

《含海藻酸尿素》标准编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

中华人民共和国工业和信息化部办公厅印发了2014 年第三批行业标准制修订计划，项目名称《含海藻酸尿素》，项目计划编号：2014-0035T-HG。本标准主管部门为中华人民共和国工业和信息化部原材料工业司。本标准由中国石油和化学工业联合会提出，全国肥料和调理剂标准化技术委员会（SAC/TC 105）归口，主要由国家化肥质量监督检测中心（上海）、中国农业科学院农业资源与农业区划研究所、中海石油化学股份有限公司、四川美丰化工股份有限公司、瑞星集团股份有限公司、青岛海力源生物科技有限公司、北京五弦维爱科技发展有限公司负责起草。本标准为推荐性行业标准。

（二）本标准制定的主要过程

1、成立标准起草工作组

在接到《含海藻酸尿素》化工行业标准编制计划任务后，由国家化肥质量监督检测中心（上海）、中国农业科学院农业资源与农业区划研究所、中海石油化学股份有限公司、四川美丰化工股份有限公司、瑞星集团股份有限公司等单位及部分专家成立了《含海藻酸尿素》化工行业标准制定工作组，开展了本标准制定的各项工作。

成员：

国家化肥质量监督检测中心（上海） 商照聪

中国农业科学院农业资源与农业区划研究所 赵秉强、袁亮、李伟

中海石油化学股份有限公司 姚烨、沈兵、付玉娥

四川美丰化工股份有限公司 陶家明、赵曙光

瑞星集团股份有限公司 孟广银、王志勇

青岛海力源生物科技有限公司 张守福

北京五弦维爱科技发展有限公司 田耀雄

组 长：赵秉强

副组长：商照聪

秘 书：袁 亮

2、参考相关资料

标准起草工作组大量查阅国内外文献、标准等相关资料，主要参考文献如下：

GB 2440 尿素

GB/T 2441.1 尿素的测定方法 第1部分：总氮含量

GB/T 2441.2 尿素的测定方法 第2部分：缩二脲的测定 分光光度法

GB/T 2441.3 尿素的测定方法 第3部分：水分 卡尔·费休法

GB/T 2441.7 尿素的测定方法 第7部分：粒度 筛分法

GB/T 2441.9 尿素的测定方法 第9部分：亚甲基二脲含量 分光光度法

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB 18382 肥料标识、内容和要求

GB/T 9969 工业产品使用说明书

GB 8569 固体化学肥料包装

HG/T 2843 化肥产品 化学分析中常用标准滴定溶液、标准溶液、试剂溶液和指示剂溶液

GB 29988-2013 食品添加剂 海藻酸钾（褐藻酸钾）

GB1976-2008 食品添加剂 褐藻酸钠

SCT 3401-2006 印染用褐藻酸钠

INS No. 400 Alginic Acid

INS No. 403 Ammonium Alginate

INS No. 404 Calcium Alginate

鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 中国农业科技出版社, 2000.

赵秉强, 杨相东, 李燕婷, 等. 我国新型肥料发展若干问题的探讨[J]. 磷肥与复肥, 2012, 27 (3): 1-4.

赵秉强. 发展尿素增值技术, 促进尿素产品技术升级[J]. 磷肥与复肥, 2013, 28 (2): 4-6.

袁亮, 赵秉强, 林治安, 温延臣, 李燕婷. 增值尿素对小麦产量、氮肥利用率及肥料氮在土壤剖面中分布的影响. 植物营养与肥料学报, 2014, 20 (3): 620-628.

袁亮, 赵秉强, 李燕婷, 等. 一种海藻增效尿素及其生产方法与用途, 2014.02, 中国, ZL201110402369.1

B. Lasa, M. Quemada, S. Frechilla, *et al.* Effect of digested sewage sludge on the efficiency of N-fertilizer applied to barley[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 1997, 48: 241-246.

Céline Rebours, Eliane Marinho-Soriano, José A, *et al.* Seaweeds: an opportunity for wealth and sustainable livelihood for coastal communities[J]. J Appl Phycol, 2014, 26:1939-1951.

H. Gawrońska, A. Przybysz. Biostimulants— tool for increasing plants ability to cope with stresses[J]. Acta Physiol Plant, 2012, 34 (1):S1-S116.

H. S. Shekhar Sharma, Colin Fleming, Chris Selby, *et al.* Plant biostimulants: a review on the processing of macroalgae and use of extracts for crop management to reduce abiotic and biotic stresses[J]. J Appl Phycol, 2014, 26:465-490.

Vincent Billard, Philippe Etienne, Laetitia Jannin, *et al.* Two Biostimulants Derived from Algae or Humic Acid Induce Similar Responses in the Mineral Content and Gene Expression of Winter Oilseed Rape (*Brassica napus* L.)[J]. J Plant Growth Regul, 2014, 33:305-316.

3、标准研究方案

根据查阅到的标准、文献等相关资料, 并通过一系列的预试验, 标准制定工作组在《尿素》(新国标) 国家标准的基础上, 添加了将海藻酸含量和氨挥发抑制率 2 项指标作为评价含海藻酸尿素的主要指标, 并确定了指标的具体检测方法。检验规则, 标识, 包装、运输和贮存等要求参考了《尿素》(新国标) 国家标准中的规定。

二、标准编制原则和主要内容

(一) 标准研究背景

尿素是我国主要的农用化学氮肥品种, 占氮肥消费总量的 60%~70%。尿素氮肥活性高, 损失途径较多, 施入土壤的尿素氮肥经过转化后, 部分被作物吸收和土壤固持, 相当大部分氮素通过氨挥发、硝化、反硝化、径流和淋溶等途径损失, 因此, 我国氮肥利用效率一直处

于较低水平，全国大田作物氮肥平均利用率仅在 30%左右，每年通过挥发、淋洗和径流等途径损失掉的尿素氮肥达到 2000 多万吨（商品量），直接经济损失 500 多亿元人民币，以目前国内尿素生产企业的工艺水平推算，生产 1 吨尿素耗煤量是 1.5 吨左右，相当于浪费 3000 万吨煤，不仅造成能源与资源的巨大浪费，而且造成地表水的富营养化、地下水和蔬菜中硝酸盐含量超标以及氮氧化物等温室气体排放量增加等，对环境造成巨大威胁。因此，对尿素进行增效改性，提高尿素氮肥利用率，在减少氮肥施用量的同时实现作物高产稳产，是促进农业生产与生态协调发展的重要途径。

肥料的改性增效技术有物理、化学及生物等多种途径，增效剂是最常用的肥料改性增效技术之一，许多国家都在通过开发肥料增效剂对化肥进行改性增效。德国巴斯夫股份公司（BASF）、日本丸红株式会社和美国 HELENA 农化服务公司都拥有自己独立技术的肥料增效剂达百余种。2011 年，欧洲成立了“欧洲生物刺激素产业联盟(<http://www.biostimulants.eu>)”，开发了海洋生物产品、海藻酸类、氨基酸类、微生物类等生物刺激素产品，促进了肥料增效剂在农业中的应用。化学合成的肥料助剂虽然具有明显的改性增效作用，但有时存在一定的安全性问题，如新西兰奶粉事件之中的双氰胺就是典型的化学合成的硝化抑制剂。许多天然提取物及改性产品，如海藻提取物、海藻酸、氨基酸改性产品等具有提高根系活性、抑制氨挥发、减缓磷钾在土壤中的固定、促进作物对养分吸收的作用，可通过调节养分的释放、影响养分的转化过程、调节土壤环境等，提高肥料利用率，增加作物产量、改善农产品品质，并且安全环保，是对化肥改性增效的理想材料。因此，利用天然物质研发增效剂，开发产能高、成本低、效果好、安全环保的增值尿素新产品成为重要的研究方向，肥料增值技术或发展增值肥料（Value-added Fertilizer）成为国内外新型肥料研究的重要方向之一。

增值尿素是指在基本不改变尿素生产工艺的基础上，增加简单设备，向尿素熔融液中直接添加植物源生物活性增效剂所生产的尿素增值产品。中国农业科学院农业资源与农业区划研究所国家“863”计划、“十一五”和“十二五”国家科技支撑计划等项目的支持下，研发了海藻酸、腐植酸和氨基酸肥料增效剂，开发了含海藻酸尿素、含腐植酸尿素和含氨基酸尿素增值尿素新产品。2012 年 12 月 5 日，中国氮肥工业协会和中国农业科学院农业资源与农业区划研究所联合我国 16 家大型尿素生产企业、2 家增效剂生产企业和 15 个省（市）的技术推广单位共同成立了“化肥增值产业技术创新联盟”，成为推动我国肥料增值技术研发、应用、推广和发展的重要力量。增值肥料的发展趋势：（1）效果第一；（2）简单、高效；（3）产能高、成本低；（4）增效剂安全环保；（5）增值肥料实现功能化及功能的多元化；（6）增效剂及增值肥料的作物专用化；（7）增效剂的肥料专用化；（8）加强增值肥料的增效机理和产品标准研究。利用红外光谱和扫描电镜分析表明，海藻中的物质与尿素共混之后发生了相互作用，这种作用主要表现为氢键作用力，这种氢键的相互作用使海藻提取物与尿素形成 α -螺旋或高分子的网络结构，形成载肥体系，可延缓尿素在土壤中的释放和转化进程。发酵海藻液具有良好的抑制土壤脲酶活性的效果，对土壤脲酶活性的抑制率达 25%以上。利用国外引进的海藻提取物 EClean 制剂对富营养化水体进行处理试验，经过定量测定处理和对照水体中氮循环细菌数量的变化，得出 EClean 制剂能够促进水体的氨化细菌、亚硝化细菌和硝化细菌的生长，并在曝气条件下维持一定数量的反硝化细菌，加速了水体的氮素循环，使水体总氮下降明显。利用不同方法制备的海藻提取物可能对氮肥增效作用的影响机理不同。另外，海藻提取物中的生物活性物质和激素类物质可通过促进作物生长，增强作物抗性的等方面的间接作用提升氮肥的应用效果。

含海藻酸尿素（urea containing alginic acid）是增效尿素产品的一种，指在尿素的生产

过程中,经过一定工艺向尿素中添加海藻酸液,使尿素含有一定量的海藻酸,并且可以促进作物根系生长,降低氨挥发损失,使尿素的利用率得到提高的一类尿素增效产品。含海藻酸尿素具有如下特点:(1)增效明显,效果具有常规的可检测性;(2)从天然海藻中提取,安全环保;(3)微量高效,添加量在 0.3%-3%之间;(4)工艺简单,成本低;(5)含氮量不低于 46%,符合尿素国家标准中的要求。增值尿素产品产能高、成本低、效果好、安全环保,深受农民的欢迎。海藻酸尿素的产业化生产技术已经成熟,在一些大型尿素企业已实现产业化生产,产品的企业标准已在山东、河南、安徽、河北等省技术监督局备案。通过在我国各区域不同作物上的大面积试验,含海藻酸尿素平均增产 9.2%,氮肥利用率提高 7.6 个百分点。目前已形成 100 万吨/年生产能力,预计未来 3-5 年,我国海藻酸尿素产业可形成 300 万吨/年生产能力。因此,制定含海藻酸尿素的行业标准,对促进和保障市场健康有序发展具有重要意义。为了促进我国尿素行业发展、指导用户正确选择和施用、规范市场秩序以及合理利用氮肥资源和降低氮源环境排放,确保我国粮食产量持续提高,亟需建立统一、规范含海藻酸尿素产品的海藻酸加量、根系活性及养分损失等质量指标及其检测方法,制定含海藻酸尿素的行业标准,规范行业行为,促进增值尿素产业健康发展。

(二) 标准编制原则

- 1、本标准的编制根据 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则第 1 部分:标准的结构与编写规则》的规定执行;
- 2、以规范含海藻酸尿素产品的生产、销售、使用和质量监督,促进产业健康发展为原则;
- 3、具有科学性和可操作性并结合我国行业发展现状。

(三) 标准指标和检测方法的论据

1、海藻酸含量

GB 29988-2013 食品添加剂 海藻酸钾(褐藻酸钾)、GB1976-2008 食品添加剂 褐藻酸钠、SCT 3401-2006 印染用褐藻酸钠等国家和行业标准中均未规定海藻酸的测定方法,其中 GB 29988-2013 对海藻酸盐进行定性鉴定:量取 5 mL 试样溶液,加入 1 mL 新制的 1,3-二羟基萘乙醇溶液和 5 mL 盐酸摇匀。煮沸 5 min,放冷,转移至 60 mL 分液漏斗中,容器用 5 mL 水洗涤,洗液并入分液漏斗中。加入 15 mL 异丙醚,振摇提取,分取醚层,同时做空白对照,试样管的异丙醚层与对照管比较,应显深紫色。再按照 GB/T 17767.3 中的方法测定 K_2O 含量,表示海藻酸钾含量。Alginic Acid (INS No. 400)、Ammonium Alginate (INS No. 403)、Calcium Alginate (INS No. 404)中也未规定具体的海藻酸的检测方法,仅规定了海藻酸的鉴定方法,即:去 0.1g 样品,尽可能全部溶解于 0.15mL 0.1N NaOH 溶液中,再加入 1mL 酸性硫酸铁溶液,5min 内,颜色由樱桃红色慢慢变为深紫色。

本标准测定海藻酸的原理参考农业部肥料登记海藻酸含量的测定:含海藻酸尿素中的海藻酸在强酸条件下水解为糠醛酸,糠醛酸可与吡啶形成稳定的紫红色化合物,在 520nm 下用分光光度计测定其吸光度,可计算出含海藻酸尿素中的海藻酸含量。

2、氨挥发抑制率

含海藻酸尿素的企业标准在山东、河北、河南、安徽等省质量技术监督局备案,采用土壤培养的方法测定氨挥发抑制率,用这个指标来表征尿素的缓释性能,但不同来源、不同肥力、不同区域的土壤差异巨大,如菜地土壤和种植小麦的土壤、红壤和石灰性土壤、西北的灰漠土和东北的黑土等,这些因素可能导致测定结果不稳定。另外,利用土壤培养分期测定的方法检测氨挥发抑制率,耗费的时间较长(21-28 天),需要对试验人员进行系统培训,

不易推广应用。因此，研究稳定性好、准确、快速的检测方法是标准研究中的重要方面。

本标准氨挥发抑制率测定原理：含海藻酸尿素在尿素酶的作用下水解为铵态氮，在氧化镁存在的条件下，含海藻酸尿素中的酰胺态氮水解产生的铵态氮会转化为氨释放出来，用硼酸溶液吸收释放出的氨，再用一定浓度的硫酸溶液滴定释放出的氨，以普通尿素为对照，根据氨挥发氮量计算出氨挥发抑制率。本标准的方法具有简单、快速、稳定的特点，可较好地表征含海藻酸尿素的氨挥发抑制效果。

三、主要试验情况分析

（一）样品收集

目前已收集到瑞星集团、安徽六国等企业的含海藻酸尿素样品。

（二）产品海藻酸含量的确定

1.1 含海藻酸尿素对小麦玉米产量的影响

在尿素中添加了系列不同量的海藻酸增效剂，并分别进行了土柱试验，通过土柱试验中小麦、玉米产量对海藻酸增效的响应确定尿素中海藻酸增效剂的最适添加量。玉米土柱栽培试验分别于 2011 年 6 月 22 日和 2012 年 6 月 25 日开始，小麦试验分别于 2011 年 10 月 19 日和 2012 年 10 月 21 日种植。试验选用直径为 25 cm（内径）、高 100 cm PVC 管，埋入土中，上口高出地面 3 cm，以防止降水地表径流流入，下不封口，与自然土壤直接接触，模拟田间自然栽培状态。每个土柱装干土 55 kg。

设置 CK（不施尿素）、U、A1U、A2U、A3U、A4U、A5U、A6U 共 8 个肥料处理，施氮量 0.1g N/kg 干土（以 0~30 cm 土壤干重计算），8 次重复。氮肥与磷钾肥播种前一次性施用，均匀混施于土柱 0~30 cm 土层中；磷、钾用量按充足供应原则设计，磷肥用过磷酸钙（ P_2O_5 含量为 12.5%），施用量为 0.3 g P_2O_5 /kg 干土，钾肥用氯化钾（ K_2O 含量为 60%），施用量为 0.3 g K_2O /kg 干土（ P_2O_5 和 K_2O 均以 0~30 cm 土壤干重计算）。小麦播种：精选均匀饱满的麦种，每个土柱播 36 粒，在苗期进行间苗，每个土柱留 20 株。在小麦起身期、挑旗期用量杯各浇水 3 L。玉米播种：每个土柱播 5 粒玉米种子，播深为 3cm，出苗 1 周后进行间苗，最后每柱留 1 株玉米。

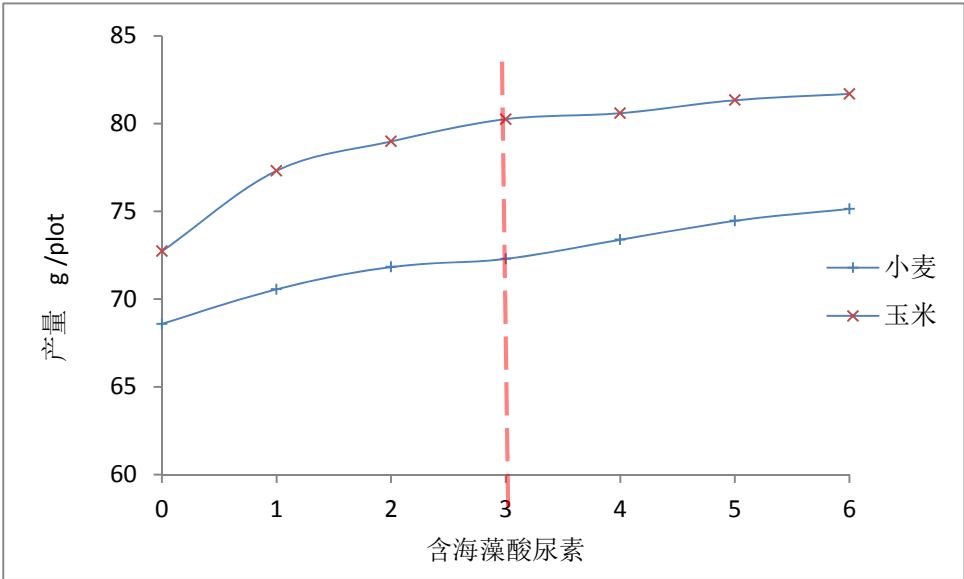


图 1 含海藻酸尿素对小麦、玉米产量的影响

表 1 含海藻酸尿素的海藻酸含量

含海藻酸尿素	1	2	3	4	5	6
海藻酸含量‰	0.06	0.154	0.26	0.541	1.104	2.026

由以上结果表明,小麦玉米产随尿素中海藻酸增效剂添加量的呈先快速增长后平缓稳定的趋势。编号为 1-6 处理的含海藻酸尿素处理的小麦产量较普通尿素处理分别提高 2.87%、4.72%、5.39%、6.98%、8.56%、9.55%,对应处理的玉米产量分别提高 6.31%、8.61%、10.35%、10.82%、11.84 %、12.33%。当海藻酸含量为 0.26‰~0.54‰时,小麦、玉米产量较普通尿素处理平均增产分别为 6.19%、10.58%,增产效果显著。

1.2 不同增效剂添加量对 25℃土壤培养氨挥发抑制率的影响

氨挥发试验方法:氨挥发试验采用“静态吸收法”,于 2012 年 3 月 10 日开始,设置 CK (不施尿素)、U、A1U、A2U、A3U、A4U、A5U、A6U 共 8 个处理,3 次重复,施氮量为 $0.5\text{g N}\cdot\text{kg}^{-1}$ 干土。培养用土壤选用过 2mm 筛的 0~20cm 石灰性潮土和红壤,并调节土壤含水量为田间最大持水量的 40%。称取相当于 600g 干土的土壤,分别加入含海藻酸尿素试验产品,混匀,装于培养瓶中,并将装有 10mL 浓度为 2%的硼酸溶液的吸收杯放入培养瓶中,培养瓶用塑料薄膜封口后,置于人工气候箱中,分别于 15℃和 25℃下连续密闭培养。

氨挥发氮量的测定:在培养后的第 1d、2d、3d、5d、7d、10d、14d、21d、28d 和 35d 时,取出培养瓶中的吸收杯,用浓度为 0.01mol/L1/2H₂SO₄ 溶液进行滴定,计算每次被硼酸吸收的氨挥发氮量。

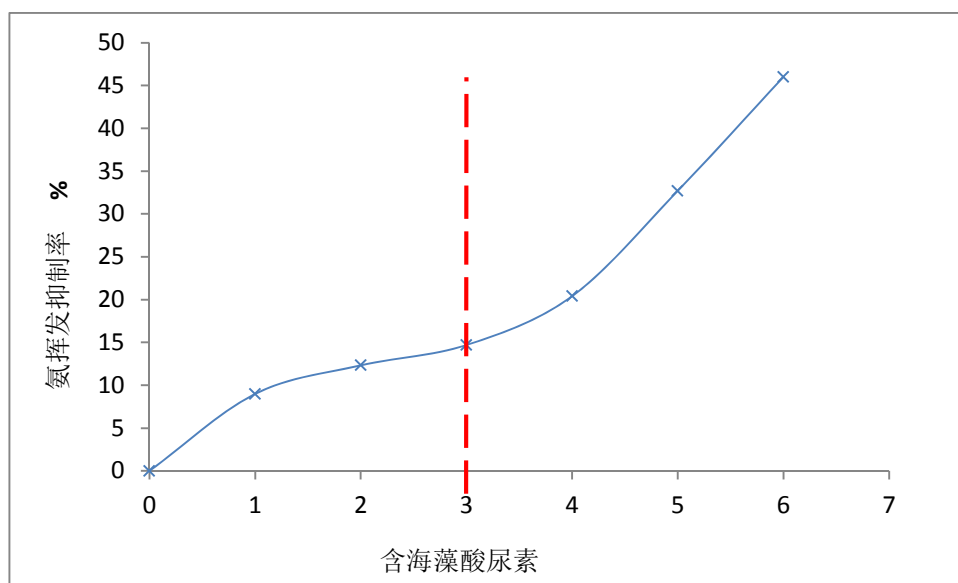


图 2 含海藻酸尿素对氨挥发抑制率的影响

由图 2 可知,氨挥发抑制率随海藻酸增效剂添加量的增加而增加,当含海藻酸尿素海藻酸含量达到 0.26‰时,氨挥发抑制率为 14.7%,效果良好。

综合含海藻酸尿素对小麦、玉米产量和氨挥发抑制率的影响,并考虑的与尿素生产工艺的良好结合,将含海藻酸尿素的海藻酸含量定为 0.3‰。

(三) 检测方法的确定

1、海藻酸含量

1.1 原理

含海藻酸尿素中的海藻酸在强酸条件下水解为糠醛酸，糠醛酸可与吡唑形成稳定的紫红色化合物，在 520nm 下用分光光度计测定其吸光度，可计算出含海藻酸尿素中的海藻酸含量。

1.2 试剂和溶液

1.2.1 硫酸；

1.2.2 无水乙醇；

1.2.3 海藻酸钠；

1.2.4 吡唑乙醇溶液：2g/L；

1.2.5 尿素。

1.3 仪器

分光光度计，带光程为 1cm 的吸收池，可在 520nm 处测量。

1.4 分析步骤

1.4.1 海藻酸钠标准曲线的绘制

用海藻酸钠配制浓度为 10mg/L 的海藻酸钠标准储备液，使用时稀释至浓度为 1mg/L 的海藻酸钠标准溶液。

海藻酸钠标准曲线的绘制：分别移取海藻酸钠标准溶液 0.00 mL，0.40 mL，0.80 mL，1.20 mL，1.60 mL，2.00 mL 至 25mL 容量瓶中，分别加入 3.00 mL，2.60 mL，2.20 mL，1.80 mL，1.40 mL，1.00 mL 水，使体积为 3.00 mL，移入冰水浴中，边振荡边缓缓加入硫酸 10.00 mL，开始要慢约每秒一滴，待加入一半酸后增加至每秒两滴，加完后放入沸水浴中加热 20 min，冷至 80℃，然后加入吡唑-乙醇溶液 0.30 mL，摇匀，室温下放置 45min，在 520 nm 波长下用 1cm 吸收池进行比色，以试剂空白为参比，测定吸光度，以总显色体积的标准比色液中所含海藻酸钠的质量(mg)为横坐标，以测得的吸光度为纵坐标，绘制标准曲线或求线性回归方程。

1.4.2 海藻酸含量的测定

称取 5 g（准确至 0.0002 g）含海藻酸尿素于 50 mL 烧杯中，加水 20 mL 溶解，转移至 1000mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，作为试样溶液，混匀后，准确移取 1.00mL 试样溶液至 25mL 容量瓶中，以下与标准曲线绘制的操作步骤相同。同时做空白试验，以普通尿素为对照。

1.5 分析结果的表述

1.5.1 海藻酸含量的计算

从标准曲线查出所测吸光度对应的海藻酸钠的质量或由回归方程求出海藻酸钠的质量试样中海藻酸含量 X ，以质量分数（%）表示，按式（2）计算：

$$\dots\dots\dots (2)$$

式中：

m_1 ——含海藻酸尿素中测定的海藻酸钠的质量，单位为毫克（mg）；

m_0 ——空白试验所测定的海藻酸钠的质量，单位为毫克（mg）；

m ——含海藻酸尿素试样质量，单位为克（g）。

10^{-3} ——mg 转换为 g 的系数；

V_2 ——试样溶液体积，单位为毫升（mL）；

V_1 ——移取试样溶液体积，单位为毫升（mL）；

0.8839——海藻酸钠换算为海藻酸的系数。

1.5.2 含海藻酸尿素中海藻酸含量

含海藻酸尿素中的海藻酸含量 H ，单位%，按式（3）计算：

$$H = X_1 - X_2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

H ——含海藻酸尿素中海藻酸含量，%；

X_1 ——含海藻酸尿素测得的海藻酸含量，%；

X_2 ——尿素测得的海藻酸含量，%。

1.6 标准曲线曲线的绘制

分别测定 6 支标准比色管的吸光度，以测得的吸光度为纵坐标，以总显色体积（13mL）中海藻酸钠的量为横坐标，在 0~0.5mg 范围内线性回归方程为 $A=0.6979m-0.0006$
 $R_2=0.9998$

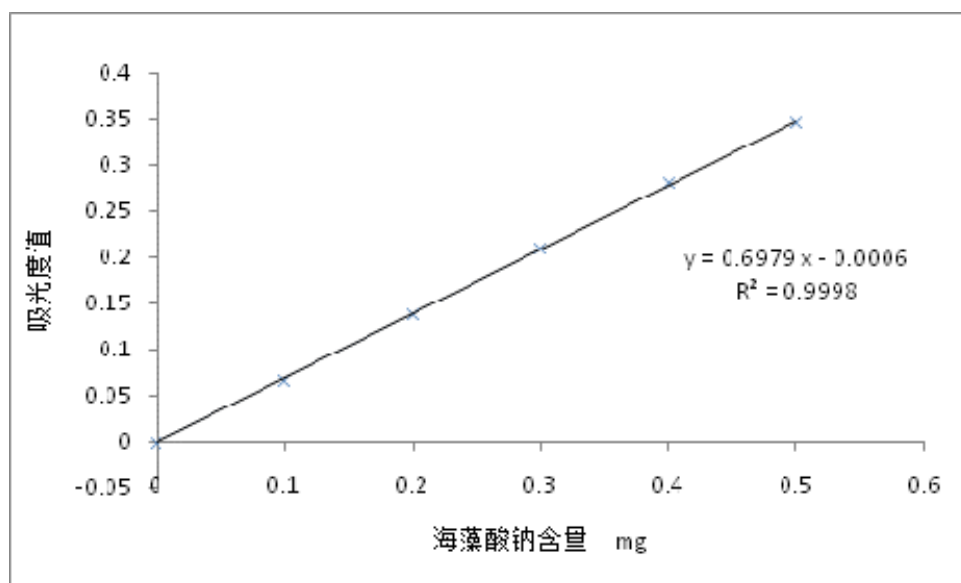


图 3 海藻酸标准曲线

1.7 精密度试验

1.7.1 对批号 2015010314 产品进行精密度测定，结果见表 2

表 2 精密度测定结果

序号	A_{520}	$W_{\text{海藻酸}}$ (mg/g)	相对偏差%
1	0.1120	0.33	2.41
2	0.1188	0.35	0.33
3	0.1086	0.32	1.78
4	0.1188	0.35	2.40
5	0.1052	0.31	1.36
6	0.1154	0.34	0.54

7	0.1222	0.36	1.32
8	0.1188	0.35	2.44
9	0.1154	0.34	3.56
10	0.1120	0.33	4.36
平均海藻酸浓度 (mg/g)		0.34	-----
RSD %		2.05	-----

1.7.2 对批号 2015031018 产品进行精密度测定, 结果见表 3

表 3 精密度测定结果

序号	A ₅₂₀	W _{海藻酸} (mg/g)	相对偏差%
1	0.1222	0.36	1.98
2	0.1188	0.35	1.34
3	0.1086	0.32	1.49
4	0.1188	0.35	3.21
5	0.1154	0.34	2.46
6	0.1256	0.37	3.33
7	0.1120	0.33	1.76
8	0.1154	0.34	2.34
9	0.1222	0.36	2.45
10	0.1188	0.35	3.87
平均海藻酸浓度 (mg/g)		0.35	-----
RSD %		2.42	-----

1.8 方法稳定性实验

间隔时间分别为 1 天、2 天、5 天、10 天、30 天, 分别取 0.20mL 浓度为 1.00mg/mL 的海藻酸钠标准溶液于 50ml 比色管进行实验测定, 其余处理步骤见标准曲线的测定方法, 试验结果见表 4。

表 4 稳定性实验结果

测定日期	A ₅₂₀	A ₅₂₀	A ₅₂₀	平均值 A ₅₂₀
	平行 1	平行 2	平行 3	
2015-01-30	0.1384	0.1386	0.1387	0.1386
2015-01-12	0.1385	0.1381	0.1385	0.1384
2015-01-06	0.1383	0.1382	0.1386	0.1384
2015-01-03	0.1379	0.1384	0.1389	0.1384
2015-01-02	0.1387	0.1391	0.1383	0.1387
RSD%				0.34

1.9 结论

实验分别对 2 个批次的含海藻酸尿素产品进行了精密度实验，RSD %均< 5%；对该检测方法进行了稳定性测试，结果 RSD 为 0.34%< 5%。由此可以证明该检测方法准确可靠，可以用于测定含海藻酸尿素中海藻酸含量。

2、氨挥发抑制率

2.1 测定原理

含海藻酸尿素在尿素酶的作用下水解为铵态氮，在氧化镁存在的条件下，含海藻酸尿素中的酰胺态氮水解产生的铵态氮会转化为氨释放出来，用硼酸溶液吸收释放出的氨，再用一定浓度的硫酸溶液滴定释放出的氨，以普通尿素为对照，根据氨挥发氮量计算出氨挥发抑制率。

2.2 氨挥发试验条件与氨挥发抑制率指标的确定

2.2.1 氨挥发试验条件的确定

尿素酶活力~1U/mg 的含义为：1mg 尿素酶在 25℃ 下，1min 内分解的尿素毫摩尔数。以此为依据，利用瑞星的含海藻酸尿素产品进行氨挥发抑制率试验，设定 3 个尿素酶溶液添加量（2mL、5mL、10mL），3 个培养时间（20、30、40min），3 个氨挥发时间（30、60、90min）。

通过 design expert 进行 ANOVA 分析，氨挥发抑制率与尿素酶溶液用量($p=0.0002<0.01$)和培养时间 ($p=0.0007<0.01$) 有关，随脲酶溶液用量增加而下降，随培养时间延长提高，综合考虑测试速度和结果，选择脲酶溶液添加量为 2mL，培养时间为 30min。氨挥发抑制率与挥发时间($p=0.7211>0.05$)的关系不大，为保证测试结果的可靠性和稳定性，将挥发时间设定为 60min。

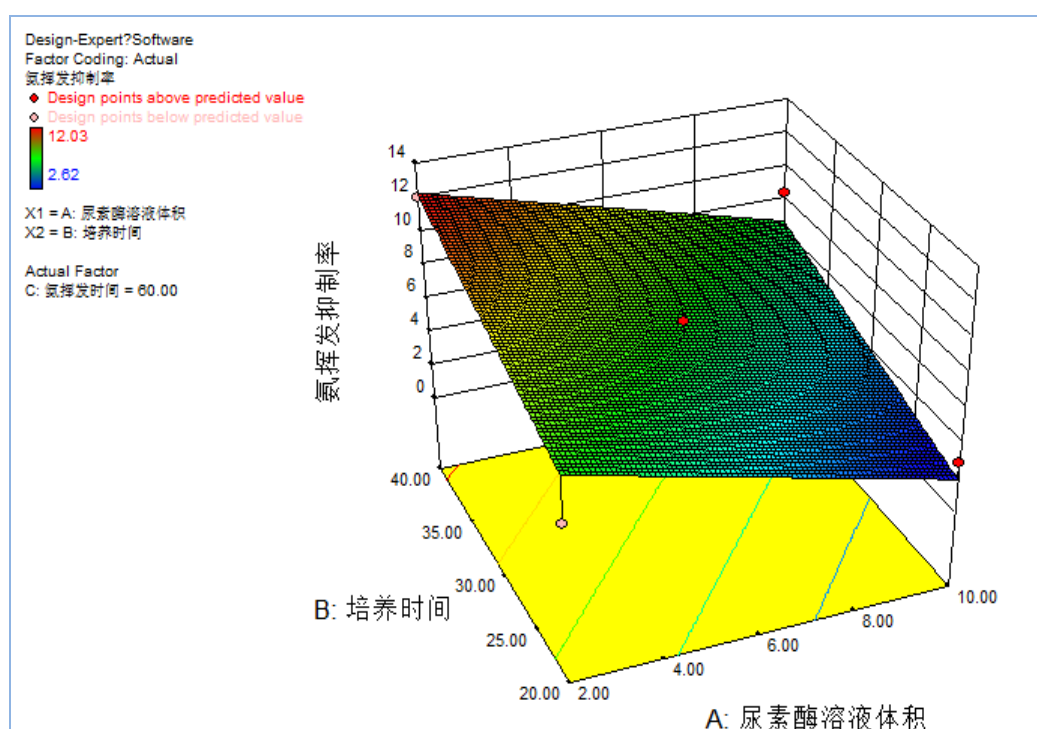


图 4 氨挥发抑制率与培养时间和尿素酶溶液体积的关系

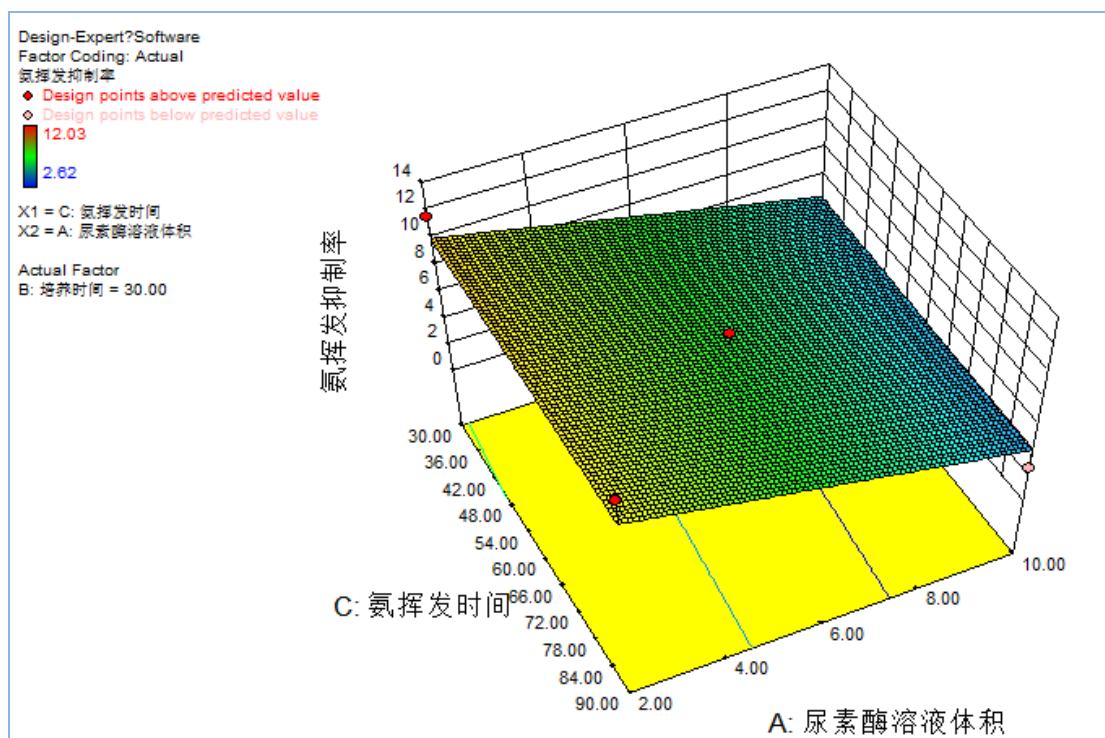


图 5 氨挥发抑制率与挥发时间和尿素酶溶液体积的关系

Response 1 氨挥发抑制率					
ANOVA for Response Surface Linear Model					
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	107.49	3	35.83	15.29	0.0001 significant
A-尿素酶溶	62.05	1	62.05	26.48	0.0002
B-培养时间	45.13	1	45.13	19.25	0.0007
C-氨挥发时	0.31	1	0.31	0.13	0.7211

图 6 实验参数评价

2.2.2 氨挥发抑制率指标的确定

与普通尿素相比，含海藻酸尿素可显著降低尿素的氨挥发损失。我们分别对不同批次的含海藻酸尿素与普通尿素进行 25℃土壤培养与脲酶法的氨挥发抑制率比较，求平均后得下表数据：

表 5 不同海藻酸尿素的海藻酸含量和氨挥发抑制率

项目	1	2	3	4	5	6	7	8
海藻酸含量, (g/kg)	0.154	0.201	0.260	0.308	0.541	1.104	2.026	2.792
25℃氨挥发抑制率, % (土壤培养)	8.98	12.32	14.7	17.4	20.4	32.7	46.0	45.5
氨挥发抑制率, % (脲酶法)	4.23	4.97	6.22	7.12	8.00	8.49	12.04	15.30

由上表可知，当海藻酸含量在在 0.03%左右时，25℃土壤培养测得的氨挥发抑制率都超过 10%，相应脲酶法氨挥发抑制率均超过 5%，因此，本标准中设定氨挥发抑制率为 $\geq 5\%$

2.3 试剂和材料

2.3.1 尿素酶溶液

称取 0.100g 尿素酶(活力 ~1U/mg), 加 1mL 水, 用研钵研磨至糊状, 全部转移至 100mL 容量瓶中, 摇匀, 储存于 4℃ 冰箱中, 备用;

2.3.2 氧化镁悬浮液: 30g/L;

硼酸溶液: 2%;

2.3.3 混合指示剂: 溶解 0.099g 溴甲酚绿和 0.066g 甲基红于 100mL 乙醇 (95%) 中;

2.3.4 硫酸标准滴定溶液: $c(1/2H_2SO_4) = 0.02 \text{ mol/L}$;

2.3.5 碱性甘油: 向 100mL 甘油中加入 1g 氢氧化钠, 搅拌均匀后使用;

2.3.6 尿素。

2.4 仪器

一般实验室仪器; 扩散皿; 恒温箱。

2.5 分析步骤

2.4.1 试样的制备

用研钵将样品研磨至全部通过 0.5mm 孔径筛, 混合均匀, 置于洁净、干燥容器中。

2.5.2 试样溶液的制备

准确称取试样 1g (精确至 0.0002 g) 于烧杯中, 加 100mL 溶解试样, 全部转移至 500mL 容量瓶中, 定容, 摇匀, 备用。

2.5.3 培养

吸取 5mL 试样溶液的上清液于扩散皿外室, 吸取 2mL 硼酸溶液 (5.4.2.3) 于扩散皿内室, 并滴加 2 滴混合指示剂 (5.4.2.4), 然后在扩散皿外室边缘涂上碱性甘油, 盖上毛玻璃, 旋转数次, 使皿边与毛玻璃完全粘合。移动毛玻璃, 通过边缘的缝隙向扩散皿外室加入 2mL 尿素酶溶液 (5.4.2.1), 立即盖严, 随后将扩散皿置于 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温箱中, 培养 30min。

培养结束后, 小心取出扩散皿, 移动毛玻璃, 通过边缘的缝隙向扩散皿中加入 5mL 氧化镁悬浮液 (5.4.2.2), 立即盖严, 并用橡皮筋固定。随后将扩散皿置于 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温箱中, 继续培养 60min, 取出, 移去毛玻璃。用硫酸标准滴定溶液 (5.4.2.5) 滴定内室硼酸溶液吸收的 NH_3 。溶液由蓝绿色变为微红色为滴定终点, 消耗的硫酸标准滴定溶液的体积为 V 。同时, 做空白试验, 消耗硫酸标准滴定溶液的体积为 V_0 , 以普通尿素为对照, 消耗硫酸标准滴定溶液的体积为 V_1 。

2.6 分析结果的表述

2.6.1 硼酸溶液吸收的氨挥发氮量计算

硼酸溶液吸收氮挥发氮量 (以 N 计) X , 按式 (4) 计算:

$$X = c \times (V - V_0) \times 0.014 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

X ——硼酸吸收氨态氮的量, 单位为克 (g);

c ——硫酸($1/2H_2SO_4$)标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

V ——样品滴定时消耗的硫酸标准溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

V_0 ——空白滴定时消耗的硫酸标准溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

0.014——氮的毫摩尔质量, 单位为克每毫摩尔 (g/mmol)。

2.6.2 氨挥发抑制率

氨挥发抑制率 f ，单位%，按式（5）计算：

$$f = \frac{\frac{X_1}{m_1 \times w_1} - \frac{X_2}{m_2 \times w_2}}{\frac{X_1}{m_1 \times w_1}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- X_1 ——尿素氨挥发氮量，单位为克（g）；
- X_2 ——含海藻酸尿素氨挥发氮量，单位为克（g）；
- w_1 ——尿素含氮量，单位为%；
- w_2 ——含海藻酸尿素含氮量，单位为%；
- m_1 ——尿素称样量，单位为克（g）；
- m_2 ——含海藻酸尿素称样量，单位为克（g）。

2.7 氨挥发抑制率结果测定

分别对企业不同批次海藻酸尿素进行检测，对样品氨挥发抑制率结果进行评定。如下表：

表 6 样品氨挥发抑制率测定结果

样品编号	$V_{(1/2H_2SO_4)}/mL$			平均 $V_{(1/2H_2SO_4)}/mL$	平均氨挥发抑制率%
空白	0	0	0	0	--
尿素	2.41	2.43	2.39	2.41	--
样品 1	2.12	2.14	2.1	2.12	12.03
样品 2	2.18	2.18	2.2	2.19	9.13
样品 3	2.28	2.26	2.24	2.26	6.22
样品 4	2.26	2.25	2.27	2.26	6.22
样品 5	2.25	2.24	2.26	2.25	6.64
样品 6	2.2	2.18	2.22	2.20	8.71
样品 7	2.17	2.19	2.16	2.17	9.96

以上结果表明不同批次的含海藻酸尿素氨挥发抑制率都>5%，产品都到达技术指标要求。

2.8 氨挥发抑制率结果精密度测定

2.8.1 对批号 2014120314 产品进行精密度测定，结果见表 7

表 7 氨挥发抑制率结果精密度测定结果

样品编号	$V_{(1/2H_2SO_4)}/mL$	氨挥发抑制率%	RSD%
空白	0	--	--
分析纯尿素	1.71	--	--
普通尿素 1	1.71	-0.18	0.34
普通尿素 2	1.71	-0.18	0.58
普通尿素 3	1.72	-0.57	0.96

普通尿素 4	1.71	-0.37	0.92
1	1.56	8.43	1.29
2	1.56	8.43	1.71
3	1.56	8.24	1.33
4	1.57	7.65	1.71
5	1.56	8.04	2.69
6	1.57	7.84	0.98
7	1.56	8.43	0.98
8	1.57	7.84	0.74
9	1.56	8.24	1.71
10	1.57	7.65	1.11
平均氨挥发抑制率%		8.47	
RSD%		1.22	

2.8.2 对批号 2015021018 产品进行精密度测定，结果见表 8

表 8 氨挥发抑制率精密度测定结果

样品编号	$V_{(1/2H_2SO_4)}/mL$	氨挥发抑制率%	RSD%
空白	0	--	--
分析纯尿素	1.77	0.39	1.54
普通尿素 1	1.77	0.19	1.42
普通尿素 2	1.78	-0.39	1.81
普通尿素 3	1.80	-1.56	0.32
普通尿素 4	1.63	8.39	1.97
1	1.61	9.57	0.72
2	1.61	9.37	1.38
3	1.62	9.18	1.86
4	1.62	8.98	0.94
5	1.63	8.39	3.68
6	1.62	9.18	1.33
7	1.62	8.98	1.78
8	1.63	8.59	2.15
9	1.77	0.39	1.54
10	1.77	0.19	1.42
平均氨挥发抑制率%		8.96	
RSD%		1.76	

以上结果表明，不同厂家的普通尿素与分析纯尿素对氨挥发抑制率有一定的差异，但其 $RSD\% < 5\%$ ，故差异可以忽略；同时，两个批次的含海藻酸尿素氨挥发抑制率都 $> 5\%$ ， $RSD\% < 5\%$ ，结果精密度高。

2.9 结论

根据以上试验数据表明，本试验方法对样品检测稳定性好，精密度高，可以实现对企业产品进行快速的质量控制和质量检测。通过土壤培养法与脲酶法比较测定氨挥发抑制率，将

脲酶法氨挥发抑制率技术指标定位>5%；不同厂家的普通尿素与分析纯尿素对氨挥发抑制率有一定的差异，但其 RSD%<5%，故差异可以忽略，为保证结果的一致性，建议统一用分析纯尿素作为参比尿素。

2.10 不同批次海藻酸尿素的指标检测结果

对企业不同批次的含海藻酸尿素进行指标检测，各项指标都符合尿素标准指标要求（表 10）。

表 10 海藻酸尿素监测指标结果

编号	全氮含量 %	海藻酸含量 %	氨挥发抑制率 %	缩二脲含量 %
001	46.21	0.051	8.23	0.87
002	46.23	0.044	7.15	0.92
003	46.17	0.063	9.32	0.96
004	46.22	0.056	8.16	0.93
005	46.19	0.032	5.32	0.88
006	46.23	0.035	5.46	0.91

(四)含海藻酸尿素区域验证试验

供区域试验的含海藻酸尿素产品由瑞星集团有限公司负责生产，海藻酸增效液按固形物 0.2%的比例添加到尿素生产工艺中生产增值尿素产品。各区域根据当地的常规施肥量和施肥方式，小区面积 20m² 以上，重复 3 次，作物收获时测定产量及构成因素、养分含量和氮肥利用率。

于 2011 年至 2012 年在全国不同区域的不同作物上进行了含海藻酸尿素的田间肥效试验（表 11）。含海藻酸尿素对小麦、玉米、水稻、棉花都有很好的增产效果，平均增产 8.83%，氮肥利用率提高了 8.02 个百分点。

表 11 含海藻酸尿素对不同作物产量和氮肥利用率的影响

区域	作物		产量 kg/mu	增产率%	氮肥利用率提高百分点
山东	小麦	U	416	--	--
		AU	455.9	9.59	6.86
	玉米	U	410	--	--
		AU	450.7	9.93	9.01
河南	玉米	U	417.9	--	--
		AU	449.6	7.59	3.25
陕西	小麦	U	254.33	--	--
		AU	274.70	8.01	11.35
	玉米	U	458.7	--	--
		AU	487.4	6.26	--
吉林	玉米	U	777.92	--	--
		AU	809.07	4.00	6.25
	水稻	U	610.00	--	--
		AU	670.33	9.89	5.16
重庆	水稻	U	557.5	--	--

		AU	617.5	10.76	20.00
广东	水稻	U	361.8	--	--
		AU	378.9	4.73	2.30
新疆	棉花	U	116.1	--	--
		AU	136.5	17.57	--

注：U 为普通尿素处理；AU 为海藻酸尿素处理。

四、采用标准情况

目前国际尚没有含海藻酸尿素的检测标准，国内只有在山东、河北、河南、安徽等省质量技术监督局备案的企业标准，关于海藻酸的含量仅有定性方面，没有定量方法可供参考。本标准在现行的企业标准基础上，将氨挥发抑制率的土壤培养测定方法改进为利用尿素酶（~1U/mg）分解尿素、MgO 溶液释放分解出的 NH_4^+ ，用硫酸标准滴定溶液进行滴定。改进后的方法检测速度快、稳定性和准确性都得到提高检验规则，标识，包装、运输和贮存等要求采用了现行的《尿素》国家标准中的相关规定。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准《尿素》国家标准的基础上，添加了将海藻酸含量和氨挥发抑制率 2 项指标作为评价含海藻酸尿素的主要指标，并确定了指标的具体检测方法。与现行的法律、法规没有矛盾，较企业标准有明显提高。

2015 年中央 1 号文件指出，“在资源环境硬约束下保障农产品有效供给和质量安全、提升农业可持续发展能力”、“从追求产量和依赖资源消耗的粗放经营转到数量质量效益并重、注重科技创新、注重可持续的集约发展上来，走产出高效、产品安全、资源节约、环境友好的现代农业发展道路”、“深入推进粮食高产创建和绿色增产模式攻关”。2015 年，农业部将在全国范围内实施**化肥使用量零增长**行动，力争到 2020 年主要农作物化肥使用量实现零增长。**2015 年 3 月 24 日，中央政治局审议通过《关于加快推进生态文明建设的意见》**，强调加快推动生产方式绿色化，构建科技含量高、资源消耗低、环境污染少的产业结构和生产方式，大幅提高经济绿色化程度，加快发展绿色产业。**《化肥工业“十二五”发展规划》**的重点任务之一是加快结构调整，优化品种结构，明确提出：“改进提升尿素、磷铵、氯化钾和硫酸钾（镁）等基础肥料”。

含海藻酸尿素具有产能高、工艺简单、成本低、效果好、安全环保等特点，易于在尿素企业中推广，有效推动我国尿素产业技术升级。海藻酸尿素产品可显著提高氮肥利用率，降低氮肥损失，减低环境风险，节约肥料资源，可为实现我国化肥零增长、构建绿色增产模式、建设生态文明和资源可持续利用做出贡献。

六、标准性质的建议说明

建议本标准作为推荐性化工行业标准颁布实施。

七、贯彻标准的要求和措施建议

建议开展本行业标准海藻酸含量、氨挥发抑制率检测技术的培训工作。

八、存在问题