聚合物包膜肥料铵态氮释放特征研究*

汤德源[1,3]　杜昌文[1,3†]　王火焰[1]　周健民[1]　Avi Shaviv[2]

(1 土壤与农业可持续性发展国家重点试验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京　210008)

(2 *Faculty of Civil and Environmental Engineering, Israel Institute of Technology, Haifa*　32000, *Israel*)

(3 中国科学院研究生院, 北京　100049)

摘　要　采用单一组分与复合组分的聚合物包膜肥料, 利用静态水溶出的方法研究了不同温度和半径处理下, 聚合物包膜肥料铵态氮释放特征。结果表明, 养分释放显著受到温度、颗粒半径的影响, 温度越高, 半径越小, 养分释放速度越快, 且发现养分释放特征与肥芯的化合物组成有关, 肥芯化合物组成不同造成各种离子的饱和浓度发生变化, 影响了跨膜释放的动力从而影响释放。养分释放的滞后期和线性期也随温度的升高和颗粒半径的缩小而缩短, 且肥芯化合物组成也通过影响离子的饱和浓度影响了养分释放的滞后期和线性期。利用养分释放活化能来反映养分释放速度变化随温度变化的敏感程度。试验结果表明, 活化能与颗粒半径、肥芯化合物组成有关。通过对活化能和养分释放三阶段的描述能更全面地反映包膜肥料养分释放与作物养分需求的协调性, 为包膜肥料的研制和应用提供了新的思路。

关键词　聚合物包膜肥料; 控制释放; 铵态氮; 活化能

中图分类号　S145.5　　**文献标识码**　A

肥料的施用效果取决于养分在植物根区的有效浓度及其维持时间。对于传统的无机速效肥料, 因植物的吸收及养分的挥发、淋溶或固定, 养分在根区的有效浓度会迅速下降, 难以长期满足作物对养分的需求, 且使养分的利用率降低[1,2]。因此, 要保证植物良好的生长, 常常需要多次定量施用无机速效肥料, 而这会导致地下水污染或水体的富营养化[3]。聚合物包膜肥料通过扩散作用控制养分的释放, 既能满足作物对养分的需求, 又能减少养分的损失, 是解决农业生产与环境矛盾的重要方法之一, 并逐渐得到越来越多的应用[4,5]。

影响聚合物包膜肥料养分释放的最主要环境因素是温度。基于研究和评价的方便, 通常以水为介质来研究聚合物包膜肥料养分的释放特征[6~9]。Al-zahrani 首次模拟了聚合物包膜肥料养分的释放, 推导出了养分释放的方程[10], 但该方程中只有一个变量, 且该变量是一个抽象的参数, 没有明确的物理学意义, 同时还必须借助数量分析的方法求得, 另外, 根据推导假定, 该方程并不能描述聚合物包膜肥料整体的养分释放过程, 因此在应用上受到了限制。根据聚合物包膜肥料养分释放曲线, Shaviv 将肥料的释放过程分为三个时期[11]: 滞后期(Lag period)、线性期(Linear period)和衰减期(Decay period), 这三个释放期较全面地描述了聚合物包膜肥料养分的释放过程, 并逐渐被研究者们接受。杜昌文等在研究聚合物包膜 NPK 复合肥料滞后期的释放规律时提出, 养分离子的组成及其溶解性能和养分释放的滞后期有着重要关系, 并推测是各种养分离子浓度不同造成的[12], 这为不同养分离子释放速率不同提供了可能的解释。Ahmed 和 Baba 在研究缓释肥料时发现: 相同材料包裹的单一组分缓释肥料的释放速度和平衡浓度都不一样, 顺序分别为: KCl > NH_4NO_3 > KNO_3 > $(NH_4)_2SO_4$ > K_2SO_4, 但作者并没有对这种现象做出解释[13]。本试验通称肥芯只含有一种化合物的肥料为单一组分包膜肥料, 因为肥料只含有一种阳离子和一种阴离子, 养分离子释放将不会受到离子交互作用的影响, 而将肥芯含有多种化合物的肥料通称为复合组分包膜肥料, 因为, 肥料包膜内同种电荷的离子不只一种, 每种养分离子在溶液中的性质都不同, 在多种组分共存的条件下, 包膜内养分的溶解和释放过程都将受到离子交互作用的影响。因此, 研究多种养分共存条件下铵

* 国家自然科学基金项目(30400273)和国家"十一五"支撑计划项目(2006BAD10B02)资助

† 通讯作者, Tel: 025-86881565; Fax: 025-86881000; E-mail: chwdu@issas.ac.cn

作者简介: 汤德源(1982～), 男, 安徽宣城市人, 硕士研究生, 主要从事控释肥料的研究

收稿日期: 2006-10-31; 收到修改稿日期: 2007-03-27

态氮各时期的释放特征将有助于进一步了解包膜复合肥料内养分释放的特征及其影响因素。为表征养分释放对温度的敏感性,本文引入活化能(Activation energy)的概念,活化能越小,养分释放受温度变化的影响越敏感,它反映了肥料养分供给能否动态符合植物在不同生长时期养分需要的一项重要参数。

本文将研究不同养分组成的聚合物包膜肥料铵态氮的释放特征,并在此基础上研究了铵态氮释放的活化能,为聚合物包膜肥料的研制和应用提供理论基础。

1　材料与方法

1.1　供试肥料

本试验聚合物包膜肥料由以色列海法化学工业公司提供,其商品名为 Multicote,基本性质、包膜厚度和颗粒半径见表 1。

表 1　供试肥料基本组成、颗粒半径和包膜厚度

Table 1　Component, granule radius and coating thickness of polymer coated fertilizer

肥料编号 Fertilizer No.	肥料组成 Component	养分含量 Percentage of nutrient	处理编号[1)] Treatment No.	包膜厚度 Coating thickness (mm)	颗粒半径 Radius of fertilizer granule (mm)
1	$NH_4H_2PO_4$	NH_4-N = 9 %、P_2O_5 = 44 %	1a	0.072 ±0.023	1.6 ±0.2
			1b	0.075 ±0.023	1.2 ±0.2
2	NH_4NO_3、KNO_3、$(NH_4)_2SO_4$、$NH_4H_2PO_4$	NO_3-N = 6.5 %、NH_4-N = 7.5 % P_2O_5 = 7 %、K_2O = 14 %、S = 2.1 %	2a	0.084 ±0.020	1.7 ±0.2
			2b	0.098 ±0.013	1.1 ±0.1

1) a:大半径颗粒 Large radius granules; b:小半径颗粒 Small radius granules

1.2　试验方法

1.2.1　肥料试验处理方法　首先用自制孔半径为 1 mm 和 1.5 mm 的圆孔筛子将肥料分成小半径和大半径两类。选取大小一致、圆满的大小半径肥料颗粒各 5 g,放入用尼龙网制成的网袋中,将网袋浸没在盛有 30 ml pH 5 的去离子水的塑料瓶中,用盖子密封,放入恒温培养箱内培养,让肥料在静态的水中溶出。本试验设 3 个温度处理(20 ℃、30 ℃和 40 ℃)和 2 个半径处理(见表 1,a 表示较大半径处理,b 表示较小半径处理),每个处理设 4 个重复。

1.2.2　肥料包膜厚度和颗粒半径的测定方法　包膜厚度测定:先用研钵将肥料颗粒粉碎取出破碎的包膜壳,用少量水将附在包膜内壳的肥料洗去,将包膜壳擦干、并在桌面压平用刀片将包膜壳切成长丝状,用镊子将丝状包膜壳夹起放在显微镜载玻片上,放置时应注意将包膜壳的纵切面向上。这样就可以用目镜带有刻度的显微镜(最小刻度 0.01 mm)直接测出包膜壳的厚度。本试验每处理随机选取 30 颗肥料,每个肥料颗粒测定五处包膜壳厚度计算出每个处理包膜材料的平均厚度。

颗粒半径测定:用一根尺子、两个三角板(最小刻度都为 1 mm),将直尺和肥料平放在桌面上再用两个三角板将肥料夹在直尺的一段上,将三角板垂直于直尺上的刻度读出相减即得肥料颗粒的直径,进而算出肥料颗粒半径。

1.2.3　肥料静态溶出取样与铵态氮测定方法　本试验为每隔一定的时间取样:20 ℃处理的样品,第 2、4、6、8、12、16、19、24、29、34、41、55、69、76、90、104、118、132 天取样;30 ℃和 40 ℃处理的样品,第 2、4、6、8、12、16、19、24、29、34、41、48、55、62、69、76、90、97、104、111、118、132 天取样。每次取样将瓶中水样全部取出(待测样),并换上 30 ml 新鲜的 pH 5 的去离子水。铵态氮浓度用靛酚蓝比色法测定[14]。

2　结果与分析

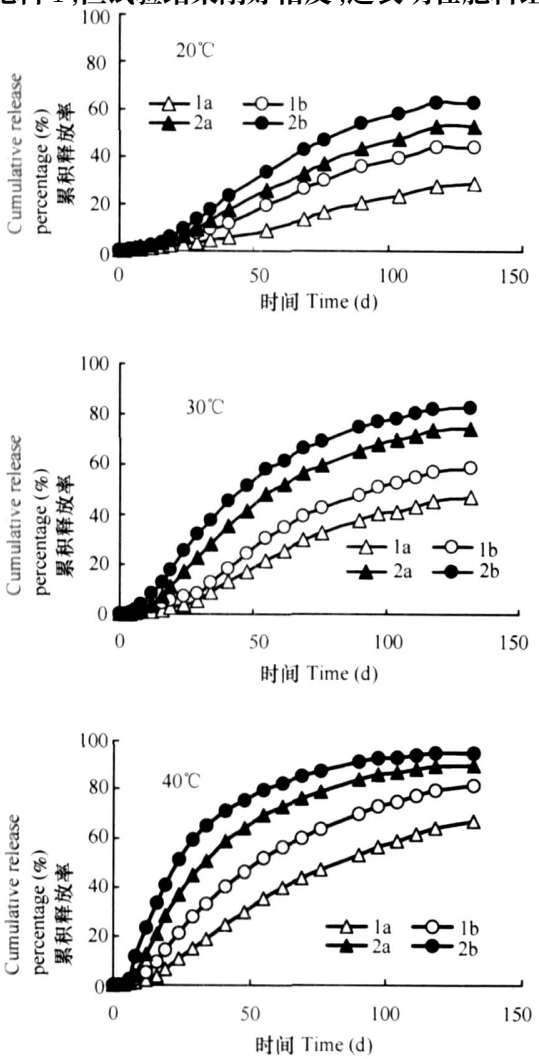
2.1　聚合物包膜肥料铵态氮的释放规律

由图 1 可以看出,高温条件下肥料释放明显较低温快。因为在高温情况下,聚合物膜的扩散系数增大,同时随着温度的升高肥芯内养分的饱和溶解度升高,颗粒内养分的浓度加大,导致养分的跨膜扩散推动力也增加,根据 Fick 第一扩散定律,此条件下养分释放速率增加。图 1 也表明,同一种肥料,半径小的肥料颗粒铵态氮释放显著加快,因为单位质量肥料颗粒半径小时的扩散释放面积大,所以释放速度越快,这完全符合 Du 等推导的聚合物包膜肥料养分释放的理论模型[15]。根据两种肥料铵态氮的释放曲线,释放过程可以分成三个时期:滞后期、

线性期和衰减期;由图 1 可知,随温度升高,铵态氮释放的滞后期和线性期都减小。

2.2 复合组分聚合物包膜肥料养分交互作用对铵态氮释放的影响

肥料 1 和肥料 2 用的是同一种膜材料,肥料 1 是单一组分包膜肥料(只含有 $NH_4H_2PO_4$),肥料 2 是复合组分包膜肥料(含有 NH_4NO_3、KNO_3、$(NH_4)_2SO_4$、$NH_4H_2PO_4$)。同种处理肥料 1 与肥料 2 的颗粒半径相当,而肥料 2 的包膜厚度大于肥料 1(表 1),根据 Du 等的养分释放模型[15],肥料 2 的释放速率应小于肥料 1,但试验结果刚好相反,这表明在肥料组分不同时同种养分离子的释放速度要受到影响。



1a: 肥料 1 大半径颗粒 Large radius granules of fertilizer No. 1;
1b: 肥料 1 小半径颗粒 Small radius granules of fertilizer No. 1;
2a: 肥料 2 大半径颗粒 Large radius granules of fertilizer No. 2;
2b: 肥料 2 小半径颗粒 Small radius granules of fertilizer No. 2

图 1 两种肥料中铵态氮在不同温度和颗粒半径条件下的溶出曲线

Fig. 1 Ammonium release curve of 2 polymer coated fertilizers with different granule radii at different temperatures

根据 Du 等的养分释放模型[15],在包膜厚度、颗粒半径及释放温度一定的情况下,能改变养分释放速率的就只有扩散推动力,即养分的饱和浓度,不同养分组成的肥料饱和溶解度不一样,因此其释放速率也不一样。复合组分包膜肥料中铵离子释放加快,很可能是在多种伴随离子的作用下,铵离子的饱和浓度增加造成的。根据聚合物包膜肥料的养分溶出过程,少量的水扩散进入肥料颗粒后,在肥芯外围形成薄的饱和溶液层,对于肥料 2,饱和溶液层中的伴随离子有 $H_2PO_4^-$、SO_4^{2-} 和 NO_3^-,而肥料 1 中只有 $H_2PO_4^-$。在 20 ℃、30 ℃、40 ℃的温度下,$(NH_4)_2SO_4$和 NH_4NO_3的饱和浓度明显高于 $NH_4H_2PO_4$的饱和浓度[16],因此在 $H_2PO_4^-$、SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的伴随下,NH_4^+ 的饱和浓度明显增加。

2.3 单一组分与复合组分聚合物包膜肥料释放特征的比较

养分释放过程的研究方法直接关系到养分释放特点的表征,对于包膜肥料,多采用初期溶出率及微分溶出率的方法[17]。初期溶出率及微分溶出率的方法只适合滞后期很短(如小于 1 d)的肥料,而事实上大多数聚合物包膜肥料都有一定长度的滞后期,则这种方法估算出的微分溶出率将明显偏小,相应的释放时间的估算就偏大。在 Shaviv 养分的释放三个时期的基础上,Du 等对滞后期和线性期进行了定量化的表征[12]。在 40 ℃下,肥料 1 大小半径处理的滞后期均为 6 d,肥料 2 大小半径处理的滞后期均为 4 d;肥料 1 大半径肥料颗粒的线性期为 87 d,小半径肥料颗粒的线性期为 52 d,肥料 2 大半径处理的线性期为 30 d,小半径处理的线性期为 20 d,可见,同种肥料中颗粒半径对滞后期没有影响,但颗粒半径小可以缩短养分释放线性期的长度。相对单一组分包膜肥料,复合组分包膜肥料大小半径处理的滞后期均缩短了 2 d,线性期分别缩短了 57 d 和 32 d。

由于复合组分包膜肥料中铵态氮的释放速率较单一组分包膜肥料快,所以其滞后期变短。根据 Du 等的推导[15]:

$$g(Y) = 1 - \frac{C_s}{\rho_s} \qquad (1)$$

其中,$g(Y)$ 表示线性期结束时铵态氮的累积释放量占总养分的比率(%),C_s 表示肥料包膜中铵离子饱和浓度(g cm^{-3})、ρ_s 表示养分密度(g cm^{-3})、Y 表示线性期长度(d)。对于同种肥料颗粒半径,C_s 大

则释放速率大,这会导致线性期减小,且由式(1)可知,C_s 增大导致线性期累积释放的养分减小,因此本试验中复合组分包膜肥料线性期会显著减小。

2.4　单一组分与复合组分包膜肥料活化能比较

活化能(Activation energy)是肥料养分释放随温度变化灵敏程度的一项指标,活化能越大,肥料释放随温度的变化越小。植物的生长一般是与温度的变化相关的,活化能也是反映肥料的释放与植物养分需要相关性的一个重要参数。根据 Arrhenius 方程[18],聚合物包膜肥料在温度 T 时的扩散系数 D_T 可表示为:

$$D_T = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2}$$

式(7)中分段函数的线性释放阶段方程可近似为:

$$g(t) = \frac{3DC_s t}{\rho_s r l} \tag{3}$$

将式(3)代入式(2)得到:

$$V_T = V_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4}$$

活化能计算公式可由式(4)取自然对数获得:

$$\ln(V_T) = \ln(V_0) - \frac{E}{RT} \tag{5}$$

其中,$g(t)$ 为养分溶出百分数(%),V_T 为线性期内肥料在温度 T 时的累积释放速率($g\ d^{-1}$),V_0 为肥料在某一初始温度的释放速率($g\ d^{-1}$),E 为活化能(kJ),R 为热力学常数($8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$),$T$ 为热力学温度(K)。

由方程表达式(5)可以将 $\ln(V_T)$ 对 $1/T$ 做直线回归,得到的斜率 r,所以:

$$E = r \times R \tag{6}$$

由式(6)可以计算出不同肥料的活化能(表2)[19]。

表 2　几种聚合物包膜肥料的活化能

Table 2　Activation energy of polymer coated fertilizers

肥料处理 Treatment	活化能 Activation energy ($kJ\ mol^{-1}$)	相关系数 r Correlation coefficient r
1a	56.7	0.980 7 **
1b	45.1	0.998 9 **
2a	53.4	0.999 7 **
2b	46.2	0.988 6 **

从表 2 中很高的相关系数(r 表示温度与养分释放速度的变化的相关性)可以看出,活化能在包膜肥料释放过程中很稳定可以看作一个常量,可作为衡量包膜肥料养分释放随温度变化敏感性的指标。在大半径处理中,复合组分包膜肥料的活化能较单一组分包膜肥料低,小半径处理下两者差别不大。此外,半径大的肥料活化能明显大于半径小的肥料的活化能。因此聚合物包膜肥料活化能的调节不但可以通过包膜材料调节,也可以通过颗粒半径和养分组成进行调节。

3　讨　论

聚合物包膜肥料是包膜肥料中应用效果较好的一种控释肥料,在其释放特征研究方面,前人做了很多表征和模拟工作,包括田间试验模拟[20],初步建立了聚合物包膜肥料养分释放的理论基础,但很难应用或与实际应用存在较大差距。Shaviv 等将聚合物包膜肥料的释放划分为三个阶段,这在理论研究上是一个重要进展。以此为基础,Du 等推导了聚合物包膜肥料养分释放的理论模型[14]:

$$g(t) = \begin{cases} 0 & t \le t' \\ \dfrac{3}{\rho_s r}\left(\dfrac{D(t-t')}{l} C_s - \dfrac{l}{6}\right) & t' < t \le T \\ 1 - \dfrac{C_s}{\rho_s} \exp\left(-\dfrac{3D}{rl}(t-T)\right) & t > T \end{cases} \tag{7}$$

式中,D 为扩散系数($cm^2\ d^{-1}$);C_s 表示肥料离子饱和浓度($g\ cm^{-3}$);ρ_s 表示养分密度($g\ cm^{-3}$);l 为包膜厚度(cm);r 为颗粒半径(cm);t 为滞后期(d);T 为线性期(d)。

式(7)未表示滞后期,同时未考虑多养分条件下养分离子之间的相互作用。Shaviv 模拟了养分释放的滞后期,但其模拟结果表明,同一肥料中所有的养分滞后期是一样的[11]。杜昌文等研究则表明不同的养分释放的滞后期可以存在显著的差异[12],因此,养分的交互作用对养分释放可能会产生显著的影响。当然,包膜条件、肥料颗粒对聚合物膜的亲和性以及膜的光滑性和均匀性等也可能导致单一组分和复合组分包膜肥料养分释放的差异[6,21],但本研究所采用的肥料均是无机肥料(不含尿素),且均匀一致,使得这些方面的影响很小。因此,本文采用了两种不同组分的聚合物包膜肥料,可用来研究养分交互作用对铵态氮释放特征的影响。根据式(7),对于某一个具体肥料,D、ρ_s、r、l 均已确定,因此养分间的交互作用实际上表现为伴随离子对饱和浓度(C_s)的影响。从这个角度出发,如果能知道伴随离

子对饱和浓度的影响,就能大致推断出离子间交互作用的大小,从而可以通过饱和浓度的修正因子进一步完善以上模型。根据肥料中各组分的组成可以定性地推出伴随离子对某一离子饱和浓度的影响,但还没办法对这种影响进行定量化。通过理论模型,可以估算铵离子的饱和浓度,然后通过对饱和浓度的影响来定量地判断交互作用的大小,但无法加以直接验证。因为,根据聚合物包膜肥料养分的溶出过程,包膜内水分很少而且饱和水样很难取到,模拟养分的实际组成并测定各组分的饱和浓度存在技术上的困难,实际操作中取样时难以将固液相分开,测定的结果误差很大,解决这个问题有待于新的分析技术的出现。

复合组分包膜肥料在肥料的释放速率和供应强度上都与单一组分包膜肥料不同,这种差异是养分离子与伴随离子之间相互作用引起的,本试验中伴随离子对铵离子释放的影响是促进作用,如果 $NH_4H_2PO_4$ 与另一种溶解度较 $NH_4H_2PO_4$ 更小的铵盐制成复合组成包膜肥料则伴随离子就有可能起拮抗作用,离子之间的交互作用与伴随离子的种类和强度的关系还需进一步研究。

通过研究聚合物包膜肥料铵态氮的溶出,我们发现在温度变化的情况下不同肥料养分释放变化的大小程度是不一样的,因此仅仅是定量的描述养分的释放时期还是不够的,虽然这种定量的描述足以表达聚合物包膜肥料养分释放的速率、模式和强度,但无法表达温度变化对养分释放速率变化的影响。因此,本研究引进了活化能的概念,用以表征聚合物包膜肥料养分释放速率对温度的敏感度。不同作物的养分需求也存在温度敏感性,通常情况下,温度升高,养分的需求会增加,但不同作物增加的程度可能会不一样,即温度敏感性不一样,这就要求施用的聚合物包膜肥料养分释放的温度敏感性和作物养分需求的温度敏感性相近,从而保证养分的释放和养分的需求相配合。本研究表明,活化能这一参数能很好地表征聚合物包膜肥料养分释放对温度的敏感度,活化能越小,敏感性越高;活化能的调节很灵活,不同的肥料组分、颗粒半径都影响活化能的大小,这对聚合物包膜肥料的研制和应用是十分有利的。

4 结 论

聚合物包膜肥料的养分释放不仅与温度、颗粒半径等因素有关而且与肥料组分情况有关;组分多,离子种类就多,养分离子的饱和浓度将受伴随离子的影响。本试验中这种离子之间的交互作用提高了铵离子的饱和浓度,加快了铵离子的释放速度,缩短了滞后期和线性期。

活化能是一个衡量聚合物包膜肥料养分释放变化对温度变化敏感性的重要参数,在养分释放和作物对养分需求匹配过程中将起到重要作用,可以通过颗粒半径和养分组分进行调节。

参 考 文 献

[1] Tzika M, Alexandridou S, Kiparissides C. Evaluation of the morphological and release characteristics of coated fertilizer gralues produced in a Wurster fluidized bed. Power Technology, 2003, 132: 16～24

[2] 杜昌文,周健民. 控释肥料的研制及其进展. 土壤, 2002, 34(3): 127～133. Du C W, Zhou J M. The developement and advance of controlled release fertilizer (In Chinese). Soils, 2002, 34(3):127～133

[3] Devassine M, Henry F, Guerin P, *et al*. Coating of fertilizers by degradable polymers. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 242: 399～404

[4] Kubo S, Matsuo T. Use of slow and controlled release fertilizers in rice production in Japan. IFA Regional Conference for Asia and Pacific. Auckland, New Zealand, 2004, 12: 14～16

[5] Wakimoto K. Utilization advantages of controlled release nitrogen fertilizer on paddy rice production. Japan Agricultural Research Quarterly, 2004, 38(1): 15～20

[6] Jarosiewict A, Tomaszewska M. Controlled release NPK encapsulated by polymer membrane. J. of Agric. Food Chem., 2003, 41: 413～417

[7] Shaviv A, Smadar R, Zaidel E. Model of diffusion release from polymer coated granular fertilizers. Environ. Sci. & Tech., 2003, 37: 2 251～2 256

[8] Shaviv A, Smadar R, Zaidel E. Statistically based model for diffusion release from a population of polymer coated controlled release fertilizers. Environ. Sci. & Tech., 2003, 37: 2 257～2 261

[9] Jesus N, Mario I R, Jose M A. Controlled release of manganese into water from coated experimental fertilizers Laboratory characterization. J. of Agric. Food Chem., 2001, 49: 1 298～1 303

[10] S M Al-zahrani. Controlled release of fertilizers: Modeling and simulation. International Journal of Engineering Science, 1999, 37: 1 299～1 307

[11] Shaviv A. Advance of controlled release fertilizer. Advance in Agronomy, 2000, 71: 1～49

[12] 杜昌文, 周健民,王火焰等. 聚合物包膜 NPK 复合肥料养分释放滞后期的研究. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(2): 179～182. Du C W, Zhou J M, Wang H Y, *et al*. Lag period of nutrient release from polymer-coated NPK compound fertilizers (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2005, 11(2): 179～182

[13] Ahmed A I, Baba YJ. Controlled release of paraffin wax/rosin-coated fertilizers. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44: 2 288～2 291

[14] 鲁如坤编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. 159～160. Lu R K. ed. Analytical Methods of Soil and Agricultural Chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. 159～160

[15] Du C, Zhou J, Shaviv A, *et al*. Mathematical model for potassium release from polymer-coated fertilizer. Biosystems Engineering, 2004, 88: 395～400

[16] 段长强, 孟庆芳, 张泰, 等编. 现代化学试剂手册. 北京: 化学工业出版社, 1988. 153, 189, 208. Duan C Q, Meng Q F, Zhang T, *et al*. eds. Modern Handbook of Chemical Reagent (In Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 1988. 153, 189, 208

[17] 张玉凤, 曹一平, 陈凯. 膜材料及其构成对调节控释肥料养分释放特性的影响. 植物营养与肥料学报, 2003, 9(2):170～173. Zhang Y F, Cao Y P, Chen K. The effect of coated materials and its structure on the release properties of controlled release fertilizers (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2003, 9(2):170～173

[18] Francy J, Thornley J H. Mathematical Methods in Agriculture. London: Butterworth Co. Ltd, 1984. 155～156

[19] Du C W, Zhou J M, Shaviv A. Release characteristic of nutrients from polymer-coated compound controlled release fertilizers. J. Ploym. Environ., 2006, 14:223～230

[20] John E S, Mitchell P L, Guy J D, *et al*. Can smarter nitrogen fertilizers be designed? Matching nitrogen supply to crop requirement at high yield using a simple model. Field Crop Research, 2005, 94: 54～60

[21] Hanafi M M, Eltaib S M, Ahmad M B. Physical and chemical characteristics of controlled release compound fertilizer. European Journal of Polymer, 2000, 36: 2 081～2 088

RELEASE CHARACTERISTICS OF AMMONIUM FROM POLYMER-COATED COMPOUND FERTILIZERS

Tang Deyuan[1,3] Du Changwen[1,3†] Wang Huoyan[1] Zhou Jianmin[1] Avi Shaviv[2]

(1 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing* 210008, *China*)

(2 *Faculty of Civil and Environmental Engineering, Israel Institute of Technology, Haifa* 32000, *Israel*)

(3 *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

Abstract Mono-component and multi-component coated controlled release fertilizers were used to check the characteristic of ammonium release in the static water treated with different temperatures and granule radii. The results showed that the release rate of ammonium increased significantly under high temperature and small granule radius. Moreover, the components of fertilizer core had a significant influence on ammonium release, because different components of fertilizer core had variable ions, which would change the saturate concentration of ammonium related with the impetus of ammonium release. The lag and linear period of ammonium release were also influenced by temperature, granule radius and components of fertilizer core. The activation energy was introduced as a sensitivity indicator of release rate change under different temperatures. The activation energy was also directly related with the granule radius and components of fertilizer core. The release profiles of coated fertilizer could be evaluated by the lag period, linear period, decay period and the activation energy, which gave new thoughts for the development and application of coated fertilizer.

Key words Polymer coated fertilizer; Controlled release; Ammonium; Activation energy