

尿素增值技术研究进展

赵秉强 沈兵

中国植物营养与肥料学会新型肥料委员会
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

报告主要内容

一、背景

二、增值尿素介绍

三、增效机理

四、发展方向



中国农业科学院
CHINESE ACADEMY OF AGRICULTURAL SCIENCES

化肥增值产业技术创新联盟
Synergist for fertilizer of the Industrial Technology Innovation Alliance



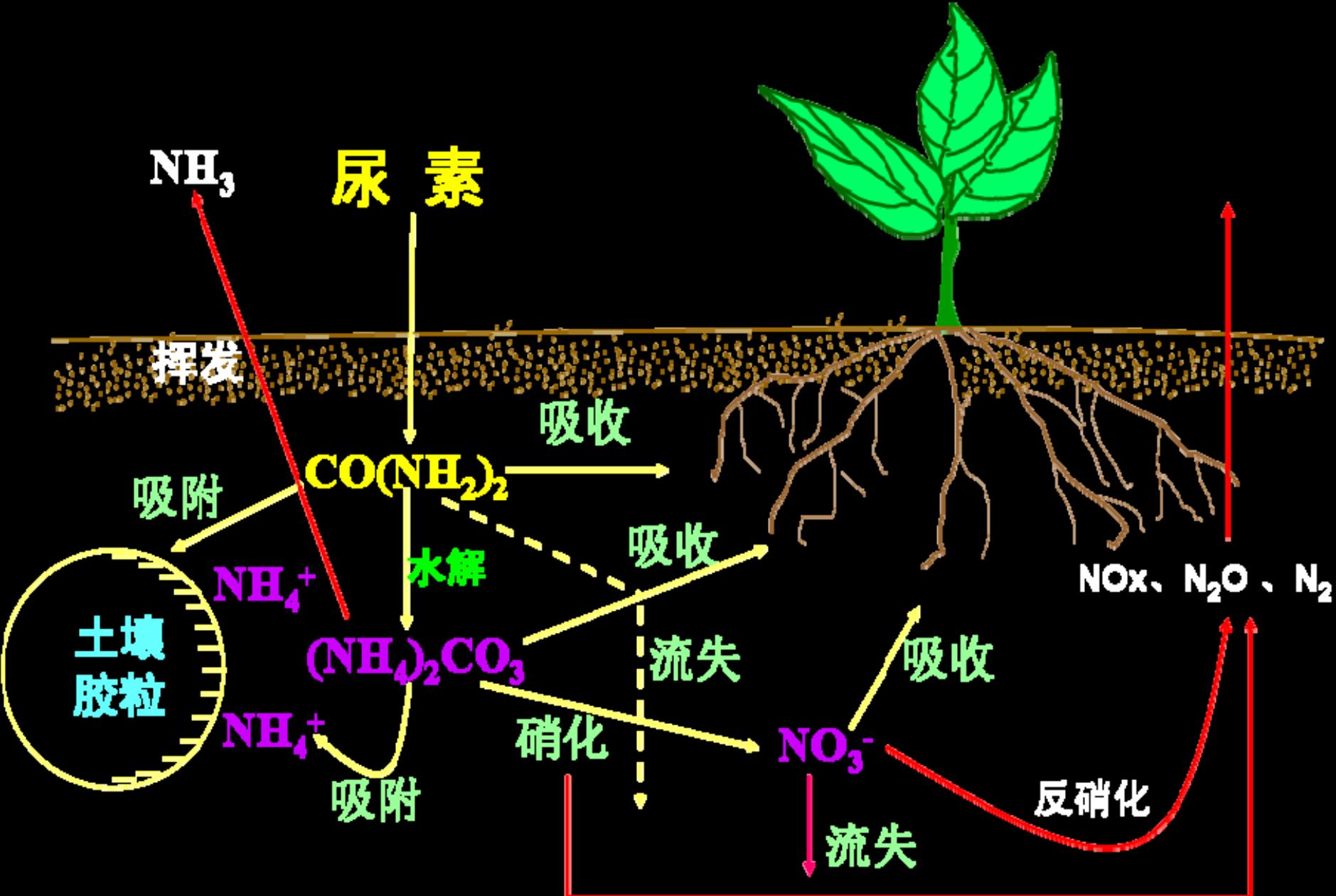


一、背景：尿素改性增效的意义与途径

- 产业：产能过剩。
- 产品：（1）损失途径多，利用率低，（2）在土壤中不容易残留被后续利用。

项目	2012年	2013年
新增产能	529	1016
总产能	7148	8164
总产量	6192	6500 (预计)
总需求	5400	5500 (预计)





尿素在土壤中变化的示意图

尿素改性增效的主要途径

尿素改性增效技术

缓释法改性增效

包膜缓释：高聚物包膜，无机材料包膜

合成微溶态缓释肥料：脲甲醛、异丁叉二脲（IBDU）、丁烯叉二脲（CDU）

稳定法改性增效：添加脲酶抑制剂、消化抑制剂等材料，
通常叫稳定性肥料

增效剂法改性增效：添加生物活性物质类氮肥增效剂，如海藻酸、腐植酸、氨基酸等，增效剂改性尿素通常叫增值尿素



中国农业科学院
CHINESE ACADEMY OF AGRICULTURAL SCIENCES

化肥增值产业技术创新联盟
Synergist for fertilizer of the Industrial Technology Innovation Alliance



二、增值尿素介绍

1. 增值尿素的概念

- 增值尿素 (Value-added Urea) 是增效肥料的一种，专指在尿素生产过程中加入海藻酸、腐植酸和氨基酸等天然活性物质所生产的尿素改性产品。
- 腐植酸、海藻酸和氨基酸等增效剂都是植物源的，可以提高尿素氮肥利用率，且环保安全。

- 世界上许多国家都在通过开发植物源的肥料增效剂，用于对化肥进行改性增效。
- 日本的丸红公司、美国第二大农化服务公司HELENA公司等都都有自己独立技术的肥料增效剂多达上百种；
- 欧洲于2011年成立了生物刺激素产业联盟，促进了肥料增效剂在农业中的应用。



The screenshot shows the homepage of the European Biostimulants Industry Council (EBIC). The header features the EBIC logo and the tagline: "Resources on the European Biostimulants Industry, our role in improving agricultural sustainability and innovative economic growth." The navigation menu includes links for HOME, BENEFITS OF BIOSTIMULANTS, ABOUT, NEWS, and CONTACT. A "Like This Page" button is also present. The main content area features a "PLATINUM SPONSOR" banner for the "1st World Congress on the use of Biostimulants in Agriculture" in Strasbourg, France, from 26-29 November 2012. The banner includes the text "NEW INTERNATIONAL". To the right, there is a "HIGHLIGHTS" section with a sub-section titled "EBIC members seek to collaborate". The text in this section discusses the European Biostimulants Industry Council (EBIC) being formed in June 2011 to foster the role of the biostimulants sector in helping agriculture to produce more with less. It mentions the focus of EBIC's activities to secure appropriate regulation of biostimulant products within the framework of the pending revision of the European fertilizer regulation. The text also describes plant biostimulants as substances and/or micro-organisms whose function when applied to plants or the rhizosphere is to stimulate natural processes to enhance/benefit nutrient uptake, nutrient efficiency, tolerance to

欧洲生物刺激素产业联盟主页
<http://www.biostimulants.eu>

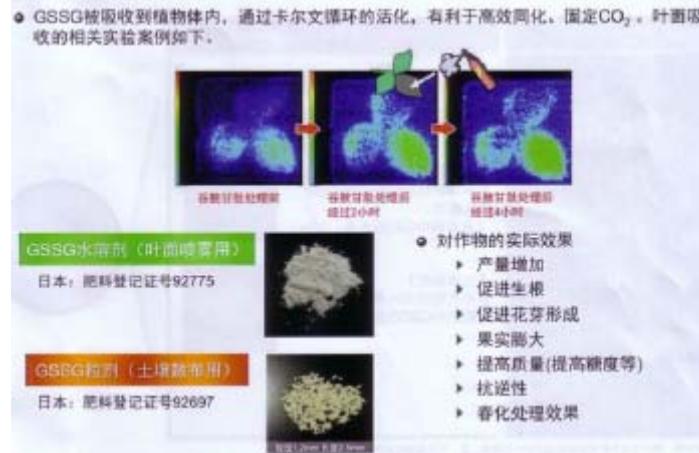


化肥增值产业技术创新联盟

Synergist for fertilizer of the Industrial Technology Innovation Alliance



日本钟化公司利用谷胱甘肽作物肥料增效剂，谷胱甘肽被植物吸收后，通过卡尔文循环的活化，有利于高效同化、固定CO₂，作物增产10%-40%。



中国农业科学院
CHINESE ACADEMY OF AGRICULTURAL SCIENCES

化肥增值产业技术创新联盟
Synergist for fertilizer of the Industrial Technology Innovation Alliance



二、增值尿素研发进展

2. 增值尿素的特点

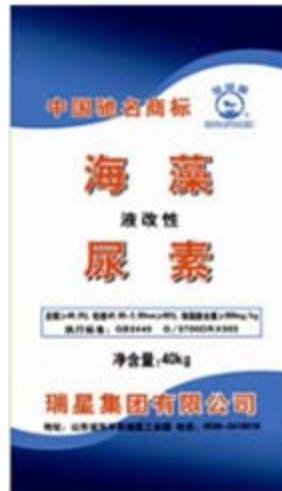
- 含氮量不低于**46%**，符合尿素含氮量国家标准（**GB2440-2001**）；
- 增效明显，添加的增效剂具有常规的可检测性；
- 增效剂为**植物源**天然物质及其提取物，对环境、作物和人体无害；
- 增效剂微量高效，添加量在**0.3‰-3‰**之间；
- 工艺简单，成本低。

二、增值尿素的优势

包膜尿素	稳定性尿素	脲醛类肥料	增值尿素
二次加工 特殊设备	基本不存在二次加工	二次加工	不存在二次加工
工艺复杂	工艺简单	工艺较复杂	工艺简单
成本高	成本较高	成本高	成本较低
使用技术要求高	使用技术要求不高	使用技术要求不高	使用技术要求不高
膜残留	腐蚀设备 不适于豆科作物	环境问题：产生甲醛	不腐蚀设备 增效剂环保安全

增值尿素受到市场欢迎

- 多肽尿素、双酶尿素、海藻酸尿素、锌腐酸尿素、炭能尿素、SOD尿素、聚能网尿素、金尿素等，年产量超过300万吨，占尿素总产量近5%。
- 推广面积1.5亿亩，增产粮食45亿公斤，农民增收80多亿元，减少尿素损失超过60万吨。增值尿素为农业增产、农民增收、环境保护和促进我国肥料产业技术升级做出了贡献。



二、增值尿素研发进展

3.1 海藻酸尿素



企
业
标
准

- 海藻酸尿素：该增值尿素产品的颜色为浅黄色至浅棕色，含氮量 $\geq 46\%$ ，海藻酸含量 $\geq 0.03\%$ ，尿素残留差异率 $\geq 10\%$ ，氨挥发抑制率 $\geq 10\%$ 。





二、增值尿素研发进展

3.2 锌腐酸尿素



企业 标准

- 锌腐酸尿素：该增值尿素产品的颜色为棕色至黑色，含氮量 $\geq 46\%$ ，腐植酸含量 $\geq 0.12\%$ ，腐植酸沉淀率 $\leq 40\%$ ，氨挥发抑制率 $\geq 10\%$ 。



二、增值尿素研发进展

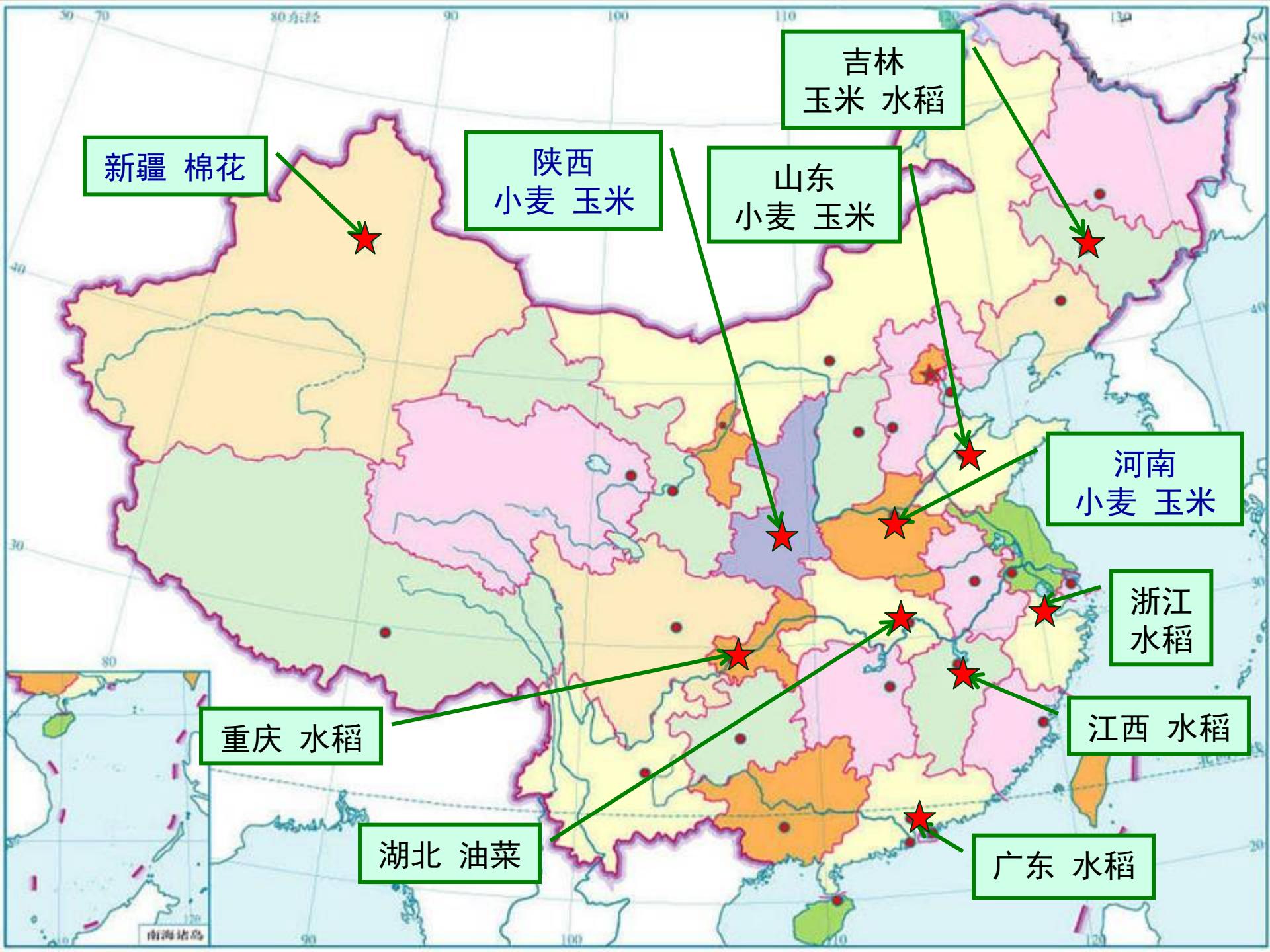
3.3 禾谷素尿素



企业
标准

- 禾谷素尿素：该增值尿素产品的颜色为白色至浅黄色，含氮量 $\geq 46\%$ ，氨基酸含量 $\geq 0.08\%$ ，氨挥发抑制率 $\geq 10\%$ 。





4. 增值尿素试验(17个省、12种作物、56个试验)

省份	作物	试验个数	持续年限	负责人
黑龙江	水稻、玉米、大豆	4	5	张喜林
吉林	水稻、玉米	3	7	朱平
内蒙古	马铃薯	2	4	樊明寿
新疆	棉花	3	7	刘桦
山东	小麦、玉米、棉花、花生、葱、姜、蒜	12	6	李絮花
河南	小麦、玉米	4	7	宝德俊
湖北	油菜	2	5	余常兵
湖南	水稻	2	3	纪雄辉
江西	水稻	2	5	刘增兵
四川	水稻	2	3	陈庆瑞
重庆	水稻	2	7	石孝均
广东	水稻、香蕉、甘蔗	5	4	彭智平
浙江	水稻	2	7	陈义
陕西	小麦、玉米	2	7	杨学云
甘肃	小麦、玉米、马铃薯、油菜、棉花	5	3	车宗贤
辽宁	水稻、花生	2	1	韩晓日
天津	水稻	2	1	高贤彪

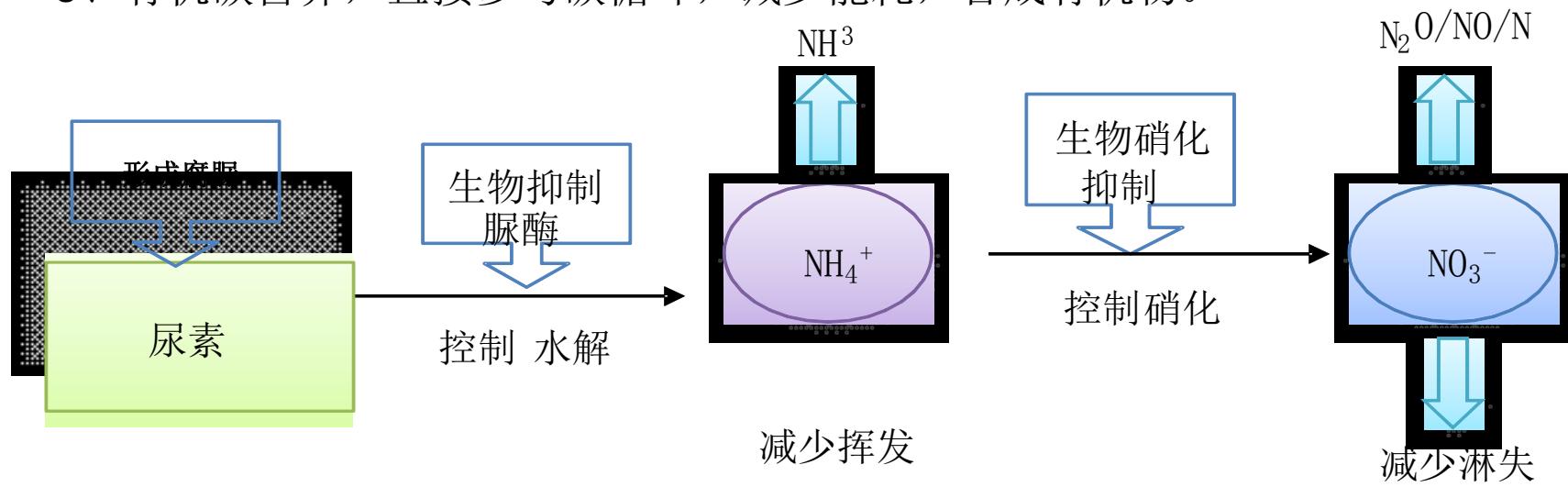


4. 增值尿素网络化效果验证试验

作物平均增产9.6%，
氮肥利用率平均提高7.9个百分点。

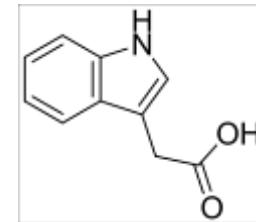
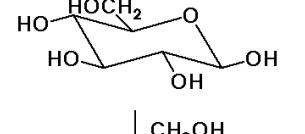
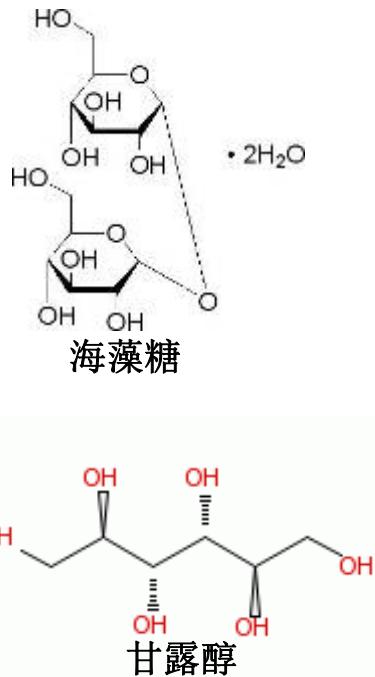
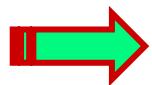
三、产品增效机理

- 1、与尿素合成新物质（腐脲），抑制脲酶和硝酸还原酶活性，减缓尿素水解速度，减少氨挥发，缓效和速效相结合；
- 2、提取植物源原料的高活性物质，提高根系活力和磷素活性，促进叶绿素的合成；
- 3、有机碳营养，直接参与碳循环，减少能耗，合成有机物。

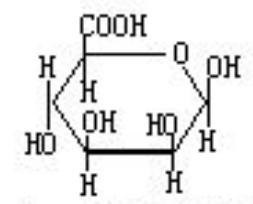




3.1 海藻酸尿素的增效机理



咪唑乙酸



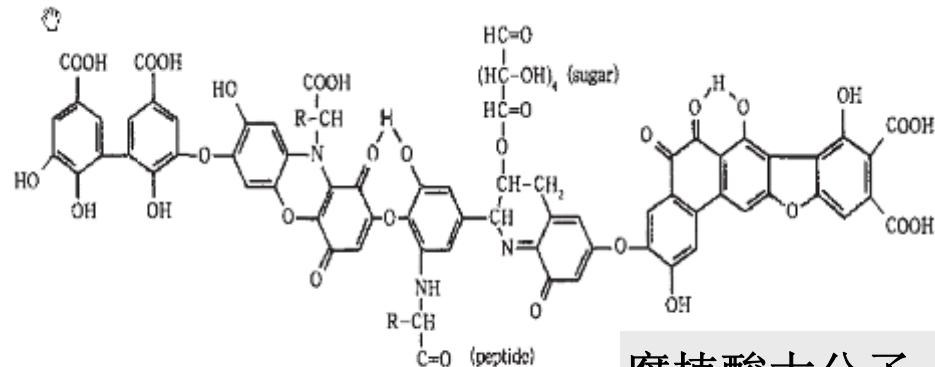
β-D-甘露糖醛酸
(β-D-甘露吡喃
基醛酸)

这些天然的生理活性物质可促进根系生长，提高根系活力，增强作物吸收养分的能力！



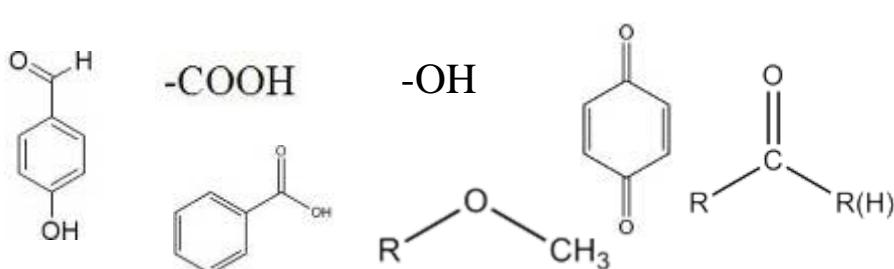


3.1 锌腐酸尿素增效机理



腐植酸大分子

特定分子量的官能团



腐植酸大分子的基本结构是芳环和脂环，环上连有羧基、羟基、羰基、酰基、甲氧基等官能团。通过生物发酵技术提取的特定分子量腐植酸里面的高活性官能团与尿素结合。



含腐植酸尿素

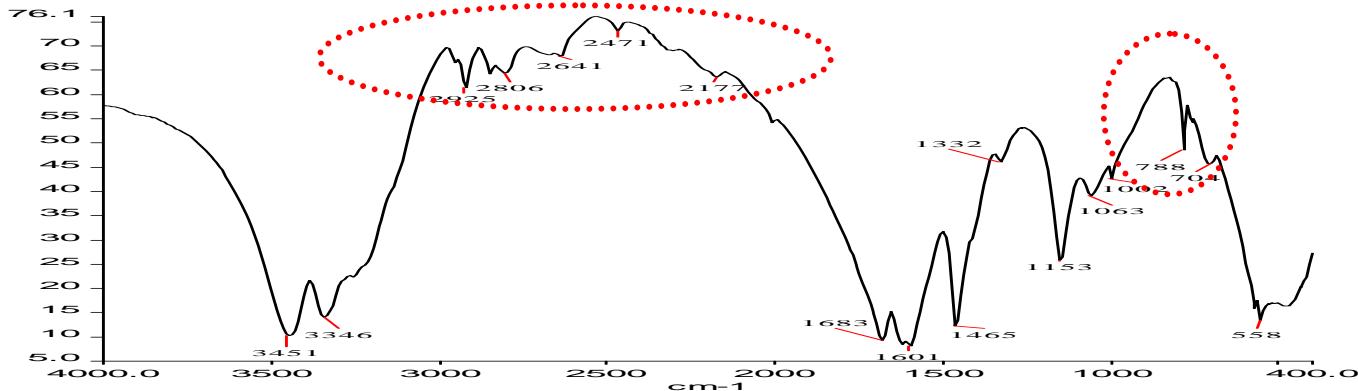
更高生理活性
和水溶性



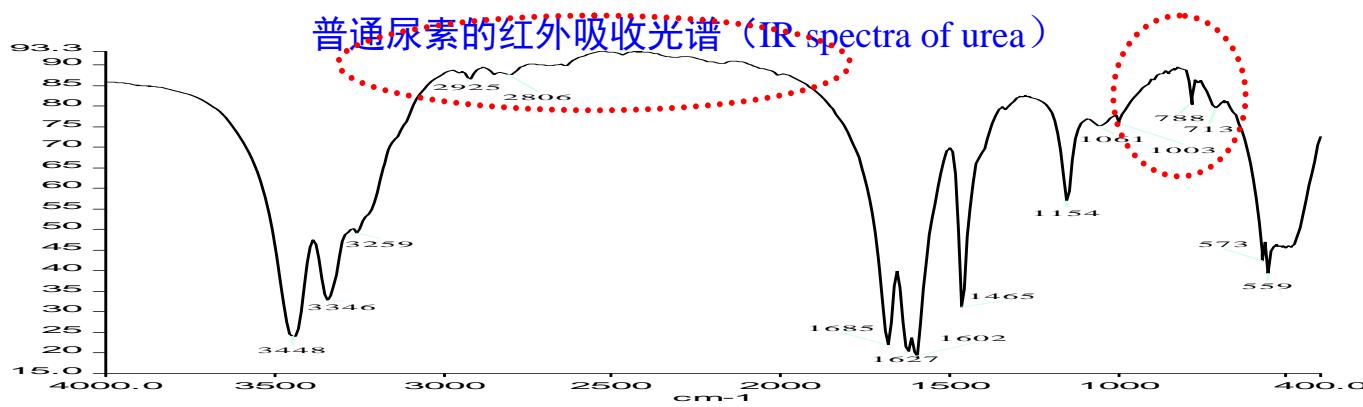


三、产品增效机理

1、锌腐酸尿素的化学键变化（增加稳定性基团，减缓尿素分解）



普通尿素的红外吸收光谱 (IR spectra of urea)



锌腐酸尿素的红外吸收光谱 (IR spectra of urea HA3)



三、产品增效机理

1、锌腐酸尿素化学键变化（增加稳定性基团，延缓尿素分解）

表3 锌腐酸尿素与普通尿素红外光谱对比

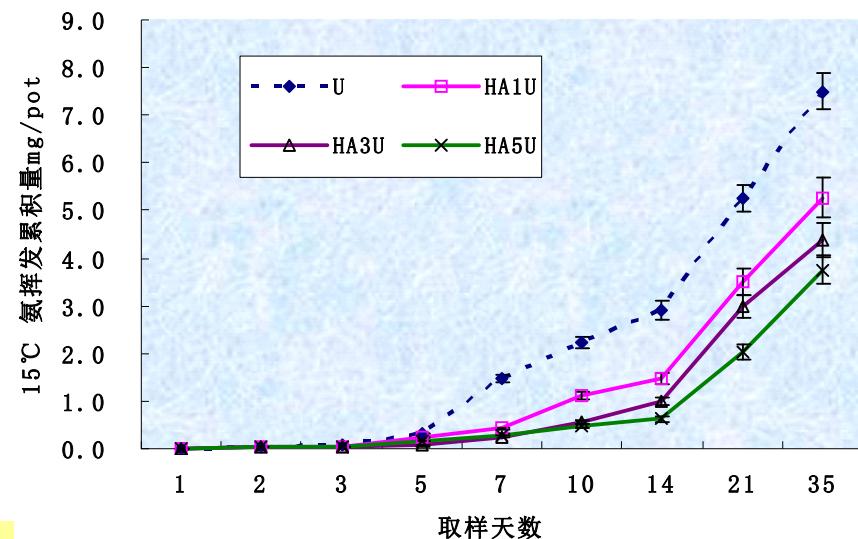
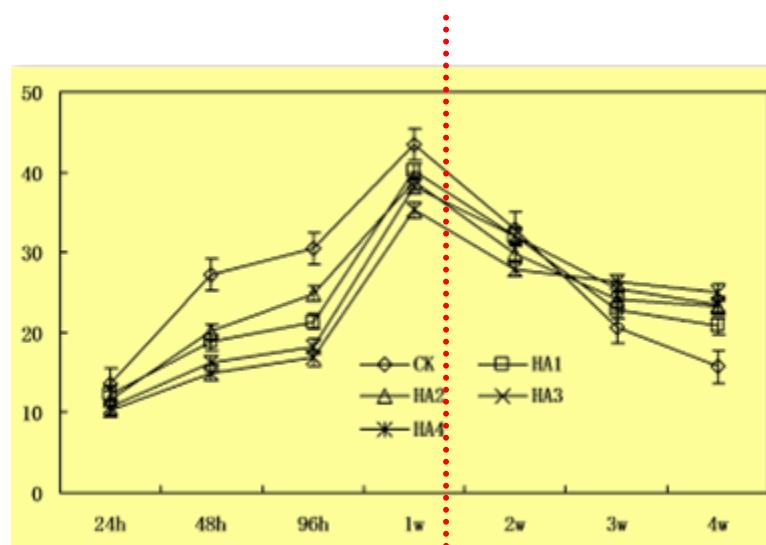
锌腐酸尿素与尿素进行对比	共同特征	个性特征
锌腐酸尿素	HA1	胺、酰胺含量增加
	HA2	三键或累积双键被打破 COO-H、C-H减少，双键结构产生
	HA3	N-H、胺、酰胺等增加
	HA4	COO-H、C-H减少，双键结构产生

1413和765cm⁻¹处形成新峰：C-H弯曲振动，n小于4的-
(CH₂)_n-存在。2806和2641cm⁻¹处缺失：C-H、COO-H断裂。

与普通尿素相比，锌腐酸尿素呈现三键或累积双键断裂，生
成双键结构，各种官能团参与肥料结构形成。

三、产品增效机理

1、对土壤脲酶活性和氨挥发累积量的影响（通过抑制土壤脲酶活性，显著降低养分损失）



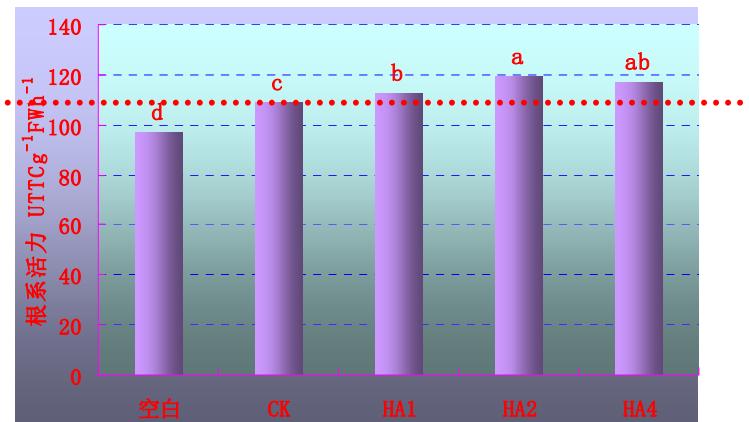
35天氨挥发抑制率：

HA1-29.7%; HA2-41.4%; HA3-**50.0%**



三、产品增效机理

2、提取植物源高活性物质，活化土壤磷素，提高根系活性，促进叶绿素的合成；

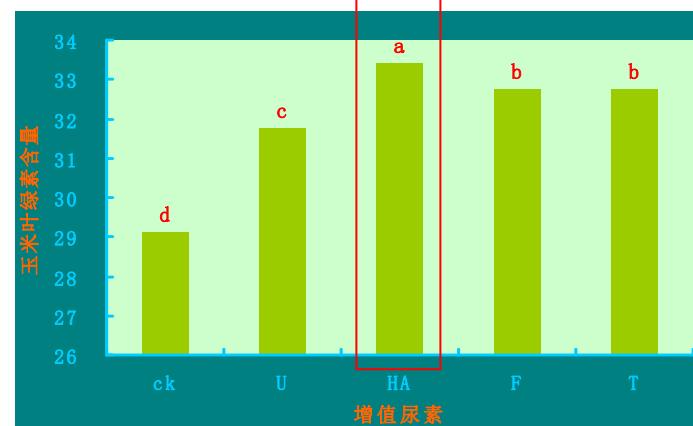


对成熟期玉米根系活力的影响

对作物根系活力和叶绿素含量的影响
(提高根系活力15%以上和叶绿素含量20%以上)



成熟期玉米根系



对玉米穗位叶片叶绿素含量的影响





三、产品增效机理

2、降低土壤pH，减缓磷素的固定，显著提高土壤速效磷含量

锌腐酸二铵施用后对土壤 pH 影响

肥料	3天	14天	42天	60天	97天	120天	150天	180天
空白	8.23	8.34	8.20	8.23	8.24	8.26	8.26	8.28
施磷肥	8.07	8.13	8.05	8.10	8.13	8.14	8.03	8.13
锌腐酸二铵	7.98	7.93	7.99	8.00	8.05	8.04	7.98	7.98

锌腐酸二铵施用后对土壤有效磷的影响

肥料	3 天	14 天	42 天	60 天	97 天	120 天	150 天	180 天
空白	10.36	10.32	8.13	8.26	7.34	8.87	5.92	6.91
施磷肥	77.48	78.16	57.64	52.67	47.76	39.92	37.68	37.65
锌腐酸二铵	85.40	80.53	66.65	56.99	53.67	46.13	43.56	41.51



三、产品增效机理

3、有机碳营养，直接参与三羧酸循环，减少能耗，合成有机物。

土壤微生物是土壤“生产力”中的一支重要力量，水溶有机碳是微生物的能源。这些决定土壤生产力的重大因素，被“经典”忽略了。有机质匮乏，微生物不能繁殖，土壤微生物多样性缺失，是土壤板结的主要导因。现在流行的“使用化肥使土壤板结”的观点是十分片面的。

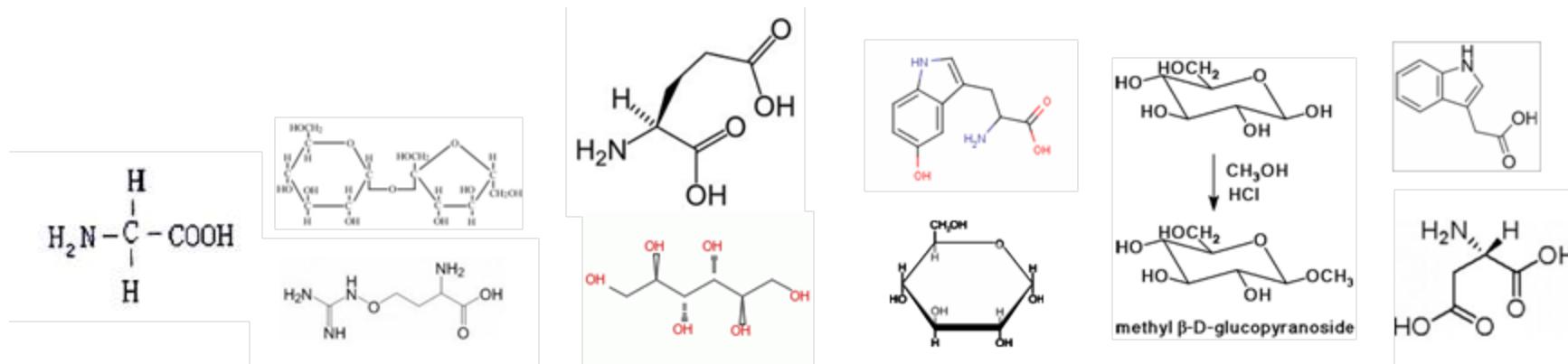
碳是植物的营养物质，又是植物维持新陈代谢的能源物质。我们从植物干物质中可以测出植物生长所需各种营养物质的量，可是却无法测出植物生长过程“燃烧”掉多少碳！植物生长过程所需碳远远大于其积累的碳，这一点也是被“经典”忽略了的。





3. 植物吸收小分子有机碳物质现象

- 研究表明，高等植物的根系及地上部（主要是叶片）不仅可以直接吸收矿质营养元素，也能直接吸收氨基酸、多肽、糖类等小分子有机碳物质，起到植物营养的作用。



3. 植物吸收小分子有机物质可能的营养机理

植物的根系和地上部可直接吸收氨基酸、多肽、糖类、核酸等含有能量的小分子有机碳物质，这些物质的营养功能特征：

- 含有能量，光合产物半成品：直接参与体内生理生化代谢，效率更高；
- 生物刺激物功能，调节根系生长与活性，影响作物对养分的吸收利用；
- 作为**运输载体**携带其他营养元素被作物吸收，促进难溶性中微量元素的吸收；
- 改善土壤环境，减轻土壤对磷、钾、钙、锌等的固定，提高其有效性。

3. 农业生产中的有机碳营养现象

- 近年来，在农业生产实践中出现了一些有机碳营养现象，仅用矿质营养理论难以圆满解释，若用有机碳营养理论则可得到很好的解释。

3.1 牛奶西瓜、牛奶芹菜、牛奶草莓现象

- 有专家认为牛奶在被土壤微生物分解为矿质营养后供给作物吸收利用，没有其他作用。
- 然而，牛奶在土壤中分解后，除可提供矿质营养外，还可产生氨基酸、多肽等小分子有机碳物质，这些物质可被植物根系直接吸收，参与体内代谢，可节省能量，简化有机产物合成途径，从而起到提高作物产量、改善品质的作用。



3.2 设施大棚低温寡照条件下喷施葡萄糖、氨基酸等问题

- 设施大棚黄瓜生产中，低温或光照不足都会引起黄瓜花芽分化不良，造成落花落果，而喷施少量葡萄糖等小分子有机碳物质后，症状可明显改善；低温可导致豆角落花落果，而喷施一定浓度的葡萄糖可予以矫正。



化瓜

喷葡萄糖后



正常



3.3 有机肥料的作用

- 有机肥料可以改善作物品质、提高作物产量，除了利用**矿质营养理论**解释以外，还很有可能是有机肥料被分解为小分子有机碳物质后，直接被作物吸收利用，**有机碳营养在发挥作用**。因此，有机肥料的营养作用，仅通过矿质营养理论来解释，可能还不够完善。



四. 发展方向

4.1 增值水溶性肥料

- 利用植物源增效剂（小分子有机碳物质）开发有机碳营养型水溶性肥料，如氨基酸、海藻酸、腐植酸、糖类等有机水溶性肥料。

4.2 增值复合肥料

- 利用植物源增效剂开发有机碳营养型复合肥、有机无机复混肥料可使化学养分更加高效利用。

4.3 增值磷铵

植物源增效剂与磷铵技术相结合，生产增值磷铵，促进磷铵产品性能升级。

4.4 增值脲铵氮肥

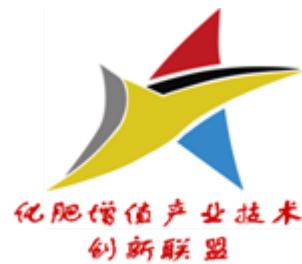
利用植物源增效剂与脲铵氮肥相结合，生产增值脲铵，促进脲铵氮肥产品性能升级。

4.5 增值生物肥料

利用植物源增效剂与生物肥料结合，生产增值生物肥料，促进生物肥料产品性能升级。



化肥增值产业技术创新联盟



中国农业科学院
CHINESE ACADEMY OF AGRICULTURAL SCIENCES

化肥增值产业技术创新联盟
Synergist for fertilizer of the Industrial Technology Innovation Alliance

