

余 垚, 朱丽娜, 郭天亮, 等. 我国含磷肥料中镉和砷土壤累积风险分析[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1326–1331.

YU Yao, ZHU Li-na, GUO Tian-liang, et al. Risk assessment of cadmium and arsenic in phosphate fertilizer[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1326–1331.

我国含磷肥料中镉和砷土壤累积风险分析

余 垚, 朱丽娜, 郭天亮, 黄青青, 王 琪, 陈 清, 李花粉*

(农田土壤污染防治与修复北京市重点实验室, 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘 要: 磷矿石和磷肥中含有一定量的重金属, 这些重金属会随肥料的施用进入土壤, 从而对土壤环境产生一定的影响。为探讨含磷肥料中镉、砷的土壤累积风险, 通过文献查阅和样品采集, 分析了我国含磷肥料中重金属镉和砷的含量, 并借助情景分析解析了不同重金属含量的磷肥在不同施用量的情景下对土壤镉和砷累积速率的影响, 同时比较了我国磷肥镉含量与进口磷肥的差异。结果表明, 含磷肥料的镉含量均值±标准偏差为 $0.91 \pm 2.39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 中位数为 $0.26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。镉分布于痕量~ $27.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中95%的值低于 $3.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。砷含量的均值±标准偏差为 $19.83 \pm 11.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 中位数为 $19.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。含量范围为 $0.025 \sim 90.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 95%分位值为 $35.63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。依据《肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标》(GB/T 23349—2009)标准限值, 镉和砷含量的超标率仅为0.6%和1.9%。和国外相比, 我国磷肥中镉含量较低。在小麦、玉米和水稻三种种植模式下, 按照95%含量分位值计算, 磷肥表层土壤(20 cm)镉年输入速率为0.673、1.0 0.824、0.693 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$; 而砷则分别为17.49、21.37、17.90 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ 。可见我国含磷肥料中镉、砷含量相对较低, 对土壤累积的环境污染风险较小。

关键词: 磷肥; 镉; 砷; 累积速率; 环境风险

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)07-1326-06 doi:10.11654/jaes.2018-0715

Risk assessment of cadmium and arsenic in phosphate fertilizer

YU Yao, ZHU Li-na, GUO Tian-liang, HUANG Qing-qing, WANG Qi, CHEN Qing, LI Hua-fen*

(Beijing Key Laboratory of Farmland Soil Pollution Prevention and Remediation, College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: As an important agricultural method, application of phosphorus fertilizer can lead to certain impacts, because it contains heavy metal. Published literature was reviewed and phosphorus fertilizer samples were collected in this study, to investigate content of cadmium and arsenic in the fertilizer in China as well as the annual inputs of the two elements were calculated under different plantation scenarios. A comparison between fertilizer in China and abroad was also made. The results showed that the mean $\pm$ standard deviation of Cd content in phosphate fertilizer was $0.91 \pm 2.39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and the median was $0.26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Cd content ranged between N.D. and $27.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and 95% of the contents were below $3.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. While for arsenic content, the mean $\pm$ standard deviation was $19.83 \pm 11.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and the median of As content was $19.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The range was between $0.025 \sim 90.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and 95% of the As contents were less than $35.63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. According to ecological index of arsenic, cadmium, lead, chromium and mercury for fertilizers GB/T 23349—2009, only 0.6% and 1.9% of the data of Cd and As was above the limits, respectively. Compared to fertilizer in the abroad market, domestic phosphorus fertilizer contained much less Cd and As. With the plantation of wheat, maize and rice, the annual input of Cd in topsoil was 0.673, 0.824 and 0.693 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$; for As, the input was 17.49, 21.37 and 17.90 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$, respectively. Therefore, Cd and content in phosphorus fertilizer in China was very low, and it barely causes heavy metal risks to the soil environment.

Keywords: phosphorus fertilizer; cadmium; arsenic; accumulation rate; environmental risk

收稿日期: 2018-05-30 录用日期: 2018-06-07

作者简介: 余 垚(1991—), 男, 安徽铜陵人, 博士研究生。主要研究方向为环境污染与修复。E-mail: valco@cau.edu.cn

*通信作者: 李花粉 E-mail: lihuafen@cau.edu.cn

基金项目: 现代农业产业技术体系专项资金项目(CARS-23-B16); 国家自然科学基金项目(41471271)

Project supported: China Agriculture Research System(CARS-23-B16); The National Natural Science Foundation of China(41471271)

原环境保护部和原国土资源部于2014年4月发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国土壤镉和砷污染的点位超标率分别为7.0%和2.7%,在“五毒”元素中超标率位列第一和第二,工矿业、农业生产等人类活动和自然高背景是土壤重金属超标的主要原因^[1]。农业生产活动,尤其是近代农业生产过程中含重金属的有机肥、化肥、农药的不合理施用以及污水灌溉等,都可以导致土壤重金属的累积^[2]。然而,到目前为止,施肥依然是农业生产中必不可少的增产措施之一。磷是作物生长发育不可缺少的营养元素之一,在农业生产中占有重要地位。而磷肥的生产工艺不同于氮肥,它的生产原料是磷矿石,其成分也不像由合成氨制造的氮肥那样单纯。由于原料矿石本身的杂质以及生产工艺流程的污染,磷肥中常常含有各种污染物质,如重金属元素以及放射性物质等^[3-5]。因此,相对氮肥和钾肥,由磷矿石原料带入磷肥中的重金属元素含量较高^[3,6-7]。这些有毒有害物质随农田施肥进入土壤环境,一方面对作物生长产生危害,另一方面由于这些有毒有害物质在土壤-植物系统的积累、迁移和转化,进入食物链,对人体健康造成危害。

在长期施肥的情况下,由化肥尤其是磷肥带入的重金属如何影响土壤环境质量是人们关注的问题之一。有研究表明,长期施用化肥并未造成土壤重金属的明显累积^[8-10];但是,也有研究表明,长期施用化肥可能造成重金属镉的明显累积^[11-12]。这些不同的研究结果可能与磷肥中重金属的含量高低有关,由于磷肥中重金属的含量因磷矿的不同差异很大^[13],因此,施肥造成的土壤重金属富集的程度取决于施肥量和肥料中重金属含量。施肥是一项长期的农业生产措施,长期大量施用重金属含量过高的磷肥有可能造成重金属累积。因此,本文通过文献查阅和样品采集,对我国磷肥中重金属镉和砷的含量水平进行了系统分析,并借助情景分析解析了磷肥中重金属的土壤环境累积风险,为我国土壤重金属镉和砷污染的源头控制以及农产品安全提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 文献查阅

本研究以砷、镉(或重金属)、磷肥(或含磷肥料)的关键词,在中国知网、万方和维普这三大数据库中检索文章的主题,共获得有效文献10篇^[5,13-21],摘录文献中的有效检测数据。其中含磷肥料镉含量的有

效数据25组,样本数130个;砷含量的有效数据15组,样本数90个。

1.2 样品采集

由于发表的文章中查阅到的我国磷肥中重金属含量数据有限,本研究在部分省份的农资销售点采集了170份含磷肥料样品,其中个别磷肥样品在磷检测时未检测到磷,另外部分样品是进口的磷肥,最终获得有效国产磷肥样品146个。146个磷肥样品中50%以上来自磷矿富集的云南、贵州、湖北、湖南、四川5个省,其他省份采集的磷肥样品为市售且使用普遍的品种。采集的磷肥样品中,复合肥占41%,磷酸铵占29%,过磷酸钙占24%,其他种类肥料占6%。采集的磷肥样品自然风干后,玻璃瓶储存;分取部分风干的磷肥样品,用不锈钢粉碎机粉碎过100目筛储存备用。

1.3 样品分析

用万分之一天平称取0.250 0 g过100目筛的肥料样品于微波消解管中,加8 mL HNO_3 (优级纯),冷消化过夜。第2 d用密闭式微波消解仪(CEM, MARS-5)进行消解,之后赶酸器中加热赶去剩余的酸,冷却后消解液转移至容量瓶中,用高纯水定容,定量滤纸过滤。滤液中的镉和砷用ICP-MS测定(Agilent ICP-MS 7700ce, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)。在整个分析测定过程中通过加入空白、重复测定以及分析国家标准土壤参比物质(GSBZ50011-88 ESS1和GSBZ50012-88 EES2)进行全程质量控制,镉和砷的回收率分别为85%~105%和89%~116%。

含磷肥料中磷的测定采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 消煮-钼锑抗比色法^[22]。

1.4 数据分析

综合文献中获得的有效数据和采集的样品,本文含磷肥料镉含量的有效样本数276个(130个文献来源,146个采集样品),砷含量的有效样本数236个(90个文献来源,146个采集样品)。含磷肥料镉含量的有效样本组数171个(25个文献来源,146个采集样品),砷含量的有效样本组数161个(15个文献来源,146个采集样品)。文中含磷肥料镉和砷的超标率和含磷肥料镉和砷的统计分析均以样本组数计算(部分文献中只有含量均值)。由于部分文献中没有给出磷肥中磷的含量,因此,文中以肥料计和以 P_2O_5 计的样本数有些不同。

在不考虑农田土壤其他输入途径和作物收获带走的前提下,根据磷肥的施用量估算每年由磷肥施用

带入表层土壤镉和砷的累积速率(表层土壤厚度为20 cm,土壤容重为 $1.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),计算公式如下:

$$R=MC/W$$

式中: R 为表层土壤镉或砷的年累积速率, $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$; M 为磷肥年施用量, $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; C 为磷肥中镉或砷的含量, $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{P}_2\text{O}_5$; W 为每公顷土壤质量, $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。

$$W=A \times h \times \rho \div 1000$$

式中: A 为每公顷土壤面积, $1 \times 10^8 \text{ cm}^2$; h 为表层土壤厚度,20 cm; ρ 为土壤容重, $1.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 1000为克转化为千克的转化系数。

施肥量根据原农业部2016年发布的推荐施肥量范围的中位值计算,其中小麦和玉米每年一季,水稻每年两季^[27]。

2 结果与讨论

2.1 含磷肥料镉、砷含量分析

以肥料计的磷肥镉含量频数分布图如图1a所示;呈偏态分布,偏度为8.27。磷肥镉含量主要分布在最低含量区间,116个磷肥数据的镉含量均低于 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,占到有效数据的68%;镉含量超过 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的数据只有15个,不到总数的10%;而超过《肥料中砷、

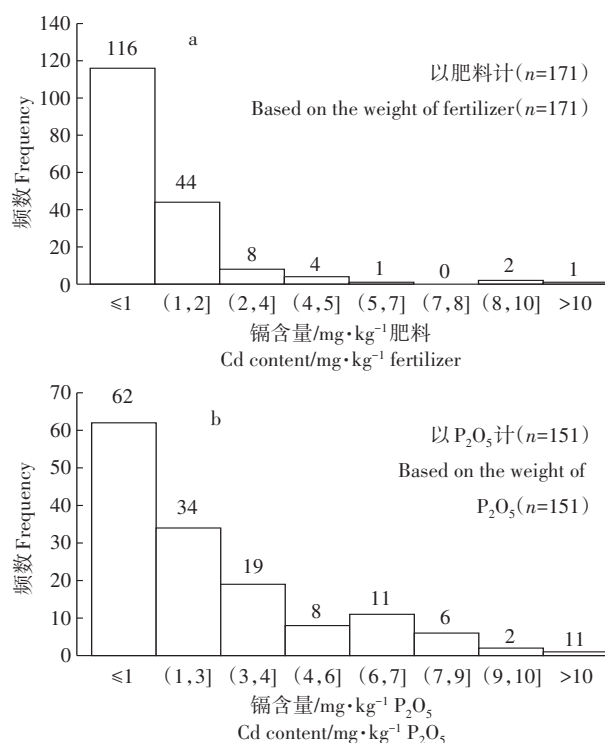


图1 磷肥中的镉含量频数分布

Figure 1 Frequency distribution of Cd content in phosphorus fertilizer

镉、铅、铬、汞生态指标》(GB/T 23349—2009)^[23]的限量值 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的数据只有1个,超标率仅为0.6%。

根据肥料中的 P_2O_5 的含量,换算出以 P_2O_5 计的磷肥镉含量,有效数据152个,其频数分布如图1b所示,分布形态与肥料计相似;偏度为4.97。镉含量小于 $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{P}_2\text{O}_5$ 的数据共115个,占总数的76%;镉含量在 $4 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{P}_2\text{O}_5$ 之间的数据共25个,占总数的18%;而超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 镉含量的磷肥只有11个,不到有效数据的10%。

以肥料计的磷肥砷含量频数分布图如图2a所示。与镉不同的是,磷肥砷含量接近正态分布,偏度为1.59。含量主要分布在中等区间, $8 \sim 36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的范围内共有140个数据,占总数据量的82%;低于 $8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的数据有23个,占总数据量的13%;而GB/T 23349—2009的限量值 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的数据只有23,超标率不到2%。

以 P_2O_5 计的磷肥砷含量,有效数据148个,其频数分布如图2b所示;与肥料计的相比,其分布较为平缓,呈偏态分布,偏度为11.39。小于 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{P}_2\text{O}_5$

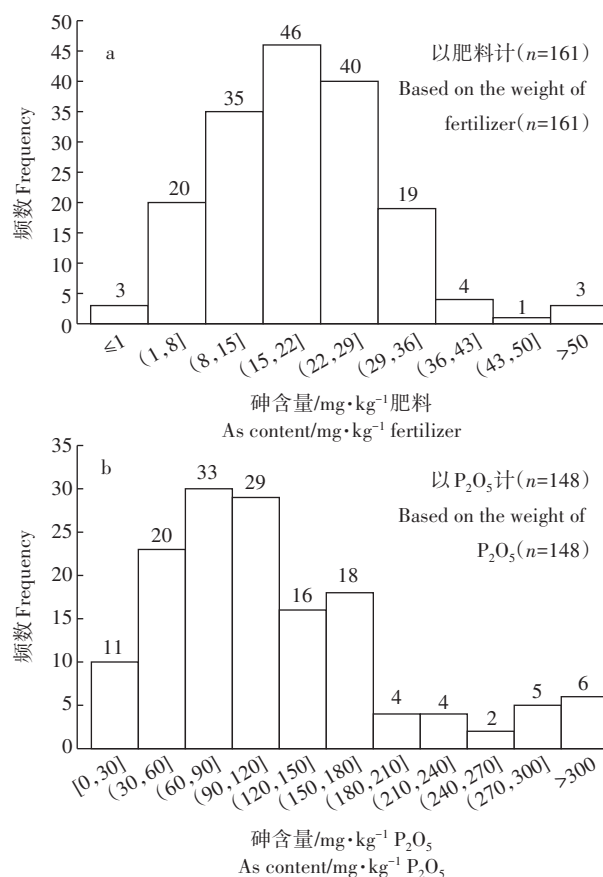


图2 磷肥中的砷含量频数分布

Figure 2 Frequency distribution of As content in phosphorus fertilizer

的数据共 11 个,占总数的 7%;频数主要平均分布在 30~180 mg·kg⁻¹ P₂O₅ 砷区间内,其中的数据 116 个,占比 78%;而超过 180 mg·kg⁻¹ P₂O₅ 砷含量的磷肥有 21 个,约为有效数据的 14%。

以肥料计和 P₂O₅ 计的磷肥镉、砷含量的数据基本统计量如表 1 所示。以肥料计的镉含量数据变异程度很大,变异系数超过 200%;含量范围为痕量~27.17 mg·kg⁻¹,均值和中位值偏离较大,分别为 0.91 和 0.26 mg·kg⁻¹。95% 的数据镉含量低于 3.60 mg·kg⁻¹。本研究的镉含量范围与封朝晖等^[17]的 2~22.4 mg·kg⁻¹ 比较接近,而比较鲁如坤等^[13]的 0.10~2.93 mg·kg⁻¹,本研究的最大值很高,但是主要分布也集中在 3 mg·kg⁻¹ 以下(图 1a);从均值来看,本研究的结果远低于 GB/T 23349—2009 的 10 mg·kg⁻¹ 限量,但是高于陈林华等^[15]的 0.63 mg·kg⁻¹ 和鲁如坤等^[13]的 0.61 mg·kg⁻¹。

和镉相比,磷肥砷含量的变异程度较小,变异系数均小于 100%;含量范围为 0.03~90.10 mg·kg⁻¹,均值和中位值十分接近,分别为 19.83 mg·kg⁻¹ 和 19.57 mg·kg⁻¹。95% 的磷肥砷含量低于 35.63 mg·kg⁻¹。本研究的磷肥砷含量不同于鲁如坤等(1992)^[13]的结果:过磷酸钙的砷含量主要分布于 0~20 mg·kg⁻¹,而高于这个区间的数据数只有 6%;而约 70% 的磷酸铵分布于 10~50 mg·kg⁻¹。从均值来看,本研究的 19.83 mg·kg⁻¹ 也低于 GB/T 23349—2009 的 50 mg·kg⁻¹ 限量,同时低于鲁如坤等^[13]磷酸铵的 24.5 mg·kg⁻¹,但是高于过磷酸钙的 14.5 mg·kg⁻¹。

2.2 国内外含磷肥料镉含量比较

不同国家含磷肥料镉含量的比较如表 2。我国磷矿的镉含量较低,其中五个主要省份云南、贵州、湖南、湖北和四川的平均磷矿镉含量均低于 2 mg·kg⁻¹^[13]。因此,我国含磷肥料的镉含量相对较低。本研究收集的 171 组数据得出含磷肥料的镉含量范围是痕量~27.17 mg·kg⁻¹,均值为 0.91±2.39 mg·kg⁻¹,远低于国际常见的含量范围 5~50 mg·kg⁻¹^[13]。

2.3 含磷肥料的表层土壤镉、砷输入速率

表 2 不同国家磷肥镉含量范围(mg·kg⁻¹)
Table 2 Cd contents in phosphorus fertilizer from different countries(mg·kg⁻¹)

国家 Country	Cd 含量范围 Cd content range
中国	痕量~27.17
美国 ^[24]	5~41
俄罗斯 ^[25]	0.2~186
澳大利亚 ^[13]	18~91
加拿大 ^[13]	2.1~9.3
希腊 ^[26]	0.80~8.98
巴西 ^[26]	0.14~50.92
土耳其 ^[26]	2.78~10.35

根据原农业部 2016 年的推荐施肥量^[27]和磷肥镉含量的四分位值,计算了三大主粮作物的种植模式下磷肥的表层土壤镉年净输入速率(表 3),其中水稻按每年两季计算。无论是小麦、水稻或是玉米,75% 分位值和均值计算出的镉年净输入量均小于 0.3 μg·kg⁻¹·a⁻¹。徐一兰等^[28]通过 31 a 的长期定位试验发现,施肥提高有机肥的使用比例会使土壤镉进一步累积。60% 有机肥+40% 化肥处理的表层土壤镉含量比全施化肥(氮、磷、钾)的高 82%;而全施化肥的表层土壤镉

表 3 不同施肥模式下磷肥的表层土壤镉年净输入速率(μg·kg⁻¹·a⁻¹)

Table 3 Annual Cd input into topsoil from phosphorus fertilizer under different fertilization(μg·kg⁻¹·a⁻¹)

作物 Plant	25%	50%	75%	95%	最大值 Maximum	均值 Mean
小麦 Wheat	0.039	0.091	0.237	0.673	3.76	0.224
水稻 Rice	0.047	0.111	0.290	0.824	4.597	0.273
玉米 Maize	0.040	0.093	0.244	0.693	3.86	0.230

注:结果按照原农业部推荐磷肥量(P₂O₅计)的中位数结合磷肥镉含量的四分位数以及均值计算。小麦、水稻、玉米分别为 135、82.5(双季稻)、139 kg·hm⁻²。耕层取 20 cm,土壤容重取值 1.15 g·cm⁻³。

Note: The annual input of Cd was calculated according to the recommended phosphorus fertilizer levels by the Ministry of Agriculture, China, which are 135, 82.5 (double cropping), and 139 kg·hm⁻² for wheat, rice and maize respectively. Topsoil was taken as 20 cm and the volume weight of soil was considered 1.15 g·cm⁻³.

表 1 不同基准下磷肥中镉和砷含量的数据分布(mg·kg⁻¹)

Table 1 The statistical distributions of contents of Cd and As in phosphorus fertilizer on different bases(mg·kg⁻¹)

元素 Element	基准(样本数) Basis(samples)	最小值 Minimum	25%	50%	75%	95%	最大值 Maximum	均值 Mean	标准偏差 SD	变异系数 CV
镉 Cd	肥料(171)	痕量	0.13	0.26	0.75	3.60	27.17	0.91	2.39	264%
	P ₂ O ₅ (151)	痕量	0.66	1.55	4.04	12.12	71.71	4.48	10.33	230%
砷 As	肥料(161)	0.03	12.77	19.57	25.52	35.63	90.10	19.83	11.37	57%
	P ₂ O ₅ (148)	1.01	62.61	99.53	153.50	298.02	617.22	121.88	97.10	80%

含量与不施肥相比只相差不到1%。邢素丽等则得出^[29],分别施用300 kg·hm⁻²的鸡粪和猪粪(以氮计)8个月后,可以使得表层土壤镉含量提高0.005 mg·kg⁻¹和0.01 mg·kg⁻¹。

按照95%值计算,小麦、水稻和玉米种植模式下,含磷肥料100 a的表层镉输入量分别为67.3、82.4和69.3 μg·kg⁻¹,说明我国磷肥施用的土壤镉污染风险很小。

三大主粮作物的种植模式下磷肥的表层土壤砷年净输入速率如表4所示(水稻按每年两季计算),磷肥砷的风险小于镉。由于双季,水稻的输入速率略高于其他两种作物;由于种植模式和施肥量相似,小麦和玉米的年输入速率十分接近。三种作物的磷肥砷输入速率同样很低,75%分位值计算出的砷年净输入量为10 μg·kg⁻¹·a⁻¹左右。和有机肥相比,磷肥的砷输入速率也很低。分别施用300 kg·hm⁻²的鸡粪和猪粪(以氮计)8个月后,可以使得表层土壤砷含量提高0.04 mg·kg⁻¹和0.10 mg·kg⁻¹^[29]。

按照95%值计算,小麦、水稻和玉米种植模式下,含磷肥料100 a的表层土壤砷输入量分别为174.9、213.7 μg·kg⁻¹和179.8 μg·kg⁻¹,说明我国磷肥施用的土壤砷污染风险很小。

3 结论

(1)本研究的国产含磷肥料中镉、砷含量相对较低。含量的算数均值、中位值和95%分位值均低于GB/T 23349—2009的限量,镉和砷的超标率仅为0.6%和1.9%。

表4 不同施肥模式下磷肥的表层土壤砷年净输入速率(μg·kg⁻¹·a⁻¹)

Table 4 Annual As input into topsoil from phosphorus fertilizer under different fertilization(μg·kg⁻¹·a⁻¹)

作物 Plant	25%	50%	75%	95%	最大值 Maximum	均值 Mean
小麦 Wheat	3.67	5.84	9.01	17.49	36.23	7.15
水稻 Rice	4.49	7.14	11.01	21.37	44.28	8.74
玉米 Maize	3.78	6.00	9.26	17.98	37.23	7.35

注:结果按照农业部推荐磷肥量(P₂O₅计)的中位数结合磷肥砷含量的四分位数以及均值计算。小麦、水稻、玉米分别为135、82.5(双季稻)、139 kg·hm⁻²。耕层取20 cm,土壤容重取值1.15 g·cm⁻³。

Note: The annual input of As was calculated according to the recommended phosphorus fertilizer levels by the Ministry of Agriculture, China, which are 135, 82.5 (double cropping), and 139 kg·hm⁻² for wheat, rice and maize respectively. Topsoil was taken as 20 cm and the volume weight of soil was considered 1.15 g·cm⁻³.

(2)和国际常见含量范围以及几个国家的含量范围相比,我国含磷肥料中镉含量也较低。

(3)我国含磷肥料的施用,对土壤镉、砷累积风险很低。在小麦、水稻和玉米的种植模式下,磷肥的镉、砷表层土壤年输入速率分别仅为0.673~0.824 μg·kg⁻¹·a⁻¹和17.49~21.37 μg·kg⁻¹·a⁻¹;每千克表层土壤100 a的镉和砷输入量的95%分位值也分别小于82.4 μg·kg⁻¹和213.7 μg·kg⁻¹。

参考文献:

- [1] 环境保护部和国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R/OL]. [2014]. <http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/W020140417558995804588.pdf>. Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. Report on the national general survey of soil contamination[R/OL]. [2014]. <http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/W020140417558995804588.pdf>.
- [2] Luo L, Ma Y B, Zhang S Z, et al. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8): 2524–2530.
- [3] 黄青青, 刘星, 张倩, 等. 应用Icp-MS和Afs测定含磷肥料中重金属含量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(5): 1403–1406. HUANG Qing-qing, LIU Xing, ZHANG Qian, et al. Application of ICP-MS and AFS to detecting heavy metals in phosphorus fertilizers[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(5): 1403–1406.
- [4] 张夫道. 化肥污染的趋势与对策[J]. *环境科学*, 1985, 6(6): 54–59. ZHANG Fu-dao. Trend in contamination of chemical fertilizer and its countermeasure[J]. *Environmental Science*, 1985, 6(6): 54–59.
- [5] 张夫道. 肥料中的有害成分[J]. *农业环境科学学报*, 1985(3): 17–19. ZHANG Fu-dao. Hazardous constituents in fertilizer[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 1985(3): 17–19.
- [6] 芮玉奎, 申建波, 张福锁. 应用ICP-MS测定两种氮肥中重金属含量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(10): 2425–2427. RUI Yu-kui, SHEN Jian-bo, ZHANG Fu-suo. Application of ICP-MS to determination of heavy metal content in two kinds of N fertilizer[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(10): 2425–2427.
- [7] 芮玉奎, 申建波, 张福锁, 等. 应用ICP-MS测定KCl肥料中重金属元素含量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(10): 2428–2430. RUI Yu-kui, SHEN Jian-bo, ZHANG Fu-suo, et al. Application of ICP-MS to detecting heavy metals in KCl fertilizer[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(10): 2428–2430.
- [8] 王改玲, 李立科, 郝明德, 等. 长期定位施肥对土壤重金属含量的影响及环境评价[J]. *水土保持学报*, 2010, 24(3): 60–63. WANG Gai-ling, LI Li-ke, HAO Ming-de, et al. Effects of long-term fertilization on heavy-metal contents of soil and environmental quality evaluation[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(3): 60–63.
- [9] 王美. 长期施肥对土壤及作物产品重金属累积的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014. WANG Mei. Effects of long-term fertilization on heavy metal accumulation soils and crops[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sci-

- ences Dissertation, 2014.
- [10] 王腾飞, 谭长银, 曹雪莹, 等. 长期施肥对土壤重金属积累和有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(2): 257-263.
WANG Teng-fei, TAN Chang-yin, CAO Xue-ying, et al. Effects of long-term fertilization on the accumulation and availability of heavy metals in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(2): 257-263.
- [11] 赵芸晨, 秦嘉海, 肖占文, 等. 长期定点施肥对制种玉米土壤理化性状及重金属含量的影响[J]. 水土保持学报, 2012, 26(6): 204-208.
ZHAO Yun-chen, QIN Jia-hai, XIAO Zhan-wen, et al. Effects of continuous cropping system of maize seed production on soil physical-chemical properties and content of heavy-metal in Hexi corridor[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 26(6): 204-208.
- [12] Huang Q Q, Yu Y, Wan Y N, et al. Effects of continuous fertilization on bioavailability and fractionation of cadmium in soil and its uptake by rice (*Oryza Sativa* L.)[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 215: 13-21.
- [13] 鲁如坤, 时正元, 熊礼明. 我国磷矿磷肥中镉的含量及其对生态环境影响的评价[J]. 土壤学报, 1992, 29(2): 150-157.
LU Ru-kun, SHI Zheng-yuan, XIONG Li-ming. Cd content in phosphorite and phosphate fertilizer in China and its ecological assessment [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1992, 29(2): 150-157.
- [14] 苟 曦, 冯海涛, 杨 荣. 四川省常用肥料重金属含量调查分析[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(19): 153-155.
GOU Xi, FENG Hai-tao, YANG Rong. Survey and analysis on heavy metal content of fertilizers commonly used in Sichuan Province[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2016, 44(19): 153-155.
- [15] 陈林华, 倪吾钟, 李雪莲, 等. 常用肥料重金属含量的调查分析[J]. 浙江理工大学学报, 2009, 26(2): 223-227.
CHEN Lin-hua, NI Wu-zhong, LI Xue-lian, et al. Investigation of heavy metal concentrations in commercial fertilizers commonly-used [J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University*, 2009, 26(2): 223-227.
- [16] 胡明勇, 蒋丽萍, 张 嘯, 等. 常用肥料重金属含量的调查分析: 以长沙市为例[J]. 湖南农业科学, 2014(24): 27-29.
HU Ming-yong, JIANG Li-ping, ZHANG Xiao, et al. Investigation of heavy metal content in common fertilizer in Changsha[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2014(24): 27-29.
- [17] 封朝晖, 刘红芳, 王 旭. 我国主要肥料产品中有害元素的含量与评价[J]. 中国土壤与肥料, 2009(4): 44-47.
FENG Zhao-hui, LIU Hong-fang, WANG Xu. Toxic substances contents in fertilizers and its environmental risk assessment in China[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2009(4): 44-47.
- [18] 陈海燕, 高 雪, 韩 峰. 贵州省常用化肥重金属含量分析及评价[J]. 耕作与栽培, 2006(4): 18-19.
CHEN Hai-yan, GAO Xue, HAN Feng. Analysis and assessment of heavy metal content in common chemical fertilizer in Guizhou[J]. *Tillage and Cultivation*, 2006(4): 18-19.
- [19] 魏益华, 何俊海, 冯小虎, 等. 江西省烟田肥料中重金属含量分析与评价[J]. 中国烟草科学, 2015, 36(5): 26-32.
WEI Yi-hua, HE Jun-hai, FENG Xiao-hu, et al. Analysis and assessment of heavy metal content in tobacco fertilizer in Jiangxi[J]. *Chinese Tobacco Science*, 2015, 36(5): 26-32.
- [20] 武小净, 李德成, 胡 锋, 等. 福建典型烟区土壤、灌溉水和肥料中重金属含量调查[J]. 土壤, 2013, 45(2): 1246-1249
WU Xiao-jing, LI De-cheng, HU Feng, et al. Heavy metal contents in soil, irrigation water and fertilizers of typical tobacco-planting region of Fujian Province[J]. *Soils*, 2013, 45(2): 1246-1249.
- [21] 高一娜, 栾 慧, 陈福海. 我国常用肥料产品重金属含量测定与分析[J]. 黑龙江科技信息, 2017(1): 124.
GAO Yi-na, LUAN Hui, CHEN Fu-hai. Determination and analysis of heavy metal content in common fertilizer in China[J]. *Heilongjiang Science and Technology Information*, 2017(1): 124.
- [22] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 三版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 74-76.
BAO Shi-dan. Agro-chemical analysis of soil[M]. 3rd Edition. Beijing: China Agricultural Press, 2000: 74-76.
- [23] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标 GB/T 23349—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the PRC. Ecological index of arsenic, cadmium, lead, chromium and mercury for fertilizers GB/T 23349—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2009.
- [24] Loganathan P, Hedley M J, Gregg P E H, et al. Effect of phosphate fertiliser type on the accumulation and plant availability of cadmium in grassland soils[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1997, 46(3): 169-178.
- [25] Grant C A, Bailey L D, Harapiak J T, et al. Effect of phosphate source, rate and cadmium content and use of *Penicillium bilaii* on phosphorus, zinc and cadmium concentration in durum wheat grain[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2002, 82(3): 301-308.
- [26] Lugon-Moulin N, Ryan L, Donini P, et al. Cadmium content of phosphate fertilizers used for tobacco production[J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2006, 26(3): 151-155.
- [27] 中华人民共和国农业部. 2016年春季主要农作物科学施肥技术指导意见[R/OL]. (2016-03-17). http://jiuban.moa.gov.cn/zwlwm/zwdt/201603/t20160317_5058189.htm.
Ministry of Agriculture of the PRC, Technological guidance of fertilization for main crops in spring, 2016[R/OL]. (2016-03-17). http://jiuban.moa.gov.cn/zwlwm/zwdt/201603/t20160317_5058189.htm.
- [28] 徐一兰, 金自力, 刘唐兴, 等. 不同施肥措施对双季稻田土壤和大麦植株镉累积的影响[J]. 生态环境学报, 2017, 26(7): 1235-1241.
XU Yi-lan, JIN Zi-li, LIU Tang-xing, et al. Effects of long-term fertilization on heavy metal Cd accumulation in the surface soil and barley plant of double-cropping paddy rice system[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(7): 1235-1241.
- [29] 邢素丽, 杜金钟, 刘 峰, 等. 鸡粪和猪粪堆肥对土壤重金属积累及对小麦镉、砷、铅的影响[C]. 昆明: 2013中国环境科学学会学术年会. 2013.
XING Su-li, DU Jin-zhong, LIU Feng, et al. Compost of pig and chicken manure and its effect on cadmium, arsenic and chromium accumulation in soil and wheat[C]. Kunming: 2013 Annual Academic Meeting for Environmental Sciences, China, 2013.