

我国水溶肥料中重金属含量、来源及安全现状

闫湘, 王旭, 李秀英, 于兆国

(中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

摘要:【目的】研究我国水溶肥料中有毒有害重金属 As、Pb、Cd、Cr、Hg 的含量及超标情况, 调查超标重金属的来源, 探讨有关肥料标准中重金属安全限量问题, 旨在充分了解水溶肥料的安全现状, 减小重金属环境风险, 保障农产品质量安全。【方法】样品全部来自国家化肥质量监督检验中心(北京)肥料登记产品, 重金属含量采用农业行业标准 NY/T 1978-2010《肥料 汞、砷、镉、铅、铬含量的测定》方法检测, 超标重金属来源分析采用企业调研方法, 原料中重金属的含量研究采用公开发表文献数据进行分析。【结果】5 种水溶肥料中 As、Pb、Cd、Cr、Hg 平均含量均符合 NY/T 1110-2010《水溶肥料 汞、砷、镉、铅、铬的限量要求》, 且远远低于标准限量值。部分水溶肥料重金属出现超标情况, 但超标率较低, 主要集中在 As 和 Cd 上, As 和 Cd 超标率分别为 3.50% 和 1.27%, Pb、Cr 和 Hg 超标率均小于 1%。Cd 超标样品的重金属含量是标准限量值的几至几百倍, As、Pb 和 Cr 超标程度接近, 一般是限量值的 1 至几倍。超标样品调查结果显示, 水溶肥料中重金属主要来自生产原料, 原料中的重金属一半以上来自磷肥和微量元素肥料。大量元素水溶肥料中重金属主要来自磷酸二氢钾、磷酸一铵等磷肥, 其次来源于硫酸锌等微量元素肥料; 微量元素水溶肥料中重金属多来自硫酸锌和硫酸亚铁; 含氨基酸水溶肥料中 As 和 Cd 主要来自硫酸锌、硫酸亚铁和氨基酸; 含腐植酸水溶肥料中重金属超标集中在 As 上, As 多来自腐植酸钠、腐植酸钾和磷肥。生产原料中重金属含量分析表明, 氮肥和钾肥中重金属含量极低, 作为水溶肥料的原料比较安全, 而磷肥和微量元素肥料中重金属含量普遍较高, 作为生产原料, 必需严格检验, 否则容易导致产品中重金属超标。通过相关标准分析发现, 我国现行肥料标准中 As、Pb、Cd、Cr、Hg 安全限量或没有限制或制订的普遍较宽泛, 且缺乏针对性。【结论】我国水溶肥料总体质量较好, 重金属超标率较低, 施用于农田是安全的, 但对于水溶肥料中 As 和 Cd 的监测依然需要高度重视, 肥料重金属限量标准和安全评价体系的制定也需要加强和完善。

关键词: 水溶肥料; 重金属; 来源; 限量; 标准

中图分类号: S154.2; X508 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-505X(2016)01-0008-11

Contents, source and safety status of major heavy metals in water-soluble fertilizers in China

YAN Xiang, WANG Xu, LI Xiu-ying, YU Zhao-guo

(Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: 【Objectives】 In this paper, the contents and sources of toxic heavy metals As, Pb, Cd, Cr and Hg in water-soluble fertilizers were studied and their maximal limits in fertilizer standards are discussed, aiming to understand the safety situation of water-soluble fertilizers, reduce environmental risk of heavy metals and ensure the quality safety of agricultural products. 【Methods】 Samples were collected from all the fertilizer products registered in the National Center for Quality Supervision and Testing of Chemical Fertilizers (Beijing). Heavy metal contents were measured using method of agriculture standard NY/T 1978-2010 (Determination of mercury, arsenic, cadmium, lead and chromium content for fertilizers). The heavy metal source adopted an empirical investigation method. The data about the contents of heavy metals in raw materials were from openly published documents at home and abroad. 【Results】 The contents of As, Pb, Cd, Cr and Hg in five types of water-soluble fertilizers are all in the safe levels according to the agricultural standard (NY/T 1110-2010: Water-soluble fertilizers content limits

交稿日期: 2014-09-19 接受日期: 2015-02-17 网络出版日期: 2015-04-21

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(2013-18)资助。

作者简介: 闫湘(1972—), 女, 内蒙古呼和浩特人, 副研究员, 博士, 主要从事化肥质检与肥料资源高效利用研究。E-mail: yanxiang@caas.cn

of mercury, arsenic, cadmium, lead and chromium), and are far below the maximal limits. There are some fertilizer samples in which heavy metal contents exceed the maximal limits, but the proportion is very low and mainly occurred in As and Cd with exceeding percentage of 3.50% and 1.27% separately. The proportion for Pb, Cr and Hg are all less than 1%. The Cd contents in the samples above the limit is often several to several hundred times of the up limit, while the contents of As, Pb and Cr are just one to several times higher. The survey results of 127 samples show that heavy metals mainly come from raw materials, and more than half of the raw materials are used for phosphate and micronutrients fertilizer production. The heavy metals in water-soluble fertilizers containing nitrogen, phosphorus and potassium are mainly from phosphate fertilizers including monopotassium phosphate and monoammonium phosphate, followed by zinc sulfate and other micronutrients fertilizers. In water-soluble fertilizers containing micronutrients, the heavy metals mainly come from zinc sulfate and ferrous sulfate. Most As and Cd in water-soluble fertilizers containing amino-acids derive from zinc sulfate, ferrous sulfate and amino-acids, And the heavy metals, especially As, in water-soluble fertilizers containing humic-acids, mainly come from sodium humate, potassium humate and phosphate fertilizers. The researches at home and abroad all reported the extremely low heavy metal contents in nitrogen and potash fertilizers, but relatively high in phosphate and micronutrient fertilizers. Therefore, nitrogen and potash fertilizers are environmentally safe as raw materials of water-soluble fertilizers, phosphate and micronutrient fertilizers should be monitored for the heavy metal contents before used as raw materials of water-soluble fertilizers. Considering the fertilizer standards, the maximal limits of As, Pb, Cd, Cr and Hg are absent or too broad, lack of pertinence. **【Conclusions】** On the whole, the quality of water-soluble fertilizers is satisfactory, occasionally the contents of As, Pb, Cd, Cr and Hg exceed the up limit in the relative standards in China. So they are generally safe to farmland. However, attention still should be paid to the As and Cd contents in water-soluble fertilizers. The fertilizer standardization system should be strengthen the construction for suitable fertilizer environmental evaluation and fertilizer quality consciousness.

Key words: water-soluble fertilizer; heavy metal; source; maximal limit; standard

近几年,我国南方多省出现“镉大米”事件,引起了社会对于农产品安全的高度关注,“镉大米”与农田重金属污染密不可分。据统计,目前我国重金属污染的农田土壤面积达 2000 万公顷,占耕地面积的六分之一,全国每年受重金属污染的粮食高达 1200 万吨,造成的直接经济损失超过 200 亿元。而且近年来我国农田土壤重金属污染还继续向不同尺度的区域发展,并对农产品品质产生严重影响^[1-2]。据估算,我国耕地镉污染来源居首位的是施肥,其次是污水、污泥和大气沉降。就施肥而言,有机肥和磷肥是土壤镉污染的重要来源,但其他肥料中也含有不同程度的重金属,大量施用会对农田造成潜在威胁。

水溶肥料是一种可以完全溶于水的单质化学肥料或多元复合肥料,可用于灌溉施肥、叶面施肥及无土栽培等,在全世界广泛应用。我国现行农业行业标准《水溶肥料 汞、砷、镉、铅、铬的限量要求》(NY 1110-2010)^[3],对水溶肥料中有毒有害元素进行了严格的限制,确保其施用的环境安全。但大量检测发现,水溶肥料中的有毒有害重金属存在一

定的超标现象,如果不合格产品流入市场,势必对农田造成严重污染。因此,了解水溶肥料中有毒有害重金属含量状况,深入调查重金属来源,进而对我国肥料限量标准进行系统的研究分析,对于减少水溶肥料土壤重金属污染和保障农产品安全具有重要的现实意义。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试水溶肥料为国家化肥质量监督检验中心(北京)登记肥料产品,总计 4027 个,其中大量元素水溶肥料 973 个,微量元素水溶肥料 984 个,含氨基酸水溶肥料 969 个,含腐植酸水溶肥料 1000 个,中量元素水溶肥料 101 个。

1.2 试样制备

固体样品经多次缩分后,取出约 100 g,将其迅速研磨至全部通过 0.50 mm 孔径筛(如样品潮湿,可通过 1.00 mm 筛子),混合均匀,置于洁净、干燥容器中。液体样品经多次摇动后,迅速取出约 100 mL,置于洁净、干燥容器中。

1.3 检测方法

采用农业行业标准 NY/T 1978-2010《肥料 汞、砷、镉、铅、铬含量的测定》^[4]方法,As、Hg 含量的测定采用原子荧光光谱法,Pb、Cd、Cr 含量的测定采用原子吸收分光光度法。

1.4 水溶肥料重金属来源调查方法

为了查明水溶肥料中重金属来源,本文对重金属超标的 245 个样品进行了跟踪调查,调查采用问卷与电话沟通相结合的方式,重点调查了生产原料和加工工艺等各个与产品质量有关的环节。调查有效样本共 127 个。

2 结果与分析

2.1 水溶肥料重金属含量及超标情况

2.1.1 水溶肥料重金属含量及超标率 农业行业标

准 NY/T 1110-2010《水溶肥料 汞、砷、镉、铅、铬的限量要求》中 Hg、As、Cd、Pb、Cr 的限量值分别为 $Hg \leq 5 \text{ mg/kg}$ 、 $As \leq 10 \text{ mg/kg}$ 、 $Cd \leq 10 \text{ mg/kg}$ 、 $Pb \leq 50 \text{ mg/kg}$ 、 $Cr \leq 50 \text{ mg/kg}$ 。从表 1 来看,除微量元素水溶肥料中的 Cd 以外,5 种水溶肥料中重金属平均值均符合 NY/T 1110-2010 标准要求,且远远低于限量值,说明水溶肥料中重金属总体上是安全的。其中,Hg 含量最低,低于检测限,As 和 Cr 平均值接近,略高于 2.0 mg/kg ,Cd 平均值 7.2 mg/kg 。值得注意的是微量元素水溶肥料中 Cd 含量达 20.4 mg/kg ,超过 Cd 限量值,实际上在 984 个样品中,97.56% 的样品 Cd 含量在 $0 \sim 10 \text{ mg/kg}$ 范围内,这个数值之所以较高,是因为有 5 个样品 Cd 含量每千克达到数千毫克的结果。Pb 含量最高,平均为 11.7 mg/kg 。

表 1 水溶肥料中 As、Pb、Cd、Cr、Hg 含量 (mg/kg)

Table 1 As, Pb, Cd, Cr and Hg contents in water-soluble fertilizers

肥料 Fertilizer	样本量 Sample No.	As	Pb	Cd	Cr	Hg
大量元素水溶肥料 Fertilizer-NPK	973	3.7 ± 8.8	15.2 ± 5.9	3.8 ± 30.0	1.6 ± 5.4	nd
微量元素水溶肥料 Fertilizer-micronutrients	984	1.7 ± 4.9	11.3 ± 12.0	20.4 ± 249.2	1.8 ± 2.6	nd
含氨基酸水溶肥料 Fertilizer-amino-acids	969	0.6 ± 2.0	7.4 ± 6.2	4.4 ± 51.3	3.0 ± 4.0	nd
含腐植酸水溶肥料 Fertilizer-humic-acids	1000	2.2 ± 3.7	10.8 ± 6.6	1.4 ± 4.5	3.1 ± 4.1	nd
中量元素水溶肥料 Fertilizer-Ca and Mg	101	0.0 ± 0.2	26.6 ± 5.2	2.2 ± 0.6	1.4 ± 0.6	nd
平均 Average	805	2.2 ± 5.9	11.7 ± 8.6	7.2 ± 88.1	2.3 ± 4.3	nd

注 (Note): Fertilizer-NPK—Water-soluble fertilizers containing nitrogen, phosphorus and potassium; Fertilizer-micronutrients—Water-soluble fertilizers containing micronutrients; Fertilizer-amino-acids—Water-soluble fertilizers containing amino-acids; Fertilizer-humic-acids—Water-soluble fertilizers containing humic-acids; Fertilizer-Ca and Mg—Water-soluble fertilizers containing calcium and magnesium; nd—未检测出 N of detectable.

根据农业行业标准 NY/T 1110-2010,水溶肥料中重金属超标率总体来看均较低。5 种肥料中 Pb、Cr 和 Hg 超标率全部小于 1%,多数为 0。As 和 Cd 超标率略高于其它 3 种重金属,多在 $0 \sim 2.85\%$ 之间。大量元素水溶肥料中的砷超标率较高,为 11.00%,重金属主要

来自原料磷酸二氢钾等各种磷肥。重金属超标率按肥料种类由高到低依次是:大量元素水溶肥料 > 微量元素水溶肥料 > 含腐植酸水溶肥料 > 含氨基酸水溶肥料 > 中量元素水溶肥料;按重金属元素从高到低的顺序是:As > Cd > Pb > Cr > Hg(表 2)。

表 2 水溶肥料重金属超标率 (%)

Table 2 Proportion of water-soluble fertilizers with heavy metal exceeding the limits

肥料 Fertilizer	As	Pb	Cd	Cr	Hg	平均 Average
大量元素水溶肥料 Fertilizer-NPK	11.00	0.00	2.06	0.10	0.00	2.63
微量元素水溶肥料 Fertilizer-micronutrients	2.85	0.81	2.44	0.10	0.00	1.24
含氨基酸水溶肥料 Fertilizer-amino-acids	1.14	0.00	1.24	0.00	0.00	0.47
含腐植酸水溶肥料 Fertilizer-humic-acids	2.50	0.00	0.60	0.10	0.00	0.64
中量元素水溶肥料 Fertilizer-Ca and Mg	0.00	0.99	0.00	0.00	0.00	0.20
平均 Average	3.50	0.36	1.27	0.06	0.00	

2.1.2 重金属超标程度和范围 本文对超标的 245 个样品重金属检测结果进行了统计(表 3)。从重金属超标程度来看,Cd 超标最严重,是标准限量值(≤ 10 mg/kg)的几至几十倍,且变化范围也最大。其中,微量元素水溶肥料超标程度最大,Cd 平均值达 810.7 mg/kg,变化范围多在十几至几百 mg/kg,

最高可达 4953 mg/kg。As、Pb 和 Cr 超标程度接近,一般是限量值的 1 至几倍。从不同肥料种类来看,微量元素水溶肥料重金属超标程度最大,As、Pb、Cd、Cr 4 种重金属含量全部最高,其次是大量元素水溶肥料,中量元素水溶肥料超标程度最低。

表 3 超标重金属含量 (mg/kg)

Table 3 Contents of heavy metals exceeding the limits in water-soluble fertilizers

项目 Item	肥料 Fertilizer	As	Pb	Cd	Cr	Hg
平均值	大量元素水溶肥料 Fertilizer-NPK	22.9(107)	—	104.6(20)	156.0(1)	—
Average	微量元素水溶肥料 Fertilizer-micronutrients	24.7(28)	94.6(8)	810.7(24)	310.0(1)	—
	含氨基酸水溶肥料 Fertilizer-amino-acids	16.8(11)	—	231.6(12)	—	—
	含腐植酸水溶肥料 Fertilizer-humic-acids	18.0(25)	—	39.4(6)	58.0(1)	—
	中量元素水溶肥料 Fertilizer-Ca and Mg	—	53.0(1)	—	—	—
平均 Average		22.1	90.0	415.5	174.7	—
变化范围	大量元素水溶肥料 Fertilizer-NPK	11 ~ 108	—	11 ~ 742	—	—
Variation	微量元素水溶肥料 Fertilizer-micronutrients	11 ~ 118	59 ~ 150	12 ~ 4953	—	—
	含氨基酸水溶肥料 Fertilizer-amino-acids	11 ~ 36	—	11 ~ 1124	—	—
	含腐植酸水溶肥料 Fertilizer-humic-acids	11 ~ 55	—	11 ~ 87	—	—
	中量元素水溶肥料 Fertilizer-Ca and Mg	—	—	—	—	—

注(Notes): 括号中数字为超标样品数量 Number in the bracket are the number of samples in which the heavy metal contents exceed the limits.

2.2 水溶肥料中重金属来源

水溶肥料中的 As、Pb、Cd、Cr 主要来自于两个途径,一是生产原料,二是生产过程。由表 4 可看出,生产原料是重金属最主要来源,共计二十余种,主要为磷肥和微量元素肥料,占一半以上。磷肥以磷酸二氢钾为主,其次是磷酸一铵、磷酸二铵、磷酸和聚磷酸铵等,微量元素肥料主要是硫酸锌和硫酸亚铁,还有硫酸锰、硫酸铜和硼酸等。127 个超标样品中,24 个样品中的 As 和 Cd 来自磷肥,其中 14 个来自磷酸二氢钾,10 个来自其它磷肥。42 个样品中的 As、Pb、Cd、Cr 来自微量元素肥料,其中 26 个来自硫酸锌,8 个来自硫酸亚铁,其余来自硫酸锰、硫酸铜等。11 个样品中的 As、Cd 来自腐植酸产品,3 个样品中的 As、Cd 来自氨基酸。除以上原料外,部分重金属还来源于硫酸镁、硫酸铵、硫酸钾和一些其它肥料,如鱼下脚料、自制浓缩液等。

除原料外,生产过程控制不严格也可能造成重金属超标,如设备污染、原料污染或样品不均匀等,6 个样品重金属超标与此有关。

值得注意的是,本次调查中有 32 个(约占四

分之一)企业不清楚产品中重金属超标的原因,产品检测出现重金属不合格后,企业并没有及时查找重金属的来源。再次生产多采用更换所有原料或盲目更换某个原料的作法,产品质量难以得到控制。

2.2.1 大量元素水溶肥料 大量元素水溶肥料中重金属主要来自磷肥和微量元素肥料。大量元素水溶肥料中重金属超标以 As 为主,As 除了主要来自磷酸二氢钾、磷酸一铵等磷肥(18 个)以外,来自硫酸锌、硫酸亚铁、和硫酸锰等微量元素肥料(10 个)也不可忽视(表 4)。

2.2.2 微量元素水溶肥料 微量元素水溶肥料中重金属最主要来自硫酸锌和硫酸亚铁,硫酸锰和硫酸铜也是重金属的来源之一。从调查结果(表 4)可以看出,微量元素水溶肥料重金属超标最为严重,As、Pb、Cd、Cr 均存在超标,重金属主要来自硫酸锌和硫酸亚铁,硫酸锌中 As、Pb、Cd 含量较高,硫酸亚铁中 As、Pb、Cd、Cr 含量均较高,其它微量元素肥料如硫酸锰、硫酸铜也会导致 As 和 Cd 超标。

表 4 水溶肥料中重金属来源
Table 4 Source of heavy metals in water-soluble fertilizers

肥料 Fertilizer	其它磷肥 ^a										重金属 Heavy metal											
	KH ₂ PO ₄	Other phosphatics	ZnSO ₄	FeSO ₄	MnSO ₄	CuSO ₄	H ₃ BO ₃	EDTA-Zn	Humic acid	Amino acid	MgSO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	b	c	d						
大量元素水溶肥料	11	7	4	2	1		2	1			1		2		1	6						
Fertilizer-NPK		1	2	1			1				1				2	6						
微量元素水溶肥料			4	1		2					1					1						
Fertilizer-micronutrients			7	1	1									1		2						
含氨基酸水溶肥料			2	1												1						
Fertilizer-amino-acids				1																		
含腐植酸水溶肥料	3	2	5						10	2		1		1	1	5						
Fertilizer-humic-acids			1						1							3						
总计 Total	14	10	26	8	2	2	3	1	11	3	3	1	2	3	6	32						

注 (Note) : a—磷酸一铵、磷酸二铵、磷酸和聚磷酸铵等 Monoammonium phosphate, diammonium phosphate, phosphoric acid and ammonium polyphosphate etc. ; b—自制浓缩液、鱼下脚料、葡萄糖 Self-made concentrate, fish scraps and glucose ; c—除原料以外的其它来源,如设备污染等 Other sources except raw material, eg. equipment pollution etc ; d—企业不清楚重金属来源 The respondents don't know the source of heavy metals.

2.2.3 含氨基酸水溶肥料和含腐植酸水溶肥料 其多来源于各种微量元素肥料、氨基酸和腐植酸肥料。由表4可知,含氨基酸水溶肥料中As和Cd主要来自硫酸锌、硫酸亚铁和氨基酸。含腐植酸水溶肥料重金属超标集中在As上,As的主要来源于腐植酸钠和腐植酸钾(10个),其次来源于磷酸二氢钾和磷酸一铵(5个)。Cd主要来自腐植酸和硫酸锌(2个)。

2.3 原料中的重金属含量

为进一步了解原料中重金属含量水平,本研究通过总结国内外一些公开发表的研究结果,对水溶肥料生产中常用的原料中重金属含量进行了分析。

2.3.1 氮肥重金属含量 氮肥(尿素、硝酸铵、硫酸铵、硝酸钙等)中As、Pb、Cd、Cr、Hg含量都极低,一般分布在 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ mg/kg之间,尿素中重金属明显低于其它氮肥,因为尿素是由液态 NH_3 和 CO_2 为原料合成的, NH_3 和 CO_2 中重金属微乎其微(表5)。国内杭州、宁波、北京等地氮肥中重金属含量基本在 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ mg/kg之间。美国尿素、硝酸铵、硫酸铵和硝酸钙几种不同氮肥品种重金属含量在 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ mg/kg之间,略高于我国,差异不大。无论国内还是国外,氮肥中的重金属都不存在环境风险,作为水溶肥料的原料比较安全。

2.3.2 磷肥重金属含量 作为最常用的三大化肥之一,磷肥被广泛用于农业生产,其主要原料磷矿石天然伴生镉,每千克磷矿石中的镉含量从零点几毫克到几百毫克不等^[10]。磷矿石通过一定的工艺加工,部分重金属会随原料进入磷肥。从表6可以看出,磷肥中As、Pb、Cd、Cr、Hg含量都比较高,一般在几到几百mg/kg之间,明显高于氮肥和钾肥(表7),大约是氮肥和钾肥的几至上百倍。国产过磷酸钙、重过磷酸钙、钙镁磷肥和磷酸一铵等6种磷肥中,As含量普遍较高,6个超过20 mg/kg,最高为山东和北京的过磷酸钙,达43.85 mg/kg;Pb含量变化较大,7个小于10 mg/kg,2个高于100 mg/kg,最高可达242.1 mg/kg;Cr含量较高,多在几十mg/kg,最高达252.0 mg/kg;Cd和Hg含量普遍较低,多数小于1 mg/kg。与国内相比,国外磷肥As、Cr、Hg含量无明显差异,但Pb含量比国内低,而Cd含量明显高于国内磷肥。所以,磷肥作为原料,重金属必须严格检验,否则极易导致超标。

2.3.3 钾肥重金属含量 钾肥是由含钾矿物经分离、精炼、提纯制成,重金属含量比较低。国内外

研究资料(表7)表明,钾肥(氯化钾、硝酸钾、硫酸钾镁)中As、Pb、Cd、Cr、Hg含量都很低,多数小于1 mg/kg。可见钾肥和氮肥一样,作为水溶肥料的原料,基本不会带来环境风险。

2.3.4 微量元素肥料中的重金属 为什么水溶肥料中As、Pb、Cd、Cr超标多与微量元素肥料有关?研究发现,这是由于生产微量元素肥料的矿石常常与这些重金属共生,如Cd在自然界中主要以硫镉矿形式存在,并常与Zn、Pb、Cu和Mn等矿共存,另一种矿—闪锌矿中也经常含Cd。此外,菱镉矿与菱锌矿的晶体结构和许多矿物特征非常相似,Zn可以类质同象代替菱镉矿中的Cd^[20-21]。所以一些加工工艺较差的肥料,如硫酸锌、硫酸铜、硫酸锰中Cd的含量往往较高,不能达到标准限量要求。

2.4 我国现行肥料标准中重金属限量

从表8可以看出,我国主要磷肥产品,包括磷酸二氢钾(农业用)(HG 2321-92)、磷酸一铵、磷酸二铵(GB 10205-2009)、过磷酸钙(GB 20413-2006)和钙镁磷肥(GB 20412-2006)标准中对As、Pb、Cd、Cr、Hg均没有限量要求,仅磷酸二氢钾(工业用)(HG 2321-92)对As和Pb规定了限量,也就是说多数磷肥产品中重金属含量不作为产品质量合格检测的指标。因此,就重金属而言,我国磷肥产品必然良莠不齐。以过磷酸钙为例(表6),国内不同地区的产品中重金属含量差异巨大,山东和北京的过磷酸钙As、Pb和Cr明显高于其它地区,是其它地区的几至几十倍。

我国主要微量元素肥料标准中对As、Pb、Cd多数都制定了限量值,但限量值普遍偏高。硫酸铜(农用)(GB 437-2009)、农业用硫酸锰(NY/T 1111-2006)和农业用硫酸锌(HG 3277-2000)重七水金属限量值都达到几十甚至上百mg/kg。以农业用硫酸锌(合格品)为例,As、Pb、Cd限量分别为70 mg/kg、100 mg/kg和30 mg/kg,远远超过水溶肥料中As(≤ 10 mg/kg)、Pb(≤ 50 mg/kg)、Cd(≤ 10 mg/kg)限量要求。工业硼酸仅优等品对Pb作了限量,一等品和合格品无重金属限量要求。所有微量元素肥料标准中对Cr和Hg均未制定限量。我国颁布的另一标准——肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标(GB/T 23349-2009),虽然对As、Pb、Cd、Cr、Hg都作了限量要求,但该标准并不是强制性标准,而且由于不是针对具体肥料制定,限量值过高。

表 5 国内外氮肥重金属含量 (mg/kg)
Table 5 Heavy metals contents in nitrogen fertilizers

肥料 Fertilizer	地点 Site	样本量 Sample No.	As	Pb	Cd	Cr	Hg	文献 Reference
尿素 Urea	杭州 Hangzhou、宁波 Ningbo	6	0.18	0.03				[5]
尿素 Urea	北京 Beijing	3	0.010	0.004	0.00		0.00	[6]
尿素 Urea、硝酸铵 Ammonium nitrate、硫酸铵 Ammonium sulfate、碳酸氢铵 Ammonium bicarbonate	辽宁 Liaoning、吉林 Jilin、黑龙江 Heilongjiang、内蒙古 Inner Mongolia、山东 Shandong、安徽 Anhui	10	0.012	<0.0005			0.094	[7]
硫酸铵 Ammonium sulfate	北京 Beijing	3	0.042	0.124	0.022		0.027	[6]
尿素 Urea	美国德克萨斯州 Texas, USA	1	<0.4	<0.4	<0.2	nd	<0.4	[15]
尿素 Urea	美国纽约 New York, USA	1	<1	0.3	<0.1	<1	<0.01	[16]
硝酸铵 Ammonium nitrate	美国德克萨斯州 Texas, USA	1	<0.4	<0.4	<0.2	nd	<0.4	[15]
硝酸铵 Ammonium nitrate	美国纽约 New York, USA	1	<1	0.2	<0.1	<1	<0.01	[16]
硫酸铵 Ammonium sulfate	美国德克萨斯州 Texas, USA	2	0.4	<0.4	<0.2	2.14	<0.4	[15]
硫酸铵 Ammonium sulfate	美国北卡罗来纳州 North Carolina, USA	1	0.4	<0.3	<0.2	4		[16]
硝酸钙 Calcium nitrate	美国纽约 New York, USA	1	<1	0.3	<0.1	<1	0.03	[17]

表 6 国内外磷肥重金属含量 (mg/kg)
Table 6 Heavy metal contents in phosphate fertilizers at home and abroad

肥料 Fertilizer	地点 Site	样本量 Sample No.	As	Pb	Cd	Cr	Hg	文献 Reference
过磷酸钙 Superphosphate	杭州 Hangzhou、宁波 Ningbo	3		31.16	0.63			[5]
过磷酸钙 Superphosphate	贵州 Guizhou	7	痕量 Trace	8.35	0.11	60.35	2.31	[8]
过磷酸钙 Superphosphate	武威 Wuwei	2	14.4	63.3	1.99			[9]
过磷酸钙 Superphosphate	中国 China	30			0.75			[10]
过磷酸钙 Superphosphate	山东 Shandong、北京 Beijing		43.85	147.25	1.65	252.0		[11]
过磷酸钙 Superphosphate	中国 China	33	14.5	55.9	3.6	25.3	5.6	[12]
重过磷酸钙 Concentrated superphosphate	武威 Wuwei	3	16.4	52	2.71			[9]
钙镁磷肥 Calcium-magnesia phosphate	杭州 Hangzhou、宁波 Ningbo	3		3.52	0.08			[5]
钙镁磷肥 Calcium-magnesia phosphate	贵州 Guizhou	6	4.37	6.20	0.10	156.93	0.27	[8]
钙镁磷肥 Calcium-magnesia phosphate	中国 China	30			0.11			[10]
磷酸一铵 Monoammonium phosphate	中国 China	12	24.8	18.0	3.2	27.9	0.1	[12]

续表 6 Table 6 Continued

肥料 Fertilizer	地点 Site	样本量 Sample No.	As	Pb	Cd	Cr	Hg	文献 Reference
磷酸一铵 Monoammonium phosphate	武威 Wuwei	3	39.5	3.6	2.9			[9]
磷酸二铵 Diammonium phosphate	中国 China	13	24.1	13.0	4.0	31.7	0.1	[12]
磷酸二铵 Diammonium phosphate	武威 Wuwei	3	13.4	0	2.86			[9]
磷矿石 Phosphate ore	中国 China	8	4.43	6.35	0.23	17.62	0.04	[13]
磷矿石 Phosphate ore	云南 Yunnan		25.0	242.1	3.8	47.3		[11]
磷矿石 Phosphate ore	海口 Haikou、昆明 Kunming	3	27.14				0.17	[14]
磷肥 Phosphate fertilizer	辽宁 Liaoning、吉林 Jilin、黑龙江 Heilongjiang、 内蒙古 Inner Mongolia、山东 Shandong、安徽 Anhui	7		0.93	0.50		0.052	[7]
过磷酸钙 Superphosphate	巴西 Brazil	5		51	2.5	20		[18]
过磷酸钙 Superphosphate	美国纽约 New York, USA	1	8	9.9	3.1	33	0.04	[17]
重过磷酸钙 Concentrated superphosphate	巴西 Brazil	1		10	2.6	14		[18]
重过磷酸钙 Concentrated superphosphate	美国纽约 New York, USA	1	11	5.7	8.1	83	0.03	[17]
重过磷酸钙 Concentrated superphosphate	美国德克萨斯州 Texas, USA	2	15.8	12.1	5.6	88.9	<0.4	[15]
熔融磷肥 Fused phosphate	巴西 Brazil	3		35	3.4	986		[18]
磷酸一铵 Monoammonium phosphate	巴西 Brazil	3		13	2.9	15		[18]
磷酸一铵 Monoammonium phosphate	美国德克萨斯州 Texas, USA	2	12.3	1.5	2.1	16.9	<0.4	[15]
磷酸一铵 Monoammonium phosphate	美国北卡罗来纳州 North Carolina, USA	1	10.9	<0.9	<0.3	16		[16]
磷酸二铵 Diammonium phosphate	美国北卡罗来纳州 North Carolina, USA	1	16.2	0.6	35.5	209		[16]
磷酸二铵 Diammonium phosphate	美国德克萨斯州 Texas, USA	2	13.0	2.9	20.0	196	<0.4	[15]
磷矿石 Phosphate ore	美国北卡罗来纳州 North Carolina, USA	2	18.5	16.9	25.0	86.6	<0.4	[16]
NPK 复合肥 NPK composite fertilizer、磷矿石 Phosphate ore、过磷酸钙 Superphosphate、 重过磷酸钙 Concentrated superphosphate、 磷酸一铵 Monoammonium phosphate	奥地利 Austria、比利时 Belgium、丹麦 Denmark、芬兰 Finland、法国 France、德国 Germany、爱尔兰 Ireland、 意大利 Italy、荷兰 Netherlands、葡萄牙 Portugal、 西班牙 Spain、瑞典 Sweden	196	7.6	2.9	7.4	89.5		[19]

表 7 国内外钾肥重金属含量 (mg/kg)
Table 7 Heavy metal contents in potash fertilizers at home and abroad

肥料 Fertilizer	地点 Site	样本量 Sample No.	As	Pb	Cd	Cr	Hg	文献 Reference
氯化钾 Potassium chloride	杭州 Hangzhou、宁波 Ningbo	6		0.69	0.05			[5]
钾肥 Potash fertilizer	辽宁 Liaoning、吉林 Jilin、 黑龙江 Heilongjiang	4		<0.0008	0.05		0.207	[7]
氯化钾 Potassium chloride	美国德克萨斯州 Texas, USA	2	<0.4	0.7	<0.2	<1.05	<0.4	[15]
硝酸钾 Potassium nitrate	美国纽约 New York, USA	1	<1	1.5	<0.1	5.0	<0.01	[17]
硫酸钾镁 Sulphate-potassium magnesium	美国德克萨斯州 Texas, USA	2	<0.6	1.2	0.5	2.75	<0.4	[15]

表 8 我国肥料标准中重金属限量 (mg/kg)
Table 8 Limits of heavy metals in some fertilizer standards in China

标准 Standard	类型 Type	As	Pb	Cd	Cr	Hg
磷酸二氢钾 Monopotassium phosphate HG 2321-92 ^[22]	工业用 For industrial use	50	50	—	—	—
	农业用 For crops use	—	—	—	—	—
磷酸一铵、磷酸二铵 Monoammonium phosphate, diammonium phosphate GB 10205-2009 ^[23]		—	—	—	—	—
过磷酸钙 Superphosphate GB 20413-2006 ^[24]		—	—	—	—	—
钙镁磷肥 Calcium-magnesia phosphate GB 20412-2006 ^[25]		—	—	—	—	—
硫酸铜(农用) Copper sulfate(For crops use) GB 437-2009 ^[26]		25	125	25	—	—
化学试剂 七水合硫酸亚铁 Chemical reagent-Iron (II) Sulfate heptahydrate GB/T 664-2011 ^[27]	分析纯 Analytical reagent	2	20	—	—	—
	化学纯 Chemical pure	2	50	—	—	—
农业用硫酸锰 Manganese sulfate for agricultural use NY/T 1111-2006 ^[28]	一水 Manganese sulfate monohydrate	20	100	20	—	—
	七水 Manganese sulfate heptahydrate	20	100	20	—	—
农业用硫酸锌 Zinc sulfate for agricultural use HG 3277-2000 ^[29]	一水 Zinc sulphate monohydrate, 优等品 Superior product	20	20	20	—	—
	一水 Zinc sulphate monohydrate, 一等品 Top quality product	50	100	30	—	—
	一水 Zinc sulphate monohydrate, 合格品 Qualified product	100	150	50	—	—
	七水 Zinc sulphate heptahydrate, 优等品 Superior product	20	20	20	—	—
	七水 Zinc sulphate heptahydrate, 一等品 Top quality product	50	50	20	—	—
	七水 Zinc sulphate heptahydrate, 合格品 Qualified product	70	100	30	—	—
化学试剂 硼酸 Chemical reagent-boric acid GB/T 628-2011 ^[30]	分析纯 Analytical reagent	1	10	—	—	—
	化学纯 Chemical pure	5	30	—	—	—
工业硼酸 Boric acid for industrial use GB/T 538-2006 ^[31]	优等品 Superior product	—	10	—	—	—
	一等品 Top quality product	—	—	—	—	—
	合格品 Qualified product	—	—	—	—	—
钼酸铵 Ammonium molybdate GB/T 3460-2007 ^[32]		—	5	5	—	—
肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标 Ecological index of arsenic, cadmium, lead, chromium and mercury for fertilizers GB/T 23349-2009 ^[33]		50	200	10	500	5

通过不同标准比较可以看出,我国肥料标准化体系还不完善,部分肥料标准中重金属允许量或没有限制或制订的较宽泛,导致肥料产品中重金属含量较高。调查发现,部分企业在原料采购环节把关不严,以工业用肥料作原料,或者购买低价无质量保障的肥料。加之由于生产条件限制,企业没有重金属自检能力,并且不外送有资质的检测机构检测,这就导致在水溶肥料实际生产过程中重金属根本无法得到有效控制。因此,对于水溶肥料企业来说,要选择大企业生产的优等品作为原料,而且要加强原料中重金属的监测。

3 结论与讨论

近些年水溶肥料发展迅速,在农业生产上应用前景广阔,如何有效控制水溶肥料中的重金属含量,保障农产品质量安全值得关注。

水溶肥料中的重金属含量普遍较低,符合 NY/T 1110-2010 限量要求,总体比较安全。部分水溶肥料中重金属存在一定的超标现象,主要集中在 As 和 Cd 上,但超标率不高。通常水溶肥料需经过稀释后进行喷灌或滴灌,重金属含量很低,基本不会对作物造成危害。但个别微量元素水溶肥料中重金属含量较高,特别是 Cd 含量畸高,可达限量的数十倍甚至更高,会对农田和农作物造成较大危害,尤其是施用于镉高积累植物,应引起足够重视。

水溶肥料中的重金属主要来自于生产原料,原料种类繁多,其中一半以上来自磷肥和微量元素肥料,其余来自氨基酸、腐植酸等多种肥料。原料的质量安全与水溶肥料的产品质量息息相关。从我国现行肥料标准来看,虽然对部分肥料中重金属进行了限量,但限量值较宽泛,而且还有相当一部分重金属未作限定,加上还有一些小企业生产的不合格产品流入市场。企业若对生产原料不进行严格的质量控制,产品有可能出现重金属超标,因此必须坚持原料进厂检验的原则。同时,建议相关管理部门尽快制定并完善符合我国实际情况的肥料标准体系,从源头上控制肥料中的重金属含量。并且在制定肥料标准过程中,积极采用国际标准,促进我国肥料产品质量的提高。

要不断完善肥料安全评价体系,对水溶肥料施入土壤后可能对土壤、水、作物所产生影响进行安全评价,对农田环境污染进行动态监测,防止农田重金属污染。总之,合理评价水溶肥料中重金属对农田环境和农产品质量的影响,制定肥料中重金属限量标准化体系,对于保护生态环境、保障农产品质量安全意义重大。

参考文献:

- [1] 梁丽娜,黄雅曦,杨合法,等.污泥农用对土壤和作物重金属累积及作物产量的影响[J].农业工程学报,2009,25(6):81-86.
Liang L N, Huang Y X, Yang H F, *et al.* Effects of farmland application of sewage sludge on crop yields and heavy metal accumulation in soil and crop[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 25(6): 81-86.
- [2] 朱永官,陈保冬,林爱军,等.珠江三角洲地区土壤重金属污染控制与修复研究的若干思考[J].环境科学学报,2005,25(12):1575-1579.
Zhu Y G, Chen B D, Lin A J, *et al.* Heavy metal contamination in Pearl River Delta-Status and research priorities[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(12): 1575-1579.
- [3] NY 1110-2010. 水溶肥料 汞、砷、镉、铅、铬的限量要求[S].
NY 1110 - 2010. Water-soluble fertilizers content limits of mercury, arsenic, cadmium, lead and chromium [S].
- [4] NY/T 1978-2010. 肥料 汞、砷、镉、铅、铬含量的测定[S].
NY/T 1978-2010. Determination of mercury, arsenic, cadmium, lead and chromium content for fertilizers [S].
- [5] 陈林华,倪吾钟,李雪莲,孙建兵.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 L H, Ni W Z, Li X L, Sun J B. Investigation of heavy metal concentrations in commercial fertilizers commonly-used[J]. Journal of Zhejiang Sci-tech University, 2009, 26(2): 223-227.
- [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 Y K, Shen J B, Zhang F S. Application of ICP-MS to determination of heavy metal content of heavy metals in two kinds of N fertilizer[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(10): 2425-2427.
- [7] 王起超,麻壮伟.某些市售化肥的重金属含量水平及环境风险[J].农村生态环境,2004,20(2):62-64.
Wang Q C, Ma Z W. Heavy metals in chemical fertilizer and environmental risks[J]. Rural Eco-Environment, 2004, 20(2): 62-64.
- [8] 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 H Y, Gao X, Han F. Contents of heavy metal in chemical fertilizer in Guizhou province[J]. Tillage and Cultivation, 2006(4): 18-19.
- [9] 周永锋,刘兴成,周艳琳.肥料中重金属含量及其对干旱灌溉农区玉米吸收累积的影响[J].农业环境科学学报,2006(25):503-506.
Zhou Y F, Liu X C, Zhou Y L. Contents of heavy metals in fertilizers and their accumulation in corn under arid agriculture with irrigation [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006(25): 503-506.
- [10] 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):150-153.
Lu R K, Shi Z Y, Xiong L M. Cadmium contents of rock

- phosphates and phosphate fertilizers of China and their effects on ecological environment [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1992, 29 (2): 150–153.
- [11] 丛艳国, 魏立华. 土壤环境重金属污染物来源的现状分析[J]. *现代化农业*, 2002, (1): 18–20.
Cong Y G, Wei L H. The present situation analysis of soil heavy metal pollutant source [J]. *Modernizing Agriculture*, 2002, (1): 18–20.
- [12] 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 Z H, Liu H F, Wang X. Toxic substances contents in fertilizers and its environmental risk assessment in China [J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2009, (4): 44–47.
- [13] 魏晓晴. 磷矿石中重金属元素检测及其抗性菌研究[D]. 沈阳: 辽宁师范大学硕士学位论文, 2007.
Wei X Q. Heavy metal element examination and its resistant fungus in phosphorus ore [D]. Shenyang: MS Thesis of Liaoning Normal University, 2007.
- [14] 李兴林, 王传化, 熊晓红, 等. 氢化物发生-原子吸收光谱法测定磷矿石、湿法磷酸中微量砷、汞元素的应用研究[J]. *磷肥与复肥*, 2009, 24(6): 67–70.
Li X L, Wang C H, Xiong X H, *et al.* Application study on HG-AAS for the determination of trace arsenic and mercury in phosphate rock and WPA [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2009, 24(6): 67–70.
- [15] Raven K P, Loeppert R H. Trace element composition of fertilizers and soil amendments [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26(3–4): 551–557.
- [16] Raven K P, Reynolds J W, Loeppert R H. Trace element analyses of fertilizers and soil amendments by axial-view inductively-coupled plasma atomic emission spectrophotometry [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1997, 28(3–5): 237–257.
- [17] Murray B M, Graeme S. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2001, 32 (1&2): 139–156.
- [18] Ursula G, Arnaldo A R. Trace elements in Brazilian agricultural limestones and mineral fertilizers [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1999, 30(5&6): 605–620.
- [19] Generose N, Erik S. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 390: 53–57.
- [20] 刘铁庚, 叶霖, 王兴理, 司荣军. 中国首次发现菱镉矿[J]. *中国地质*, 2005, 32(3): 443–446.
Liu T G, Ye L, Wang X L, Si R J. First discovery of otavite in China [J]. *Geology in China*, 2005, 32(3): 443–446.
- [21] 宁海容, 张喜才. 饲料中镉来源、危害及其测定方法进展[J]. *饲料研究*, 2012, (9): 71–72.
Ning H R, Zhang X C. Source, hazard and measurement methods of cadmium in feed[J]. *Feed Research*, 2012, (9): 71–72.
- [22] HG 2321–92. 磷酸二氢钾[S].
HG 2321–92. Monopotassium phosphate[S].
- [23] GB 10205–2009. 磷酸—铵、磷酸二铵[S].
GB 10205–2009. Monoammonium phosphate, diammonium phosphate[S].
- [24] GB 20413–2006. 过磷酸钙[S].
GB 20413–2006. Superphosphate[S].
- [25] GB 20412–2006. 钙镁磷肥[S].
GB 20412–2006. Calcium-magnesia phosphate[S].
- [26] GB 437–2009. 硫酸铜(农用)[S].
GB 437–2009. Copper sulfate(for crops use)[S].
- [27] GB/T 664–2011. 化学试剂 七水合硫酸亚铁[S].
GB/T 664–2011. Chemical reagent-iron (II) sulfate heptahydrate[S].
- [28] NY 1111–2006. 农业用硫酸锰[S].
NY 1111–2006. Manganese sulfate for agricultural use[S].
- [29] HG 3277–2000. 农业硫酸锌[S].
HG 3277–2000. Zinc sulfate for agricultural use[S].
- [30] GB/T 628–2011. 化学试剂 硼酸[S].
GB/T 628–2011. Chemical reagent-boric acid[S].
- [31] GB/T 538–2006. 工业硼酸[S].
GB/T 538–2006. Boric acid for industrial use[S].
- [32] GB/T 3460–2007. 钼酸铵[S].
GB/T 3460–2007. Ammonium molybdate[S].
- [33] GB/T 23349–2009. 肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标[S].
GB/T 23349–2009. Ecological index of arsenic, cadmium, lead, chromium and mercury for fertilizers[S].