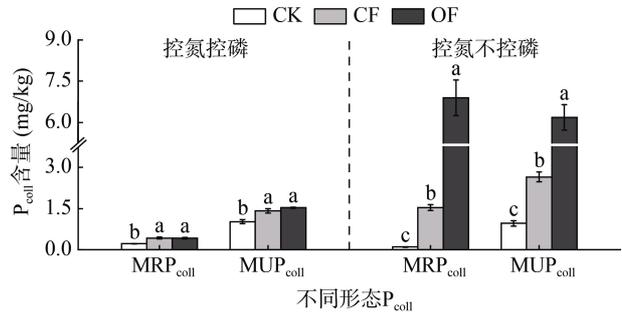
图 1 不同有机替代方式下土壤真溶态磷(TSP)和胶体磷( $\text{P}_{\text{coll}}$ )含量

Fig. 1 Soil truly soluble P and colloidal P contents under different organic substitution treatments

### 2.2 不同有机替代方式下土壤不同形态和粒径胶体磷含量

如图 2 所示,两种有机替代方式下两种土壤胶体磷形态( $\text{MRP}_{\text{coll}}$  和  $\text{MUP}_{\text{coll}}$ )具有不同的变化趋势。相

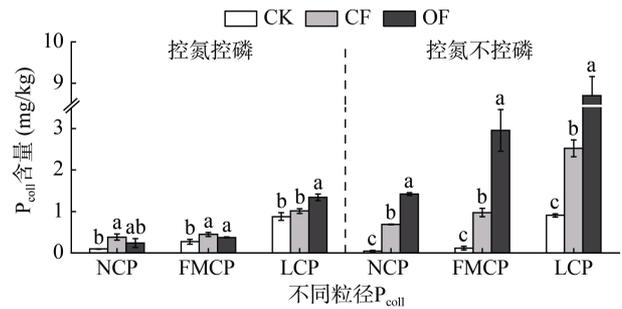
较于单施化肥 CF 处理,控氮控磷 OF 处理下  $\text{MRP}_{\text{coll}}$  和  $\text{MUP}_{\text{coll}}$  含量均无显著性差异;但是在控氮不控磷条件下 OF 处理显著增加了  $\text{MRP}_{\text{coll}}$  和  $\text{MUP}_{\text{coll}}$  含量( $P<0.05$ ),分别为 CF 处理的 4.50 倍和 2.33 倍。



( $\text{MRP}_{\text{coll}}$ : 胶体钼蓝反应磷;  $\text{MUP}_{\text{coll}}$ : 胶体钼蓝非反应磷)

图 2 不同有机替代方式下土壤不同形态胶体磷含量  
Fig. 2 Soil  $\text{P}_{\text{coll}}$  contents of different forms under different organic substitution treatments

图 3 进一步分析了两种有机替代方式下土壤不同粒径  $\text{P}_{\text{coll}}$  含量。相比于 CF 处理,控氮控磷 OF 处理下 NCP 和 FMCP 的含量均无显著性差异,LCP 含量显著增加( $P<0.05$ );控氮不控磷 OF 处理各个粒径  $\text{P}_{\text{coll}}$  的含量均显著增加( $P<0.05$ ),NCP、FMCP 和 LCP 的含量分别为 CF 处理的 2.64 倍、2.22 倍和 9.42 倍。

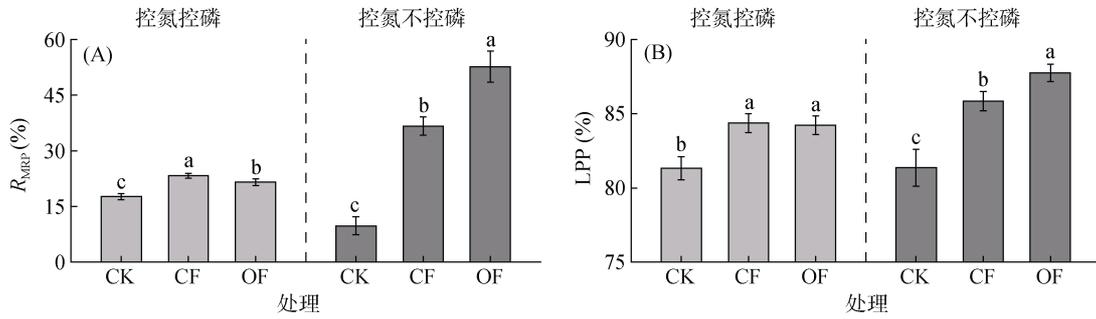


(NCP: 纳米胶体磷(1~100 nm); FMCP: 细中等尺度胶体磷(100~450 nm); LCP: 大尺度胶体磷(450~1000 nm))

图 3 不同有机替代方式下土壤不同粒径胶体磷含量  
Fig. 3 Soil  $\text{P}_{\text{coll}}$  contents of different particle sizes under different organic substitution treatments

### 2.3 不同有机替代方式下土壤胶体磷流失潜力评估

不同有机替代方式下土壤  $\text{MRP}_{\text{coll}}$  占比如图 4A 所示。相较于 CK 处理,两种有机替代方式下 OF 处理的  $R_{\text{MRP}}$  均显著升高( $P<0.05$ )。控氮控磷方式下 OF 处理  $\text{P}_{\text{coll}}$  含量以  $\text{MUP}_{\text{coll}}$  为主,  $R_{\text{MRP}}$  为 21.5%,相较于 CF 处理,OF 处理的  $R_{\text{MRP}}$  显著降低( $P<0.05$ );控氮不控磷方式下 OF 处理  $\text{P}_{\text{coll}}$  含量以  $\text{MRP}_{\text{coll}}$  为主,  $R_{\text{MRP}}$  达到 52.7%,相较于 CF 处理,OF 处理的  $R_{\text{MRP}}$  显著增加了 16.1%( $P<0.05$ )。



( $R_{MRP}$ : 胶体钼蓝反应磷占比; LPP: 胶体磷流失潜力)

图 4 不同有机替代方式下土壤的胶体钼蓝反应磷占比(A)和胶体磷流失潜力(B)

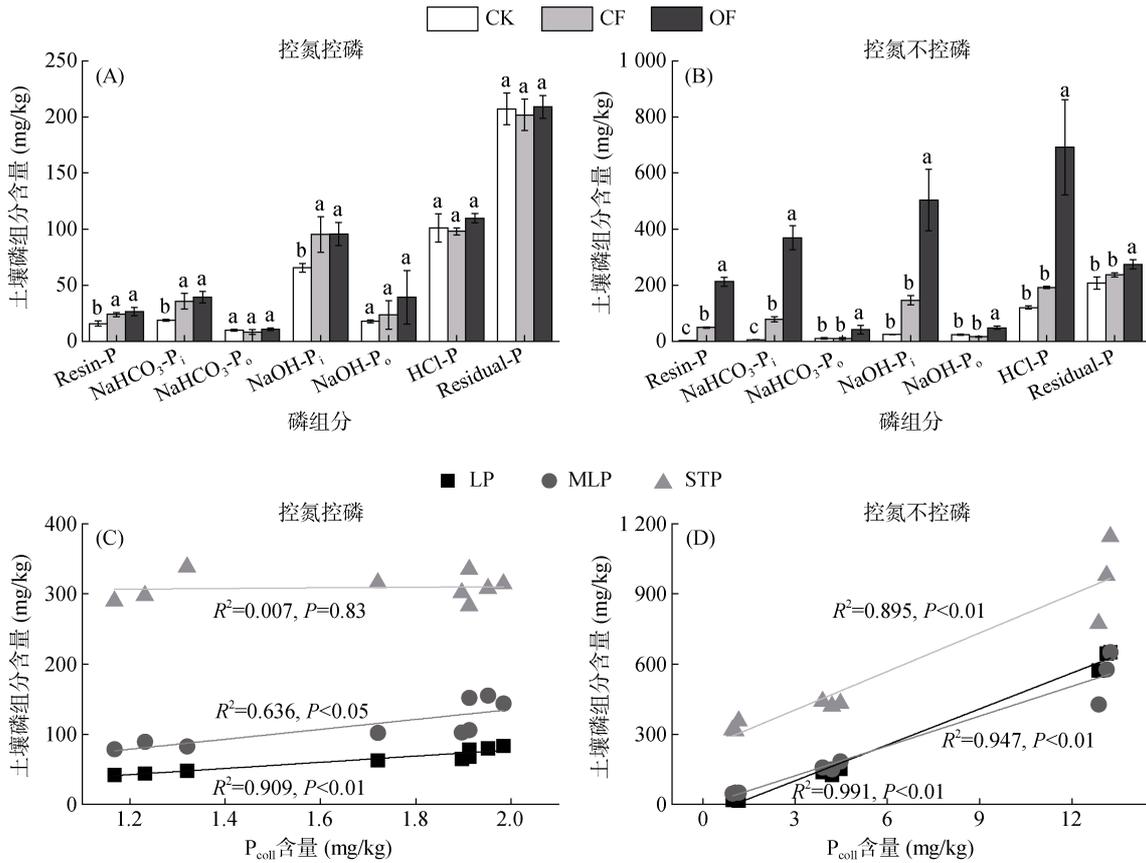
Fig. 4 Percentages of soil  $MRP_{coll}$  ( $R_{MRP}$ ) (A) and loss potentials of soil colloidal P (LPP) (B) under different organic substitution treatments

图 4B 为两种有机替代方式下土壤  $P_{coll}$  流失潜力 (LPP)。控氮控磷 OF 处理 LPP 较 CF 处理无显著差异, 但有下降的趋势; 控氮不控磷下 OF 处理 LPP 为 87.7%, 较 CF 处理增加了 1.89%。

2.4 不同有机替代方式下土壤磷组分含量及与土壤胶体磷的相关性

不同有机替代方式下土壤磷组分含量如图 5A、5B 所示。在控氮控磷条件下, OF 处理较 CK 处理

Resin-P、 $NaHCO_3-P_i$  和  $NaOH-P_i$  组分磷含量均显著增加( $P<0.05$ ), 但与 CF 处理相比, 不同磷组分均无显著性差异。控氮不控磷条件下, OF 处理以 HCl-P 含量最高; 并且较之 CK 与 CF 处理, 各不同组分磷含量均显著增加( $P<0.05$ ), 其中以  $NaHCO_3-P_i$  含量增长最高, 分别为 CK 和 CF 处理的 67.3 倍和 4.67 倍, 以 Residual-P 含量增长最低, 分别为 1.32 倍和 1.15 倍。



(LP: 活性磷组分; MLP: 中等活性磷组分; STP: 稳定磷组分)

图 5 不同有机替代方式下土壤磷组分含量(A、B) 及与土壤胶体磷的相关性(C、D)

Fig. 5 Soil P fractionation contents (A, B) and correlation with soil  $P_{coll}$  (C, D) under different organic substitution treatments

土壤  $P_{\text{coll}}$  与土壤磷组分的相关性如图 5C、5D 所示。控氮控磷有机替代下, 土壤  $P_{\text{coll}}$  与 LP 呈极显著正相关 ( $R^2=0.909$ ,  $P<0.01$ ), 与 MLP 显著正相关 ( $R^2=0.636$ ,  $P<0.05$ ); 控氮不控磷有机替代下, 土壤  $P_{\text{coll}}$  与 LP、MLP 和 STP 均呈极显著正相关 ( $P<0.01$ )。

### 2.5 不同有机替代方式下土壤胶体磷与土壤基本理化性质关系

图 6 为两种有机替代方式下土壤 SOC 含量和 pH。控氮控磷条件下, OF 处理的 pH 和 SOC 含量与

CF 处理均无显著性差异; 控氮不控磷条件下, OF 处理的 pH 和 SOC 含量均显著高于 CF 处理 ( $P<0.01$ ), SOC 含量为 20.2 g/kg, 是 CF 处理的 1.78 倍。

通过 Pearson 相关分析(图 7)表明, 两种有机替代下, 土壤  $P_{\text{coll}}$  与土壤 TP、TSP、Olsen-P、 $\text{CaCl}_2\text{-P}$  均呈极显著正相关关系 ( $P<0.01$ ), 与土壤 pH 无显著相关性。土壤  $P_{\text{coll}}$  与土壤 SOC 在控氮不控磷条件下呈显著正相关关系 ( $P<0.01$ ), 但在控氮控磷条件下无显著相关性。

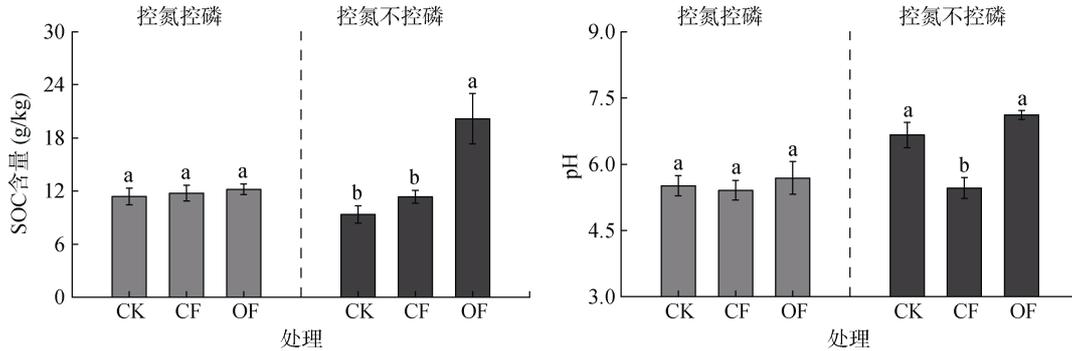


图 6 不同有机替代方式下土壤有机碳含量与 pH

Fig. 6 Soil organic carbon contents and pH values under different organic substitution treatments

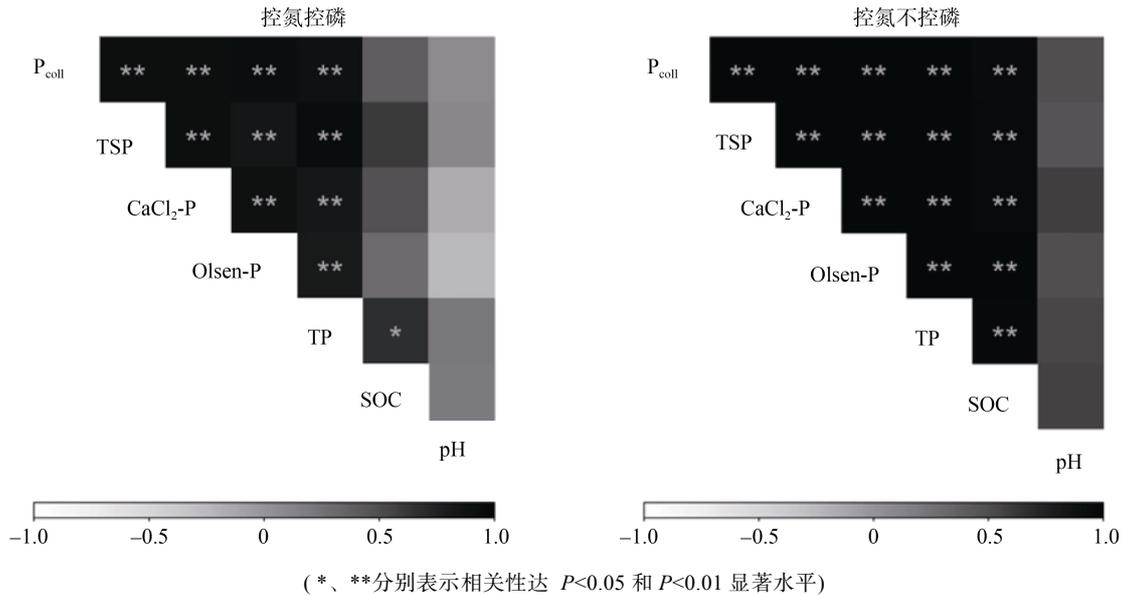


图 7 不同有机替代方式下土壤胶体磷与土壤基本理化性质的相关性

Fig. 7 Relationships between soil  $P_{\text{coll}}$  and soil physicochemical properties under different organic substitution treatments

## 3 讨论

本研究结果显示, 长期控氮不控磷的有机肥部分替代化肥方式下的土壤  $P_{\text{coll}}$  含量显著增加, 而控氮控磷有机替代条件下的土壤  $P_{\text{coll}}$  含量与单施化肥相比无显著差异(图 1), 这可能与有机肥不同的替代方式和施磷量有关。一方面, 较控氮控磷有机替代处理,

长期控氮不控磷的有机替代方式向土壤带入更多的磷源, 导致土壤 TP 过度积累, 进而促进  $P_{\text{coll}}$  含量升高, 这也可以从土壤  $P_{\text{coll}}$  与 TP 之间的显著正相关关系体现(图 7)。Audette 等<sup>[24]</sup>研究表明, 合理施用有机肥可提高磷素利用率, 而过量施用磷肥会导致磷素不能被充分利用, 从而加剧环境风险。另一方面, 长期施入有机肥向土壤中增加了更多的有机胶体, 其在土

壤中可与黏土颗粒结合并吸附固定磷,导致土壤  $P_{\text{coll}}$  含量升高<sup>[25]</sup>。

胶体磷流失潜力(LPP)值越高,表示土壤  $P_{\text{coll}}$  向环境的流失风险越高<sup>[26]</sup>。而土壤  $P_{\text{coll}}$  的迁移能力与生物有效性是决定其环境释放及流失风险的两个重要因素。较控氮控磷有机替代,长期控氮不控磷的有机肥部分替代化肥的施肥方式下的 LPP 显著升高(图 4B),且 NCP 和 FMCP 均显著增加(图 3),表明长期控氮不控磷有机替代施肥方式下的  $P_{\text{coll}}$  具有更高的迁移能力, $P_{\text{coll}}$  的流失风险显著升高。前人研究也发现相似现象,例如,李发永<sup>[26]</sup>通过不同的分离方法表征了单季稻和稻麦轮作等种植体系下不同粒径的  $P_{\text{coll}}$  含量,并发现小于 220 nm 部分的  $P_{\text{coll}}$  含量最高,认为对  $P_{\text{coll}}$  迁移能力及流失潜力的研究需重点关注细颗粒  $P_{\text{coll}}$ 。Hartland 等<sup>[27]</sup>研究表明,不同粒径颗粒对磷的影响与其物理化学性质有关,胶体的比表面积随颗粒尺寸的减小而增大,更小粒径的  $P_{\text{coll}}$  表现出更高的反应能力和移动性。此外,胶体钼蓝反应磷占比( $R_{\text{MRP}}$ )反映了生物有效性的大小, $R_{\text{MRP}}$  值越大,表示环境释放风险越高。两种有机替代施肥方式较不施肥相比均显著增加了  $R_{\text{MRP}}$ ,因此两种有机替代方式均可促进作物对磷的吸收利用,保证作物正常生长。但与单施化肥相比,控氮控磷条件下的  $R_{\text{MRP}}$  降低,可能是由于添加有机物料会向土壤带入有机态  $P_{\text{coll}}$ ,增加更多的  $\text{MUP}_{\text{coll}}$ <sup>[25]</sup>;而控氮不控磷条件下的  $R_{\text{MRP}}$  显著升高,可能受土壤碳输入的影响。Liang 等<sup>[28]</sup>研究表明,有机肥含有丰富的碳源,长期施用粪肥可影响土壤碳含量,本文控氮不控磷方式下 SOC 含量显著增加结果(图 6)与此一致。Brookes 等<sup>[29]</sup>研究表明可通过施入有机肥增加土壤碳含量,进而促进土壤中有机磷与无机磷间的转化。吴宪等<sup>[30]</sup>研究结果表明,添加粪肥通过影响 SOC 等基本理化性质,改变土壤微生物生物量,增强土壤中无效态磷向有效态磷的转化。本研究中土壤  $P_{\text{coll}}$  与 SOC 间的显著正相关关系(图 7)也说明了  $P_{\text{coll}}$  的活化受土壤碳的驱动。从磷平衡角度考虑,控氮不控磷的有机替代方式下磷输入量大于输出量,土壤磷库盈余使土壤颗粒的磷吸附饱和度升高,引起有机物质矿化和无机磷累积,导致钼蓝反应磷含量高于钼蓝非反应磷<sup>[31]</sup>。综上分析表明, $P_{\text{coll}}$  流失受磷输入量和土壤碳含量的影响,长期控氮不控磷的有机替代施肥方式下碳磷输入量较大,导致环境风险升高。

在 Hou 等人<sup>[32]</sup>研究中,土壤磷循环假设溶解态

磷介导了土壤中不同活性磷之间的转化。土壤  $P_{\text{coll}}$  主要由无磷胶体结合溶解态磷形成,由于磷组分间的化学活性不同, $P_{\text{coll}}$  很可能和土壤中某特定磷组分有关<sup>[33]</sup>。本研究发现,两种有机替代方式下,土壤  $P_{\text{coll}}$  与土壤 LP 和 MLP 均呈显著正相关关系( $P < 0.05$ ),且土壤  $P_{\text{coll}}$  与土壤 LP 和 MLP 间较高的相关系数进一步说明了土壤  $P_{\text{coll}}$  很可能来自活性和中等活性磷组分。刘瑾<sup>[33]</sup>研究也表明,土壤  $P_{\text{coll}}$  与土壤活性和中等活性磷库的关系紧密。这也解释了本研究中土壤  $P_{\text{coll}}$  与 TSP、Olsen-P 和  $\text{CaCl}_2\text{-P}$  等土壤有效磷间的显著正相关关系的结果(图 7)。然而值得注意的是,较控氮控磷有机替代方式,控氮不控磷的有机肥替代方式下土壤  $P_{\text{coll}}$  与土壤 STP 呈显著正相关关系。这可能是由于土壤 STP 包括 HCl-P 组分,该部分磷主要由钙磷矿物组成。长期控氮不控磷的有机替代施肥方式下以 HCl-P 含量最高(图 5B),在长期施用有机肥的土壤中,土壤 pH 显著升高(图 6)。高 pH 下会破坏有机胶膜以释放水分散性胶体,并且钙磷结合可能较铁磷或铝磷结合更强,因此促进了相对可溶性的钙磷转化为更多的胶体结合态磷,最终以该部分无机胶体态磷释放<sup>[34]</sup>。Liang 等<sup>[35]</sup>在 pH 对土壤  $P_{\text{coll}}$  释放影响的研究中发现,pH 4.6 ~ 6.0 的土壤  $P_{\text{coll}}$  含量最低,低 pH 条件下矿物质的溶解可导致  $P_{\text{coll}}$  在土壤中释放以及高 pH 条件下包裹在胶体表面的有机胶膜被去除从而增强  $P_{\text{coll}}$  的释放速率,意味着在低 pH 和高 pH 下,均可促进  $P_{\text{coll}}$  的释放。本研究中,可能由于施化肥降低了土壤 pH,有机替代提高了土壤 pH<sup>[6]</sup>,而两种施肥处理均增加了土壤  $P_{\text{coll}}$  含量(图 1),因此导致土壤  $P_{\text{coll}}$  与 pH 无显著正相关性(图 7)。综上, $P_{\text{coll}}$  含量与土壤的活性和中等活性磷组分密切相关,但在长期控氮不控磷的有机肥施用下, $P_{\text{coll}}$  也可能是由土壤胶体结合活性较低的含钙磷酸盐组成。

## 4 结论

长期控氮不控磷的有机肥部分替代化肥方式大幅提高了土壤各粒径和各形态的胶体磷含量、不同活性磷组分含量及土壤有机碳含量,且显著提高了胶体磷流失潜力。控氮控磷有机肥替代化肥方式下土壤胶体磷及土壤磷组分含量均无显著变化。通过相关性分析发现,稻田土壤胶体磷与土壤活性和中等活性磷组分联系紧密,胶体磷含量明显受土壤碳和磷含量的影响。因此,有机肥部分替代化肥时应考虑控制碳磷输入量,为改善农田磷流失造成的面源污染,推荐等氮磷的有机肥部分替代施肥方式。

## 参考文献:

- [1] 刘录三, 黄国鲜, 王璠, 等. 长江流域水生态环境安全主要问题、形势与对策[J]. 环境科学研究, 2020, 33(5): 1081-1090.
- [2] 韦新东, 杨昊霖, 薛洪海, 等. 长江流域农业面源磷污染排放特征与防治技术研究[J]. 吉林建筑大学学报, 2021, 38(2): 48-52.
- [3] 高田田, 谢晖, 万能胜, 等. 巢湖典型农村流域面源氮磷污染模拟及来源解析[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(11): 2428-2438.
- [4] 陶春, 高明, 徐畅, 等. 农业面源污染影响因子及控制技术的研究现状与展望[J]. 土壤, 2010, 42(3): 336-343.
- [5] 张亮, 孙磊, 苏航, 等. 有机肥和无机肥对马铃薯生长发育及块茎产量的影响[J]. 土壤, 2020, 52(4): 862-866.
- [6] 闵凯凯, 何向阳, 吴倩怡, 等. 参与碳氮磷转化的水解酶对不同施肥响应的差异[J]. 土壤, 2020, 52(4): 718-727.
- [7] 缪杰杰, 刘运峰, 胡宏祥, 等. 不同施肥模式对稻田氮磷流失及产量的影响[J]. 水土保持学报, 2020, 34(5): 86-93.
- [8] 谢勇, 赵易艺, 张玉平, 等. 南方丘陵地区生物黑炭和有机肥配施化肥的应用研究[J]. 水土保持学报, 2018, 32(4): 197-203, 215.
- [9] Wang L, Zhao X, Gao J X, et al. Effects of fertilizer types on nitrogen and phosphorous loss from rice-wheat rotation system in the Taihu Lake region of China[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2019, 285: 106605.
- [10] 汪玉, 袁佳慧, 陈浩, 等. 太湖流域典型农田土壤磷库演变特征及环境风险预测[J]. 土壤学报, 2022, 59(6): 1640-1649.
- [11] Gottselig N, Bol R, Nischwitz V, et al. Distribution of phosphorus-containing fine colloids and nanoparticles in stream water of a forest catchment[J]. Vadose Zone Journal, 2014, 13(7): 1-11.
- [12] Chen D, Zheng A R, Chen M. Study of colloidal phosphorus variation in estuary with salinity[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2010, 29(1): 17-25.
- [13] Jiang X Q, Bol R, Nischwitz V, et al. Phosphorus containing water dispersible nanoparticles in arable soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2015, 44(6): 1772-1781.
- [14] Poirier S C, Whalen J K, Michaud A R. Bioavailable phosphorus in fine-sized sediments transported from agricultural fields[J]. Soil Science Society of America Journal, 2012, 76(1): 258-267.
- [15] Mayer T D, Jarrell W M. Assessing colloidal forms of phosphorus and iron in the Tualatin River Basin[J]. Journal of Environmental Quality, 1995, 24(6): 1117-1124.
- [16] Ilg K, Dominik P, Kaupenjohann M, et al. Phosphorus-induced mobilization of colloids: Model systems and soils[J]. European Journal of Soil Science, 2008, 59(2): 233-246.
- [17] Siemens J, Ilg K, Pagel H, et al. Is colloid-facilitated phosphorus leaching triggered by phosphorus accumulation in sandy soils?[J]. Journal of Environmental Quality, 2008, 37(6): 2100-2107.
- [18] 全孝飞, 颜晓元, 王书伟, 等. 长期施用有机物料对稻田生态系统服务功能的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(7): 1406-1415.
- [19] 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: 146-315.
- [20] Missong A, Bol R, Nischwitz V, et al. Phosphorus in water dispersible-colloids of forest soil profiles[J]. Plant and Soil, 2018, 427(1): 71-86.
- [21] Ilg K, Siemens J, Kaupenjohann M. Colloidal and dissolved phosphorus in sandy soils as affected by phosphorus saturation[J]. Journal of Environmental Quality, 2005, 34(3): 926-935.
- [22] Beauchemin S, Hesterberg D, Chou J, et al. Speciation of phosphorus in phosphorus-enriched agricultural soils using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and chemical fractionation[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32(5): 1809-1819.
- [23] Moir J, Tiessen H. Characterization of available P by sequential extraction[M]//Soil Sampling and Methods of Analysis, Second Edition. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [24] Audette Y, O'Halloran I P, Paul Voroney R. Kinetics of phosphorus forms applied as inorganic and organic amendments to a calcareous soil[J]. Geoderma, 2016, 262: 119-124.
- [25] Bi Q F, Li K J, Zheng B X, et al. Partial replacement of inorganic phosphorus (P) by organic manure reshapes phosphate mobilizing bacterial community and promotes P bioavailability in a paddy soil[J]. The Science of the Total Environment, 2020, 703: 134977.
- [26] 李发永. 浙江典型农田土壤胶体磷生成的影响因素与流失控制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [27] Hartland A, Lead J, Slaveykova V, et al. The environmental significance of natural nanoparticles[J]. Nature Education Knowledge, 2013, 4(8): 7.
- [28] Liang X Q, Jin Y, He M M, et al. Composition of phosphorus species and phosphatase activities in a paddy soil treated with manure at varying rates[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2017, 237: 173-180.
- [29] Brookes P C, Chen Y F, Chen L, et al. Is the rate of mineralization of soil organic carbon under microbiological control?[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2017, 112: 127-139.
- [30] 吴宪, 胡荷, 王蕊, 等. 化肥减量和有机替代对潮土微生物群落分子生态网络的影响[J]. 土壤学报, 2022, 59(2): 545-556.
- [31] Niyungeko C, Liang X Q, Liu C L, et al. Effect of biogas slurry application rate on colloidal phosphorus leaching in paddy soil: A column study[J]. Geoderma, 2018, 325: 117-124.
- [32] Hou E Q, Chen C R, Kuang Y W, et al. A structural equation model analysis of phosphorus transformations in global unfertilized and uncultivated soils[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2016, 30(9): 1300-1309.
- [33] 刘瑾. 农田土壤水分散性胶体磷的赋存形态、活化机制及阻控技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [34] Zang L, Tian G M, Liang X Q, et al. Effect of water-dispersible colloids in manure on the transport of dissolved and colloidal phosphorus through soil column[J]. African Journal of Agricultural Research, 2011, 6: 6369-6376.
- [35] Liang X Q, Liu J, Chen Y X, et al. Effect of pH on the release of soil colloidal phosphorus[J]. Journal of Soils and Sediments, 2010, 10(8): 1548-1556.