

肥料着色材料使用安全风险及控制研究

侯晓娜, 刘红芳, 黄均明, 王旭*

(中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

摘要: 尽管着色材料为肥料非必需添加成分, 但非约束性添加存在一定的安全风险, 而科学地进行风险控制, 可从源头降低其对生态环境和食品安全所带来的影响。当前肥料生产中使用的着色材料主要涉及颜料、染料和食品着色剂, 不同类型的着色产品安全性不一, 如染料过量投入到土壤中可能会发生吸附、降解或生物富集等现象。结合国内外着色材料的管理和技术法规现状, 研究提出肥料着色材料的安全风险控制措施。建议将着色材料划分为“零级风险”“控制风险”“高级风险”3个等级, 并建立着色材料产品质量及其生物学特性和土壤环境风险评估体系, 以引导肥料生产者优先选用安全的着色材料, 从而实现肥料绿色生产。

关键词: 肥料; 着色材料; 使用现状; 安全性; 风险控制

我国着色的肥料产品主要涉及磷酸二铵、氯化钾、复混肥料、缓释肥料、水溶肥料等。肥料着色的目的主要是基于以下生产应用的需要: 一是用于控制生产过程中产品的质量, 通过着色材料在肥料中的分布, 确认肥料各组分是否混合均匀; 二是在某些着色肥料中, 色彩的深浅是肥料稀释倍数和浓度的一种标志; 三是作为特殊和专用肥料的色彩标记, 当肥料配方较多时, 采用不同颜色区分不同类型的产品; 四是满足肥料生产稳定性的需要; 此外, 还有满足订单需求等^[1-2]。

当前市场上着色材料种类繁多, 价格、性能及安全性各不相同。肥料生产者进行着色材料选购时盲目性较大, 更多关注的是着色效果、复配性及价格, 缺乏对其安全风险的考虑, 也未在肥料产品标签中对着色信息进行标注。《肥料中有毒有害物质的限量要求》(GB 38400-2019, 2020年7月1日实施)标准中提出不应在肥料中人为添加对环境、农作物生长和农产品质量安全造成危害的染色剂、着色剂等添加物^[3], 而如何判断染色剂、着色剂的优劣及其影响, 未在标准中进行明确。与食品、种子、饲料等产品着色一样, 在肥料生产和使用中确

有着色需求。因此, 从源头上控制肥料着色对环境及农作物安全所产生的风险具有重要意义。本文通过对肥料生产中着色材料的使用情况进行概述, 重点对着色材料的安全性进行分析, 并结合相关技术管理法规, 提出肥料使用着色材料的安全风险控制方法, 引导肥料生产者科学使用着色材料。

1 着色材料在肥料上的应用

生产企业在进行肥料着色时, 一般先根据肥料和着色材料的特性、生产工艺进行生产小试, 从而确定着色材料的类型、用量及着色方式。对于在肥料中添加的海藻酸、腐植酸等天然有色成分^[1, 4], 其主要目的是为了提质增效, 而非特意着色, 不在本文讨论范围。

1.1 着色材料类型及性质

我国市场上肥料专用的着色材料寥寥无几, 多采用食品着色剂、颜料、染料等几类产品。

食品着色剂(food colorants)是一类能赋予或改善食品色泽的食品添加剂, 根据其来源和性质可分为天然色素和合成色素两大类。天然色素主要是从植物、动物以及微生物发酵产物中提取的色素, 其中植物色素居多^[5], 通常安全性较高, 有的还具有一定的营养价值和药理作用^[6], 但稳定性较差, 着色力弱。合成色素按其化学结构可分为偶氮色素类(日落黄、柠檬黄、胭脂红、苋菜红等)和非偶氮色素类(赤藓红、亮蓝等)^[7]。合成色素一般水溶性好、色泽鲜艳、着色力强、色牢度大、性质稳定。

收稿日期: 2020-05-28; 录用日期: 2020-06-20

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFF0201801)。

作者简介: 侯晓娜(1987-), 女, 山西河津人, 硕士, 主要从事肥料和土壤调理剂方法研究及评价工作。E-mail: beiguyan062@163.com。

通讯作者: 王旭, E-mail: wangxu29@126.com。

颜料 (pigments) 通常以高度分散的微粒状态使材料着色, 对着色对象无亲和力, 一般不溶于水, 主要用于油漆、涂料、橡胶、塑料制品等。颜料按其化学组成为无机颜料和有机颜料两大类。无机颜料在耐久性、耐热性、耐溶剂性等方面的性能优良, 包括各种金属氧化物、铬酸盐、钼酸盐等系列, 价格便宜, 但部分无机颜料含有重金属等有害物质, 使其应用受到限制。有机颜料色谱范围广, 品种多, 具有着色力强、色彩鲜艳等优点, 但耐久性、耐热性、耐溶剂性较无机颜料差, 按结构主要分为偶氮类、酞菁类、杂环与稠环酮类等^[8]。

染料 (dyes) 对染色对象有一定的亲和力, 可通过适当的方法上染固着, 并具有一定色牢度。染料一般具有可溶性, 传统用途是对纺织品、纸张、皮革等进行着色或染色。根据染料的化学结构分类, 主要包括偶氮染料、蒽醌染料、靛系染料、酞菁染料等。其中偶氮染料是品种、数量最多, 用途最广泛的一类染料, 分子结构中含有偶氮基 ($-N=N-$), 色谱齐全, 颜色鲜艳, 色牢度高, 占我国合成染料的 75% ~ 80%^[9], 广泛应用的直接染料、酸性染料、分散染料等都含有偶氮结构。按应用方法和性能, 《染料分类》(GB/T 6686-2006) 中将染料分为酸性染料、分散染料、还原染料、直接染料、碱性染料、(有机) 颜料和食用染料等 16 类^[10], 因此, 某些合成食品着色剂、有机颜料也属于染料。

1.2 肥料生产使用的着色材料

据调研, 在一些水溶肥料生产中, 会添加柠檬黄、亮蓝等合成食品着色剂, 添加量一般为肥料质量的万分之一至万分之四。水溶肥料剂型不同, 采用的着色材料有所差异。部分食品着色剂对湿度的要求高, 粉剂肥料的颜色随着产品含水量的变化而发生变化, 导致产品颜色不稳定, 而色淀是由水溶性色素沉淀在不溶性基质 (如氧化铝) 上所制备的特殊着色剂, 因此, 部分固体肥料产品则通过添加色淀来提高产品的稳定性。而天然色素由于成本较高、色泽不够鲜艳等原因未大规模用于化肥着色^[11]。

对于采用有机聚合材料 (聚乙烯、聚氨酯等) 包膜的缓释肥料, 着色现象较普遍, 在生产过程中通常将着色材料与包膜材料同时添加在反应釜内对肥料进行包膜着色, 使用的着色材料类型为合成食品着色剂或颜料, 添加量通常为肥料质量的万分

之一。

磷酸二铵是较早进行着色的肥料之一, 受磷矿源、磷酸质量、工艺条件等因素的影响, 使产品常呈现不同的颜色^[11]。为了保证磷酸二铵颜色的稳定, 早期使用的着色材料有炭黑、氧化铁颜料等, 近几年多添加腐植酸、海藻酸盐等有机物质。

在复混肥料生产中使用较多的无机颜料为氧化铁系, 氧化铁红多用于氯化钾肥料的着色^[1]。据调研和查阅资料^[12]发现, 酞菁类颜料如酞菁绿 G (C.I. 颜料绿 7) 和酞菁蓝 B (C.I. 颜料蓝 15) 也用于复合肥料和钾肥的着色。实际生产中, 颜料分散在有机或无机溶剂中加工而成的色浆更方便肥料着色^[11]。

不同类型的染料性质差异较大, 并非所有的染料都适用于肥料着色。肥料生产中使用的染料有酸性染料、食品染料以及溶剂染料等。其中酸性染料和食品染料被用于水基液体肥料和粉状肥料的整体着色, 溶剂染料用于油基化肥包覆涂层, 且整体着色的用量高于表面着色^[12]。

2 着色材料安全风险分析

2.1 着色材料产品的安全风险

食品安全是管理部门和消费者较为关注的问题, 强制性国家标准《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760-2014) 中规定了我国允许在食品中使用的着色剂, 包括辣椒红、甜菜红、姜黄素等天然色素和苋菜红、胭脂红、柠檬黄及其铝色淀等合成着色剂^[13]。而近年来频繁曝光的在食品中非法添加的着色材料如苏丹红、玫瑰红 B、酸性橙 II、碱性橙 II 等, 实际上属于工业染料^[14], 对人体有一定的危害, 并非国家允许添加的食品着色剂。

我国是无机颜料钛白粉 (二氧化钛) 和氧化铁的生产大国和消费大国^[15-16]。二氧化钛是一种着色力较强的白色颜料, 主要用于涂料工业和塑料制品中。氧化铁颜料是第一大无机彩色颜料, 通常有黄色、棕色、红色和黑色, 70% 以上的产品为合成氧化铁^[17], 产品具有无毒、无污染等优点^[18], 广泛应用于涂料、建材、化妆品等领域。二氧化钛、氧化铁黑与氧化铁红也被允许用于食品中作着色剂^[13], 但与其作为颜料使用的产品标准均有所不同, 关于食品添加剂的国家标准中对重金属含量有严格的限量。铅铬颜料是一类传统的无机彩色颜

料,在颜料行业中所占比重较小,主要成分中含有重金属铬和铅,随着人们环保意识的不断增强,其应用受到一定的限制,逐渐从玩具、文教用品和室内装潢等领域退出^[19]。

有机颜料的化学结构与染料有相似之处,所以常把其看作染料的一个分支^[20]。我国已经成为全球最大的染料生产国,2018年染颜料产量合计103.4万t,其中染料的产量是有机颜料产量的4倍左右^[21]。染颜料的安全性,一方面取决于其本身的结构,其直接影响产品的毒理学和生态学性质,另一方面与外因有关,如原料质量、助剂和制造技术等因素造成产品不合格。染颜料中可能含有的有害成分包括致癌的芳香胺、多氯联苯、多氯苯酚、氯苯、氯甲苯等有机成分和汞、砷、镉、铅、铬等重金属,其中染颜料中潜在的经还原裂解生成的24种致癌芳香胺是人们重点关注的物质,主要存在于以致癌芳香胺作为重氮组分制造的偶氮染料或偶氮型有机颜料中,也可能是由于制造过程中发生副反应等非结构因素带入,迄今用致癌芳香胺制造的禁用染料仍在纺织品中时有发现^[22-24]。

2.2 着色材料对土壤及作物的影响

着色材料在土壤中的环境行为及其对作物生长的研究相对有限,且主要集中在染料上。有研究表明,偶氮染料可以在土壤中存留数天至数周,且会对土壤微生物群落结构产生不利影响^[25]。孔祥义等^[26]用浓度为100 mg/L的偶氮染料废水对水稻进行灌溉,水稻的株高、穗长、穗重、千粒重、穗粒数和结实率等经济性指标较常规灌溉均出现大幅度下降,从而导致水稻减产。以常用的偶氮染料C.I. Acid Red 14为例,在3种土壤上的吸附研究表明,该染料的土壤吸附等温线能很好地符合Freundlich方程;对小麦和水稻种子萌发生长的影响表现为小麦比水稻更耐受C.I. Acid Red 14的污染^[27]。罗丹明B是一种常见的碱性染料,研究表明土壤中浓度为100~8000 mg/kg的罗丹明B,经过15 d的自然降解后,浓度降为90.9~6269.7 mg/kg;紫花苜蓿在罗丹明B初始浓度为915.1~6269.7 mg/kg的污染土样中,种植90 d时存活率为57.5%~79.6%,相比之下黑麦草的存活率可达到70.0%~89.3%^[28]。在被染料废液污染的土壤上,黑绿豆种子的发芽率仅为28.5%,作物生长也受到限制^[29]。周启星等^[30]对活性X-3B红染料的生物富集因子(BCF)及在作

物体内的分配研究表明,一般生物体对该有机染料具有中等水平的富集能力,萝卜、小麦、大豆、水稻地下部分对活性X-3B红染料的积累比地上部分至少超出10倍,其中萝卜更为明显;而以地上籽实为收获物的各作物及其不同部位对该染料的积累浓度大致表现为:大豆>小麦>水稻,根≥茎秆>叶>籽实(不含壳)。以上研究表明,不同类型和性质的染料在土壤环境中的行为包括吸附、生物降解、生物富集等,这些过程有可能同时发生,且可通过研究染料对作物萌发生长的影响来判断其毒性,在受染料污染的土壤上作物发芽和生长会不同程度地受到抑制。而针对肥料中着色材料在土壤中的行为变化及其对作物生长的影响尚未有相关报道。

3 着色材料管理和技术法规现状

3.1 国外对着色材料的管理

不同地区和国家对食品着色剂的种类和使用均有明确规定。如美国联邦法典(CFR)第21篇“食品和药物”中第70~74部分及第80~82部分,分别规定了色素添加剂的申请和认证、免除认证和适用认证的色素添加剂列表以及临时性色素添加剂的一般规范和限制等^[31]。此外,国际食品法典委员会(CAC)制定的《食品添加剂通用法典标准》(CODEX STAN 192-1995)、欧盟制定的Regulation (EC) No 1333/2008等法规和标准中也都有食品着色剂的使用规定^[32]。

随着人们对生态环境和人体健康的关注,不少国家和组织纷纷加强对染颜料的管控。欧盟REACH法规(EC) No 1907/2006是非常重要的欧洲化学物质及相关产品的管理法规,被列入授权物质清单(附录XIV)的物质,一般具有一项或多项危险特性,其中包括无机颜料钼铬红(C.I. 颜料红104)、铅铬黄(C.I. 颜料黄34),因二者具有致癌性和生殖毒性,制造商对其用途进行授权申请后才能使用,否则将被限制使用^[33-34]。染料与有机颜料制造工业生态学与毒理学协会(ETAD)一直致力于研究染料和有机颜料的毒理学与生态学性质,2016年发布了新版的限制物质道德规范,列出了染颜料产品的重金属限量、潜在的经还原裂解而产生的致癌芳香胺限量以及其他有机杂质限量等^[35]。国际纺织和皮革生态学研究检测协会(OEKO-TEX®)发布的ECO-Passport认证体系,适用于化学品(基础化学品、染料、助剂)及拟用

于纺织品、服装或密切相关行业的制剂,2019年发布的ECO-Passport规定了化学品中一系列有害物质限量值,其中涉及18种致癌染料及颜料、22种致敏染料、11种其他禁用染料^[36]。

3.2 我国对着色材料的管理和技术法规要求

我国GB 2760-2014中允许使用的食品着色剂及所执行的产品标准见表1。各类食品着色剂

在不同类型食品上的使用限量不同,如日落黄为0.02 ~ 0.6 g/kg、亮蓝为0.01 ~ 0.5 g/kg、苋菜红为0.025 ~ 0.3 g/kg、喹啉黄为0.1 g/kg、柠檬黄为0.04 ~ 0.5 g/kg,柑橘黄则可按生产需要适量使用^[13]。已实施的食品着色剂产品标准均为强制性国家标准,标准中规定了着色剂的感官要求及理化指标等,并附有相关指标的检验方法。

表1 GB 2760-2014中允许使用的食品着色剂及其产品标准

食品着色剂	产品标准
β -阿朴-8'-胡萝卜素醛	GB 31620-2014 食品安全国家标准 食品添加剂 β -阿朴-8'-胡萝卜素醛
赤藓红及其铝色淀	GB 17512.1-2010 食品安全国家标准 食品添加剂 赤藓红 GB 17512.2-2010 食品安全国家标准 食品添加剂 赤藓红铝色淀
靛蓝及其铝色淀	GB 28317-2012 食品安全国家标准 食品添加剂 靛蓝 GB 28318-2012 食品安全国家标准 食品添加剂 靛蓝铝色淀
二氧化钛	GB 25577-2010 食品安全国家标准 食品添加剂 二氧化钛
番茄红	GB 28316-2012 食品安全国家标准 食品添加剂 番茄红
番茄红素	GB 1886.78-2016 食品安全国家标准 食品添加剂 番茄红素(合成)
核黄素	GB 14752-2010 食品安全国家标准 食品添加剂 维生素B2(核黄素)
黑豆红	GB 1886.115-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 黑豆红
红花黄	GB 1886.61-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 红花黄
红米红	GB 25534-2010 食品安全国家标准 食品添加剂 红米红
红曲黄色素	GB 1886.66-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 红曲黄色素
红曲米	GB 1886.19-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 红曲米
红曲红	GB 1886.181-2016 食品安全国家标准 食品添加剂 红曲红
β -胡萝卜素	GB 8821-2011 食品安全国家标准 食品添加剂 β -胡萝卜素
姜黄	GB 1886.60-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 姜黄
姜黄素	GB 1886.76-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 姜黄素
焦糖色(加氨生产)	GB 1886.64-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 焦糖色
焦糖色(苛性硫酸盐)	GB 1886.64-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 焦糖色
焦糖色(普通法)	GB 1886.64-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 焦糖色
焦糖色(亚硫酸铵法)	GB 1886.64-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 焦糖色
菊花黄浸膏	GB 1886.113-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 菊花黄浸膏
可可壳色	GB 1886.30-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 可可壳色
喹啉黄	GB 1886.104-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 喹啉黄
辣椒橙	GB 1886.105-2016 食品安全国家标准 食品添加剂 辣椒橙
辣椒红	GB 1886.34-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 辣椒红
辣椒油树脂	GB 28314-2012 食品安全国家标准 食品添加剂 辣椒油树脂
亮蓝及其铝色淀	GB 1886.217-2016 食品安全国家标准 食品添加剂 亮蓝 GB 1886.218-2016 食品安全国家标准 食品添加剂 亮蓝铝色淀
玫瑰茄红	GB 28312-2012 食品安全国家标准 食品添加剂 玫瑰茄红
柠檬黄及其铝色淀	GB 4481.1-2010 食品安全国家标准 食品添加剂 柠檬黄 GB 4481.2-2010 食品安全国家标准 食品添加剂 柠檬黄铝色淀

(续表)

食品着色剂	产品标准
葡萄皮红	GB 28313-2012 食品安全国家标准 食品添加剂 葡萄皮红
日落黄及其铝色淀	GB 6227.1-2010 食品安全国家标准 食品添加剂 日落黄 GB 1886.224-2016 食品安全国家标准 食品添加剂 日落黄铝色淀
酸性红 (又名偶氮玉红)	GB 28309-2012 食品安全国家标准 食品添加剂 酸性红 (偶氮玉红)
天然苋菜红	GB 1886.110-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 天然苋菜红
苋菜红及其铝色淀	GB 4479.1-2010 食品安全国家标准 食品添加剂 苋菜红 GB 1886.219-2016 食品安全国家标准 食品添加剂 苋菜红铝色淀
新红及其铝色淀	GB 14888.1-2010 食品安全国家标准 食品添加剂 新红 GB 14888.2-2010 食品安全国家标准 食品添加剂 新红铝色淀
胭脂红及其铝色淀	GB 1886.220-2016 食品安全国家标准 食品添加剂 胭脂红 GB 1886.221-2016 食品安全国家标准 食品添加剂 胭脂红铝色淀
杨梅红	GB 31622-2014 食品安全国家标准 食品添加剂 杨梅红
氧化铁黑	GB 1886.251-2016 食品安全国家标准 食品添加剂 氧化铁黑
氧化铁红	GB 1886.252-2016 食品安全国家标准 食品添加剂 氧化铁红
叶黄素	GB 26405-2011 食品安全国家标准 食品添加剂 叶黄素
叶绿素铜钠盐	GB 26406-2011 食品安全国家标准 食品添加剂 叶绿素铜钠盐
诱惑红及其铝色淀	GB 1886.222-2016 食品安全国家标准 食品添加剂 诱惑红 GB 1886.223-2016 食品安全国家标准 食品添加剂 诱惑红铝色淀
栀子黄	GB 7912-2010 食品安全国家标准 食品添加剂 栀子黄
栀子蓝	GB 28311-2012 食品安全国家标准 食品添加剂 栀子蓝
植物炭黑	GB 28308-2012 食品安全国家标准 食品添加剂 植物炭黑
紫草红	GB 28315-2012 食品安全国家标准 食品添加剂 紫草红
紫甘薯色素	GB 1886.244-2016 食品安全国家标准 食品添加剂 紫甘薯色素
紫胶 (又名虫胶)	GB 1886.114-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 紫胶 (又名虫胶)
紫胶红 (又名虫胶红)	GB 1886.17-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 紫胶红 (又名虫胶红)
高粱红	GB 1886.32-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 高粱红
天然胡萝卜素	GB 31624-2014 食品安全国家标准 食品添加剂 天然胡萝卜素
甜菜红	GB 1886.111-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 甜菜红
萝卜红	GB 25536-2010 食品安全国家标准 食品添加剂 萝卜红
叶绿素铜钾盐、黑加仑红、花生衣红、金樱子棕、蓝锭果红、落葵红、密蒙黄、桑椹红、沙棘黄、酸枣色、橡子壳棕、胭脂虫红、胭脂树橙、叶绿素铜、玉米黄、越橘红、藻蓝、柑橘黄	—

注：—表示尚无产品标准。

我国现行主要颜料产品的国家标准见表2, 标准规定了产品的技术要求、试验方法、检验规则及标志等方面, 均为推荐性标准。其中, 二氧化钛颜料、氧化铁颜料、铬酸铅颜料和钼铬酸铅颜料分别修改采用了国际标准 ISO 591-1: 2000、ISO 1248: 2006 和 ISO 3711: 1990。

2017年我国环境保护部发布的《环境保护综合名录(2017年版)》中包含的“高污染、高风险”产品共885项, 其中涉及9项颜料产品和208项染料产品^[37]。近年来我国也逐步出台了一系列国家标准, 对染料产品中的有害芳香胺、重金属、致癌染料及致敏染料等有害物质的测定及限量

表 2 主要颜料产品国家标准

颜料类型	产品标准
二氧化钛	GB/T 1706-2006 二氧化钛颜料
氧化铁	GB/T 1863-2008 氧化铁颜料
铬酸铅和钼铬酸铅	GB/T 3184-2008 铬酸铅颜料和钼铬酸铅颜料
酞菁蓝 B	GB/T 3674-2017 酞菁蓝 B
酞菁绿 G	GB/T 3673-1995 酞菁绿 G

做出规定(表 3)。《染料产品中 23 种有害芳香胺的限量及测定》(GB 19601-2013)和《染料产品中 4-氨基偶氮苯的限量及测定》(GB/T 24101-2018)中规定了染料等产品中 24 项有害芳香胺的含量均应 $\leq 150 \text{ mg/kg}$ [38-39]。《染料产品中重金属元素的限量及测定》(GB 20814-2014)中规定了染料产品中 12 种重金属元素的允许含量 [40]。《染料产品中致癌染料的限量和测定》(GB/T 37040-2018)及《染料产品中致敏染料的限量和测定》(GB/T 36908-2018)规定了染料产品中的各种致敏染料和致癌染料的含量均不能大于 150 mg/kg , 包括分散蓝 1、分散红 1 等 20 种致敏染料和酸性红 26、碱性红 9、直接蓝 6 等 12 种致癌染料 [41-42]。

表 3 染料产品中有害物质限量及测定标准

项目	标准
23 种有害芳香胺	GB 19601-2013 染料产品中 23 种有害芳香胺的限量及测定
4-氨基偶氮苯	GB/T 24101-2018 染料产品中 4-氨基偶氮苯的限量及测定
重金属元素	GB 20814-2014 染料产品中重金属元素的限量及测定
致癌染料	GB/T 37040-2018 染料产品中致癌染料的限量和测定
致敏染料	GB/T 36908-2018 染料产品中致敏染料的限量和测定
苯胺类化合物	GB/T 36907-2018 染料产品中苯胺类化合物的测定
含氯苯酚	GB/T 24166-2009 染料产品中含氯苯酚的测定
多氯联苯	GB/T 24165-2009 染料产品中多氯联苯的测定
多氯苯	GB/T 24164-2009 染料产品中多氯苯的测定
氯化甲苯	GB/T 24167-2009 染料产品中氯化甲苯的测定
甲醛	GB/T 23973-2018 染料产品中甲醛的测定
有害溶剂	GB/T 37039-2018 染料产品中有害溶剂含量的测定

4 肥料着色材料安全风险控制

我国已对食品、化妆品、饲料等产品着色剂的安全使用做出了相关要求,而肥料中添加着色材料尚需进行有效规范。不同类型着色材料安全性不一,建议针对肥料划分着色材料风险等级,采用科学手段进行试验评价,将风险控制贯穿到生产和使用的全产业链中。

4.1 划分风险等级

为引导肥料行业健康发展,将着色材料划分为“零级风险”“高级风险”“控制风险”3 个风险等级。

符合《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760-2014)或经证明可安全在食品中添加的着色材料,亦或从动植物或矿物中提取且经证明在生态链中无毒无害的着色材料,安全等级较高,均属于“零级风险”,优先推荐肥料生产者使用。

国内外权威机构已证明或公布具有急性毒性、致敏性、致癌性,或对生物和生态环境有危害的着色材料,均属于“高级风险”,应避免在肥料中使用。肥料生产企业应关注染颜料及食品等行业管理机构发布的致癌、致敏或禁用着色材料目录,同时避免采购和使用“高污染、高环境风险”产品。

“控制风险”是针对既非“零级风险”也非“高级风险”的着色材料,此类着色材料中的有害物质应符合产品限量要求,同时满足土壤生态环境和生物学安全要求,即着色材料不会导致土壤环境污染,也不会对作物生长产生不利影响。

4.2 明确评价手段

4.2.1 着色材料质量评价

对于已有产品质量标准的着色材料应优先按照相应的标准进行评价。染料和有机颜料产品中的限量成分,优先采用已有国家标准进行评价,如表 3 列出的我国现有的染料产品中有害物质的限量及检测标准,也可参考行业标准或已有的研究成果。含氯苯酚、多氯联苯、氯化甲苯、甲醛等有机杂质在我国现有标准中尚无限量要求,可参考 ETAD 等机构发布的相关要求 [35]。

4.2.2 生物学试验评价

肥料的作用对象是作物,植物对投入土壤的化学物质反应也较为敏感和直观,因此,肥料着色材料生物学特性评价可采用以下的植物生长试验进行。(1) 植物出苗试验。试验以未着色肥料为对

照,等养分量的着色肥料为处理,在植物出苗过程中,当出现处理的出苗率等指标较对照降低的结果时,即视为所添加的着色材料或添加量存在生物学风险。(2)小区试验或盆栽试验。以未着色肥料为对照,以等养分量的着色肥料为处理,在生物生长过程中或收获期,当出现处理的产量和/或品质指标较对照降低的结果时,即视为所添加的着色材料或添加量存在生物学风险。以上试验可与肥料效果试验同时进行,相关试验要求及评价方法可参照《肥料效果试验和评价通用要求》(NY/T 2544-2014)^[43]。此外,为更准确评价肥料着色材料的安全用量或使用阈值,还可在出苗试验或盆栽试验处理中设置不同用量的着色材料梯度,观察作物的出苗率及生长情况。

4.2.3 土壤环境质量评价

肥料着色材料对土壤环境质量的影响,可与其生物学特性评价结合开展,采用小区试验或盆栽试验,以未着色肥料为对照,等养分量的着色肥料为处理,在生物生长过程中或收获期,当出现处理的土壤重金属和有机污染物含量或其他评价指标较对照升高或有显著差异时,即视为所添加的着色材料或添加量存在土壤生态环境风险。土壤污染物含量的测定可参考《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)^[44]中规定的方法或者新近的研究方法。另外,也可在控制环境下采用培养试验,观察单施不同用量着色材料对土壤环境质量及微生物性状的影响。

5 结论及建议

在我国绿色发展大背景下,肥料-土壤-食物链上各个环节的安全性风险控制越来越受到人们的重视。肥料中着色材料的添加量很少,若肥料着色后再对肥料中着色材料进行检测,其难度较大,而且不易区分有害成分的来源,不利于肥料的监管。而从源头上对着色材料的安全风险进行控制,划分“零级风险”“控制风险”“高级风险”3个安全等级,通过评价着色材料的产品质量及其对作物出苗、生长和土壤环境质量的影响,从而建立科学的风险控制体系,是对肥料着色一种较为有效的管理方式。

建议有关部门针对当前在肥料中添加的着色材料采用相应的评价手段进行统一评价,从而制定肥料着色材料的准用清单或禁用清单。同时积极引导

着色肥料生产方和使用者建立着色肥料生产和使用追溯体系,优先考虑安全性较高的着色材料,排除风险较大的着色材料,保存着色材料的使用和安全风险评价等档案信息。此外,在保证肥料着色均匀的前提下,肥料生产者应尽可能减少着色材料的用量,以降低生产成本投入,并在肥料标签中对着色信息进行标注。

参考文献:

- [1] 李博,白海丹,方俊文,等.关于肥料中使用着色剂的研究与探讨[J].磷肥与复肥,2019,34(2):10-12.
- [2] 崔海涛.化肥染色剂:中看不中用[J].农村·农业·农民(B版),2013(6):34-35.
- [3] GB 38400-2019,肥料中有害物质限量要求[S].
- [4] 杨国行,杨丽萍,王鑫,等.腐植酸用于磷铵染色的试验研究[J].化肥工业,2007,34(6):19-20,24.
- [5] 刘洋.食品中着色剂的研究进展[J].内蒙古科技与经济,2014(13):18-20.
- [6] 张春红.食品着色剂手册[M].北京:中国计量出版社,2006.
- [7] 张玉萍.食品中合成色素的应用及其检测技术研究进展[J].农产品质量与安全,2013(5):44-47.
- [8] 周春隆,穆振义.有机颜料——结构、特性及应用[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [9] 章杰.我国染料工业发展新特点和面临的新形势[J].印染,2007,33(22):46-49.
- [10] GB/T 6686-2006,染料分类[S].
- [11] 经久艳.磷酸二铵专用着色剂的制备与研究[D].武汉:华中师范大学,2008.
- [12] 徐捷.肥料着色[J].上海染料,2011,39(3):38-44.
- [13] GB 2760-2014,食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
- [14] 王宏伟,刘素丽,赵梅,等.食品中非法添加工业染料危害的研究进展[J].食品安全质量检测学报,2019,10(1):1-7.
- [15] 毕胜.2017年钛白粉行业状况及发展[J].化学工业,2018,36(4):31-34,46.
- [16] 姚东.2012-2016年主要无机颜料及有机颜料市场发展情况[J].中国涂料,2017,32(12):21-24.
- [17] 刘兰.工业无机颜料的改性技术及其应用研究[D].武汉:武汉理工大学,2010.
- [18] 蔡帅,李辉扬,李豪.氧化铁颜料在粉末涂料中的应用与发展[J].中国涂料,2018,33(7):25-29.
- [19] 戴伟强.中国铅铬颜料行业发展及现状[J].中国涂料,2012,27(3):27-30.
- [20] 朱骥良,吴申年.颜料工艺学[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [21] 王丽娜.2018年全国染料行业经济运行情况分析[J].精细与专用化学品,2019,27(5):1-9.

- [22] 章杰. 有机颜料中禁限用有害化学品的产生和防止[J]. 上海染料, 2013, 41(5): 41-50.
- [23] 章杰. 2017年禁限用纺织化学品最新动态(待续)[J]. 印染助剂, 2017, 34(6): 1-6.
- [24] 章杰, 张晓琴. ETAD最近实施的染料产品更为严格的新版限制物质道德规范解读(续二)[J]. 印染助剂, 2019, 36(5): 1-6.
- [25] Imran M, Shaharoona B, Crowley D E, et al. The stability of textile azo dyes in soil and their impact on microbial phospholipid fatty acid profiles[J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2015, 120: 163-168.
- [26] 孔祥义, 陈绵才, 许玫英, 等. 染料废水对水稻生长的影响与希瓦氏菌对染料的脱色作用[J]. 华南热带农业大学学报, 2006, 12(3): 12-15.
- [27] 曲宝成. 土壤中 C.I. Acid Red 14 的吸附、污染诊断及联合生物修复[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [28] 李翼然. 热脱附及植物处理罗丹明 B 污染土壤的试验研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [29] Annamalai S, Santhanam M, Selvaraj S, et al. 'Green technology': bio-stimulation by an electric field for textile reactive dye contaminated agricultural soil[J]. Science of the Total Environment, 2018, 624: 1649-1657.
- [30] 周启星, 任丽萍, 程云. 活性 X-3B 红染料的生物富集因子及在作物体内的分配[J]. 应用生态学报, 2001, 12(6): 913-916.
- [31] Electronic Code of Federal Regulations. Title 21 Food and Drugs[EB/OL]. [2020-03-05]. <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=3d8e888f40a00b719b7706e5a444451f&mc=true&tpl=/ecfrbrowse/Title21/21CisubchapA.tpl>
- [32] 邹志飞, 席静, 奚星林, 等. 国外食品添加剂法规标准介绍[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(3): 283-288.
- [33] Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)[EB/OL]. [2020-03-05]. <http://data.europa.eu/eli/reg/2006/1907/2020-02-27>.
- [34] 陈荣圻. 欧美有关铅汞铬镉有害重金属法规对无机颜料的影响和对策[J]. 染料与染色, 2014, 51(2): 1-8.
- [35] 章杰, 张晓琴. ETAD最近实施的染料产品更为严格的新版限制物质道德规范解读(待续)[J]. 印染助剂, 2019, 36(3): 1-5, 31.
- [36] OEKO-TEX®. ECO-Passport by OEKO-TEX®[EB/OL]. [2019-12-20]. <https://www.oeko-tex.com/en/>.
- [37] 中化人民共和国生态环境部. 环境保护综合名录(2017年版)[EB/OL]. [2019-12-20]. <http://www.mee.gov.cn/>.
- [38] GB 19601-2013, 染料产品中 23 种有害芳香胺的限制及测定[S].
- [39] GB/T 24101-2009, 染料产品中 4-氨基偶氮苯的限制及测定[S].
- [40] GB 20814-2014, 染料产品中重金属元素的限制及测定[S].
- [41] GB/T 37040-2018, 染料产品中致癌染料的限制和测定[S].
- [42] GB/T 36908-2018, 染料产品中致敏染料的限制和测定[S].
- [43] NY/T 2544-2014, 肥料效果试验和评价通用要求[S].
- [44] GB 15618-2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].

Study on the safety risk and management for fertilizer coloring materials

HOU Xiao-na, LIU Hong-fang, HUANG Jun-ming, WANG Xu* (Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081)

Abstract: Although coloring materials are not essential ingredients for fertilizers, non-binding addition has certain safety risks. Scientific risk management for coloring materials could reduce the impact on the ecological environment and food safety at source. The coloring materials currently used in fertilizer production mainly involve the pigments, dyes and food colorants. Different types of coloring products have different safety levels. For example, excessive dye input into the soil may cause adsorption, degradation or bioaccumulation. Combined with the management and technical regulations of coloring materials at home and abroad, the safety risk control measures of fertilizer coloring materials are proposed in the study. It is suggested that coloring materials should be divided into three levels of "zero risk", "controllable risk" and "high risk", and that risk assessment system of product quality, biological characteristics and soil environmental should be established, so as to guide fertilizer producers to preferentially choose safe coloring materials and realize green production of fertilizer.

Key words: fertilizer; coloring materials; application status; safety; risk management