

# 聚合物包膜肥料硝态氮释放特征研究<sup>①</sup>

汤德源<sup>1,3</sup>, 杜昌文<sup>1\*</sup>, 王火焰<sup>1</sup>, 周健民<sup>1</sup>, Avi Shaviv<sup>2</sup>

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008;

2 以色列理工大学生物与环境工程学院, 以色列海法 32000; 3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 采用不同养分组成(单一组分和复合组分)聚合物包膜肥料(Multicote)和水中静态溶出的方法, 研究了不同温度和半径处理下聚合物包膜肥料  $\text{NO}_3^-$ -N 释放特征。结果表明, 温度升高显著促进  $\text{NO}_3^-$ -N 的释放; 肥料颗粒半径差异显著影响  $\text{NO}_3^-$ -N 释放, 小半径的肥料颗粒  $\text{NO}_3^-$ -N 释放明显比大半径颗粒快, 且小半径肥料颗粒  $\text{NO}_3^-$ -N 释放的活化能较低; 肥料颗粒内离子间存在明显的交互作用, 与单一组分聚合物包膜肥料相比, 复合组分聚合物包膜肥料  $\text{NO}_3^-$ -N 释放的线性期明显缩短,  $\text{NO}_3^-$ -N 释放速率增加, 且  $\text{NO}_3^-$ -N 释放的活化能明显增大。聚合物包膜肥料中  $\text{NO}_3^-$ -N 的释放特征直接与聚合物膜的扩散系数、扩散面积、膜厚度以及伴随离子的种类和浓度相关。养分释放时期以及活化能的量化表征为全面评估聚合物包膜肥料养分释放特征提供了参考。

**关键词:** 聚合物包膜肥料; 控制释放; 硝态氮; 活化能

**中图分类号:** S145.5

包膜肥料是在速溶肥料颗粒外表形成一层有机或无机材料的保护膜, 改变速溶肥料颗粒的溶解和释放特征, 减少一次性施入大量养分时的挥发、转化、淋溶或土壤固定造成的损失, 使养分缓慢地或有控制地释放出来。包膜肥料能延长养分在植物根区的浓度及其维持时间, 更好地满足植物整个生长周期的养分需求, 提高养分的利用率<sup>[1-2]</sup>。农田生态系统中养分的利用率低、水肥管理不恰当造成的各种环境危害已引起了人们的广泛重视<sup>[3]</sup>, 且造成了巨大的经济损失<sup>[4-5]</sup>, 包膜肥料是协调粮食生产与环境保护之间矛盾的方法之一<sup>[6]</sup>。

影响聚合物包膜肥料养分释放的因素很多, 为了研究和评价的方便, 通常以水为介质来研究聚合物包膜肥料养分的释放特征<sup>[7-10]</sup>, 并对养分的释放模型进行模型模拟。前人曾总结过许多半经验和理论模型, 如: Al-Zahrani 模型<sup>[11]</sup>和 Richard 模型<sup>[12]</sup>, 但都没有完整地反映养分释放的整个时期和影响因素, 且变量多是抽象的参数, 没有明确的物理学意义, 难以借助普通的方法求得, 因此在应用上受到了限制<sup>[13]</sup>。根据聚合物包膜肥料养分释放曲线, Shaviv<sup>[14]</sup>将肥料的释放过程分为 3 个时期: 滞后期(lag period)、线性期(linear period)和衰减期(decay period), 并运用第一扩散定理进行了模拟。这 3 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。以这个理论为基础, Du 等<sup>[8]</sup>推导了聚合物包膜肥料养分释放的理论模型:

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

式中,  $D(\text{cm}^2/\text{d})$  是扩散系数;  $C_s$  表示肥料中  $\text{NO}_3^-$ -N 饱和浓度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );  $\rho_s$  表示养分密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );  $l$  是包膜厚度 (cm);  $r$  是颗粒半径 (cm);  $t'$  滞后期天数 (天);  $T$  是线性期天数 (天)。

Shaviv 等<sup>[14]</sup>的研究表明, 无论在水中还是在土壤中, 聚合物包膜复合肥中 N 的百分释放速率高于 K, N 和 K 的百分释放速率均高于 P。杜昌文等<sup>[15]</sup>在研究聚合物包膜 NPK 复合肥料释放滞后期规律时发现: 养分离子的组成及其溶解性能影响了养分释放的滞后期长短, 并推测是因为不同养分的离子浓度不同造成的。Ahmed 和 Baba<sup>[16]</sup>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, 顺序分别是:  $\text{KCl} > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{KNO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

①基金项目: 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 (chwu@issas.ac.cn)

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

>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，但作者并没有对这种现象作解释。Ahmed 等<sup>[17]</sup>分别将 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 KNO<sub>3</sub> 包裹于聚乙烯塑料薄膜中制成肥料包，在肥料包上刺两个针眼，然后放入砂壤中测定养分释放情况，结果表明 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 的百分释放速率明显高于 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>，而 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 的百分释放速率明显高于 KNO<sub>3</sub>。可见不同的养分离子在释放时的性质是不同的，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，研究多种养分共存的条件下 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 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交互作用及其影响因素。

本文将肥芯由一种肥料组成的包膜肥料称为单一组分包膜肥料，其只含一种阴阳离子，所以不会有离子交互作用影响养分的释放；而将肥芯由多种肥料组

分组成的包膜肥料称为复合组分包膜肥料，其阴阳离子组成复杂，养分的释放过程将受到其他离子的影响。另外，引入活化能（activation energy）的概念，作为养分释放速率对温度敏感度的一项指标，用来反映肥料养分供给能否动态符合植物在不同生长时期对养分的需要。据此，研究了不同半径和温度下单一组分和复合组分聚合物包膜肥料中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的释放特征，并在此基础上研究了 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 释放的活化能，为聚合物包膜肥料的研制和评价提供了新思路。

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 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 | 包膜厚度<br>(mm)  | 颗粒半径<br>(mm) | 肥料组成                                           | 养分含量<br>(g/kg)                        |
|------|---------------|--------------|------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 1a   | 0.045 ± 0.009 | 1.6 ± 0.1    | KNO <sub>3</sub>                               | K <sub>2</sub> O = 420                |
| 1b   | 0.042 ± 0.006 | 1.1 ± 0.1    |                                                | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N = 120 |
| 2a   | 0.084 ± 0.020 | 1.7 ± 0.2    | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>                | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N = 65  |
| 2b   | 0.098 ± 0.013 | 1.1 ± 0.1    | KNO <sub>3</sub>                               | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N = 75  |
|      |               |              | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 70    |
|      |               |              | NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | K <sub>2</sub> O = 140                |

1.2 试验方法

1.2.1 包膜肥料试验处理方法 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。本实验设 3 个温度处理（20℃、30℃和 40℃）和 2 种半径处理（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：首先用研钵将肥料颗粒碾碎，用少量水将附在包膜壳上的养分洗去，然后用刀片将擦干的肥料膜壳切成长丝状，放在载玻片上（放置时应将纵切面向上），用目镜带有刻度的显微镜测出包膜厚度。颗粒半径测定：用两根尺子（最小刻度 1 mm）形成直角，将肥料放置在直角中，使直角的两边与肥料颗粒相切并测出颗粒半径。

1.2.3 包膜肥料静态溶出取样与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 测定方法

试验为间隔取样：20℃处理样品，前 10 天每 2 天取 1 次样，第 10 天到第 30 天每 4 天取 1 次样，以后每 2 周取 1 次样；30℃和 40℃处理样品，前 30 天取样同 20℃，第 30 天后每 1 周取 1 次样。每次取样将瓶中水样全部取出（待测样），并换上新鲜的去离子水。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度用紫外分光光度法测定<sup>[18]</sup>。

2 结果与分析

2.1 聚合物包膜肥料 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 释放规律

由图 1 可知，高温条件下聚合物包膜肥料中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 释放明显比低温快，这是因为聚合物膜的扩散系数和颗粒内养分的饱和浓度都随着温度的升高而增大，导致膜内养分的跨膜扩散推动力加大，养分释放速率增加。对同一种肥料，半径小的颗粒 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 释放显著较快，因为对于一定质量的肥料，颗粒半径越小，比表面积越大，释放面积也就越大。根据两种肥料 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的释放曲线，释放过程大致可以分成 3 个时期：

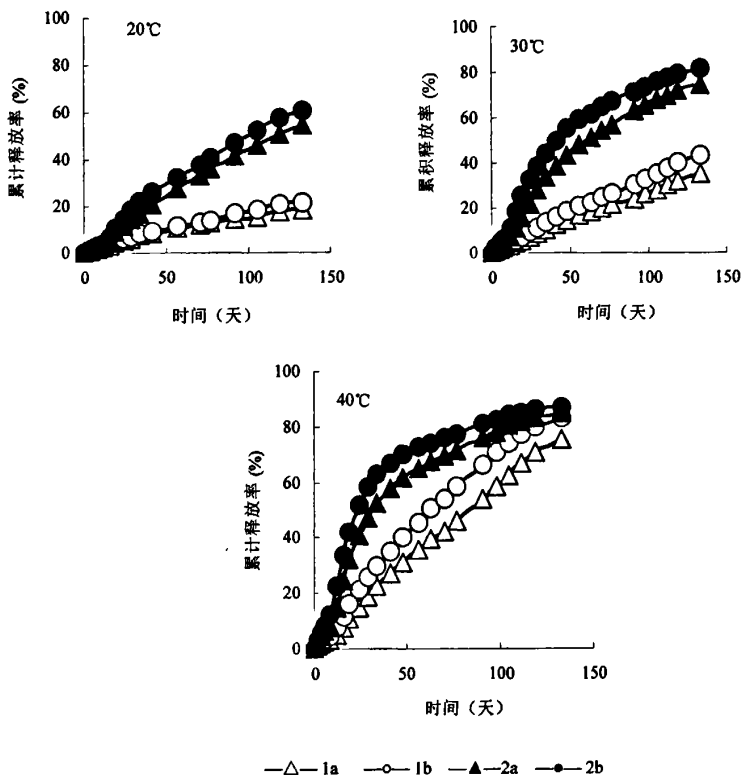


图 1 不同温度和颗粒半径条件下聚合物包膜肥料  $\text{NO}_3^-$ -N 溶出曲线

Fig. 1 Nitrate release curves from polymer coated fertilizers with different granule radii at different temperatures

滞后期、线性期和衰减期；且随着温度升高造成了  $\text{NO}_3^-$ -N 释放速率增加和  $\text{NO}_3^-$ -N 释放的滞后期和线性期缩短。

## 2.2 聚合物包膜复合肥料养分交互作用对 $\text{NO}_3^-$ -N 释放的影响

通常认为，相似的半径、相同的膜材料和释放条件下，包膜厚度较大的肥料将释放较慢。本研究表明，这个结论不一定成立。肥料 1 和 2 是用同一种膜材料制成，肥料 1 是单一组分包膜肥料，肥料 2 是复合组分包膜肥料，肥料 2 的包膜厚度明显大于肥料 1，而复合组分包膜肥料  $\text{NO}_3^-$ -N 的释放速率反而明显比单一组分肥料快（图 1）。这表明还有其他因素影响了  $\text{NO}_3^-$ -N 的释放。

根据 Du 等<sup>[8]</sup>的养分释放模型，在包膜厚度、颗粒半径及释放温度一定的情况下，只有养分释放速率的改变才能影响养分的释放特征。不同的离子组成条件下，养分饱和和溶解度不一样，因此其释放速率也不一样。根据聚合物包膜肥料的养分的溶出过程，少量的水扩散进入肥料颗粒后，肥芯表面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  $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ ，

而肥料 1 中只有  $\text{K}^+$ 。在不同的温度下， $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的饱和浓度明显高于  $\text{KNO}_3$  饱和浓度<sup>[19]</sup>，所以在  $\text{NH}_4^+$  的伴随下， $\text{NO}_3^-$ -N 的饱和和溶解度明显增加。

## 2.3 单一组分与复合组分聚合物包膜肥料 $\text{NO}_3^-$ -N 释放特征比较

对于聚合物包膜肥料，多采用日本的初期溶出率及微分溶出率的方法来描述包膜肥料养分的释放过程。初期溶出率及微分溶出率的方法只适合滞后期很短（如  $<1$  天）的肥料，如果滞后期较长，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。事实上，大多数聚合物包膜肥料都有一定长度的滞后期，而且控释时间越长的肥料滞后期也越长。Shaviv<sup>[14]</sup>将养分的释放过程分成 3 个时期：滞后期、线性期和衰减期，这 3 个时期能较全面地描述聚合物包膜肥料养分释放的过程。但 Shaviv 只给出了定性的描述，Du 等<sup>[8]</sup>在此基础上对滞后期和线性期进行了定量化的表征，方法为：聚合物包膜肥料中  $\text{NO}_3^-$ -N 溶出占总养分中  $\text{NO}_3^-$ -N 含量的 1% 所需的时间为滞后期；滞后期结束后， $\text{NO}_3^-$ -N 释放的线性相关系数 ( $r$ )  $> 0.99$  时所需的时间为线性期。在  $40^\circ\text{C}$  下，

肥料颗粒半径对滞后期长短没有影响, 但小半径的肥料颗粒线性期更长; 相对单一组分包膜肥料, 复合组分聚合物包膜肥料的滞后期相同, 但线性期大幅度缩短 (表2)。

表2 40℃下聚合物包膜肥料  $\text{NO}_3^-$ -N 释放的滞后期和线性期

Table 2 Lag and linear periods of nitrate release from polymer coated fertilizers at 40℃

| 肥料编号 | 滞后期 (天) | 线性期 (天) |
|------|---------|---------|
| 1a   | 1       | 26      |
| 1b   | 1       | 43      |
| 2a   | 1       | 21      |
| 2b   | 1       | 27      |

复合肥料中  $\text{NO}_3^-$ -N 的释放速率比单一组分肥料快, 且其线性期变短。根据 Du 等<sup>[8]</sup>的推导:

$$g(Y) = 1 - \frac{C_s}{\rho_s} \quad (2)$$

式中,  $g(Y)$  表示线性期结束时  $\text{NO}_3^-$ -N 的累积释放量占总养分的比率,  $C_s$  表示肥料中  $\text{NO}_3^-$ -N 饱和浓度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $\rho_s$  表示养分密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $Y$  表示线性期长度 (天)。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, 且由公式 2 可知,  $C_s$  大导致  $g(Y)$  减小, 因此复合肥料线性期会显著减小。

复合组分的包膜肥料在肥料的释放速率和线性期长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, 伴随离子对  $\text{NO}_3^-$ -N 释放的影响是促进作用还是减缓作用取决于伴随离子的种类和强度。

## 2.4 单一组分与复合组分包膜肥料 $\text{NO}_3^-$ -N 释放活化能比较

活化能 (activation energy) 是从物理化学中引入的概念。由于在一定温度下, 化学反应速度随温度变化的敏感程度和肥料释放试验中养分离子释放速度随温度的敏感程度很相似; 且活化能是由物质自身性质决定的, 它能反映物质的特有性质, 所以我们引入活化能来描述一种肥料在一定条件下养分释放对温度的敏感性。活化能越大, 肥料养分释放随温度的变化越小。植物的生长一般是和温度的变化相关的, 活化能正是反映肥料养分释放与植物养分需要相关性的重要参数。根据 Arrhenius 方程<sup>[20]</sup>, 聚合物包膜肥料在温度  $T$  时的扩散系数  $D(T)$  可表示为<sup>[9]</sup>:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

将 (3) 式代入 (1) 中分段函数的第二个方程的

简化式 (4):

$$g(t) = \frac{3DC_s t}{\rho_s r l} \quad (4)$$

得到:

$$V_T = V_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

活化能计算公式可由方程 (5) 取自然对数获得:

$$\ln(V_T) = \ln(V_0) - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

其中,  $g(t)$  是养分溶出百分数 (%),  $V_T$  是指线性期内肥料在温度  $T$  时的累积释放速率 ( $\text{g}/\text{天}$ ),  $V_0$  是指肥料在某一初始温度的释放速率 ( $\text{g}/\text{天}$ ),  $E$  是活化能 ( $\text{kJ}$ ),  $R$  是热力学常数 ( $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ),  $T$  是绝对温度 ( $\text{K}$ )。

由方程的表达式可以将  $\ln(V_T)$  对  $1/T$  做直线回归, 得到斜率  $r$ , 所以:

$$E = r \times R \quad (7)$$

由方程 (7) 可以计算出不同肥料的活化能 (表3)。

表3 聚合物包膜肥料  $\text{NO}_3^-$ -N 释放活化能

Table 3 The activation energy of nitrate release from polymer coated fertilizers

| 肥料编号 | 活化能 ( $\text{kJ}$ ) | 活化能的线性相关性 ( $r$ ) |
|------|---------------------|-------------------|
| 1a   | 22.6                | 0.9847**          |
| 1b   | 15.0                | 0.8448**          |
| 2a   | 57.7                | 0.9992**          |
| 2b   | 54.8                | 0.9290**          |

从表3中很高的相关系数可以看出, 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。复合组分聚合物包膜肥料  $\text{NO}_3^-$ -N 释放活化能明显大于单一组分包膜肥料, 养分离子交互作用显著影响了  $\text{NO}_3^-$ -N 释放对温度的敏感性。温度对  $\text{KNO}_3$  饱和溶解度影响较大<sup>[19]</sup>, 所以单一组分  $\text{KNO}_3$  包膜肥料的  $\text{NO}_3^-$ -N 释放活化能比复合组分包膜肥料小。大半径包膜肥料的活化能较高, 小半径活化能较低。因此聚合物包膜肥料活化能可以通过包膜材料、肥料颗粒半径大小及养分组成进行调节。

## 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, 已有很大的进展。Shaviv<sup>[14]</sup>首次将聚合物包膜肥料养分释放过程划分为3个阶段, 在聚合物包膜肥料的理论研究上是一个重要突破。同时, 他用模型模拟了养分释放的滞后期, 但由其模拟结果可知: 同一肥料中所有的养分滞

后期是一样的<sup>[14]</sup>, 这是不符合实际的。杜昌文等<sup>[15]</sup>研究表明包膜肥料中不同的养分释放的滞后期可以存在显著的差异。因此, 包膜肥料的不同离子组成及其性质对其养分释放可能会产生显著的影响。本研究采用包膜条件和材料一致的, 但养分组成不同的两种聚合物包膜肥料(均是无机肥料, 不含尿素), 研究了养分交互作用对  $\text{NO}_3\text{-N}$  释放特征的影响。根据方程(1), 对于某一个具体肥料,  $D$ 、 $\rho_s$ 、 $r$ 、 $l$  都定量, 养分间的交互作用实际上表现为伴随离子对饱和溶度( $C_s$ )的影响。从这个角度出发, 如果能知道离子饱和溶解度和肥料中各组分离子的含量就可以定性地推出伴随离子对某一离子饱和溶解度的影响, 从而可以通过饱和浓度的修正因子进一步完善以上模型, 但包膜内水分很少, 难以将固相与液相分开, 没有办法准确测得各离子的含量。

通常情况下, 温度升高, 养分的需求会增加, 但不同的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。因此仅仅定量地描述养分的释放时期还是不够的, 还需要用一个指标来表达温度变化对养分释放速率变化的影响。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变化的敏感度。结果表明, 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, 活化能越大, 敏感性越低; 通过调节养分组分、肥料颗粒半径、包膜材料可以调节活化能的大小, 这方便了聚合物包膜肥料的研制和应用。

#### 4 结论

聚合物包膜肥料的养分释放不仅与环境温度、膜材料的渗透性、肥料颗粒半径、包膜厚度等因素有关, 还与肥料组分有关; 本试验中由于复合组分包膜肥料中养分的交互作用的影响,  $\text{NO}_3\text{-N}$  释放加快、释放线性期缩短。

活化能是一个衡量聚合物包膜肥料养分释放对温度敏感性的重要参数, 在养分释放满足作物需求的过程中起到重要作用。养分释放对温度的敏感性与溶解度对温度的敏感性相一致, 活化能高低可以通过颗粒半径和养分组成进行调节。

#### 参考文献:

- [1] Tomaszewska M, Jarosiewicz A. Polysulfone coating with starch addition in CRF formulation. *Desalination*, 2004, 163: 247-252
- [2] Richards DL, Reed DW. New guinea impatiens growth response and nutrient release fertilizer in a recirculation subirrigation and top-watering system. *J. Hortscience*, 2004, 39(2): 280-286
- [3] Tomaszewska M, Jarosiewicz A, Karakulski K. Physical and chemical characteristics of polymer coatings in CRF formulation. *Desalination*, 2002, 146: 319-323
- [4] 杜昌文, 周健民. 控释肥料的研制及其进展. *土壤*, 2002, 34(3): 127-133
- [5] Hanafi MM, Eltaib SM, Ahmad MB. Physical and chemical characteristics of controlled released compound fertilizer. *European Polymer Journal*, 2000, 36: 2081-2088
- [6] Sheehy JE, Mitchell PL, Guy JD, Ferrer AB. Can smarter nitrogen fertilizers be designed? Matching nitrogen supply to crop requirements at high yield using a simple model. *Field Crops Research*, 2005, 94: 54-66
- [7] Shaviv A, Raban S, Zaidel E. Model of diffusion release from polymer coated granular fertilizers. *Envir. Sci. & Tech.*, 2003, 37: 2251-2561
- [8] Du CW, Zhou JM, Shaviv A, Wang HY. Mathematical model for potassium release from polymer-coated fertiliser. *Biosystems Engineering*, 2004, 88: 395-400
- [9] Du CW, Zhou JM, Shaviv A. Release characteristics of nutrients from polymer coated compound controlled release fertilizers. *J. Polymer Environ.*, 2006, 14: 223-230
- [10] Zhang MC, Nyborg M, Ryan JT. Determining permeability of coatings of polymer coated urea. *Fertilizer Research*, 1994, 38: 47-51
- [11] Al-zahrani SM. Controlled release of fertilizers: Modeling and simulation. *International Journal of Engineering Science*, 1999, 37: 1299-1307
- [12] Richard WB. *Membrane Technology and Application*. Membrane Technology and Research. California: Inc Menlo Park, 2000: 453-457
- [13] 杜昌文, 周健民, 王火焰. 聚合物包膜研究进展. *长江流域资源与环境*, 2005, 14(6): 725-730
- [14] Shaviv A. Advance of controlled release fertilizer. *Advance in Agronomy*, 2000, 71: 1-49
- [15] 杜昌文, 周健民, 王火焰, Shaviv A. 聚合物包膜氮磷钾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
- [16] Ahmed AI, Baba YJ. Controlled release of paraffin wax/rosin-coated fertilizers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44: 2288-2291
- [17] 张海军, 武志杰, 梁文举, 解宏图. 包膜肥料养分控释机理研究进展. *应用生态学报*, 2003, 14 (12): 2337-2341
- [18] 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: 132-133

[20] Francy J, Thornley JH. Mathematical methods in agriculture.

[19] 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

London: Butterworth Co. Ltd., 1984: 155-156

## Release Characteristics of Nitrate from Polymer-Coated Fertilizers

TANG De-yuan<sup>1,3</sup>, DU Chang-wen<sup>1</sup>, WANG Huo-yan<sup>1</sup>, ZHOU Jian-min<sup>1</sup>, SHAVIV Avi<sup>2</sup>

( 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 the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China )

**Abstract:** The release characteristics of nitrate in the static water were checked by mono-component and multi-component coated controlled release fertilizers treated with different temperatures and granule radii. The results showed that the nitrate release rate increased at higher temperature; and was promoted under smaller granule radius. Comparing with mono-component coated fertilizer, the linear period of multi-component coated fertilizer turned shorter, the nitrate release rate increased significantly, and the activation energy increased accordingly. The nitrate release rate was directly related with the variety and concentration of ion in granule, diffusion coefficient, coating thickness and diffusion area. The release profiles of coated fertilizer can be evaluated by the lag period, the linear period, the decay period and the activation energy, which gives a new way for the development and application of coated fertilizer.

**Key words:** Polymer coated fertilizer, Controlled release, Nitrate, Activation energy