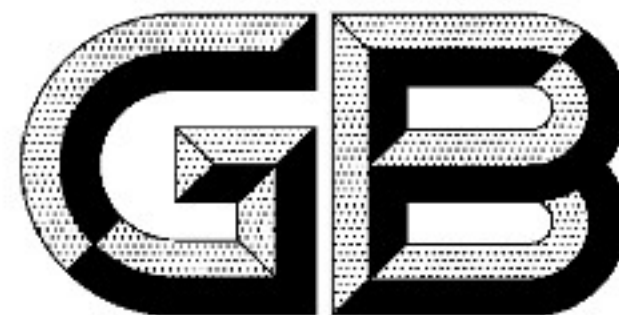


ICS 65.080
G 20



中华人民共和国国家标准

GB 38400—2019

肥料中有毒有害物质的限量要求

Limitation requirements of toxic and harmful substance in fertilizers

2019-12-17 发布

2020-07-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准为全文强制。

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中华人民共和国工业和信息化部提出并归口。

本标准起草单位：上海化工研究院有限公司、全国农业技术推广服务中心、中农舜天生态肥业有限公司、中化化肥有限公司、江苏华昌化工股份有限公司、山东省产品质量检验研究院、云南省化工产品质量监督检验站、上海海关工业品与原材料检测技术中心、双赢集团生态科技有限公司、江苏省产品质量监督检验研究院、湖南省产商品质量监督检验研究院、贵州省产品质量监督检验院。

本标准主要起草人：商照聪、田有国、孙鹰翔、岳清渠、闵凡国、刘刚、段路路、张娟、桂素萍、孟远夺、钟宏波、赵雨薇、王伟、陈红军、蓝森古、刘咏。

肥料中有毒有害物质的限量要求

1 范围

本标准规定了肥料中有毒有害物质的限量要求、试验方法和检验规则。
本标准适用于各种工艺生产的商品肥料。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 2441.2 尿素的测定方法 第2部分:缩二脲含量 分光光度法

GB 5085.1 危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别

GB 5085.2 危险废物鉴别标准 急性毒性初筛

GB 5085.3 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别

GB 5085.4 危险废物鉴别标准 易燃性鉴别

GB 5085.5 危险废物鉴别标准 反应性鉴别

GB 5085.6 危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 19524.1 肥料中粪大肠菌群的测定

GB/T 19524.2 肥料中蛔虫卵死亡率的测定

GB/T 22924 复混肥料(复合肥料)中缩二脲含量的测定

GB/T 23349 肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标

GB/T 31266 过磷酸钙中三氯乙醛含量的测定

GB/T 32952 肥料中多环芳烃含量的测定 气相色谱-质谱法

GB/T 35104 肥料中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定 气相色谱-质谱法

ISO 17318 肥料和土壤调理剂 砷、镉、铬、铅和汞含量的测定(Fertilizers and soil conditioners—Determination of arsenic, cadmium, chromium, lead and mercury contents)

ISO 18643 肥料和土壤调理剂 尿基肥料中缩二脲含量的测定 HPLC法(Fertilizers and soil conditioners—Determination of biuret content of urea-based fertilizers—HPLC method)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

肥料 fertilizer

用于提供、保持或改善植物营养和土壤物理、化学性能以及生物活性,能提高农产品产量,或改善农产品品质,或增强植物抗逆性的有机、无机、微生物及其混合物料。

3.2

商品肥料 commercial fertilizer

以商品形式出售的肥料。

3.3

固体废物 solid waste

在生产、生活和其他活动中产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的固态、半固态和置于容器中的气态的物品、物质以及法律、行政法规规定纳入固体废物管理的物品、物质。

注：改写 GB 5085.7—2007，定义 3.1。

3.4

无机肥料 inorganic fertilizer

由提取、物理和/或化学工业方法制成的，标明养分呈无机盐形式的肥料。

注：硫磺、氰氨化钙、尿素及其缩合产品，习惯上归为无机肥料。

[GB/T 6274—2016，定义 2.1.6]

4 要求

4.1 基本项目

表 1 中的项目为基本项目(必测项目)，按本标准规定的试验方法进行检测判定后应符合表 1 要求。

表 1 肥料中有毒有害物质的限量要求(基本项目)

序号	项目	含量限值	
		无机肥料	其他肥料 ^a
1	总镉	≤10 mg/kg	≤3 mg/kg
2	总汞	≤5 mg/kg	≤2 mg/kg
3	总砷	≤50 mg/kg	≤15 mg/kg
4	总铅	≤200 mg/kg	≤50 mg/kg
5	总铬	≤500 mg/kg	≤150 mg/kg
6	总铊	≤2.5 mg/kg	≤2.5 mg/kg
7	缩二脲 ^b	≤1.5%	≤1.5%
8	蛔虫卵死亡率	— ^c	95%
9	粪大肠菌群数	— ^c	≤100 个/g 或 ≤100 个/mL

^a 除无机肥料以外的肥料，有毒有害物质含量以烘干基计。
^b 仅在标明总氮含量时进行检测和判定。
^c 该指标不做要求。

4.2 可选项目

表 2 中的项目为可选项目，当使用来源不明的废弃物为肥料原料及管理部门认为必要时，按本标准规定的试验方法进行检测判定后应符合表 2 要求。

表 2 肥料中有毒有害物质的限量要求(可选项目)

序号	项目	含量限值	
		无机肥料	其他肥料 ^a
1	总镍	≤600 mg/kg	≤600 mg/kg
2	总钴	≤100 mg/kg	≤100 mg/kg
3	总钒	≤325 mg/kg	≤325 mg/kg
4	总锑	≤25 mg/kg	≤25 mg/kg
5	苯并[a]芘	≤0.55 mg/kg	≤0.55 mg/kg
6	石油烃总量 ^b	≤0.25%	≤0.25%
7	邻苯二甲酸酯类总量 ^c	≤25 mg/kg	≤25 mg/kg
8	三氯乙醛	≤5.0 mg/kg	— ^d

^a 除无机肥料以外的肥料,有毒有害物质含量以烘干基计。
^b 石油烃总量为 C₆~C₃₆ 总和。
^c 邻苯二甲酸酯类总量为邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基卞酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己基酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)八种物质总和。
^d 该指标不做要求。

4.3 其他要求

4.3.1 尚无国家标准或行业标准的肥料产品投放市场前,应按附录 A 进行陆生植物生长试验,且在一定暴露期间产生的不良改变与对照相比不大于 25%作用浓度(EC₂₅)。

4.3.2 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、激素等添加物。

4.3.3 依据 GB 5085.1~GB 5085.6 进行鉴别,具有腐蚀性、毒性、易燃性、反应性等任何一种危险特性的固体废物不应直接施用到土壤中。其中依据 GB 5085.3 进行浸出毒性鉴别时,对铜(以总铜计)和锌(以总锌计)指标不做要求。

5 试验方法

5.1 腐蚀性鉴别

按 GB 5085.1 进行。

5.2 急性毒性鉴别

按 GB 5085.2 进行。

5.3 浸出毒性鉴别

按 GB 5085.3 进行。

5.4 易燃性鉴别

按 GB 5085.4 进行。

5.5 反应性鉴别

按 GB 5085.5 进行。

5.6 毒性物质含量鉴别

按 GB 5085.6 进行。

5.7 总镉、总汞、总砷、总铅、总铬

按 GB/T 23349 或 ISO 17318 进行,以 GB/T 23349 为仲裁法。

5.8 总镍、总钴、总钒、总锑、总铊

按附录 B 进行。

5.9 缩二脲

按 GB/T 22924 或 GB/T 2441.2 或 ISO 18643 进行,以 GB/T 22924 为仲裁法。

5.10 苯并[a]芘

按 GB/T 32952 进行。

5.11 石油烃总量

按 GB 5085.6 进行。

5.12 邻苯二甲酸酯类总量

按 GB/T 35104 进行。

5.13 三氯乙醛

按 GB/T 31266 进行。

5.14 蛔虫卵死亡率

按 GB/T 19524.2 进行。

5.15 粪大肠菌群数

按 GB/T 19524.1 进行。

5.16 陆生植物生长试验

按附录 A 进行。

6 检验规则

6.1 本标准中指标合格判定,采用 GB/T 8170—2008 中的“修约值比较法”。

6.2 采样和样品制备按相应的产品标准进行。

6.3 第4章中缩二脲按相应的产品标准规定确定检验项目分类,其他项目均为型式检验项目。

6.4 型式检验在下列情况时应进行:

- a) 在新产品投放市场前;
- b) 正式生产时,定期或积累到一定量后,每两年至少进行一次检验;
- c) 发生肥料质量事故和纠纷,进行调查时;
- d) 政府管理部门提出型式检验的要求时。

附 录 A
(规范性附录)
陆生植物生长试验

A.1 受试物信息

受试物信息包括但不限于:水溶性、蒸汽压、结构式、有机溶剂中的溶解度、正辛醇/水的分配系数、吸收行为、纯度、在水和光中的稳定性、生物降解试验的结果。

A.2 试验简介

A.2.1 试验目的

用于评价在一次性施用后,土壤中固态和液态的化学物质对植物幼苗和早期生长的潜在毒性效应。

A.2.2 试验原理

本附录用于评价在土壤中(或其他合适的土壤基质)施用供试品后对出苗和较高植物早期生长的影响。种子种入供试品处理过土壤中,在对照组出苗率达到 50%后的 14 d~21 d 内进行评价。终点测量是可见的出苗率、苗干重(也可为鲜重),某些情况下为苗高,也要评价植物不同部位上可见的有害的影响。这些测量和观察与未处理的对照进行比较。

根据可能的暴露途径,供试品混入土壤(或可能的人工土壤基质)或喷洒在土壤表面,这些途径要尽可能正确代表化学品潜在的暴露途径。土壤混合时先进行大量散土的混合,然后再装入盆中,将所选植物种子种入土壤中。表面施药时,先将土壤装入盆中,将种子种好,然后再喷药。试验体系(对照和处理土壤及种子)放在适合植物生长的环境中。

本附录可根据研究目的测定剂量-反应曲线,或单剂量/比率作为限度试验。如果单剂量/比率试验超出一定的毒性水平(例如观察到的效应高于 $x\%$),要进行范围筛选试验测定毒性高限和低限,再进行多剂量试验产生剂量-反应曲线。适当的统计分析方法分析获得最敏感参数的作用浓度 EC_x 或有效施用率 ER_x (如: EC_{25} 、 ER_{25} 、 EC_{50} 、 ER_{50})。同样无作用浓度(NOEC)和最低作用浓度(LOEC)也能计算出来。

A.2.3 参比物

定期进行参考物质试验,以确认随着时间的推移试验性能和特定植物的反应和试验条件没有明显改变。可选的方法还有,实验室用以往的对照组生物量测定或生长测量来评价试验系统的性能,可以作为实验室内部质量控制。

A.2.4 限度

本附录不能给出由受试物蒸发所造成的可能伤害结果,也未测定由于直接接触植物所产生的伤害。

A.3 设备与材料

人工生长箱、温室或植物生长箱。生长容器应为塑料器皿或瓷盆钵。

A.4 试验操作

A.4.1 准备自然土/人工基质

可用含 1.5% 以上有机碳(有机质约 3%)的沙壤土、壤质沙土或沙质黏壤土装入花盆,种入植物,含 1.5% 以上有机碳的商业盆栽土或合成混合土均可用。如果供试品黏土有很高的亲和力,则不可用黏土。耕地土应过 2 mm 筛使之均一,并去除粗糙颗粒。最终准备土壤的类型和构造、有机碳、pH、盐含量和电导率应报告。土壤应巴氏消毒或热处理消毒以减少土壤病菌的影响。

由于物理/化学特征和微生物群落的改变,自然土可能使结果的解释复杂化,增加变异性,这些变异依次为土壤持水能力、化学结合能力、通风、营养和微量元素含量。除了物理因素的变异外,在化学特性上的变异,如 pH 和氧化还原电位,可以影响供试品的生物可用性。

为尽可能减少自然土的变异性对试验带来的误差,当受试物不是植物保护产品时,可用人工基质代替自然土进行试验。所用基质应包含惰性物质,减少与供试品、溶剂载体或两者的相互反应,用酸洗过的石英砂、矿物丝和玻璃珠(如:直径 0.35 mm~0.85 mm)是合适的惰性物质,可减少对供试品的吸收,保证供试品最大可能地经根吸收达到幼苗。不适合的基质包括蛭石、珍珠岩或其他高吸收性的材料。应提供植物生长所需的营养,以保证植物没有营养缺乏的压力,可通过化学分析或对照植物的可见评价进行评价。

A.4.2 供试植物

选择植物的种类应考虑其在植物界中分类学上的多样性、分布特征、种的特定生活史和自然界分布地区差异,具体包括下列特征:

- 有均一的种子,从可靠的标准种子来源获得,能产生持续、可靠和一致的萌芽,以及一致的幼苗生长;
- 植物应适于在实验室进行试验,在实验室内及实验室之间能够得出可靠和可再现的结果;
- 所用种的敏感性应与环境暴露中的植物反应一致;
- 所选种已用以往的一些毒性试验,它们在如除草剂生物测定、重金属筛选、盐度或矿物压力试验或植物相克研究中的使用表明对宽泛多样性刺激存在敏感度;
- 能够适应试验方法中的生长条件;
- 符合试验有效性标准。

试验所用的种类数量根据相关的管理要求决定,附录 C 中的植物测试试验用物种供参考。

A.4.3 供试品的施入

供试品应添加到适当的载体上(如:水、丙酮、乙醇、聚乙二醇、阿拉伯树胶、砂)。也可用包含有效成分和各种助剂的制剂进行试验。

A.4.4 与土壤/人工基质的混合

溶于水或可悬浮在水中的物质可以直接配成水溶液,然后将水溶液与土在适当的容器中混合。此种类型试验适合化学品通过土壤或土壤毛细水吸收,涉及根的吸收。供试品添加量不应超过土壤持水力。每个浓度添加的溶液量应一致,但要注意避免土壤结块。

水溶性低的物质应先溶入适当的挥发性溶剂中(如:丙酮、乙醇)并与沙混合。用气流将溶剂从沙中去除。处理的沙子与试验土壤混合。设置只加沙子和溶剂的溶剂对照。各处理和溶剂对照应加等量的混入溶剂并已去除溶剂的沙子,对于固体和不溶于水的供试品,直接和干土混合。此后,将土加入容器中,并立即种入种子。

用人工基质代替土壤时,在试验开始前可直接将溶于水的化学品溶解到营养液中。不溶于水,但可以通过溶剂载体悬浮于水中的,可加入载体,再溶于营养液中。不溶于水,但没有无毒的水溶性载体,可先溶于适当的挥发性溶剂。溶液与沙子或玻璃珠混合,在旋转蒸发仪上蒸发,使化学品均匀地覆着在沙粒或珠子上。在分装之前,取一部分称重的玻璃珠用等量溶剂提取,进行化学分析。

A.4.5 表面施用

对于作物保护产品,通常用土壤表面喷洒试验溶液的方法进行施药。进行试验操作的所有设备,包括准备和喷洒供试品的设备,都应使试验以精确的方式进行,能够产生可重现性覆盖。覆盖应均一分布在土壤表面。应避免化学品被设备吸收或与设备反应的可能(如:塑料管与亲脂性化学品易反应,或某些化学品对钢材质设备有腐蚀性)。模仿典型的喷雾器将供试品喷洒在土壤表面。通常,喷洒量应在正常农用量的范围内,用量(水的量等)应报告。选择喷嘴类型以保证均一的土壤表面覆盖量。如果应用溶剂和载体,应设置溶剂/载体对照。不必试验作物保护产品的制剂。

A.4.6 供试品浓度/比率的验证

浓度应经适当的分析方法验证。对于可溶性物质,所有浓度的验证可以通过分析用于逐级稀释的最高浓度来确认。用校准设备(如:校准分析用玻璃器具、校准喷雾设备)进行逐级稀释。对于不溶于水的物质,分析添加到土中的量。如果要证明供试品在土壤中的均一性,有必要进行土壤分析。

A.4.7 试验条件

试验条件应与试验种和变种的正常生长条件相似。出苗的植物应放在可控的气候培养箱、人工气候箱或温室中进行园艺操作维持正常生长。采用生长设备时,应保证植物正常生长,并与对照组对照;应记录包括条件控制和足够频率(如:每日)的温度、相对湿度、二氧化碳浓度、光(照度、波长、光合有效辐射)/光周期、平均灌溉量等参数,温室温度通过通风、升温和/或制冷系统来控制。下列条件通常为温室试验的推荐条件:

- 温度:(22 ± 10) $^{\circ}\text{C}$;
- 相对湿度:(70 ± 25)%;
- 光周期:最少 16 h 光照;
- 照度:($24\ 850 \pm 3\ 550$)lx。如果照度降到 14 200 lx 以下,波长 400 nm~700 nm,除某些种需减少照度外,需补充光照。

试验期间应监测和记录环境条件。试验所用容器应为无孔塑料或玻璃容器,容器下面应垫上托盘或碟子。容器应定期重新摆放以减少植物的生长差异(因为生长设施的试验条件不同)。容器应足够大以保证正常生长。

为维持好的植物活力,可以添加土壤营养液。通过观察对照植物判断添加营养液的需要和时机。推荐从试验容器底部浇水(如:用玻璃纤维丝)。

对试验植物种和供试品来说,特定的生长条件是适合的(参见附录 D)。对照和试验组植物应放置在一样的试验环境条件下。然而,应采取必要的措施防止不同处理间及对照与供试品间的交叉污染(如:挥发物质)。

A.4.8 试验操作

A.4.8.1 试验设计

同样种类的种子种植于容器中。每个容器中种入的种子数目应根据植物种类、容器大小和试验周期决定。试验期间给植物提供充分的生长条件,避免过于拥挤。根据种子大小,最大的植株密度为

3 粒/100 cm²~10 粒/100 cm²。例如,每个直径为 15 cm 的容器内,可种 1 株~2 株玉米、大豆、西红柿、黄瓜或甜菜;可种 3 株油菜或豌豆;可种 5 株~10 株洋葱、小麦或其他小粒种子。种子数量和重复容器(一个重复指一个容器,容器内的植物不是重复)应足以采用理想的统计分析方法进行统计。每个重复用很少的大种子比每个重复用小种子时变异会较大,应标记。可以通过每个容器内同样数量的种子降低变异。

设置对照组保证观察到的效应与暴露的供试品有关或由供试品引起。除了不暴露于供试品外,适当的对照组应与试验组在各方面都一样。所有被试植物包括对照均应来自同一来源。为避免偏离,对照和试验组植物应随机分布。

应避免使用杀虫剂或杀菌剂包被的种子(即“包衣”种子)。特殊情况下允许使用某些非内吸性接触杀菌剂(如:克菌丹、福美双)。如果有种生病菌,可以把种子在 5%次氯酸盐中浸一下,然后在流水下漂洗再晒干。允许其他作物保护产品的非治疗性处理。

A.4.8.2 单浓度/比率试验

进行单浓度试验(限度试验)时,未确定适当供试品浓度,需要考虑很多因素。对一般化学品来说,应考虑物质的物理/化学特性。对作物保护产品而言,需要考虑物理/化学特性、供试品的使用模式、最大浓度或施用比率、每个生长季节施用次数和/或试用品的持久性。为测定一般化学品是否有植物毒素特性,通常以 1 000 mg/kg 干土作为最大剂量。

A.4.8.3 预试验

进行正式的多浓度的剂量反应研究前,需先进行预试验确定剂量范围。预试验的浓度间距应较宽(如:0.1 mg/kg、1.0 mg/kg、10 mg/kg、100 mg/kg 和 1 000 mg/kg 干土)。作物保护产品的浓度应根据推荐或最大使用浓度或施用比率确定,如推荐/最大浓度或施用比率的 1/100、1/10 和 1/1。

A.4.8.4 多浓度/比率试验

多浓度/比率试验的目的是建立剂量反应关系和测定萌芽率、生物量的 EC_x 或 ER_x 值和/或与未给药的对照组比较的可观察效应。

试验浓度/比率的数量和间距应足够产生可信的剂量反应关系和回归线性方程并能得出估计的 EC_x 或 ER_x 值。所选浓度数量至少五个几何级数并加上对照,相邻的两个浓度梯度不应超过 3 个几何级。每个处理和对照均至少有四个平行,总的种子数应至少 20 粒。对某些萌芽率低的植物或多样化的生长特征的植物,增加平行数提高统计效力。

A.4.8.5 观察

在观察期内,即对照(溶剂对照)出苗率达到 50%后的 14 d~21 d 内,定期(至少 1 周,若可能每日)观察植物是否出苗和可见的植物中毒死亡。在试验结束时,记录出苗率、存活植物的生物量和植物不同部位可见的毒害效应。后者包括已出幼苗形态上的异常、生长迟缓、枯萎、变色、死亡和植物发育上的影响。最终生物量通过测定最终存活植株的平均苗干重完成,收割土壤表面以上的植株,在 60 °C 烘干至恒定的质量。也可选择以鲜重作为最终生物量。如有特殊要求,苗高可作为另一个重点指标。可用一个统一的评分系统对可见的伤害进行评分来评价可观察的毒性反应。

A.5 质量控制

为保证试验的有效性,对照应符合下列形态标准:

——出苗率至少 70%;

- 幼苗没有可见的植物毒素影响(如:变色病、坏死病、枯萎、叶子和茎的畸形),个别种类的植株在生长和形态上只有正常变异;
- 试验期间,对照组幼苗平均存活率应高于 90%;
- 特定种类的环境条件应一样,生长介质包含等量的人工土壤基质、支持介质或同样来源的物质。

A.6 数据和报告

A.6.1 数据处理

A.6.1.1 单浓度/比率试验

每个植物种的数据都应用适当的统计方法进行分析。报告试验浓度/比率产生的效应水平,或试验浓度/比率下未见效应(如在 y 浓度或比率观察的效应 $< x\%$)。

A.6.1.2 多浓度/比率试验

根据回归方程剂量-反应关系,可用不同的模型,如:出苗率等计数型数据 EC_x 或 ER_x (如: EC_{25} 、 ER_{25} 、 EC_{50} 或 ER_{50}) 和置信限的估算可用逻辑回归法、概率法、韦博法、寇氏法进行统计;幼苗生长(质量和高度)等连续型终点指标 EC_x 或 ER_x 和可信限的估算可用适当的回归分析(如: Bruce-Versteeg 非线性回归分析)。如果可能, R^2 值为 0.7 或再高些,对多数敏感种来说,所设浓度/比率包含 20% 和 80% 效应。如果要求 NOEC,要求有更强大的分析性试验,并且要在数据分布基础上选择。

A.6.2 试验报告

试验报告应包括试验结果、试验条件的详细描述、结果的全面讨论、数据的分析和结果分析。提供结果图表和摘要。通常包括下列内容:

- a) 供试品:
 - 化学鉴定数据,相关物质特性(如可能,正辛醇/水的分配系数 $\lg P_{ow}$ 、水溶解度、蒸汽压、环境归宿和行为的信息);
 - 试验溶液的制备细节和试验浓度的验证。
- b) 试验植物种:
 - 试验生物的详细资料:种/亚种、所属植物科、学名和通用名、尽可能详细的来源和历史(即:提供者的名称、萌芽率、种子尺寸级别、批号、产种年或选择的生长季节、萌芽期等级)、生存力等;
 - 所试验的单子叶和双子叶种的数量;
 - 选择此种的理由;
 - 种子贮存、处理和维护的描述。
- c) 试验条件:
 - 试验设施(如:生长箱、人工气候箱和室温);
 - 试验系统的描述(如:容器直径、容器材料和土壤量);
 - 土壤特性(土壤质地或类型:土壤颗粒分布和分级、物理化学特征,包括有机物含量、有机碳含量和 pH 值);
 - 试验前土壤/基质(如:土壤、人工土壤、沙子和其他)的制备;
 - 若用营养液,配方描述;
 - 供试品的施用:施用方法、设备、暴露承载量和体积(包括化学验证、校准方法)、施药期间

环境条件的描述；

- 生长条件：照度、光周期、最高/最低温度、浇水时间表和方法、施肥；
- 每个容器内的种子数量、每个剂量植株数、每个暴露率的重复数；
- 对照的类型和数量(阴性对照和/或阳性对照、溶剂对照)；
- 试验周期。

d) 结果：

- 每个重复、试验浓度/比率和种子的所有终点数据表；
- 与对照比较的萌芽数量和萌芽率；
- 植株生物量(植株干重或鲜重)测定值与对照比率；
- 若测量,植株高度与对照的比率；
- 与对照比较的由供试品引发的可见的伤害率和可见的定性定量描述(黄化、坏死、枯萎、叶和茎的畸形和缺乏症)；
- 如果提供可见伤害评分标准,判断可见伤害描述；
- 对于单剂量试验,应报告伤害率；
- EC_x 或 ER_x (如： EC_{50} 、 ER_{50} 、 EC_{25} 、 ER_{25}) 值和相关置信限,如果有回归分析,提供回归方程标准偏差,单个参数估计标准偏差(如：斜率、截距)；
- 若计算,NOEC(和 LOEC)值；
- 统计过程和假设检验的描述；
- 数据表和试验种的剂量-反应关系图。

试验过程中与方法的偏离和试验中不可预见的情况的描述。

附录 B

(规范性附录)

肥料中总镍、总钴、总钒、总锑、总铈含量的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

警示——本附录中所用的盐酸具有腐蚀性,硝酸具有腐蚀性和氧化性,试验人员应进行适当防护。本附录并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

B.1 方法提要

试样中的总镍、总钴、总钒、总锑、总铈用王水消化提取,电感耦合等离子体发射光谱法进行测定。当存在锰及其他元素干扰测定时,总铈的测定采用王水溶样,甲基异丁基甲酮萃取富集后,将萃取液蒸干,残渣用硝酸消解,用电感耦合等离子体发射光谱法进行测定。

B.2 试剂

B.2.1 硝酸:优级纯。

B.2.2 10%硝酸溶液:1体积的硝酸与9体积的水混合。

B.2.3 盐酸:优级纯。

B.2.4 盐酸溶液:1+1。

B.2.5 碘化钾-抗坏血酸溶液:称取30 g碘化钾和20 g抗坏血酸于烧杯中,加水溶解,转移至100 mL容量瓶中,用超纯水定容,混匀。

B.2.6 甲基异丁基甲酮:分析纯。

B.2.7 镍、钴、钒、锑、铈元素标准储备液:1.000 g/L,有证标准物质。

B.2.8 高纯氩气:含量 $\geq 99.999\%$ 。

B.3 仪器和材料

B.3.1 通常实验室用仪器。

B.3.2 电感耦合等离子体发射光谱仪。

B.3.3 试验筛,孔径为0.50 mm。

B.4 试验方法

B.4.1 试样制备

研磨实验室样品,直至样品颗粒均小于0.50 mm,混匀,置于洁净、干燥的瓶中。

B.4.2 试样溶液的制备

B.4.2.1 总镍、总钴、总钒、总锑试样溶液的制备

称取试样0.5 g~5 g(精确至0.000 1 g)于100 mL烧杯中,用少量水润湿,加入15 mL盐酸和5 mL硝酸,盖上表面皿,在低温电热板上加热至沸,保持微沸15 min,稍微移开表面皿继续加热,使酸

全部蒸发至近干涸,以赶尽硝酸。冷却后加入 20 mL 盐酸溶液(B.2.4),加热溶解,冷却至室温后转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,干过滤,弃去最初几毫升滤液,待用。

B.4.2.2 总铊试样溶液的制备

称取试样 5 g(精确至 0.000 1 g)于 100 mL 烧杯中,用少量水润湿,加入 15 mL 盐酸和 5 mL 硝酸,盖上表面皿,在低温电热板上加热至沸,保持微沸 15 min,若试料溶解清亮无残渣,按 a)进行;若试料不能完全溶解,按 b)进行:

- a) 稍微移开表面皿继续加热,使酸蒸发至近干涸。稍冷后加入 5 mL 盐酸溶液(B.2.4),并加热使残渣溶解。冷却至室温,转移至 25 mL 比色管中,控制溶液体积约 15 mL。加入 3 mL 碘化钾-抗坏血酸溶液,摇匀,加入 5 mL 甲基异丁基甲酮,振荡萃取 2 min,静置 15 min 后,用滴管小心取出大部分有机相置于 50 mL 烧杯中,按照同样操作各加入 4 mL 甲基异丁基甲酮继续萃取 2 次,合并有机相,将烧杯置于沸水浴上蒸干。向烧杯中加入 5 mL 硝酸,在电热板上加热消解并蒸发至溶液体积小于 1 mL(溶液不能蒸干),冷却至室温,转移至 10 mL 容量瓶中,定容,摇匀,待用。若试液浑浊,于测定前过滤;
- b) 稍微移开表面皿继续加热,待溶液约为 10 mL 时,取下,冷却,转移至 50 mL 容量瓶中,定容,混匀,干过滤,弃去前 10 mL 滤液。准确移取 20 mL 滤液于 50 mL 比色管中,加入 3 mL 碘化钾-抗坏血酸溶液,摇匀,加入 5 mL 甲基异丁基甲酮,振荡萃取 2 min,静置 15 min 后,用滴管小心取出大部分有机相置于 50 mL 烧杯中,按照同样操作各加入 4 mL 甲基异丁基甲酮继续萃取 2 次,合并有机相,将烧杯置于沸水浴上蒸干。向烧杯中加入 5 mL 硝酸,在电热板上加热消解并蒸发至溶液体积小于 1 mL(溶液不能蒸干),冷却至室温,转移至 10 mL 容量瓶中,定容,摇匀,待用。若试液浑浊,于测定前过滤。

B.4.3 空白溶液的制备

除不加试样外,其他步骤同试样溶液的制备。

B.4.4 工作标准溶液的配制

取适量各元素的标准储备液,经逐级稀释并用 10% 硝酸溶液(B.2.2)定容,按表 B.1 配制混合离子标准溶液系列。

表 B.1 混合离子标准溶液质量浓度

单位为微克每毫升

元素	镍	钴	钒	铈	铊
标 0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
标 1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
标 2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05
标 3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1
标 4	1.0	1.0	1.0	1.0	0.3
标 5	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5

B.5 测定

做两份试料的平行测定。

进行测定前,根据待测元素性质,参照仪器操作说明书,进行最佳工作条件选择。在选定的仪器工

作条件下,按照浓度由低至高依次测定标准溶液系列,绘制标准曲线。同样条件下测量空白溶液、样品溶液。根据标准曲线,仪器给出样品溶液中待测元素的浓度值。

各元素的推荐波长为:镍 231.604 nm、钴 228.616 nm、钒 310.230 nm、锑 206.833 nm、铊 190.856 nm。

B.6 分析结果的表述

各元素含量 w_1 ,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(B.1)计算:

$$w_1 = \frac{(\rho - \rho_0)VD}{m} \dots\dots\dots(B.1)$$

式中:

ρ ——试样溶液中被测元素质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 ——空白溶液中被测元素质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——测定时试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

D ——测定时试样溶液稀释倍数的数值;

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位,取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

B.7 允许差

平行测定结果的相对偏差不大于 30%。

不同实验室测定结果的相对偏差不大于 50%。

B.8 检出限

镍(Ni):0.03 mg/kg。钴(Co):0.03 mg/kg。钒(V):0.002 mg/kg。锑(Sb):0.06 mg/kg。铊(Tl):采用 B.4.2.2a)步骤时,为 0.01 mg/kg;采用 B.4.2.2b)步骤时,为 0.03 mg/kg。

附 录 C
(资料性附录)
植物测试试验用物种

表 C.1 给出了植物测试试验用物种。

表 C.1 植物测试试验用物种

科名	学名	推荐物种
双子叶植物亚纲		
伞形科 Apiaceae (Umbelliferae)	<i>Daucus carota</i>	胡萝卜
菊科 Asteraceae (Compositae)	<i>Helianthus annuus</i>	向日葵
菊科 Asteraceae (Compositae)	<i>Lactuca sativa</i>	莴苣
十字花科 Brassicaceae (Cruciferae)	<i>Sinapis alba</i>	白芥
十字花科 Brassicaceae (Cruciferae)	<i>Brassica campestris var. chinensis</i>	大白菜
十字花科 Brassicaceae (Cruciferae)	<i>Brassica napus</i>	油菜
十字花科 Brassicaceae (Cruciferae)	<i>Brassica oleracea var. capitata</i>	卷心菜
十字花科 Brassicaceae (Cruciferae)	<i>Brassica rapa</i>	芜菁
十字花科 Brassicaceae (Cruciferae)	<i>Lepidium sativum</i>	小白菜
十字花科 Brassicaceae (Cruciferae)	<i>Raphanus sativus</i>	小萝卜
藜科 Chenopodiaceae	<i>Beta vulgaris</i>	甜菜
葫芦科 Cucurbitaceae	<i>Cucumis sativus</i>	黄瓜
豆科 Fabaceae (Leguminosae)	<i>Glycine max (G. soja)</i>	大豆
豆科 Fabaceae (Leguminosae)	<i>Phaseolus aureus</i>	绿豆
豆科 Fabaceae (Leguminosae)	<i>Phaseolus vulgaris</i>	菜豆
豆科 Fabaceae (Leguminosae)	<i>Pisum sativum</i>	豌豆
豆科 Fabaceae (Leguminosae)	<i>Trigonella foenum-graecum</i>	葫芦巴
豆科 Fabaceae (Leguminosae)	<i>Lotus corniculatus</i>	白三叶草
豆科 Fabaceae (Leguminosae)	<i>Trifolium pratense</i>	红三叶草
豆科 Fabaceae (Leguminosae)	<i>Vicia sativa</i>	野豌豆
亚麻科 Linaceae	<i>Linum usitatissimum</i>	亚麻
蓼科 Polygonaceae	<i>Fagopyrum esculentum</i>	荞麦
茄科 Solanaceae	<i>Solanum lycopersicon</i>	番茄
单子叶植物亚纲		
百合科 Liliaceae (Amaryllidaceae)	<i>Allium cepa</i>	洋葱
禾本科 Poaceae (Gramineae)	<i>Avena sativa</i>	燕麦
禾本科 Poaceae (Gramineae)	<i>Hordeum vulgare</i>	大麦
禾本科 Poaceae (Gramineae)	<i>Lolium perenne</i>	黑麦草

表 C.1 (续)

科名	学名	推荐物种
禾本科 Poaceae (Gramineae)	<i>Oryza sativa</i>	水稻
禾本科 Poaceae (Gramineae)	<i>Secale cereale</i>	黑麦
禾本科 Poaceae (Gramineae)	<i>Sorghum bicolor</i>	高粱
禾本科 Poaceae (Gramineae)	<i>Triticum aestivum</i>	小麦
禾本科 Poaceae (Gramineae)	<i>Zea mays</i>	玉米

附录 D

(资料性附录)

陆生植物生长试验中定义特定物种合适的生长条件举例

以下条件适合于下列 10 种作物物种在培养箱中测试：

- 二氧化碳体积分数： $350 \times 10^{-6} \pm 50 \times 10^{-6}$ ；
- 相对湿度：光周期内相对湿度约为 $(70 \pm 5)\%$ ，暗周期内相对湿度约为 $(90 \pm 5)\%$ ；
- 温度：白天 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，黑夜 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- 光周期：16 h 光/8 h 暗，光波长为 700 nm；
- 光照度： $24\ 850\text{ lx} \pm 3\ 550\text{ lx}$ ，测试培养箱顶部。

10 种作物物种为：

- 番茄(*Solanum lycopersicon*，茄属)；
- 黄瓜(*Cucumis sativus*，黄瓜属)；
- 莴苣(*Lactuca sativa*，莴苣属)；
- 大豆(*Glycine max*，大豆属)；
- 卷心菜(*Brassica oleracea* var. *capitata*，芸薹属)；
- 胡萝卜(*Daucus carota*，胡萝卜属)；
- 燕麦(*Avena sativa*)；
- 黑麦草(*Lolium perenne*，黑麦草属)；
- 玉米(*Zea mays*)；
- 洋葱(*Allium cepa*)。

参 考 文 献

- [1] GB 5085.7—2007 危险废物鉴别标准 通则
- [2] OECD Guideline for Testing of Chemicals, 208 Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test.
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
肥料中有毒有害物质的限量要求
GB 38400—2019

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2019年12月第一版

*

书号: 155066·1-64117

版权专有 侵权必究



GB 38400—2019