

ICP-MS 法测定梭子蟹中镉不确定度评定

王金翠 (黑龙江省天润检验检测研究院有限公司, 黑龙江哈尔滨 150009)

摘要 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对梭子蟹中镉残留量进行测定。根据 JJF 1059.1—2012、CNAS-GL006:2019,从标准溶液制备、样品称量、样品前处理过程、校准方法、样品重复性测量以及空白样品加标回收测定等方面分析梭子蟹中镉测定过程不确定度来源,依据所建立的不确定度模型,分析、评定梭子蟹中镉测定过程不确定度。评定结果表明,当梭子蟹中的镉测定结果为 0.61 mg/kg 时,扩展不确定度为 0.017 mg/kg, $k=2$ 。并确定了贡献率最大的不确定度分量为标准溶液配制,空白样品加标回收测定次之。

关键词 梭子蟹;电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS);镉;不确定度

中图分类号 TS254.7 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2021)21-0207-04

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.21.053

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Uncertainty Evaluation for Determination of Cadmium in Swimming Crabs by ICP-MS

WANG Jin-cui (Heilongjiang Province Tianrun Inspection and Research Institute Co., Ltd., Harbin, Heilongjiang 150009)

Abstract Cadmium residues in swimming crabs were determined by inductively couple plasma mass spectrometry (ICP-MS). According to JJF 1059.1—2012 and CANS-GL006:2019 evaluation and expression of uncertainty in measurement, uncertainty analysis and evaluation were carried out from six aspects, including standard solution preparation process, sample weighing, sample preparation, calibration, measurement repeatability and standard addition recovery, a mathematical model for uncertainty evaluation was established, then the uncertainty was quantified and synthesized. The results showed that the content of cadmium in the swimming crabs sample was 0.61 mg/kg, the expanded uncertainty was 0.017 mg/kg, $k=2$. And it was determined that the uncertainty component with the largest contribution rate was the preparation of the standard solution, followed by the addition recovery determination of the blank sample.

Key words Swimming crabs; Inductively couple plasma mass spectrometry (ICP-MS); Cadmium; Uncertainty

随着人们生活水平的提高,螃蟹、鱼、虾、贝类等低脂肪、高蛋白的种类丰富的水产品已经成为人们佐餐佳肴。而随着工农业的发展,水污染加剧,例如镉等重金属污染物在水生动物体内富集现象比较突出,并通过食物链的传递进入人体,过量镉的摄入不仅会产生损害人体肾功能的危害,也会破坏骨骼,导致人发生骨痛、骨质疏松,甚至更严重的骨骼疾病,其急性中毒甚至可致人死亡^[1-3]。目前已有大量学者开展了污染物镉的污染现状研究及食品安全风险评估^[4-7],如孟庆辉等^[6]采用生物质量指数法对 2012 年 6—12 月浙江省水产品镉背景值进行研究,结果发现,所调查样品中 16.5% 已达轻微污染,3.3% 已达污染水平;江晨洁等^[7]对安徽、福建、湖北、江苏、辽宁及北京市 6 省(市)甲壳类水产品镉含量调查分析结果显示,甲壳类水产品肝脏中元素镉有明显的富集,并且存在镉残留量超标问题;翟亚楠等^[8]对珙春口岸进出口的鱿鱼、螃蟹、黄贝、象贝、扇贝、七彩贝等水产品中镉的含量进行普查分析,结果显示 2014—2016 年镉残留量呈逐年上升趋势;冯哲伟等^[9]对杭州市下城区市售动物性水产品中镉污染进行调查,结果表明,2013—2018 年 4—11 月在下城区随机采集的 6 类动物性水产品中,海水甲壳类镉超标率最高,为 28.6%,其次为头足类,不合格率为 11.1%,海水甲壳类中海蟹镉超标率最高,已达 66.7%。以上研究均表明重金属镉作为水产品持久性污染物之一,已经成为水产品质量评价的重要指标。相关食品安全国家标准中规定,水产动物(甲壳类)镉残留量不得超过 0.5 mg/kg,而痕量元素测定一直是难度较大的检测领域,在实际的检测工

作中,样品称量、前处理过程、容量分析、加标回收、结果校准方式以及所用仪器或试验环境等因素均会引入测量误差,使得测量结果存在不确定性,当检验结果比较接近国家规定限值时,样品符合性更加难以判断。为了保障检验结果的准确度以及科学性,在 RB/T 214—2017^[10]、CNAS-CL01:2018^[11] 两则实验室准则中均要求当数据出现临界值时,应开展评定测量不确定度工作。从近年国家监督抽检结果中也不难发现,水产品中梭子蟹镉超标现象最为突出,在检测过程中,当出现临界值时,如何对数据的准确性进行评价尤为重要,相对于重复测定、考察精密度、经验分析等手段,通过检验方法不确定度评定对提高结果可信度具有重要的现实意义^[12-16]。

目前镉含量测定方法,除 ICP-MS 法,还有石墨炉原子吸收光谱法、氢化物原子荧光光谱法等,该研究所采用的 ICP-MS 法线性范围宽,且选择性好、灵敏度高,特别适用于水产品等基质复杂的样品分析。该研究在建立 ICP-MS 法测定梭子蟹中镉残留量的基础上,依据 JJF 1059.1—2012^[17] 和 CNAS-GL006:2019^[18],分析梭子蟹中镉残留量测定过程的不确定度来源,确定主要不确定度来源,为提高检验方法准确度提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器 NexION1000G 型电感耦合等离子质谱仪(美国铂金埃尔默仪器上海有限公司);MD6M 型微波消解仪(奥普乐科技集团(成都)有限公司);VB24 赶酸仪(北京莱伯泰科有限公司);AUY120 型电子天平(岛津菲律宾工厂);玻璃量器均为 A 级且经检定合格。

1.2 试材 镉对照品(浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心);钢对照品(浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,坛墨质检);硝酸(优级纯,上海安谱);过氧化氢(优级纯,国药

作者简介 王金翠(1986—),女,黑龙江哈尔滨人,工程师,硕士,从事食品质量安全分析检测工作。

收稿日期 2021-07-04; **修回日期** 2021-07-07

试剂);水(屈臣氏蒸馏水);样品梭子蟹为市售品。

1.3 标准溶液的配制

1.3.1 镉标准系列溶液。吸取浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 镉标准溶液 0.10 mL,以 5%硝酸溶液稀释并定容至 100 mL,再分别精密吸取 0.10、0.50、1.00、2.00、5.00 mL 置于 10 mL 容量瓶中,以 5%硝酸溶液稀释至刻度,得镉浓度为 1、5、10、20、50 ng/mL 的标准工作溶液。

1.3.2 内标使用溶液。由浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的钢标准溶液逐级稀释得内标使用溶液(钢=5 ng/mL)。

1.4 供试品溶液的制备 取梭子蟹 1 kg,冲洗外表面,去壳,去内脏后,取可食部分搅碎均质,混合均匀,精密称取 0.5 g 于消解罐,依次加入硝酸 5 mL、过氧化氢 1 mL、水 2 mL,100 $^{\circ}\text{C}$ 预消解 1 h,然后放入微波消解仪,按程序消解。结束后取出消解罐,以 2 mL 水冲洗内盖后一同并入罐内,置赶酸仪至呈澄清透明状,将消解液以水定量转移至定容瓶,以水定容至 25 mL,摇匀,即为样品溶液。以相同方法制备试验空白。

1.5 分析条件 优化仪器工作参数后,以钢为内标测定镉的含量。

2 结果与分析

2.1 不确定度测量模型 梭子蟹中镉含量的计算式如下:

$$X = \frac{C \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000}$$

式中, X 为镉的含量(mg/kg); C 为样品溶液中镉的浓度(ng/mL); V 为样品溶液定容体积(mL); m 为试样质量(g)。

2.2 不确定度的来源 根据建立的数学测量模型以及样品溶液的准备过程,梭子蟹中镉的不确定度引入来源主要为:①对照品及对照品溶液配制 $u_{\text{rel}}(S)$;②样品称量 $u_{\text{rel}}(M)$;③样品前处理过程 $u_{\text{rel}}(V)$;④校准方法 $u_{\text{rel}}(X)$;⑤样品重复性测定 $u_{\text{rel}}(\text{rep})$;⑥空白样品加标回收测定 $u_{\text{rel}}(R)$ 。

2.3 各标准不确定度分量的评定

2.3.1 镉对照品及对照品溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S)$ 评定。对照品及对照品溶液配制过程不确定度主要由标准溶液逐级稀释的吸取、定容过程所用标准量器以及对对照品自身不确定度引入。

2.3.1.1 对照品引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(S_1)$ 。对照品自身所引入的不确定度为 B 类不确定度,镉对照品证书标识不确定度为 $\pm 0.5\%$, $k=2$,按照均匀分布,其相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(S_1) = 0.002\,500\,0$ 。

2.3.1.2 标准溶液配制引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(S_2)$ 。标准溶液逐级稀释至标准工作液的过程共使用 100 mL 容量瓶 1 次、10 mL 容量瓶 5 次、5 mL 移液管 2 次、1 mL 移液管 4 次,稀释过程使用的玻璃量具按照常用玻璃量器检定规程 JJG 196—2006^[19] 检定,均符合 A 级标准,按均匀分布,取包含因子 $k=\sqrt{3}$,量器校准引入的不确定度按照公式 $u(S_{2(\text{量器检定})}) = \text{容量允差}/\sqrt{3}$ 计算。

在 $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 环境温度下,水膨胀系数为 $0.000\,21/^{\circ}\text{C}$ (20°C),标准溶液配制时温度引起的标准不确定度参照均

匀分布按公式 $u(S_{2(\text{温度系数})}) = \text{容量} \times 5^{\circ}\text{C} \times 0.000\,21/^{\circ}\text{C} / \sqrt{3}$ 计算。

在标准溶液配制过程中,容量瓶及移液管等量器引入的相对标准不确定度按照公式 $u_{\text{rel}}(S_2) = \sqrt{u^2(S_{2(\text{量器检定})}) + u^2(S_{2(\text{温度系数})})} / V$ 计算,标准工作溶液稀释配制引入的不确定度计算见表 1,计算得 $u_{\text{rel}}(S_2) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(S_{2(\text{容量1})}) + u_{\text{rel}}^2(S_{2(\text{容量2})}) + u_{\text{rel}}^2(S_{2(\text{容量3})}) + u_{\text{rel}}^2(S_{2(\text{容量4})})} = 0.009\,529\,0$ 。

表 1 标准溶液配制引入的不确定度

Table 1 Uncertainty caused by standard solution preparation

量器名称 Meter name	容量 Capacity mL	容量允差 Capacity tolerance mL	使用 次数 Use times	相对标准不确定 Relative standard uncertain
容量瓶 Volumetric flask	100	0.1	1	$u_{\text{rel}}(S_{2(\text{容量1})}) = 0.000\,837\,2$
	10	0.02	5	$u_{\text{rel}}(S_{2(\text{容量2})}) = 0.000\,617\,1$
移液管	5	0.025	2	$u_{\text{rel}}(S_{2(\text{容量3})}) = 0.000\,837\,2$
Pipette	1	0.008	4	$u_{\text{rel}}(S_{2(\text{容量4})}) = 0.004\,658\,0$

2.3.1.3 对照品及对照品溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S)$ 评定。经计算, $u_{\text{rel}}(S) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(S_1) + u_{\text{rel}}^2(S_2)} = 0.009\,852\,0$ 。

2.3.2 样品称量引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(M)$ 评定。样品测定过程中共使用万分之一天平称量 2 次,该研究所用梅特勒-托利多 MS105DU,称取的样品质量分别为 0.501 4、0.500 6 g。天平检定最大允许误差为 $\pm 0.000\,15\text{ g}$,按均匀分布,取包含因子 $k=\sqrt{3}$,计算得 $u_{\text{rel}}(m_1) = 0.000\,172\,7$ 、 $u_{\text{rel}}(m_2) = 0.000\,173\,0$ 、 $u_{\text{rel}}(M) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m_1) + u_{\text{rel}}^2(m_2)} = 0.000\,244\,5$ 。

2.3.3 样品前处理过程引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$ 评定。样品前处理过程仅使用 25 mL 容量瓶 1 次。评定过程同“2.3.1.2”,25 mL 容量瓶容量允差为 ± 0.05 ,样品前处理过程量器带来的不确定度为 $u_{\text{rel}}(V) = 0.000\,606\,9$ 。

2.3.4 校准方法引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(X)$ 评定。该研究以标准曲线法为样品进行校准,以标准系列工作溶液中标准溶液中待测物镉与钢浓度比为横坐标(X)、镉响应值与钢响应值比值的平均值为纵坐标(Y),拟合生成标准曲线线性方程。

标准工作曲线拟合引入的相对标准不确定度按照公式

$$u_{\text{rel}}(X) = \frac{S_R}{a} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c-\bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}}$$

测定的次数; n 为标准溶液测定次数; \bar{c} 为试样平均浓度; c 为标准溶液浓度平均值; c_i 为标准溶液各个工作液浓度; a 为标准曲线斜率。 S_R 为标准曲线残差的标准差,是曲线拟合过程主要的不确定度来源, S_R 计算公式为 $S_R =$

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_i - (b + aX_i)]^2}{n-2}}$$

式中, Y_i 为标准溶液各个响应值与内标物响应值比值; a 为标准曲线斜率; X_i 为标准溶液各点外

标与内标物浓度比值; b 为截距; n 为标准溶液测定次数。

该研究用标准曲线法定量, 将标准曲线每个浓度点进样 3 次, 得到相应响应值之比, 见表 2。得到标准曲线为 $Y = 5.3372X - 0.3471$ ($r = 0.9995$), 将梭子蟹样品连续测定 6 次, 由标准曲线查得样品浓度平均值为 12.1629 ng/mL, 内标浓度为 5 ng/mL, 表 2 中数据代入上式, 得 $S_R = 0.04627$ 、 $u_{rel}(X) = 0.0042370$ 。

2.3.5 重复性试验引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(\text{rep})$ 评定。 样品重复性测定过程会受到试验仪器、试验耗材、试验环境以及实验人员技术能力等因素的影响, 样品重复性测定引入的不确定度为 A 类评定, 取待测样品, 连续进行 11 次测定,

不确定度参照公式 $u_{rel}(\text{rep}) = S/(\sqrt{n} \times \bar{c})$ 进行计算, 测定结果见表 3, 计算得 $u_{rel}(\text{rep}) = 0.0048260$ 。

表 2 标准曲线测量数据

序号 No.	外标与内标浓度之比 Concentration ratio of external standard to internal standard	响应值比 Response value ratio			
		1	2	3	平均值 Mean
1	0.2	1.0045	1.0042	1.0043	1.0043
2	1.0	5.0878	5.0872	5.0888	5.0879
3	2.0	10.6686	10.6679	10.6681	10.6682
4	4.0	19.9364	19.9360	19.9361	19.9362
5	10.0	53.3676	53.3667	53.3668	53.3670

表 3 11 份样品重复性测定结果

Table 3 Repeatability test results of 11 samples

序号 No.	取样质量 Sampling mass g	浓度 Concentration ng/mL	含量 Content mg/kg	含量均值 Content mean mg/kg	S	n	$u_{rel}(\text{rep})$
1	0.5012	12.3012	0.6136	0.6106	0.009773	11	0.0048260
2	0.5004	12.0654	0.6028				
3	0.5009	12.1052	0.6042				
4	0.5010	12.3012	0.6138				
5	0.5002	12.3654	0.6180				
6	0.5003	12.1359	0.6064				
7	0.5012	12.0565	0.6014				
8	0.5011	12.5434	0.6258				
9	0.5007	12.0601	0.6022				
10	0.5014	12.0584	0.6012				
11	0.5003	12.5579	0.6275				

2.3.6 加标回收引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(R)$ 评定。 以空白样品做基质, 标准加入法考察加标回收率的方式评价方法准确度是实验室最常规的方式, 以加标回收的方式评价样品称量、消解、容量分析等过程的损失, 或者污染, 在 6 份空白样品中, 均加入 0.50 mL 浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的镉标准溶液, 按照“1.3”~“1.5”方法, 测定结果见表 4。

表 4 加标回收率

Table 4 Standard recovery rate

样品 Sample	测得量 Measured amount μg	回收率 Recovery rate %
1	0.4653	93.06
2	0.4631	92.62
3	0.4663	93.26
4	0.4626	92.52
5	0.4689	93.79
6	0.4591	91.83

6 次回收率测定结果的标准偏差 (S) 为 0.6780%, 回收率平均值 (\bar{R}) 为 92.85%, 空白基质加标回收引入的相对标准不确定度计算结果为 $u_{rel}(R) = S/(\sqrt{n} \times \bar{R}) = 0.0075620$ 。

2.4 不确定度的合成 影响梭子蟹中镉残留量测定的各不确定度分量中, 对照品及对照品溶液配制引入的不确定度最大, 加标回收率次之, 样品称量引入的不确定度占比最

小, 结果见表 5。经计算, 合成标准不确定度为 $u_{rel}(S_3) = \sqrt{u_{rel}^2(S) + u_{rel}^2(X) + u_{rel}^2(M) + u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(\text{rep}) + u_{rel}^2(R)} = 0.014$ 。

表 5 检测过程的相对不确定分量

Table 5 Relative uncertainty components of detection process

不确定分量 Uncertainty component	分量来源 Component source	不确定度 Uncertainty
$u_{rel}(S)$	对照品及对照品溶液配制	0.0098520
$u_{rel}(M)$	样品称量	0.0002445
$u_{rel}(V)$	样品前处理过程	0.0009206
$u_{rel}(X)$	标准工作曲线拟合	0.0042370
$u_{rel}(\text{rep})$	样品重复性测试	0.0048260
$u_{rel}(R)$	样品加标回收率	0.0075620

2.5 扩展不确定度及不确定度表示 采用 ICP-MS 法测定梭子蟹中镉残留量, 当测试样品中镉含量为 0.61 mg/kg 时, 合成标准不确定度 = 0.61 mg/kg \times 0.014 = 0.00854 mg/kg, 按照 JJF 1059.1—2012, 在 95% 的置信水平下, 取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度 $U = 0.00854 \text{ mg/kg} \times 2 = 0.02 \text{ mg/kg}$ 。因此, 其结果可表示为 $(0.61 \pm 0.02) \text{ mg/kg} (k=2)$ 。

3 结论

该研究通过对 ICP-MS 测定梭子蟹中镉残留量过程中标准溶液的制备、样品的称量、样品前处理过程所使用的移液管及容量瓶等量器、标准工作曲线校准、样品重复性测定及空白样品加标回收测定等不确定度来源进行分析考察, 结

果表明,标准溶液逐级配制过程量器多次使用致其成为贡献率最大的不确定度分量,空白样品加标回收测定带来的不确定度次之,此外,数据处理过程回归曲线的拟合及样品重复性测试也会引入的不确定度最小。因此,测定过程中应根据样品选择合理的线性范围,选用合适量程的量器,在成本允许的前提下,增加标准溶液配制过程的移取体积和定容体积,缩减稀释步骤,以减少标准溶液稀释引入的不确定度;同时提高检测人员试验水平,逐渐提高方法回收率,也是提高准确度的重要途径;此外,增加标准溶液的测定次数,定期对仪器进行维护保养,保证仪器稳定性,也是保证结果准确度的有效方式。

参考文献

- [1] 谭秀慧,杨洪生,黄鸿兵,等. 水产品中镉两种测定方法的不确定度评定比较[J]. 水产科学,2021,40(2):218-225.
- [2] 孙欣,任硕,郑江,等. 水产品中重金属镉污染的那些事儿[J]. 质量与安全与检验检测,2021,31(S1):7-10.
- [3] 金峰. 浅谈镉对水产品及人类的危害[J]. 黑龙江水产,2012(1):37-38.
- [4] 张罗娟,张淼,袁信,等. 我国水产品体内重金属含量的研究现状[J]. 食品研究与开发,2017,38(21):212-215.
- [5] 陈海燕,王立,柴鹏飞,等. 野生梭子蟹和养殖梭子蟹镉含量比较[J]. 预防医学,2021,33(2):192-193.
- [6] 孟庆辉,张成. 浙江省水产品中重金属镉含量分析[J]. 浙江农业科学,2013,54(8):1011-1013.
- [7] 江晨洁,吴光红,张美琴,等. 全国6省市甲壳类水产品中铅和镉污染情

- 况调查与分析[J]. 食品安全质量检测学报,2015,6(8):3237-3246.
- [8] 翟亚楠,张琦,张盼盼,等. 珲春市进出口水产品中重金属镉(Cd)的含量普查分析[J]. 科学与财富,2020(19):34,36.
- [9] 冯哲伟,王峰,杨海斌,等. 杭州市下城区市售动物性水产品中镉含量分析[J]. 上海预防医学,2021,33(3):228-231.
- [10] 中国国家认证认可监督管理委员会. 检验检测机构资质认定能力评价检验检测机构通用要求:RB/T 214—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [11] 中国合格评定国家认可委员会. 检测和校准实验室能力认可准则:CNAS-GL01;2018[S]. 中国合格评定国家认可委员会,2018.
- [12] 胡桂霞,曹美萍,张燕峰. 电感耦合等离子体质谱法测定大米中总砷、镉和铅含量的不确定度评估[J]. 食品安全质量检测学报,2021,12(6):2098-2104.
- [13] 颜复张,刘倩,黄缘,等. 电感耦合等离子体质谱法测定婴幼儿配方乳粉中镉的不确定度分析[J]. 中国乳品工业,2021,49(2):47-51.
- [14] 梁馨予,庞桂娇. 电感耦合等离子体质谱法测定辣椒镉含量中不确定度的评估[J]. 食品安全质量检测学报,2020,11(23):8952-8957.
- [15] 阳曦,陈慧斐,向世杰. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定结球甘蓝中甲基毒死蜱农药残留不确定度评估[J]. 食品安全质量检测学报,2021,12(3):1136-1141.
- [16] 张潇,李尔春,刘越,等. 电感耦合等离子体质谱法和石墨炉原子吸收光谱法测定金银花中镉含量不确定度评估的比较[J]. 食品安全质量检测学报,2019,10(8):2378-2383.
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 测量不确定度评定与表示:JJF 1059.1—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2013.
- [18] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评定指南:CNAS-GL006;2019[S]. 中国合格评定国家认可委员会,2019.
- [19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 常用玻璃量器检定规程:JJG 196—2006[S]. 北京:中国计量出版社,2007.

(上接第173页)

参考文献

- [1] 骆耀平. 茶树栽培学[M]. 北京:中国农业出版社,2016.
- [2] 马立锋,陈红金,单英杰,等. 浙江省绿茶主产区茶园施肥现状及建议[J]. 茶叶科学,2013,33(1):74-84.
- [3] 张光旭,王捷,王宪,等. 茶园水肥一体化技术应用及发展前景探析[J]. 南方农业,2018,12(24):50-51.
- [4] 徐悦菱,李新生,燕飞,等. 水肥一体化技术对茶树栽培的影响[J]. 生物资源,2019,41(2):119-125.
- [5] 杨清霖,杨向德,石元值,等. 茶园滴灌与水肥一体化技术研究[J]. 茶叶学报,2019,60(1):32-37.
- [6] 马立锋,石元值,杨向德,等. “有机肥+水肥一体化”高效施肥技术模式[J]. 中国茶叶,2020,42(2):46-47.
- [7] 樊战辉,孙家宾,郑丹,等. 沼渣、沼液在茶叶生产上的应用现状与展望[J]. 中国沼气,2014,32(6):70-73.
- [8] 丁京涛,沈玉君,孟海波,等. 沼渣沼液养分含量及稳定性分析[J]. 中国农业科技导报,2016,18(4):139-146.
- [9] 韩敏,刘克锋,王顺利,等. 沼液的概念、成分和再利用途径及风险[J]. 农学学报,2014,4(10):54-57.
- [10] 刘红梅,陈娟,魏杰,等. 沼液对有机茶树生长发育及其生化成分的影响[J]. 茶叶科学技术,2014,55(1):18-20,27.

- [11] 高旭,孔祥俊,郭雨浓,等. 沼液替代化肥对甜瓜产量品质及养分吸收的影响[J]. 北方园艺,2019(14):25-31.
- [12] 孟清波,张谨薇,马万成,等. 沼渣沼液肥对辣椒生长发育·果实品质及产量的影响[J]. 安徽农业科学,2020,48(23):190-193.
- [13] 胡振民,万青,李欢,等. 喷灌沼液对茶园土壤性质及茶叶产量和品质的影响[J]. 南方农业学报,2020,51(11):2757-2763.
- [14] 靳红梅,常志州,叶小梅,等. 江苏省大型沼气工程沼液理化特性分析[J]. 农业工程学报,2011,27(1):291-296.
- [15] 钟攀,李泽碧,李清荣,等. 重庆沼气肥养分物质和重金属状况研究[J]. 农业环境科学学报,2007,26(S1):165-171.
- [16] 全国农业技术推广服务中心. 果菜茶有机肥替代化肥技术模式[M]. 北京:中国农业出版社,2019.
- [17] 王桂民. 农业技术操作规程汇编[M]. 北京:中国农业出版社,2018.
- [18] 罗显扬,周富裕,周国兰,等. “猪-沼-有机茶”集成技术研究[J]. 贵州农业科学,2010,38(7):87-91.
- [19] 任华,王跃贵,王国书,等. 沼液施用在大夏茶有机茶叶上的效果试验[J]. 中国沼气,2016,34(5):91-93.
- [20] 黄伟民. 沼液在茶叶上的施用效果研究[J]. 茶叶科学技术,2005(3):13-14.
- [21] 马立锋,倪康,伊晓云,等. 浙江茶园化肥减施增效技术模式及示范应用效果[J]. 中国茶叶,2019,41(10):40-43.