

## File No. 39

## 化肥中的有害物质

1909 年德国的弗里茨·哈伯 (Fritz Haber) 开发出合成氨的工业化生产技术，揭开了化肥工业生产的序幕。第 2 次世界大战结束后的 1950 年代起，先进国家加速了化肥工业的发展，大量生产出来的化肥促进了农业生产，为满足全球人口暴增而伴随的粮食安全供给做出了很大的贡献。

化肥是以氮气，磷矿石，钾盐矿石等无机原料经过化学合成和化学物理加工而成的产品。原料中的有害物质和在制造过程中产生的有害物质容易残留在产品里。

耕地是粮食生产的基础，也是保持自然生态系功能的重要部分，是非常重要的自然资源。在施用肥料来补充耕地土壤的养分时，肥料中的有害物质也同时进入到土壤中。农作物从土壤里吸收养分时也有可能同时吸收这些有害物质。进入到作物体内的有害物质有可能阻碍作物的生长，减少收获量。亦有可能会储积在收获物里，危害摄取了这些收获物的人类或家禽家畜的健康。从 1950 年代起，就有科学家和社会活动家指责滥施化肥会引起耕地土壤的污染，威胁农产品的安全，最终损害人类的健康（图 1）。

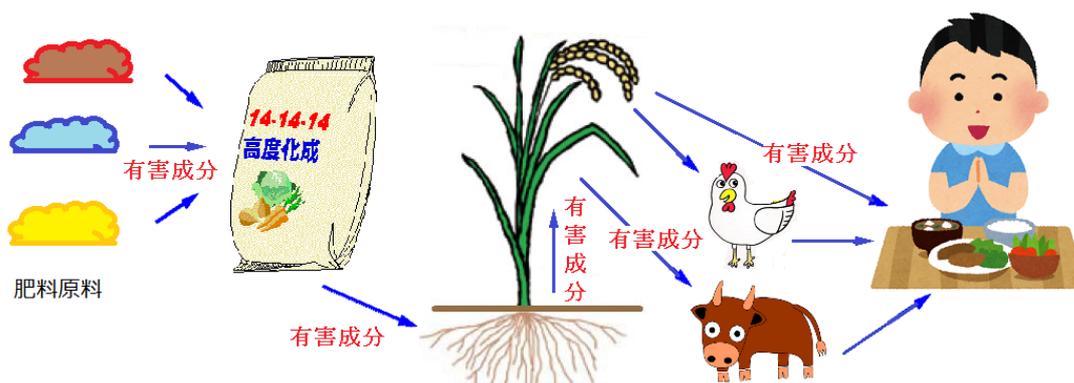


图 1. 肥料中的有害物质通过农产品和畜牧产品影响人类健康的示意图

为了预防和控制因施用化肥引起土壤污染而造成的危害，日本在 1950 年就成立了肥料管理法，专门管理和限制包括有机肥在内的所有肥料的质量和和使用。随着科学技术的发展和时代的要求以及国民的期望，到目前为止日本的肥料管理法已经修订了 22 次。美国的众议院也对化肥的安全性进行了调查，得出的结论是“到目前为止还没有确实的证据表明化肥对人类和家畜的健康会产生有害的影响”。不知道是否由于这个结论，美国和欧盟并没有专门成立了管理限制包括有机肥在内的肥料管理法律，只是将肥料归纳到有关化学物质安全或食品安全的法规内进行综合性的严格管理。

化肥中的有害物质按其成分可以分为有机物质和无机物质 2 大类。通常，属于有机物质的有害物质大多数是在化肥的生产过程中产生，留在产品里的。而属于无机物质的有害成分则绝大多数是原来就存在于原料里，在生产过程中未能除去而残留在产品里的。日本的肥料管理法和农林水产省（相当于中国的农林渔业部）颁布的「关于根据肥料管理法决定的普通肥

料的规格等法令」中所规定的必须管理限制的有害物质有硫氰酸化合物，氨基磺酸，缩二脲，亚硝酸，砷，镉，镍，铬，钛，水银和铅共 11 种。下面就这些有害物质进行说明。

### 1. 硫氰酸化合物

硫氰酸化合物 (sulfocyanate) 又称为硫胺酸盐，是含有硫氰酸离子(SCN)<sup>-</sup>的一群化合物的统称。硫酸与氨反应生成硫酸铵时同时会生成微量的硫氰酸化合物，所以在硫酸铵里常有微量的硫氰酸化合物存在。

硫氰酸化合物会妨碍植物的细胞分裂，抑制根的伸长和对养分水分的吸收功能。根据植物毒性试验的结果，在添加了硫氰酸化合物 5mg/pot 以上的试验区里，植物发生了立枯症状。硫氰酸化合物还对昆虫表现出强烈的毒性，被作为杀虫剂和杀菌剂的原料。但是硫氰酸化合物对哺乳动物的毒性很低，其毒性水平与硫酸铵和氯化铵相等，不会引起人类和家畜的中毒现象。硫氰酸化合物会被土壤微生物分解成无机物质，不会残留在土壤里。日本的肥料管理法对硫氰酸化合物的限制值是该肥料中氮含量的 0.01% 以内。

### 2. 氨基磺酸

氨基磺酸 (sulfamic acid) 是在硫酸铵的合成过程中生成的一种含有氨基的磺酸，具有较强的酸性。氨基磺酸对水生动物显示出一定的毒性，但对植物和哺乳动物的毒性非常低，不会出现中毒现象。氨基磺酸具有除去水垢的能力，是日本小林制药公司生产的「水壶洗净剂」的主成分。氨基磺酸在水中会慢慢地分解成硫酸氢铵，水温越高分解速度就越快，所以不会残留在土壤里。日本的肥料管理法对氨基磺酸的限制值是该肥料中氮含量的 0.01% 以内。

### 3. 缩二脲

缩二脲 (biuret) 是在尿素生产过程中产生的尿素缩合物。在尿素浓缩干燥时的加热温度超过了尿素熔点 (133°C)，2 个尿素分子脱去 1 个氨后生成的缩合物。在尿素的造粒工序中必然会生成缩二脲，加热温度越高，生成的缩二脲就越多。

缩二脲会妨碍生物体内蛋白质的合成，特别是对植物叶片中叶绿素的合成具有强烈的阻碍作用，使得叶片缺少叶绿素而呈黄白化，光合作用能力下降。缩二脲对发芽后的嫩苗危害更大，根和芽的伸长都受到抑制，幼叶呈白色。图 2 是缩二脲对植物的危害的相片。A 是使用尿素作桑树的叶面施肥时，尿素中的缩二脲引起的嫩叶黄白化症状，B 是缩二脲所引起的花卉金丝梅的叶片黄白化症状。但是，缩二脲对动物的毒性非常低，通常不会发生中毒现象。施用到土壤里的缩二脲很快就会被土壤微生物分解成氨，二氧化碳和水，不会残留在土壤里。日本的肥料管理法对缩二脲的限制值是该肥料中氮含量的 0.02% 以内。

### 4. 亚硝酸

亚硝酸 (nitrous acid) 是硝酸钙，硝酸铵钙，硝酸镁等以硝酸为原料合成的化肥在生产过程中生成的成分。另外，施用氮肥后，肥料中的氨态氮或硝态氮会在土壤微生物的作用下还

原成亚硝酸，所以，土壤中经常都会存在有亚硝酸。

对于植物来说，亚硝酸没有毒性，反而可以作为氮养分被吸收利用。对于哺乳动物来说，进入体内的大量亚硝酸可以将血液中的血红蛋白氧化成高铁血红蛋白，诱发高铁血红蛋白血症，使得哺乳动物发生缺氧症。亚硝酸还会与仲胺结合成亚硝胺。亚硝胺是致癌性物质，对人体有害。但是亚硝酸对微生物的繁殖有强烈的抑制作用，亚硝酸盐作为防腐剂和发色剂被广泛使用在香肠，熏肉等加工肉食品上。日本的肥料管理法对亚硝酸的限制值是该肥料中氮含量的 0.04% 以内。



图 2. 缩二脲对植物的危害。

A: 因叶面施肥，缩二脲引起的桑叶黄白化，

B: 因土壤施肥，缩二脲引起的金丝梅幼苗黄白化（引自日本长野县南信农业试验场报告）

## 5. 砷

砷 (As) 对于植物来说并不是必须元素，而是有害元素。砷对植物的毒性很强，土壤中砷浓度稍有上升就会明显出现抑制种子发芽和幼苗生长等生育障碍现象。但是，吸收到植物体内的砷会转变成有机砷，其毒性会降低。另外，被植物吸收了的砷停滞在根部，基本上不会转流到地上部。根据试验结果，在含有高浓度砷的土壤上栽培的水稻，生长受到抑制，但收获的稻谷中的砷含量并不会超过 1ppm。因此，土壤中的砷只对农作物的生长产生不良影响，但不会通过收获物（除了马铃薯，甘薯等块根块茎作物）给人类和家畜家禽造成健康上的危害。日本的肥料管理法对砷的限制值是该肥料中氮磷钾总含量的 0.004% 以内。

## 6. 镉

镉 (Cd) 不是植物生长的必须元素。镉比较容易被植物吸收，也容易转流到植物的地上部分。被植物吸收了的镉在植物体内与蛋白质和螯合肽 (phytochelatin) 结合，减缓了镉对植物生长造成的不良影响。但是镉通过收获物进入到人体内后，主要储积在肾脏里引起肾功能

障碍。高浓度的镉还会诱发镉骨症，导致关节肿大疼痛和容易骨折。镉是肥料中限制最严格的有害物质，日本的肥料管理法对镉的限制值是磷肥中磷含量的 0.75~1.5ppm 以内。

## 7. 镍

镍 (Ni) 虽然是植物生长必须的微量元素之一，但高浓度的镍反而会阻碍植物生长。土壤中的镍不易被植物吸收，若非是镍浓度过高，一般不会出现因镍而妨碍植物生长的现象。镍对动物的毒性很低，植物中的镍，特别是收获物中的镍不会导致出现人类中毒现象。日本的肥料管理法对镍的限制值是磷肥和钾肥中磷或钾含量的 0.005~0.01% 以内。

## 8. 铬

铬 (Cr) 不是植物的必须元素。被植物吸收后的铬容易转流到地上部分，叶中的铬浓度通常要比根高。一般情况下，土壤中的铬不易被植物吸收，但若土壤中存在高浓度的水溶性铬盐的话，有可能影响植物生长。其症状是叶片出现黄白化现象，严重时阻碍根的伸长和养分水分的吸收，引起植物枯死。铬对动物的毒性要比对植物的毒性低，通常在植物中，特别是在收获物中不会储积到可以引起人类中毒的浓度。日本的肥料管理法对铬的限制值是肥料中磷或钾含量的 0.05~0.1% 以内。

## 9. 钛

钛 (Ti) 不是植物的必须元素。除了土壤中存在高浓度的水溶性硫酸钛盐的情况之外，钛不会对植物生长造成危害。化肥中的钛基本上是氧化钛，难溶于水不易被植物吸收。氧化钛对人类和动物的影响也是被分类为安全性物质，没有受到限制。日本的肥料管理法对钛的限制值是该肥料中氮磷钾含量合计值的 0.02% 以内。但按照钛对动植物的毒性分类，难以理解日本的肥料管理法对钛进行管制的理由。

## 10. 水银

水银 (Hg) 是阻碍植物生长的元素，但除了高浓度的水银外，一般在植物上不会出现受害症状。这是因为水银被植物吸收后，马上就与根细胞内的蛋白质反应生成不溶物，沉积在根细胞里，难以转流到地上部分。水银对动物的毒性很强，给中枢神经，内分泌器官，肾脏等造成危害，亦会损伤口腔，牙龈，牙齿。特别是有机水银的毒性更强，可以储积在动物体内长期持续地对中枢神经和肝脏造成危害。日本的水俣病就是有机水银通过海产物进入到人体内引起的中毒性中枢神经症状。日本的肥料管理法对水银的限制值是该肥料中氮磷钾含量合计值的 5ppm 以内。

## 11. 铅

铅 (Pb) 不是植物的必须元素。铅的水溶性很低，不易被植物吸收，除了土壤中存在高浓度的铅以外，一般不会妨碍植物生长。铅被植物吸收后马上就与根细胞内的蛋白质反应生成

难溶性化合物，沉积在根细胞里，基本上不会转流到地上部分。铅对动物的毒性较强，它妨碍酶的活性，阻碍体内新陈代谢的进行。因为土壤中的铅不易被植物吸收，即使是吸收后也不会转流到地上部分，积累在收获物里，所以动物的铅中毒大多数是因为汽油等含有的铅随废气排放沉积在植物的茎叶表面，动物食用这些茎叶之后才引起的。日本的肥料管理法只是对复合肥中的铅含量进行管制，其限制值是复合肥中氮磷钾含量合计值的 0.003% 以内。

化肥中的无机有害物质除了亚硝酸之外，全都是重金属元素。这些重金属元素全是来自磷矿石和钾盐矿石，在化肥的生产过程中经过高温加热或其他物理化学处理，大部分的重金属会被除去，但仍会有微量的重金属残留在产品里，不可能完全清除。例如，磷矿石里一定会含有砷和镉，以磷矿石为原料的磷肥肯定会检出微量的砷和镉。磷肥产品中的砷和镉含量直接受到原料磷矿石的砷和镉含量以及磷肥种类的影响，亦与生产方式以及生产过程的管理有关。表 1 是不同产地的磷矿石中砷和镉的含量。

表 1. 磷矿石中砷和镉的含量

元素	磷矿石产地							
	佛罗里达		摩纳哥		以色列		瑙鲁（鸟粪石）	
	样品数	平均含量 (ppm)	样品数	平均含量 (ppm)	样品数	平均含量 (ppm)	样品数	平均含量 (ppm)
砷	44	19.4	13	35.2	2	28.8	9	20.3
镉	40	11.8	23	26.3	2	23.9	19	76.4

引自日本农业环境技术研究所资料

关于化肥中的有害物质，必须说明的是，有机化合物的缩二脲，硫氰酸化合物，氨基磺酸在施用后直接对植物，特别是幼苗产生有害作用，但这些有机化合物很快就会受到土壤微生物的分解，不会残留在土壤里。而重金属元素在土壤里不会被分解，残留在土壤里。长期对植物产生影响。部分重金属被植物吸收后转流储积到收获物中，摄食了这些含有重金属的食品会损害人类和动物的健康。因此与有机化合物的有害物质相比，对重金属的管制就更加严格。日本的肥料管理法是按照试验结果和实际的肥料长期使用实绩，加上安全系数来设定化肥中的有害物质浓度限制值。若能够遵守该法律规定的限制值的话，连续施用数百年的化肥也不会引起农作物的被害和危害人类的健康。

随着科学技术的发展，日本在化肥生产过程中有害物质的产生得到最大限度的抑制，原料含有的有害物质也可以在生产过程中得到最大的清除。厂家在产品出厂前也会进行严格的检查，保证不会让有害物质超过限制值的产品出厂流通。日本在 1980 年以后，再也没有出现过国产化肥产品中检查出超过限制值的有害物质的事例，完全保证了国产化肥的安全性。