

我国不同肥料品种中砷、铬、铅、镉、汞和铊的含量与评价

段路路^{1,3}, 杨一^{2,3*}, 房朋^{1,3}, 黄河清^{2,3}, 朱国梁², 师蓉¹

(1 上海化工研究院有限公司, 上海 200062; 2 上海化工院检测有限公司, 上海 200062;
3 国家化肥质量检验检测中心(上海), 上海 200062)

摘要:【目的】研究我国不同肥料品种中砷(As)、铬(Cr)、铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)和铊(Tl)的含量及污染程度, 为了解我国肥料安全现状, 减轻重金属环境风险, 保障粮食安全提供支撑。【方法】本研究中采集氮肥、磷肥、钾肥、复合肥料、掺混肥料和其他肥料共6类17种代表性肥料样品400个。采用GB/T 23349—2020《肥料中砷、镉、铬、铅、汞含量的测定》规定的方法检测了肥料中As、Cd、Pb、Cr、Hg和Tl 6种重金属的含量, 同时采用单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法评价了重金属的污染程度。【结果】所检测的400个样本中共有11个样本出现重金属超标情况, 超标率为2.75%。6类肥料中有3类出现超标样品, 超标率由高到低分别为磷肥、其他肥料和复合肥料; 6类重金属中仅Cr未出现超标情况。综合单因子污染指数和内梅罗综合污染指数计算结果显示, 6类肥料大类中磷肥达到轻度污染等级, 磷肥的6种重金属的单因子污染指数处于较高水平, 其中Hg的单因子污染指数达到1.5, 达到轻度污染等级。【结论】依据我国现行的强制性国家标准GB 38400—2019《肥料中有毒有害物质的限量要求》, 除磷肥外, 我国其他肥料总体质量较好, 重金属超标率较低, 农田施用安全。磷肥、复合肥料和其他肥料中Hg、As和Tl主要来源于生产原料, 肥料生产过程中应尽量避免原料中重金属的引入。

关键词: 肥料; 重金属; 含量标准; 单因子污染指数; 内梅罗综合污染指数

The status quo of arsenic, chromium, lead, cadmium, mercury and thallium content in main chemical fertilizer categories in China

DUAN Lu-lu^{1,3}, YANG Yi^{2,3*}, FANG Peng^{1,3}, HUANG He-qing^{2,3}, ZHU Guo-liang², SHI Rong¹

(1 Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062; 2 Shanghai Research Institute of Chemical Industry Testing Co., Ltd., Shanghai 200062; 3 National Inspection & Testing Center for Quality of Fertilizer (Shanghai), Shanghai 200062)

Abstract: 【Objectives】 Investigation of the contents of As, Cr, Pb, Cd, Hg and thallium (Tl) in different kinds of chemical fertilizers will provide reference for the safe application of chemical fertilizers, and insurance of the food safety. 【Methods】 Total 400 samples were taken from 17 kinds of representative fertilizers in 6 categories including nitrogenous fertilizer, phosphate fertilizer, potassium fertilizer, compound fertilizer, bulk blending fertilizer and other fertilizer, and the contents of As, Cd, Pb, Cr, Hg and Tl were determined. The safety status of the fertilizers was evaluated via GB/T 23349—2020 *Determination of arsenic, cadmium, chromium, lead and mercury contents for fertilizers*. The contamination level of heavy metals was calculated using the method of single factor index and Nemerow pollution index. 【Results】 In 11 fertilizer samples, the heavy metal contents exceed the standard limit, accounting for 2.75% of total samples. Three in the 6 types of fertilizers were tested standard-exceeded samples, and phosphate fertilizer, other fertilizers and compound fertilizer ranked the top three in over-standard rate from high to low. Among the six heavy metals, Cr did not exceed the standard limit in all kinds of fertilizers. Based on the comprehensive calculation results of single factor pollution index and Nemerow pollution index, phosphorus fertilizer reached light pollution level, due to the relatively high level of six heavy

收稿日期: 2024-01-16 接受日期: 2024-04-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFD1700205)。

联系方式: 段路路 E-mail: dll@ghs.cn; * 通信作者 杨一 E-mail: yy@ghs.cn

metals, and Hg had the highest single factor pollution index (1.5), indicating that the level of Hg in phosphorus fertilizer reached the light pollution level. 【Conclusions】 Evaluated with the existing domestic standard GB 38400-2019, all the chemical fertilizer categories, excluding phosphate fertilizer, are low in heavy metal contents and safe for field application. Inspection is recommended based on the levels of Hg, As and Tl in phosphate fertilizer, compound fertilizer and new-type fertilizers, due to the heavy metal sources in the raw materials.

Key words: fertilizer; heavy metal; limitation standard; single factor pollution index; Nemerow pollution index

肥料是保障全球粮食和农产品供应、消除人类饥饿危机的重要生产资料之一。我国是世界上最大的肥料生产国和消费国, 肥料产业是现代农业的重要支撑, 是关系国计民生的重要基础。肥料产业的健康有序发展以及产品的安全合理使用, 关系到国家粮食安全和现代农业可持续发展。随着科学技术的发展, 各种肥料广泛生产和施用, 一些生产原料如磷矿石本身含有的杂质以及生产流程的污染, 使得磷肥中常含有各种污染物质^[1]。也有一些厂家将含有有害物质的工业废弃物作为肥料加工原料, 严重影响了生态环境和人身安全, 由肥料污染带来的食品安全和土壤污染问题有恶化的趋势, 尤其是重金属污染^[2-3]。因此, 肥料安全是食品安全的源头保证, 把好肥料质量安全关是食品安全的前提和基础。

肥料中砷 (As)、镉 (Cd)、铬 (Cr)、铅 (Pb)、汞 (Hg) 和铊 (Tl) 等重金属污染物随肥料进入土壤后会被植物吸收, 从而通过食物链间接或者直接影响动物以及人类的健康, 影响到居民的“餐桌”安全^[4], 从而对人们的身体健康造成危害, 并引发一系列疾病^[5-6], 如日本的“水俣病”、湖南的“镉大米”等重金属事件, 都引起了人们对重金属污染的强烈关注。由于重金属的隐蔽性、潜伏性、易积累、不易降解的特点, 严格控制肥料中各种有毒有害重金属的含量尤为重要。研究表明, 全国不同地区 5 种水溶性肥料中砷、镉、铬、铅、汞均有超标, 其中镉超标率最高, 含量最高达 4953 mg/kg^[7]。另有研究^[8]表明, 我国 212 个堆肥样品中砷的超标率达到了 13.7%, 镉的超标率达到了 2.4%。朱建华等^[9]对上海市 331 个有机肥料样品重金属进行分析检测, 砷、镉、铬的超标率分别为 18.64%、5.42% 和 0.34%。在这些重金属污染物中, 铊^[10]是一种剧毒物质, 其毒性超过了铅和汞, 被我国列入 13 种优先控制污染物名单中, 也是世界卫生组织 (World Health Organization, WHO) 重点限制的危险废物和美国工厂自动化的以太网 (Ethernet for Plant Automation, EPA) 公布的优

先控制污染物。有文献报道, 铊对成人的最小致死剂量为 12 mg/kg, 5~7.5 mg/kg 的剂量即可引起儿童死亡^[11]。目前, 强制性国家标准 GB 38400—2019《肥料中有毒有害物质的限量要求》^[12]已将砷、镉、铬、铅、汞和铊列入必测项目, 对这 6 种重金属污染物进行分析与评价, 对严守农产品质量安全底线、保护土壤环境和人体健康都具有重要的意义。

目前因我国很多肥料企业存在着原料质控不到位、工农业废弃物的循环利用不规范、生产用能不合理、污染物排放不合规等问题, 造成了部分不同肥料品种中重金属含量有不同程度的超标, 这不仅对土壤造成一定污染, 也对人体健康产生一定威胁。为保障农产品安全和人体健康, 弄清我国不同肥料品种中的重金属含量水平, 本研究从尿素、氯化铵、硫酸铵、过磷酸钙、钙镁磷肥、氯化钾、硫酸钾、硝酸钾、磷酸一铵、磷酸二铵、复合肥料、掺混肥料、缓释肥料及稳定性肥料等 17 种代表性肥料品种中选取 400 个样品, 测定了砷、镉、铬、铅、汞和铊 6 种元素的含量, 并分析不同肥料品种中重金属的超标情况, 评价重金属污染情况, 以期为我国粮食安全、生态环境安全以及人体健康等方面提供依据和保障。

1 材料与方法

1.1 供试肥料

采用随机数的方式从数据库中筛选出 2020—2023 年委托国家化肥质量检验检测中心 (上海) 检测的代表性样品, 样品来自全国 30 个省市自治区的 17 个肥料品种, 共计 400 个供试肥料样品。肥料品种、数量及产地等信息见表 1。

1.2 试样制备

固体肥料样品经四分法分样后, 取出约 100 g, 用研磨器研磨至全部通过 0.50 mm 孔径筛, 混合均匀, 置于洁净、干燥的塑料瓶中, 以备后续分析测试。

表 1 供试肥料信息
Table 1 Information of tested fertilizers

肥料品种 Fertilizer category	肥料产品 Fertilizer products	样品量 Sample number	产地(省/自治区, 直辖市) Place of production (province/autonomous region, municipality)
氮肥 Nitrogenous fertilizer	尿素、氯化铵、硫酸铵 Urea, ammonium chloride, ammonium sulfate	35	内蒙古、河南、新疆、辽宁、云南、江西、安徽、重庆、四川、陕西、甘肃、湖北、江苏 Inner Mongolia, Henan, Xinjiang, Liaoning, Yunnan, Jiangxi, Anhui, Chongqing, Sichuan, Shaanxi, Gansu, Hubei, Jiangsu
磷肥 Phosphate fertilizer	过磷酸钙、钙镁磷肥 Calcium superphosphate, calcium magnesium phosphate	26	江苏、贵州、陕西、四川、河南、云南 Jiangsu, Guizhou, Shaanxi, Sichuan, Henan, Yunnan
钾肥 Potassium fertilizer	氯化钾、硫酸钾、硝酸钾、硫酸钾镁肥 Potassium chloride, potassium sulfate, potassium nitrate, potassium magnesium sulfate	52	湖北、北京、青海、新疆、吉林、辽宁、广东、青海、宁夏、四川、山东、黑龙江 Hubei, Beijing, Qinghai, Xinjiang, Jilin, Liaoning, Guangdong, Qinghai, Ningxia, Sichuan, Shandong, Heilongjiang
复合肥料 Compound fertilizer	复合肥料、磷酸一铵、磷酸二铵 Compound fertilizer, monoammonium phosphate, diammonium phosphate	203	云南、河南、湖北、广东、安徽、山东、贵州、湖南、江西、吉林、四川、河北、江苏、福建、山西、新疆、上海 Yunnan, Henan, Hubei, Guangdong, Anhui, Shandong, Guizhou, Hunan, Jiangxi, Jilin, Sichuan, Hebei, Jiangsu, Fujian, Shanxi, Xinjiang, Shanghai
掺混肥料 Bulk blending fertilizer	掺混肥料 Bulk blending fertilizer	18	天津、河北、福建、上海、河南、云南 Tianjin, Hebei, Fujian, Shanghai, Henan, Yunnan
其他肥料 Other fertilizer	增值肥料、缓释肥料、稳定性肥料、水溶肥料 Value-added fertilizer, controlled-release fertilizer, stable fertilizer, water soluble fertilizer	66	河南、广东、湖南、江西、河北、山东、上海、安徽、辽宁、云南、重庆、黑龙江 Henan, Guangdong, Hunan, Jiangxi, Hebei, Shandong, Shanghai, Anhui, Liaoning, Yunnan, Chongqing, Heilongjiang

液体样品无需制备, 直接混匀取样并按相关要求后续分析测试。

1.3 试验方法

采用 GB/T 23349—2020《肥料中砷、镉、铬、铅、汞含量的测定》^[13]方法, 其中 As 含量的测定采用原子荧光光谱法, Cd、Cr 和 Pb 含量的测定采用原子吸收分光光度法, Hg 含量的测定采用氢化物发生—原子吸收分光光度法。采用 GB 38400—2019《肥料中有毒有害物质的限量要求》附录 B 电感耦合等离子体发射光谱法测定 Tl 的含量^[12]。

1.4 评价方法

采用单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法^[14]对 400 个肥料样品中 As、Cd、Pb、Cr、Hg 和 Tl 的含量进行评价, 并根据表 2 的评价等级对上述重金属污染程度进行分级。单因子污染指数法计算公式如下:

$$P_i = C_i/S_i \quad (1)$$

式 (1) 中, P_i 是第 i 种重金属的单因子污染指数, C_i 是第 i 种重金属含量平均值 (mg/kg), S_i 是第 i 种重金属在 GB 38400 标准中的限量值 (mg/kg)。

表 2 重金属污染评价等级^[14]

Table 2 Assessment level of heavy metal pollution

等级划分 Grade	单因子污染指数 Single factor pollution index	污染水平 Pollution level	内梅罗综合污染指数 Nemerow comprehensive pollution index	污染程度 Pollution level
I	$P_i \leq 1$	清洁 Non-pollution	$P_N \leq 0.7$	安全 Safety I
II	$1 < P_i \leq 2$	轻污染 Slight polluted	$0.7 < P_N \leq 1$	警戒级 Alert level II
III	$2 < P_i \leq 3$	中度污染 Medium polluted	$1 < P_N \leq 2$	轻污染 Slight polluted III
IV	$3 < P_i \leq 5$	重污染 Heavy polluted	$2 < P_N \leq 3$	中污染 Medium polluted IV
V	$P_i > 5$	严重污染 Serious polluted	$P_N > 5$	重污染 Heavy polluted V

内梅罗综合污染指数法计算公式如下:

$$P_N = \sqrt{[(\bar{P}_i)^2 + (P_{i\max})^2]/2} \quad (2)$$

$$\bar{P}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i \quad (3)$$

式(2)和(3)中, P_N 为重金属内梅罗综合污染指数, \bar{P}_i 是重金属元素*i*的单项污染指数的平均值, $P_{i\max}$ 是重金属元素*i*的单项污染指数的最大值。当综合污染指数 $P_N \leq 0.7$, 安全; $0.7 < P_N \leq 1.0$, 警戒线; $1.0 < P_N \leq 2.0$, 轻度污染, 土壤污染物超出标准, 且作物开始受污染; $2.0 < P_N \leq 3.0$, 中度污染; $P_N > 3.0$, 重度污染。

1.5 数据处理

采用 Excel 2016 对数据进行处理并作图。

2 结果与分析

2.1 不同肥料品种中重金属的含量分析

从肥料中重金属含量的整体情况(表3)来看, As、Cd、Pb、Cr、Hg 和 Tl 这6种重金属含量的平均值均小于 100 mg/kg, 其中 Cd 的平均值最低, 为 0.04 mg/kg, Cr 的平均值最高, 为 67.77 mg/kg。从变化范围上看, As、Cd、Pb、Cr、Hg 和 Tl 这6种重金属含量的范围值分别为 0.1~72、0.04~110、0.29~323、0.07~212、0.01~53、0.024~88 mg/kg, 最大值分别为最小值的 720、2750、114、3029、5300 和 3667 倍。

根据 GB/T 6274—2016《肥料和土壤调理剂术语》^[15]推荐性国家标准的要求, 将肥料样品分为氮肥、磷肥、钾肥、复合肥料、掺混肥料、其他肥料等不同种类, 从委托检测数量上来看, 复合肥料委托检测量最多, 掺混肥料委托检测量最少。由重金属含量平均值可知, 400 个肥料样品中, As、Cd、Pb、Cr 和 Tl 的平均含量最低值为氮肥(35 个样品), 最高为磷肥(26 个样品); Hg 含量最低平均值为钾肥, 最高 Tl 含量值为复合肥料。除磷肥外, 氮肥、钾肥、复合肥料、掺混肥料、其他肥料 5 种肥料中 Cd、Pb 和 Hg 含量中位值基本一致, As 和 Cr 含量中位值肥料种类间差异较大。磷肥的 As、Cd、Pb、Cr 和 Hg 的含量中位值高于其他所有肥料类型, 复合肥料的 Tl 含量中位值最高。

根据 GB 38400—2019《肥料中有毒有害物质的限量要求》^[12]强制性国家标准的规定, 无机肥料的

As、Cd、Pb、Cr、Hg 和 Tl 含量限值分别为 50、10、200、500、5 和 2.5 mg/kg。由表3可知, 除 Cr 外, 肥料品种中 As、Cd、Pb、Hg 和 Tl 均有不同程度的超标, 磷肥中主要为 As、Cd、Pb 和 Hg 这4种重金属有不同程度超标, 复合肥料和其他肥料中的 Tl 含量有不同程度超标。

2.2 不同肥料品种中重金属分布情况分析

从氮肥中重金属分布情况(图1)来看, As 的含量主要集中在 0.1~1 mg/kg, 占比为 94%, ≤ 0.1 和 1~50 mg/kg 的样品数各占 3%, >50 mg/kg 的样品数为 0, 即没有超出 GB 38400—2019《肥料中有毒有害物质的限量要求》强制性国家标准的规定样品; Cd 的含量主要集中在 ≤ 0.05 mg/kg, 占比为 97%, 0.05~0.1 mg/kg 的样品数占 3%, 没有 >0.1 mg/kg 的样品, 也没有超出标准限值规定的样品; Pb 的含量主要集中在 ≤ 0.5 mg/kg, 占比为 97%, 0.5~10 mg/kg 的样品数占 3%, 没有 >10 mg/kg 的样品, 也没有超出标准限值规定的样品; Cr 的含量主要集中在 ≤ 0.5 mg/kg, 占比为 83%, 0.5~1 和 1~500 mg/kg 的样品数分别为 11% 和 6%, >500 mg/kg 的样品数为 0, 即没有超出标准限值规定的样品; Hg 的含量主要集中在 0.01~0.1 mg/kg, 占比为 94%, ≤ 0.01 和 0.1~5 mg/kg 的样品数各占 3%, >5 mg/kg 的样品数为 0, 即没有超出标准限值规定的样品; Tl 的含量主要集中在 ≤ 0.05 mg/kg, 占比为 91%, 0.1~2.5 mg/kg 的样品数占 9%, 没有 >2.5 mg/kg 的样品, 因此没有超出标准限值规定的样品。

由图2可知, 磷肥中 As、Cd、Pb、Cr、Hg 和 Tl 含量分布情况与氮肥差异很大, 主要表现在各个分段含量分布比较分散。其中 As 的含量在 0.1~1 和 1~50 mg/kg 的样品数分别为 15% 和 81%, Cd 的含量在 ≤ 0.05 和 0.1~10 mg/kg 的样品数分别为 31% 和 46%, Pb 的含量在 ≤ 0.5 、0.5~10 和 10~200 mg/kg 的样品数分别为 12%、23% 和 62%, 同时这3种重金属超标率均为 4%。Hg 的含量在 0.01~0.1、0.1~5 和 >5 mg/kg 的样品数分别为 38%、35% 和 27%, 其中超标率为 27%。磷肥中 Cr 和 Tl 的含量分别主要集中在 1~100 和 ≤ 0.05 mg/kg, 分布频率均在 60% 以上, 但都没有超标情况发生。

钾肥中重金属含量分布与氮肥类似, 由图3可知, 钾肥中 As、Cd、Hg 和 Tl 的含量主要分别集中在 0.1~1、 ≤ 0.05 、0.01~0.1 mg/kg 和 ≤ 0.05 mg/kg 区间, 分布频率均在 88% 以上; Pb 含量分

表 3 不同肥料中重金属含量 (mg/kg)
Table 3 Heavy metal contents in different fertilizers

元素 Element	化肥品种 Fertilizer type	范围值 Range	平均值 Average	中位值 Medium value	标准差 SD	变异系数 CV
As	氮肥 Nitrogenous fertilizer	0.1~2	0.36	0.30	0.31	0.88
	磷肥 Phosphate fertilizer	0.3~62	19.01	15.50	15.91	0.84
	钾肥 Potassium fertilizer	0.22~4.28	0.63	0.30	0.82	1.29
	复合肥料 Compound fertilizer	0.3~72	11.34	9.00	9.85	0.87
	掺混肥料 Bulk blending fertilizer	0.29~26	8.64	5.59	8.18	0.95
	其他肥料 Others	0.3~37	3.20	0.74	6.00	1.87
Cd	氮肥 Nitrogenous fertilizer	0.04~0.06	0.04	0.04	0.004	0.09
	磷肥 Phosphate fertilizer	0.04~110	5.49	0.35	21.40	3.90
	钾肥 Potassium fertilizer	0.04~0.35	0.05	0.04	0.04	0.91
	复合肥料 Compound fertilizer	0.04~7	0.31	0.04	0.69	2.23
	掺混肥料 Bulk blending fertilizer	0.04~1	0.30	0.04	0.23	1.74
	其他肥料 Others	0.028~1	0.12	0.05	0.15	1.32
Pb	氮肥 Nitrogenous fertilizer	0.4~4	0.50	0.40	0.61	1.21
	磷肥 Phosphate fertilizer	0.4~323	50.58	15.50	70.57	1.40
	钾肥 Potassium fertilizer	0.4~7.13	0.79	0.40	1.08	1.36
	复合肥料 Compound fertilizer	0.29~195	5.40	0.40	16.77	3.11
	掺混肥料 Bulk blending fertilizer	0.37~33	4.11	0.40	9.14	2.22
	其他肥料 Others	0.27~67	3.49	0.40	10.99	3.15
Cr	氮肥 Nitrogenous fertilizer	0.07~8	0.55	0.07	1.56	2.81
	磷肥 Phosphate fertilizer	0.07~212	67.77	51.00	59.58	0.88
	钾肥 Potassium fertilizer	0.4~48.69	8.15	5.35	8.97	1.10
	复合肥料 Compound fertilizer	0.07~46	18.97	14.00	17.16	0.90
	掺混肥料 Bulk blending fertilizer	3~24	12.34	10.28	6.18	0.50
	其他肥料 Others	0.07~68	7.40	2.00	12.28	1.66
Hg	氮肥 Nitrogenous fertilizer	0.01~0.08	0.07	0.08	0.03	0.41
	磷肥 Phosphate fertilizer	0.08~53	7.66	1.50	13.26	1.73
	钾肥 Potassium fertilizer	0.01~0.1	0.06	0.08	0.03	0.49
	复合肥料 Compound fertilizer	0.01~3	0.32	0.08	0.43	6.19
	掺混肥料 Bulk blending fertilizer	0.02~1	0.18	0.08	0.22	1.26
	其他肥料 Others	0.028~0.32	0.08	0.08	0.03	0.37
Tl	氮肥 Nitrogenous fertilizer	0.03~0.8	0.08	0.03	0.18	2.18
	磷肥 Phosphate fertilizer	0.03~1.6	0.30	0.03	0.48	1.59
	钾肥 Potassium fertilizer	0.03~1.2	0.13	0.03	0.29	2.24
	复合肥料 Compound fertilizer	0.03~88	0.82	0.90	6.19	7.58
	掺混肥料 Bulk blending fertilizer	0.03~1.41	0.27	0.12	0.35	1.31
	其他肥料 Others	0.024~13.7	0.33	0.03	1.69	5.15

注: GB 38400—2019《肥料中有害物质的限量要求》的含量限值: As≤50 mg/kg, Cd≤10 mg/kg, Pb≤200 mg/kg, Cr≤500 mg/kg, Hg≤5 mg/kg, Tl≤2.5 mg/kg。

Note: The limitation of heavy metal contents in GB 38400—2019 *Limitation of heavy metals in fertilizers*: As≤50 mg/kg, Cd≤10 mg/kg, Pb≤200 mg/kg, Cr≤500 mg/kg, Hg≤5 mg/kg, Tl≤2.5 mg/kg. SD—Standard deviation; CV—Coefficient of variation.

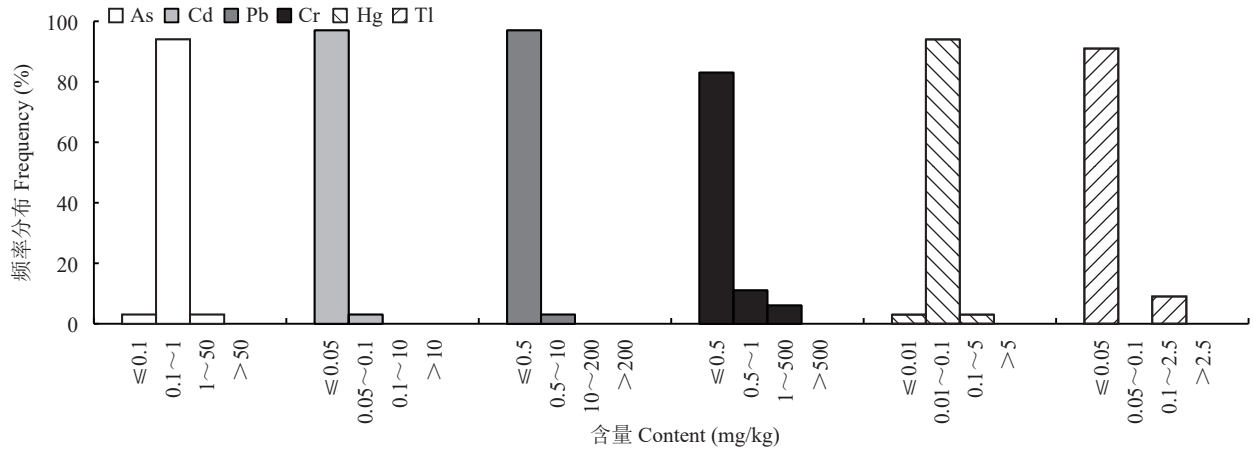


图1 氮肥中各金属含量分布
 Fig. 1 The distribution of individual metal content in nitrogenous fertilizers

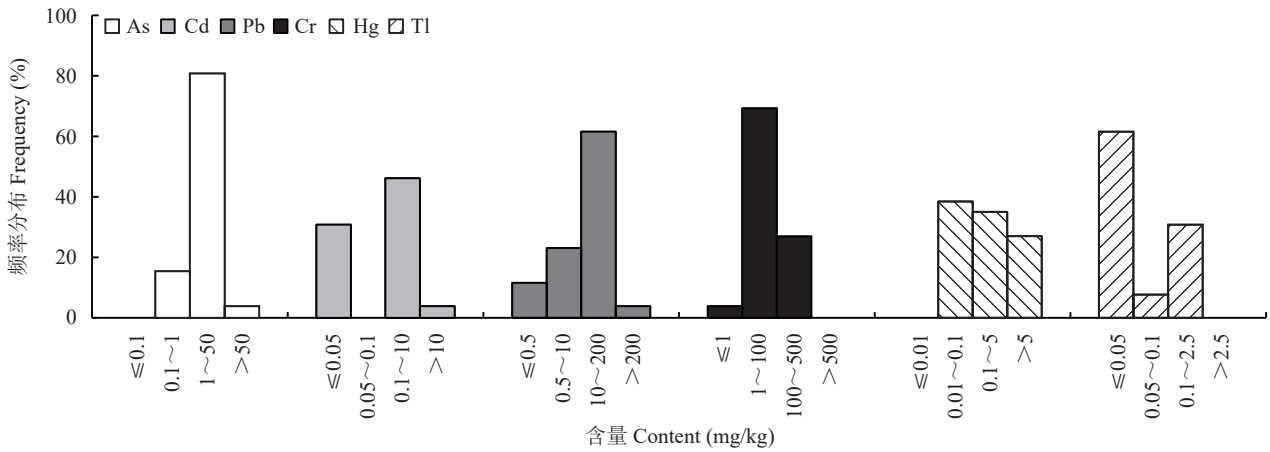


图2 磷肥中各金属含量分布
 Fig. 2 The distribution of individual metal content in phosphate fertilizers

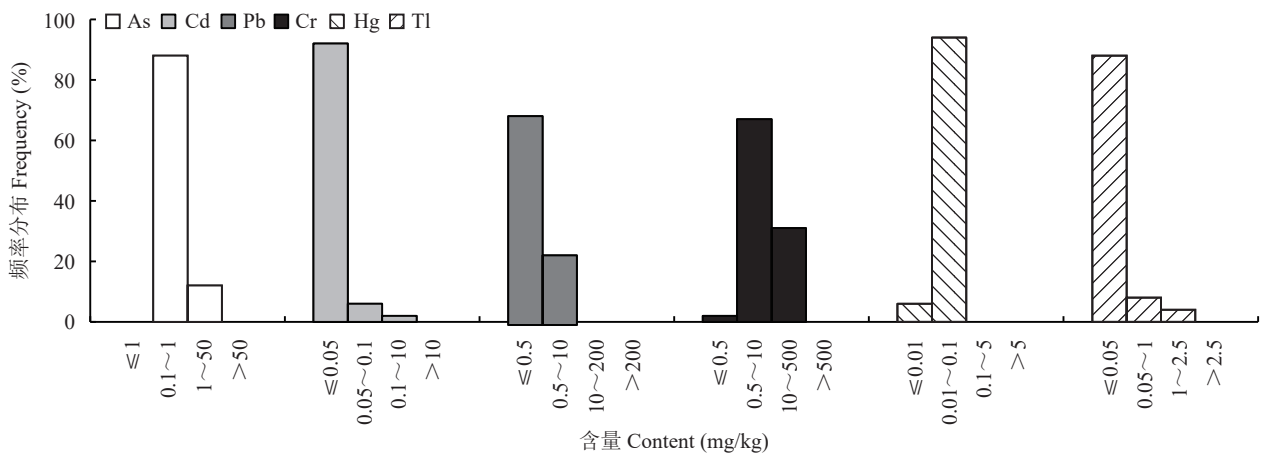


图3 钾肥中各金属含量分布
 Fig. 3 The distribution of individual metal content in potassium fertilizers

别主要集中在 ≤ 0.5 和 $0.5 \sim 10$ mg/kg, 分布频率分别为69%和23%; Cr含量分别主要集中在 $0.5 \sim 10$ 和 $10 \sim 500$ mg/kg, 分布频率分别为67%和

31%。此外, 所有钾肥样品均未有重金属超标情况发生。

从图4复合肥料中重金属频率分布可以看出,

重金属在各个分段含量分布也比较分散。As、Cr 和 Hg 含量分别主要集中在 1~50、0.5~500 和 0.01~5 mg/kg，分布频率均在 80% 以上；Cd、Pb 和 Tl 含量分别主要集中在 ≤0.5、≤10 和 ≤1 mg/kg，分布频率也均在 80% 以上。除 As 和 Tl 超标率为 1% 外，其余复合肥料未有重金属超标情况。

掺混肥料中重金属频率分布与复合肥料类似。从图 5 可以看出，As、Cr 和 Hg 含量分别主要集中在 1~50、0.5~500 和 0.01~5 mg/kg，分布频率均在 80% 以上；Cd、Pb 和 Tl 含量分别主要集中在 ≤0.1、≤10 和 ≤1 mg/kg，分布频率也均在 80% 以上。与复合肥料不同的是，掺混肥料未有重金属超标情况发生。

因为基础肥料差异较大故其他肥料中重金属含量的频率分布未表现出明显的规律。由图 6 可知，其他肥料中 As、Pb、Hg 和 Tl 的含量主要分别集中在 ≤10、≤10、0.01~0.1 和 ≤1 mg/kg 区间，分

布频率均在 90% 以上；Cd 和 Cr 的含量在每个分段含量中均占有不同比率。除 Tl 含量超标率为 2% 外，其它肥料样品未有重金属超标情况发生。

由于不同肥料因其生产原料、加工工艺等不同，所含重金属的量也有所不同。由表 4 可知，所检测的 400 个样本中共有 11 个样本出现重金属超标情况，超标率为 2.75%。从肥料种类来看，磷肥超标率最高，为 26.92%；其次分别为其他肥料和复合肥料，超标率分别为 1.52% 和 0.97%；其它肥料均未出现超标。另外，根据表 1 样本的产地可知，磷肥中重金属含量超标的样品所属企业集中于四川与云南地区，川滇地区磷矿原料为该区域企业生产磷肥的主要原料来源，磷矿中重金属杂质的含量高低将直接影响最终磷肥产品的重金属超标率。从重金属含量来看，Hg 超标最高，为 1.75%；Tl 和 As 次之，分别为 1.00% 和 0.75%；Cd 和 Pb 超标率均为 0.25%，Cr 未出现超标。

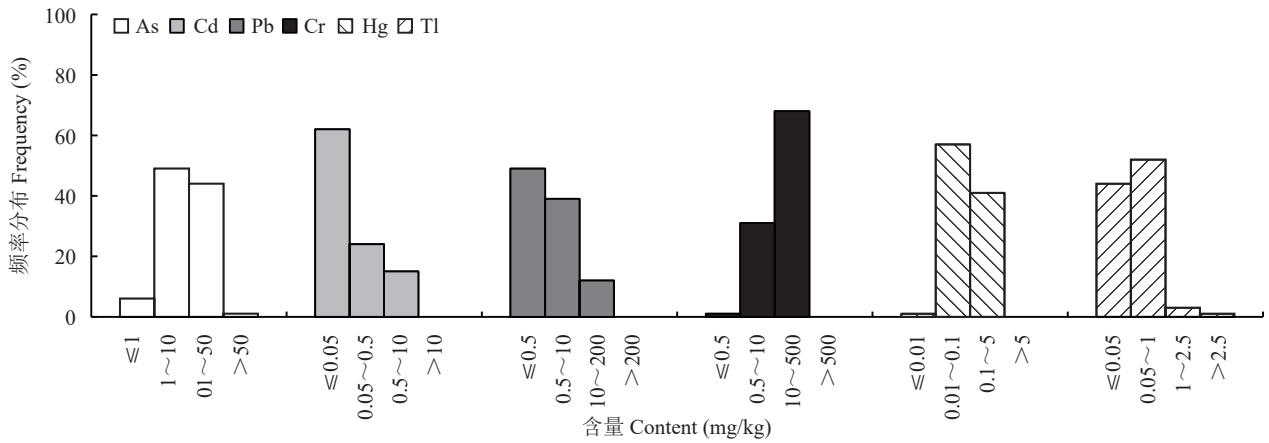


图 4 复合肥中重金属含量总体分布及各金属含量分布
Fig. 4 The distribution of individual metal content in compound fertilizers

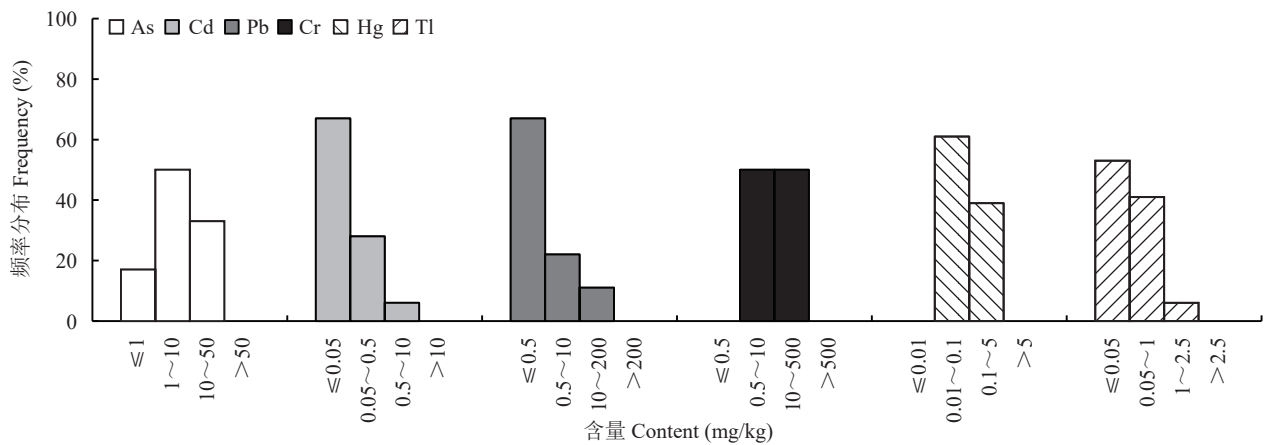


图 5 掺混肥中各金属含量分布
Fig. 5 The distribution of individual metal content in bulk blending fertilizers

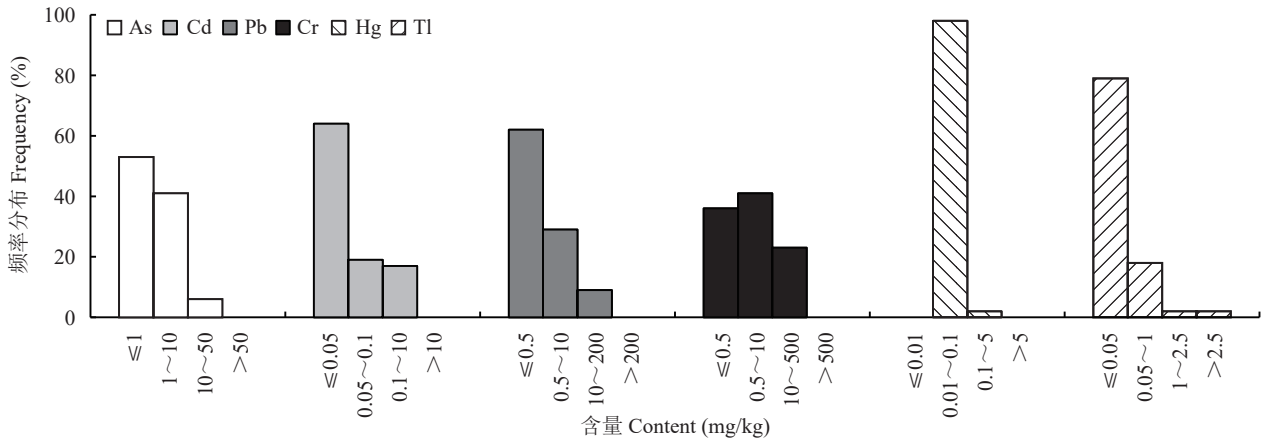


图 6 其他肥料中各金属含量分布
Fig. 6 The distribution of individual metal content in the other fertilizers

表 4 不同肥料样品重金属超标率

Table 4 The heavy metals exceeding standard rate of different fertilizers

肥料品种 Fertilizer type	样本数 Number of sample	超标率 Exceeding standard rate (%)						总计 (%) Aggregate
		As	Cd	Pb	Cr	Hg	Tl	
氮肥 Nitrogenous fertilizer	35	0	0	0	0	0	0	0
磷肥 Phosphate fertilizer	26	4	4	4	0	27	0	26.92
钾肥 Potassium fertilizer	52	0	0	0	0	0	0	0
复合肥料 Compound fertilizer	203	1	0	0	0	0	1	0.97
掺混肥料 Bulk blending fertilizer	18	0	0	0	0	0	0	0
其他肥料 Others	66	0	0	0	0	0	2	1.52
合计 Total	400	0.75	0.25	0.25	0	1.75	1.00	2.75

2.3 对不同肥料品种中重金属的评价

通过对不同种类肥料样品中重金属含量数据计算, 得出 6 类肥料重金属污染的单因子污染指数 (P_i) 和内梅罗综合污染指数 (P_N), 并将上述数据与表 2 中重金属污染评价等级标准相比较, 即可得出

不同种类肥料的重金属污染程度。由图 7 可知, 氮肥、钾肥、复合肥料、掺混肥料和其他肥料中重金属 P_i 均小于 1, 根据单因子污染评价标准全部为清洁等级。单因子污染指数最小的为氮肥和钾肥, P_i 均小于 0.1; 其次为复合肥料、掺混肥料和其他肥

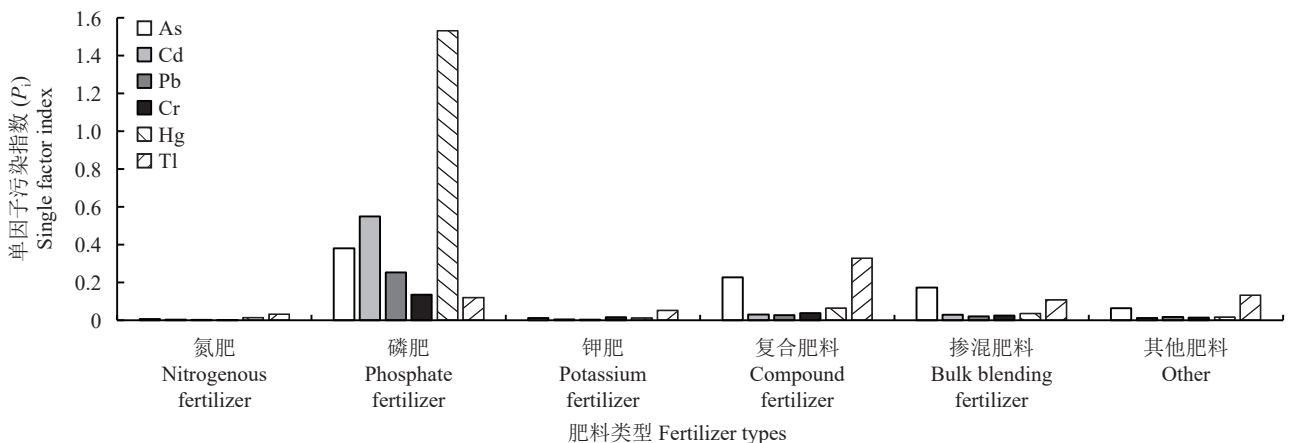


图 7 不同肥料重金属单因子污染指数
Fig. 7 Single factor pollution index of heavy metal in different fertilizers

料, 这其中 As 和 Tl 的 P_i 值基本都在 0.1~0.3, 明显高于 Cd、Pb 和 Hg 的 P_i 值。所有肥料品种中, 磷肥的单因子污染指数普遍较高, 其中 Hg 的单因子污染指数最高, P_i 值为 1.5, 达到轻污染等级。

由图 8 可知, 磷肥重金属综合污染指数为 1.29, 达到轻污染等级。其余肥料重金属综合污染指数在 0.02~0.58, 全部为安全等级, 综合污染程度的大小顺序为: 复合肥料>钾肥>掺混肥料>其他肥料>氮肥。由于重金属污染主要是原材料带来的, 肥料企业尤其是磷肥企业应做好原材料质量控制, 尤其是严格把控肥料生产加工过程中各类重金属的投入。

2.4 不同肥料品种重金属限量标准分析

我国对大部分肥料品种都制定了相应的产品标准, 如表 5 所示, 尿素 (GB/T 2440—2017)^[16]、肥料级氯化钾 (GB/T 37918—2019)^[17]、农业用硫酸钾 (GB/T 20406—2017)^[18]、磷酸一铵、磷酸二铵 (GB/T 10205—2009)^[19]、缓释肥料 (GB/T 23348—2009)^[20]、脲醛缓释肥料 (GB/T 34763—2017)^[21]、控释肥料 (HG/T 4215—2011)^[22]、稳定性肥料 (GB/T 35113—2017)^[23] 的相关产品标准中均未对肥料中的重金属含量进行限定。为了控制有害物质通过肥料进入土壤和食物链, 提高我国肥料安全质量水平, 确保粮食质量安全, 我国于 2019 年 12 月 17 日发布了强制性国家标准 GB 38400—2019《肥料中有毒有害物质的限量要求》, 该标准规定各种工艺生产的商品肥料必须强制执行 As、Cd、Pb、Cr、Hg 和 Tl 的限量要求, 即对于上述标准中没有规定重金属限量的肥料产品, 也须满足 GB 38400—2019 中的相关规定。因此, GB 38400—2019 的实施为我国肥料中有毒有害物质的限量要求统一了尺度, 进一步规范了市场和

解决了肥料行业竞争不公平的问题。此外, 从表 5 中还可以看出, 肥料级硫酸铵 (GB/T 535—2020)^[24]、大量元素水溶肥料 (NY/T 1107—2020)^[25]、中量元素水溶肥料 (NY 2266—2012)^[26] 和微量元素水溶肥料 (NY 1428—2010)^[27] 的标准中对 As、Cd、Pb、Cr 和 Hg 含量的限值要求均严于 GB 38400—2019 中的相关要求, 这表明肥料级硫酸铵和水溶肥料对重金属的限值更为严格。

国外很多国家和地区也根据各自的情况分别制定了肥料中重金属的限量标准。美国主要由协会和各州环保部门对肥料中的限值指标进行规定和管理, 美国植物食品管理机构协会 (The Association of American Plant Food Control Officials, AAPFCO) 以每 1% P_2O_5 和 1% 的微量元素中重金属的含量来规定限值要求, 各州根据当地情况各自规定了重金属的限量标准, 如加利福尼亚州、明尼苏达州和华盛顿州等; 美国环保局 (the U.S. Environmental Protection Agency, USEPA) 通过风险模型对肥料中重金属进行了风险评估, 建立了人类食物中可接受的肥料重金属含量限值。欧盟于 2003 年颁布了肥料法 (EC No. 2003/2003), 该法规在欧盟内的国家互认, 但各国制定的重金属限值标准却各不相同。此外, 澳大利亚、新西兰、加拿大、日本、韩国等也各自规定了肥料中重金属的限值指标要求。

3 结论

依据 GB 38400—2019《肥料中有毒有害物质的限量要求》强制性国家标准, 我国肥料质量总体处于优良水平, 抽检肥料样本的重金属超标率为 2.75%, 6 类肥料中有 3 类出现超标样品, 超标率由高到低分

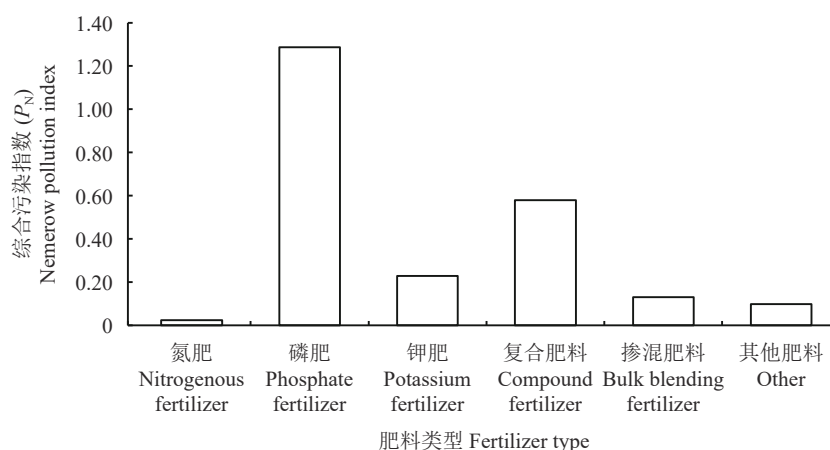


图 8 不同肥料重金属综合污染指数

Fig. 8 Comprehensive pollution index of heavy metal in different fertilizers

表 5 我国肥料产品标准中对重金属限量指标要求 (mg/kg)

Table 5 Limitation requirements of heavy metals in China's fertilizer product standards

标准名称 Standard name	As	Cd	Pb	Cr	Hg	Tl
GB/T 2440—2017 尿素 GB/T 2440—2017 Urea	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
GB/T 2946—2018 氯化铵 ^[28] GB/T 2946—2018 Ammonium chloride	≤50	≤10	≤200	≤500	≤5	N/A
GB/T 535—2020 肥料级硫酸铵 GB/T 535—2020 Fertilizer grade ammonium sulphate	≤10	≤10	≤50	≤50	≤5	≤2.5
GB/T 20413—2017 过磷酸钙 ^[29] GB/T 20413—2017 Single superphosphate	≤50	≤10	≤200	≤500	≤5	N/A
GB/T 20412—2021 钙镁磷肥 ^[30] GB/T 20412—2021 Fused calcium magnesium phosphate fertilizer	≤50	≤10	≤200	≤500	≤5	≤2.5
GB/T 37918—2019 肥料级氯化钾 GB/T 37918—2019 Fertilizer grade potassium chloride	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
GB/T 20406—2017 农业用硫酸钾 GB/T 20406—2017 Potassium sulfate agricultural use	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
GB/T 20937—2018 硫酸钾镁肥 ^[31] GB/T 20937—2018 Potassium magnesium sulphate fertilizer	≤50	≤10	≤200	≤500	≤5	N/A
GB/T 10205—2009 磷酸一铵、磷酸二铵 GB/T 10205—2009 Monoammonium phosphate and diammonium phosphate	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
GB/T 15063—2020 复合肥料 ^[32] GB/T 15063—2020 Compound fertilizer	≤50	≤10	≤200	≤500	≤5	≤2.5
GB/T 21633—2020 掺混肥料 (BB肥) ^[33] GB/T 21633—2020 Bulk blending fertilizer	≤50	≤10	≤200	≤500	≤5	≤2.5
GB/T 23348—2009 缓释肥料 GB/T 23348—2009 Slow release fertilizer	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
GB/T 34763—2017 脲醛缓释肥料 GB/T 34763—2017 Urea aldehyde slow release fertilizer	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
GB/T 35113—2017 稳定性肥料 GB/T 35113—2017 Stabilized fertilizer	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
HG/T 4215—2011 控释肥料 HG/T 4215—2011 Controlled-release fertilizer	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
NY/T 1107—2020 大量元素水溶肥料 NY/T 1107—2020 Water-soluble macronutrient fertilizers	≤10	≤10	≤50	≤50	≤5	N/A
NY/T 2266—2012 中量元素水溶肥料 NY/T 2266—2012 Water-soluble fertilizers containing calcium and magnesium	≤10	≤10	≤50	≤50	≤5	N/A
NY/T 1428—2010 微量元素水溶肥料 NY/T 1428—2010 Water-soluble fertilizers containing micronutrients	≤10	≤10	≤50	≤50	≤5	N/A

注: N/A—暂无限制。

Note: N/A—No limitation.

别为磷肥、其他肥料和复合肥料; 6 种重金属中仅 Cr 未出现超标情况。6 类肥料中磷肥达到轻度污染等级, 磷肥中 6 种重金属的单因子污染指数处于较高水平, Hg 是导致磷肥污染指数较高的主要因素, 其单因子污染指数达到 1.5, 达到轻度污染等级。主要是四川与云南的肥料生产厂商的磷肥产品集中出现重金属超标现象, 需要在上述区域开展重点监督检查工作, 避免原料和生产工艺端所造成的重金属引入。

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] 刘荣乐, 李书田, 王秀斌, 等. 我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量状况与分析[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2): 392-397.
- [3] 杨旭, 余垚, 李花粉, 等. 我国与欧美化肥重金属限量标准的比较和启示[J]. 植物营养与肥料学报, 2019, 25(1): 149-156.
- Huang Q Q, Liu X, Zhang Q, *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.
- Liu R L, Li S T, Wang X B, *et al.* Contents of heavy metal in commercial organic fertilizers and organic wastes[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(2): 392-397.
- Yang X, Yu Y, Li H F, *et al.* Comparison of heavy metal limits for chemical fertilizers in China, EU and US and enlightenments[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2019, 25(1): 149-156.

- [4] 江南, 平令文, 季晓慧, 等. 典型北方菜田常用肥料中重金属含量分析及污染风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(4): 521-529.
Jiang N, Ping L W, Ji X H, *et al.* Content analysis and pollution risk assessment of metal in common fertilizers in typical north vegetable fields[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(3): 521-529.
- [5] Liang Y Y, Yi X Y, Dang Z, *et al.* Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of a tailing pond in Guangdong, China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(12): 1557-1573.
- [6] Memon A R, Schröder P. Implications of metal accumulation mechanisms to phytoremediation[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2009, 16(1): 162-175.
- [7] 闫湘, 王旭, 李秀英, 等. 我国水溶肥料中重金属含量、来源及安全现状[J]. 植物营养与肥料学报, 2016, 22(1): 8-18.
Yan X, Wang X, Li X Y, *et al.* Contents, source and safety status of major heavy metals in water-soluble fertilizers in China[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2016, 22(1): 8-18.
- [8] Yang X, Li Q, Tang Z, *et al.* Heavy metal concentrations and arsenic speciation in animal manure composts in China[J]. *Waste Management*, 2017, 64: 333-339.
- [9] 朱建华, 杨晓磊, 严谨, 等. 上海商品有机肥料中重金属含量及影响因素研究[J]. 上海农业学报, 2010, 26(4): 113-116.
Zhu J H, Yang X L, Yan J, *et al.* Contents and influencing factors of heavy metals in commercial organic fertilizers in Shanghai[J]. *Acta Agriculturae Shanghai*, 2010, 26(4): 113-116.
- [10] Rickwood C J, King M, Huntsman-Mapila P. Assessing the fate and toxicity of thallium I and thallium III to three aquatic organisms[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2015, 115(5): 300-308.
- [11] Kazantzis G. Thallium in the environment and health effects[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2000, 22(4): 275-280.
- [12] GB 38400—2019 肥料中有害物质的限量要求[S].
GB 38400—2019 Limitation requirements of toxic and harmful substance in fertilizers[S].
- [13] GB/T 23349—2020 肥料中砷、镉、铬、铅、汞含量的测定[S].
GB/T 23349—2020 Determination of arsenic, cadmium, chromium, lead and mercury contents for fertilizers[S].
- [14] 范珊珊, 刘继远, 谭晓东, 等. 北京市水溶肥料重金属元素分析与评价[J]. 生态环境学报, 2021, 30(2): 430-437.
Fan S S, Liu J Y, Tan X D, *et al.* Comment and degree of contamination of heavy metals in water-soluble fertilizers in Beijing[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, 30(2): 430-437.
- [15] GB/T 6274—2016 肥料和土壤调理剂术语[S].
GB/T 2274—2016 Fertilizers and soil conditioners—Vocabulary[S].
- [16] GB/T 2440—2017 尿素[S].
GB/T 2440—2017 Urea[S].
- [17] GB/T 37918—2019 肥料级氯化钾[S].
GB/T 37918—2019 Fertilizer grade potassium chloride [S].
- [18] GB/T 20406—2017 农业用硫酸钾[S].
GB/T 20406—2017 Potassium sulfate agricultural use[S].
- [19] GB/T 10205—2009 磷酸一铵、磷酸二铵[S].
GB/T 10205—2009 Monoammonium phosphate and diammonium phosphate[S].
- [20] GB/T 23348—2009 缓释肥料[S].
GB/T 23348—2009 Slow release fertilizer[S].
- [21] GB/T 34763—2017 脲醛缓释肥料[S].
GB/T 34763—2017 Urea aldehyde slow release fertilizer[S].
- [22] HG/T 4215—2011 控释肥料[S].
HG/T 4215—2011 Controlled-release fertilizer[S].
- [23] GB/T 35113—2017 稳定性肥料[S].
GB/T 35113—2017 Stabilized fertilizer[S].
- [24] GB/T 535—2020 肥料级硫酸铵[S].
GB/T 535—2020 Fertilizer grade ammonium sulphate[S].
- [25] NY/T 1107—2020 大量元素水溶肥料[S].
NY/T 1107—2020 Water-soluble macronutrient fertilizers[S].
- [26] NY 2266—2012 中量元素水溶肥料[S].
NY 2266—2012 Water-soluble fertilizers containing calcium and magnesium[S].
- [27] NY 1428—2010 微量元素水溶肥料[S].
NY 1428—2010 Water-soluble fertilizers containing micronutrients[S].
- [28] GB/T 2946—2018 氯化铵[S].
GB/T 2946—2018 Ammonium chloride[S].
- [29] GB/T 20413—2017 过磷酸钙[S].
GB/T 20413—2017 Single superphosphate[S].
- [30] GB/T 20412—2021 钙镁磷肥[S].
GB/T 20412—2021 Fused calcium magnesium phosphate fertilizer[S].
- [31] GB/T 20937—2018 硫酸钾镁肥[S].
GB/T 20937—2018 Potassium magnesium of sulphate fertilizer[S].
- [32] GB/T 15063—2020 复合肥料[S].
GB/T 15063—2020 Compound fertilizer[S].
- [33] GB/T 21633—2020 掺混肥料(BB肥)[S].
GB/T 21633—2020 Bulk blending fertilizer[S].