



کودهای کندرهای فسفر: روش های تهیه و تأثیر آنها بر جذب فسفر و رشد گیاهان

نصرت اله نجفی

دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

n-najafi@tabrizu.ac.ir

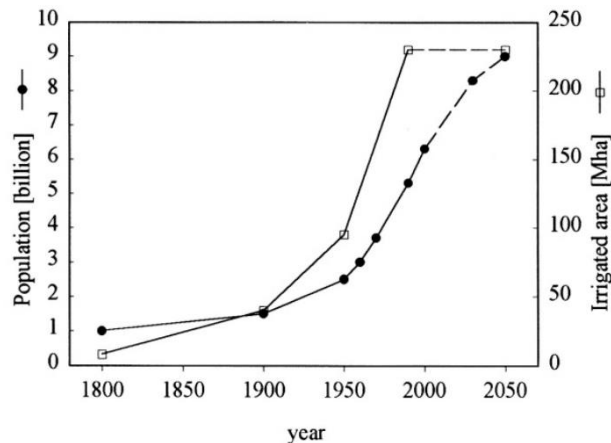
چکیده

فسفر یکی از عناصر غذایی پرمصرف مورد نیاز گیاهان است و کمبود آن در بسیاری از خاک های کشاورزی جهان وجود دارد. برای درمان کمبود فسفر از کودهای فسفر استفاده می شود که کارایی مصرف آنها کم بوده و پدیده غنی شدن آبها و آلودگی محیط زیست را نیز به طور گسترده ایجاد کرده است. از طرف دیگر، کودهای فسفر از ذخایر محدود و غیرقابل تجدید سنگ فسفات تولید می شوند که با گذشت زمان مقدار آن کم شده و قیمت آن گران تر می شود وقتی که نیاز به مصرف کودهای فسفر برای تأمین غذای مورد نیاز جمعیت در حال رشد جهان زیاد می شود. بنابراین، مدیریت کودهای فسفر یک عامل کلیدی در تولید محصولات کشاورزی است. برای بهبود کارایی مصرف فسفر و رشد گیاهان و کاهش آلودگی محیط زیست، استفاده از کودهای کندرهای فسفر مورد توجه محققان قرار گرفته است. کود کندرها به کودی گفته می شود که سرعت حل شدن آن در آب کمتر از کودهای محلول در آب رایج بوده و مدت طولانی تری عناصر غذایی را به ریشه گیاهان عرضه می کند. برای تهیه کودهای کندرها از چندین روش استفاده می شود: (۱) استفاده از مواد پوشش دهنده: این مواد به چند گروه تقسیم می شوند: ۱- پلیمرها (شامل پلیمرهای زیست تخریب پذیر مانند کیتوسان، پلیمرهای ابرجاذب آب، کوپلیمرهای PVDC، پلی اولفین ها، پلی اورتان ها، رزین های اوره-فرمالدئید، پلی استرها و رزین های آلکید)، ۲- گوگرد، ۳- گوگرد-پلیمر، ۴- اسیدهای آلی، ۵- روغن پارافین، ۶- رس ها، ۷- خاکستر بادی. (۲) تهیه کودهای کندرها از موادی که حل پذیری کم یا سرعت معدنی شدن کمی دارند. (۳) تبدیل سنگ فسفات به کود کندرها با روش های مختلف مانند اسیدی کردن جزئی، استفاده از ریزجانداران حل کننده فسفات و غیره، (۴) تولید کودهای کندرهای فسفر با استفاده از فناوری نانو، (۵) تولید کودهای کندرهای فسفر از هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای، بیوچار و هیدروچار بارگذاری شده با فسفات. (۶) تهیه کود کندرهای فسفر از خاکستر بادی. جزئیات هر یک از این روش ها و مباحث دیگر در این مقاله شرح داده می شود.

واژه های کلیدی: سنگ فسفات، فسفر، فناوری نانو، کود کندرها

مقدمه

با توجه به افزایش روزافزون جمعیت مردم جهان، برای تأمین غذای مورد نیاز بشر باید میزان تولید محصولات کشاورزی افزایش یابد. برای دستیابی به این هدف، دو روش وجود دارد یکی افزایش سطح زیرکشت محصولات کشاورزی و دیگری افزایش عملکرد محصولات کشاورزی در واحد سطح. بررسی نشان می دهد که در حالی که سطح زمین های فاریاب جهان از حدود سال ۱۹۹۰ به بعد ثابت مانده است، جمعیت مردم جهان افزایش یافته و تا سال ۲۰۵۰ به حدود ۹ میلیارد نفر خواهد رسید (Pitman and Lauchli, 2002). ثابت ماندن سطح زمین های فاریاب دنیا به دلیل محدودیت منابع آب، شوری خاک ها و آبها، شیب زیاد زمین ها و غیره است. بنابراین، برای تأمین غذای مورد نیاز بشر لازم است تولید در واحد سطح افزایش یابد. برای افزایش تولید در واحد سطح می توان از راه های مختلفی استفاده کرد. در این میان، مصرف صحیح و متناسب انواع کودها مهم ترین و اساسی ترین راه حفظ و اصلاح حاصلخیزی خاک و افزایش کمیت و کیفیت محصولات کشاورزی است. بررسی های سازمان غذا و کشاورزی ملل متحد (FAO) نشان می دهد که طی سه دهه (از سال ۱۹۷۰ تا ۲۰۰۰) مصرف کودها تولید محصولات کشاورزی را در جهان بیش از ۵۵ درصد افزایش داده است (Hamdallah, 2000).



شکل ۱- افزایش جمعیت مردم جهان و سطح زمین‌های فاریاب (Pitman and Lauchli, 2002).

فسفر یکی از عناصر غذایی پرمصرف ضروری برای گیاهان است که کمبود آن در جهان بعد از نیتروژن بیشترین گسترش را دارد. فسفر در ساختمان اسیدهای نوکلئیک (DNA و RNA)، فسفولیپیدها، آدنوزین تری فسفات (ATP)، آدنوزین دی فسفات (ADP) و غیره شرکت داشته و برای تشکیل این ترکیب‌های ضروری است. فسفر نقش بسیار مهمی در ذخیره و انتقال انرژی دارد. برای درمان کمبود فسفر در بسیاری از خاک‌های جهان از کودهای شیمیایی فسفر استفاده می‌شود که به سهولت در آب خاک حل شده و غلظت فسفر محلول و قابل جذب گیاه در خاک و عملکرد گیاهان را افزایش می‌دهند (Havlin et al., 1999; Marschner, 2012). با این حال، مصرف کودهای شیمیایی به‌ویژه فسفر و نیتروژن پدیده غنی‌شدن^۱ آب‌ها را نیز به‌طور گسترده ایجاد کرده است (Dodds et al. 2009; Withers et al. 2014a). برای کاهش غنی‌شدن آب‌ها باید از ورود فسفر و نیتروژن به آب‌ها جلوگیری کرد (Conley et al., 2009). تبدیل فسفر از شکل‌های محلول و قابل جذب به شکل‌های غیرقابل جذب گیاه در خاک و هدررفت آن از طریق روان‌آب‌ها سبب می‌شود کارایی مصرف کودهای فسفر خیلی کم باشد (حدود ۱۵ تا ۲۵ درصد) (Malhi et al. 2000). پس از مصرف دانه‌های کودهای محلول فسفر در خاک، کود در آب خاک حل شده و بر اثر دو سازوکار جریان توده‌ای و پخشیدگی به پیرامون دانه کود حرکت می‌کند. این فسفر محلول می‌تواند مجدداً رسوب نموده و از دسترس ریشه گیاه خارج شود (McLaughlin et al., 2011). خاک‌های اسیدی کود فسفر را بیشتر از خاک‌های آهکی تثبیت کرده و به شکل‌های غیرقابل جذب گیاه در خاک تبدیل می‌کنند (Havlin et al., 1999). نجفی و توفیقی (۱۳۹۰) گزارش دادند که درصد بازایی فسفر در خاک‌های قلیایی آهکی از خاک‌های اسیدی بیشتر بود. غلظت فسفر کل خاک‌ها از ۰/۰۰۵ تا ۰/۱۵ درصد تغییر می‌کند (Havlin et al., 1999). غلظت فسفر کل خاک‌های استان آذربایجان شرقی به‌طور میانگین ۷۷۰ میلی‌گرم در کیلوگرم (۰/۰۷ درصد) گزارش شده است (حیدری و همکاران، ۱۳۹۲). با توجه به اینکه فسفر یک عنصر پرمصرف به‌وسیله گیاهان است، سال‌های متمادی کشت گیاهان و برداشت و خارج شدن فسفر به‌وسیله آنها، آبشویی و روان‌آب سبب تهی شدن خاک از فسفر می‌شود و لازم است کودهای فسفر در خاک مصرف شوند (Havlin et al., 1999).

کودهای شیمیایی فسفر از ذخایر محدود سنگ فسفات تولید می‌شوند که غیرقابل تجدید هستند. ذخایر سنگ فسفات با کیفیت خوب در جهان با گذشت زمان کم شده و قیمت آن گران‌تر شده و در نهایت تمام می‌شود. از طرف دیگر، تولید این کود در جهان فقط به‌وسیله چند کشور انجام می‌شود (Reijnders 2014). این در حالی است که با توجه به رشد جمعیت مردم جهان، نیاز به مصرف کودهای فسفر برای افزایش تولید محصولات کشاورزی و غذای بیشتر رو به افزایش است (Marschner, 2012). بنابراین، این نگرانی وجود دارد که در کشورهایی که ذخایر سنگ فسفات ندارند یا کم دارند، افزایش قیمت کودهای فسفر یا محدودیت آنها امنیت غذایی بشر را در آینده تهدید نماید (Cordell and Neset 2014; Elser et al. 2014). بنابراین،

^۱- Eutrophication

مدیریت کودهای فسفر یک عامل کلیدی در تولید محصولات کشاورزی است. با کاهش منابع غیرقابل تجدید فسفر، نیاز به مصرف بهینه این کودها و تلاش برای جایگزین کردن آن‌ها با مواد تجدیدپذیر، بیشتر احساس می‌شود. با توجه به فرآیندهای تثبیت فسفر در خاک و تبدیل کودهای فسفر به شکل‌های غیرقابل جذب گیاه در خاک، مقدار کودهای فسفر مصرف شده در خاک‌ها بیشتر از میزان نیاز گیاهان می‌باشد. برای بهبود فراهمی فسفر و افزایش کارایی مصرف کودهای فسفر، استفاده از کودهای کندرهای فسفر^۱ با استقبال محققان مواجه شده است (McLaughlin et al., 2011). کود کندرها به کودی گفته می‌شود که سرعت حل شدن آن در آب خاک کمتر از کودهای محلول در آب می‌باشد. این کودها مدت طولانی‌تری عناصر غذایی را به ریشه گیاهان عرضه می‌کنند. کودهای کندرها از دو طریق جذب عناصر غذایی و رشد گیاه را بهبود می‌بخشند: (۱) فراهمی عناصر غذایی در نظام خاک-گیاه با اثر بر رقابت و یا برهمکنش میان ریشه‌های گیاه، ریزجانداران خاک، واکنش‌های شیمیایی و مسیره‌های هدررفت، (۲) همزمانی رهائش عناصر غذایی با نیاز گیاه (Shaviv and Mikkelsen, 1993). بنابراین، از کودهای کندرها برای افزایش کارایی مصرف کودها، کاهش مصرف کودها و بهبود کیفیت عملکرد محصولات کشاورزی استفاده می‌شود (Shoji et al. 2001). یکی دیگر از مزیت‌های کودهای کندرها نسبت به کودهای محلول رایج، شوری کم ناشی از آنها است. به عبارت دیگر، کودهای کندرها EC محلول خاک را کمتر از کودهای محلول رایج افزایش می‌دهند. همچنین، زیادی کودهای کندرها نسبت به کودهای محلول کمتر گیاهان را مسموم می‌کند (Davidson and Gu, 2012). به علاوه، این کودها نسبت به کودهای محلول بر جمعیت میکروبی خاک نیز اثرهای منفی کمتری دارند (Alloush and Clark, 2001; Van Geel et al. 2016). برای مثال، در زیر نتایج برخی پژوهش‌ها در مورد اثر کودهای فسفر بر جمعیت قارچ‌های میکوریز آربوسکولار ارائه داده می‌شود.

اثر کودهای کندرهای فسفر بر جمعیت قارچ‌های میکوریز آربوسکولار

قارچ‌های میکوریز آربوسکولار با اکثر گیاهان روی زمین و اغلب گیاهان کشاورزی همزیستی دارند. این قارچ‌ها سبب افزایش جذب عناصر غذایی به‌ویژه فسفر در گیاه میزبان شده و تحمل گیاه میزبان را در برابر انواع تنش‌های غیرزیستی مانند خشکی، شوری، فلزات سنگین و غیره افزایش می‌دهند (Smith and Read 2008). این قارچ‌ها گیاه میزبان را در برابر بیماری‌زاهای قارچی و نامات‌ها حفظ کرده (Sikes et al. 2009; Veresoglou and Rillig 2012) و تشکیل خاک و خاکدانه‌سازی را بهبود می‌بخشند (Rillig and Mummey 2006; Wilson et al. 2009). قارچ‌های AMF با کاهش مصرف کودهای شیمیایی معدنی و کاهش مصرف آفت‌کش‌ها و قارچ‌کش‌ها تولید محصولات کشاورزی را افزایش می‌دهند و کارکرد آنها در راستای دستیابی به کشاورزی پایدار می‌باشد (Verbruggen and Kiers 2010). یکی از مهمترین فعالیت‌های مدیریت کشاورزی که بر تنوع و جمعیت این قارچ‌ها اثر دارد، مصرف کودها در خاک است. کوددهی زیست‌توده ریشه‌ها و میزان کلنیزه شدن آنها با AMF را کاهش می‌دهد. به‌طور کلی، مقدار فسفر قابل جذب گیاه مهمترین ویژگی خاک است که بر جامعه قارچ‌های میکوریز آربوسکولار تأثیر می‌گذارد. میان مقدار فسفر قابل جذب گیاه در خاک و تنوع AMF در ریشه‌های گیاهان ذرت و سویا رابطه منفی مشاهده شده است (Gosling et al. 2013). در یک بررسی دیگر مشاهده شد که مصرف طولانی‌مدت کود فسفر سبب افزایش فسفر قابل جذب گیاه در خاک و کاهش فراوانی AMF گردید (Jensen and Jakobsen 1980). کاهش کلنیزه شدن ریشه‌ها با قارچ‌های میکوریز بر اثر مصرف کود فسفر به‌وسیله محققان دیگر نیز گزارش شده است (Kahiluoto et al. 2000).

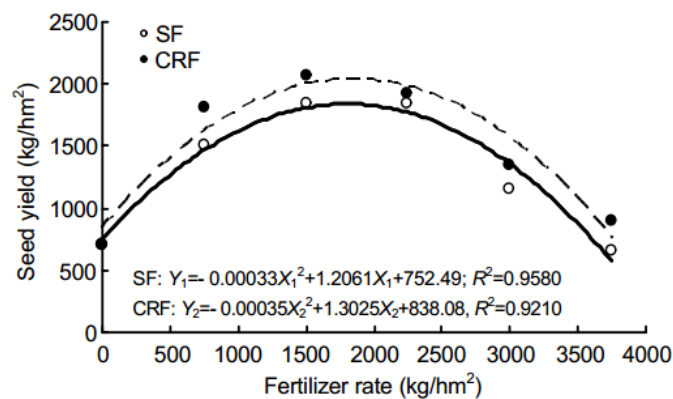
اطلاعات در مورد اثر نوع کود فسفر (معدنی، آلی یا کمپوست) بر میزان کلنیزه شدن ریشه‌های گیاهان میزبان با قارچ‌ها کم است. پاسخ قارچ‌های میکوریز آربوسکولار (AMF) به کود فسفر علاوه بر نوع کود به مقدار کود نیز بستگی دارد. در یک آزمایش مزرعه‌ای اثر دو نوع کود معدنی، سه نوع کود کندرهای فسفر بر جمعیت و تنوع AMF ریشه‌های درخت سیب در سه سال بررسی و مشاهده شد که کودهای کندرهای فسفر (کمپوست پسماندهای تولید قارچ، کمپوست پسماندهای تولید قارچ غنی‌شده با فسفر، کمپوست سبز (حاصل از لاشبرگ‌ها، چمن‌زنی و هرس درختان فضای سبز)، کمپوست سبز غنی‌شده با

^۱ -Slow/controlled release fertilizers (SRF/CRF)

فسفر و استروویت) جمعیت و تنوع AMF را نسبت به کود فسفر معدنی به سرعت محلول و قابل جذب گیاه افزایش داد. مصرف کودهای معدنی فسفر مقدار فسفر قابل جذب گیاه در خاک را افزایش و تنوع AMF را کاهش داد (Van Geel et al. 2016). آلوش و کلارک (Alloush and Clark, 2001) تأثیر مصرف سنگ فسفات و مایه‌زنی AMF را بر رشد ذرت در یک خاک اسیدی بررسی و گزارش کردند که مصرف سنگ فسفات و مایه‌زنی AMF جذب فسفر شاخساره و رشد ذرت را افزایش دادند مصرف سنگ فسفات بر پاسخ گیاه به مایه‌زنی قارچ اثر بازدارنده نداشت. بیشترین درصد کلنیزه شدن ریشه‌ها و بیشترین جذب فسفر و رشد در تیمار مصرف توأم آنها مشاهده شد. مشاهده شده که هر چه مقدار فسفر قابل جذب گیاه در خاک کم باشد، مصرف کمپوست غنی‌شده با فسفر بر میزان کلنیزه شدن AMF تأثیر منفی نمی‌گذارد (Gaur et al 2000). تأثیر کود آلی فسفر بر میزان کلنیزه شدن ریشه‌ها با AMF به سرعت معدنی شدن فسفر بستگی دارد. اگر سرعت معدنی شدن زیاد نباشد، مصرف کود آلی فسفر سبب افزایش کلنیزه شدن ریشه‌ها می‌شود (Gryndler et al. 2006) اما اگر سرعت معدنی شدن زیاد باشد، فسفر قابل جذب گیاه در خاک زیاد شده و بر جمعیت AMF تأثیر منفی می‌گذارد (Sainz et al. 1998).

تولید کودهای کندرهای فسفر به صورت تجارتي

تولید و مصرف کودهای کندرهای فسفر به صورت تجارتي در ایران رایج نیست اما در برخی کشورها مانند چین این کار انجام شده است. در یک پژوهش مزرعه‌ای اثر کود کندرهای تجارتي فسفر (تولید شده به وسیله یک شرکت چینی) بر رشد و جذب عناصر غذایی در گیاه کلزا طی دو سال بررسی و مشاهده شد که جذب فسفر به وسیله گیاه کلزا و عملکرد دانه آن در تیمار کود فسفر کندرها بیشتر از کود فسفر محلول بود. با افزایش مقدار کود فسفر عملکرد دانه و جذب فسفر به وسیله گیاه ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. در مورد کود کندرها کاهش عملکرد در سطوح بالاتر فسفر نسبت به کود محلول مشاهده شد (شکل ۲). کارایی مصرف کود فسفر با افزایش مقدار کود کاهش یافت (Tian et al., 2016).



شکل ۲- اثر مقدار کود فسفر از دو منبع کود کندرها (CRF: controlled- release fertilizer) و کود محلول (SF: soluble fertilizer) بر عملکرد دانه (Tian et al., 2016).

روش‌های کندرها نمودن کودهای شیمیایی محلول

عامل‌هایی که سبب کندرها شدن یک کود می‌شوند عبارتند از: (۱) وجود یک ماده پوشش‌دهنده با حل‌پذیری کم یا سرعت معدنی شدن کم، (۲) حل‌پذیری کم مواد تشکیل‌دهنده کود، (۳) سرعت معدنی شدن کم مواد تشکیل‌دهنده کود (Gowariker et al., 2009; Jones, 2012). در «دانشنامه کود» مواد پوشش‌دهنده کودهای کندرها به سه دسته تقسیم شده است هر چند این تقسیم‌بندی کامل نیست و همه مواد پوشش‌دهنده را شامل نمی‌شود (Gowariker et al., 2009): (۱) پوشش‌های پلیمری (مانند کوپلیمرها یا همبسیپارهای PVDC، پلی‌اولفین‌ها، پلی‌اورتان‌ها، رزین‌های اوره-فرمالدئید، پلی‌استرها و رزین‌های آلکید)، (۲) پوشش‌های گوگردی، (۳) پوشش‌های گوگردی-پلیمری (پوشش چندلایه‌ای از گوگرد و پلیمر). بنابراین، برای کندرها نمودن



کودها، آنها را با مواد مختلفی مانند گوگرد، پلی اتیلن، پلی وینیل کلرید، لاتکس^۱، روغن جلا، رس ها و غیره پوشش داده اند (Yan et al. 2008). همچنین، از پلیمرهای زیست تخریب پذیر^۲ (Jia et al., 2013; Ao et al., 2013; Wu and Liu, 2008; Lubkowski et al., 2015)، پلیمرهای ابرجاذب^۳ آب (Teodorescu et al., 2009; Liang et al., 2007)، پلیمرهای تجارتي (Ma et al., 2013)، اکسیدها (Zhang et al., 2014b) و خاکستر بادی^۴ (Dong et al., 2016) به عنوان مواد پوشش دهنده استفاده شده است. پوشش دادن کودها با پلیمرها سبب همزمانی رهایش عناصر غذایی با نیاز گیاه شده و کارایی مصرف کود و عملکرد گیاهان را به طور معناداری افزایش می دهد (Nelson et al. 2009). با این حال، فرآیند تولید این کودهای کندرها در کارخانه پیچیده بوده و قیمت آنها نیز زیاد است (Yan et al. 2008). علاوه بر این، باقیمانده های این مواد مصنوعی در مزارع رها شده و تجزیه آنها نیز به سختی انجام می شود (Ni et al. 2012). در یک پژوهش با استفاده از پارافرمالدهید و کودهای پتاسیم دی هیدروژن فسفات و اوره با روش خاصی کود کندرهای NPK تهیه گردید. این کود کندرها در خاک مصرف شد و در مدت ۳۰ روز، ۹۱/۸ درصد از فسفر آن به محلول خاک رها شد (Zhao et al., 2010).

تبدیل کود سوپرفسفات تریپل به یک کود کندرها با استفاده از آتاپولگیت

آتاپولگیت^۵ یا پالیگورسکیت^۶ یک کانی رس طبیعی است که دارای ساختمان رشته رشته ای توری مانند با تعداد زیادی منافذ نانو است. این کانی دارای سطح ویژه زیاد، جذب سطحی زیاد، جذب و نگهداری آب زیاد و ظرفیت تبادل یونی زیاد است. این کانی اگر مرطوب شود، چسبنده و شکل پذیر می شود و اگر خشک شود، کمی منقبض می شود (Murray 2000). آتاپولگیت مقادیر کمی Si, Al, Mg, Fe, K, Ca و Mn داشته و ضمن تجزیه شدن می تواند این عناصر را رها نماید (Xie et al. 2010). این کانی در جهان ذخایر فراوانی داشته، قیمت آن کم بوده و دوست دار محیط زیست است. بنابراین، می توان از آن به عنوان یک ماده پوشش دهنده در تهیه کودهای مرکب کندرها استفاده کرد. بررسی نشان داد که کود سوپرفسفات تریپل با پوشش آتاپولگیت رفتار کندرهایی داشته و رهایش فسفر به وسیله آن با نیاز گیاه ذرت در طول دوره رشد آن در یک منطقه نیمه خشک چین همزمان گردید. استفاده از این کود کندرها، کارایی مصرف کود فسفر (مقدار کود فسفر/ عملکرد) را ۱۱/۰ تا ۲۶/۷ درصد نسبت به کود شیمیایی فاقد آتاپولگیت افزایش داد (Guan et al. 2014).

متافسفات پتاسیم به عنوان یک کود کندرهای فسفر

بررسی منابع نشان داد که شاید قدیمی ترین کود کندرهای استفاده شده متافسفات پتاسیم (KPO₃) باشد که در سال ۱۹۶۹ در ایستگاه آزمایشی روتامستد انگلستان مورد استفاده قرار گرفت. در یک پژوهش در ایستگاه آزمایشی روتامستد اثر متافسفات پتاسیم (به عنوان یک کود کندرها) و پتاسیم دی هیدروژن فسفات (کود محلول) بر رشد نهال های کاج نروژی در دو خزانه با خاک شنی اسیدی بررسی گردید. کود کندرهای فسفر از نظر درصد بازیابی فسفر و رشد گیاه بهتر از کود محلول بود چون میزان آبشویی فسفر از خاک شنی اسیدی در تیمارهای کود فسفر کندرها کمتر بود (Benzian et al., 1969).

استفاده از کیتوسان^۷ در تهیه کودهای کندرهای فسفر

کیتوسان یک آمینوپلی ساکارید با ویژگی های منحصر به فرد از قبیل زیست تخریب پذیری، سازگاری با محیط زیست، سمیت کم، ضد حساسیت و غیره بوده و کاربردهای وسیعی در صنعت و پزشکی دارد. برای مثال در داروسازی در انتقال و رهایش داروها از این ترکیب استفاده می شود (تویسرکانی و صداقت، ۱۳۹۱؛ Mourya and Inamdar, 2008). در صنعت کود نیز برای

¹-Latex

²-Biodegradable polymers

³-Superabsorbent polymers

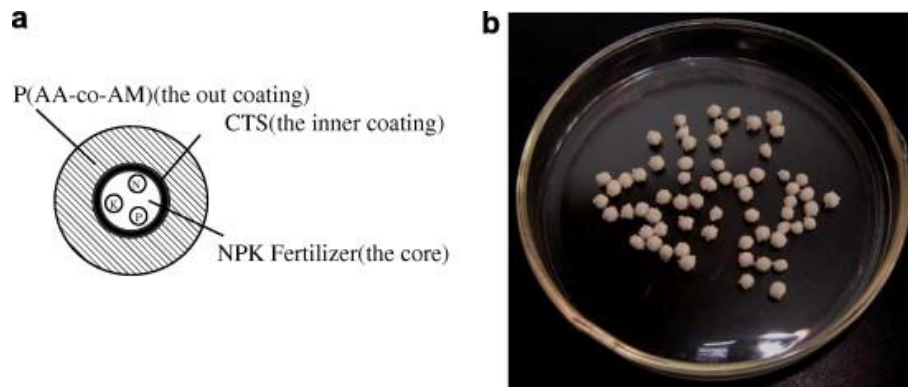
⁴-Fly ash

⁵-Attapulgite

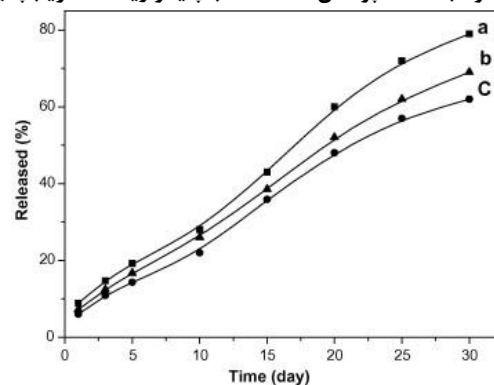
⁶-Palygorskite

⁷- Chitosan

تولید کودهای کندرها از این ترکیب استفاده می‌شود. ویو و لیو (Wu and Liu, 2008) کود تجاری مرکب NPK را با پلیمر زیست تخریب پذیر کیتوسان پوشش داده (شکل) و سپس در خاک مصرف کردند. نتایج نشان داد که مصرف این کود در خاک مقدار آب نگهداری شده در خاک را افزایش داد و کود مرکب NPK را به یک کود کندرهای NPK تبدیل کرد (شکل). لوبکوسکی (Lubkowski, 2014) کود مرکب تجاری NPK را با کیتوسان و ترکیب‌های دیگر مانند واکس طبیعی (پارافین)، گلیسرین و تری فسفات سدیم پوشش داد و آن را به یک کود کندرهای NPK تبدیل کرد (شکل).



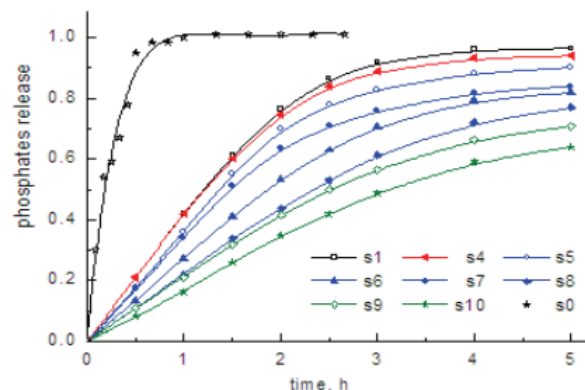
شکل ۳- برش عرضی (a) و دانه‌های کود مرکب NPK پوشش داده شده با پلیمر زیست تخریب پذیر کیتوسان (b) (Wu and Liu, 2008)



شکل ۴- سینتیک رهایش نیتروژن (a)، پتاسیم (b) و فسفر (c) در محلول خاک پس از مصرف دانه‌های کود NPK پوشش داده شده با پلیمر زیست تخریب پذیر کیتوسان (Wu and Liu, 2008)

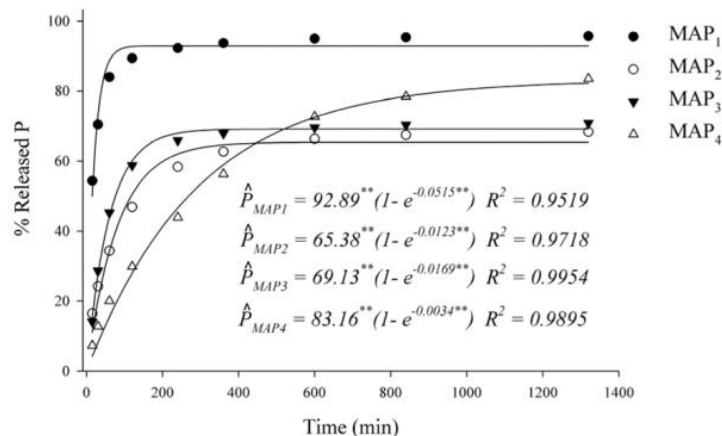


شکل ۵- سینتیک رهایش فسفر از کودهای کندرهای تولید شده (راست) و کود اولیه دانه‌های کود NPK کندرهای تولید شده و برش عرضی آن (چپ) (Lubkowski, 2014).



تبدیل کودهای محلول فسفر به کودهای کندرها با استفاده از اسیدهای آلی

روش دیگری که برای تبدیل کودهای شیمیایی فسفر به کودهای کندرها استفاده شده است عبارت است از پوشش دادن کودهای شیمیایی فسفر با اسیدهای آلی. در یک بررسی دانه‌های کود مونوآمونیم فسفات را با اسیدهای آلی طبیعی، مصنوعی و اسید هیومیک استخراج شده از پیت پوشش دادند و اثر آن را بر رشد گیاه ذرت و کارایی مصرف کود فسفر بررسی کردند. نتایج نشان داد که مونوآمونیم فسفات با پوشش اسید هیومیک استخراج شده از پیت یک کود کندرها بوده و رهایش فسفر از آن به تدریج انجام شد (شکل ۶). بنابراین، تثبیت فسفر کاهش یافته و درصد بازیابی فسفر ۴۱ درصد نسبت به کود مونوآمونیم فسفات افزایش یافت. مقدار کود فسفر مورد نیاز برای تولید ۹۰ درصد حداکثر ماده خشک گیاه از منبع مونوآمونیم فسفات بیشتر از کودهای فسفر کندرها بود (Teixeira et al., 2016).



شکل ۶- اثر پوشش دادن مونوآمونیم فسفات (MAP1) با یک اسید آلی طبیعی (MAP2)، یک اسید آلی مصنوعی (MAP3) و یک اسید هیومیک استخراج شده از پیت (MAP4) بر سینتیک رهایش فسفر در آب (Teixeira et al., 2016).

تولید استروویت^۱ به عنوان یک کود کندرهای فسفر از شیرابه‌ها، فاضلاب‌ها و پساب‌ها

وابستگی زیاد تولید محصولات کشاورزی در جهان به ذخایر محدود سنگ فسفات و گسترش پدیده غنی شدن آب‌های ساحلی و درون سرزمینی سبب شده است که به بستن چرخه فسفر در طبیعت از طریق بازیابی و بازچرخانی فسفر توجه دوباره‌ای شود. بنابراین، یافتن راه حل مناسب برای ممانعت از ورود این عنصر به منابع آبی و بازیابی و استفاده مجدد از آن به عنوان یکی از منابع جایگزین کودهای شیمیایی فسفر اهمیت فراوان دارد (Elser and Bennett 2011; Withers et al. 2015b). برای مثال، فسفر استخراج شده از کودهای دامی (Greaves et al. 1999)، فاضلاب انسانی (Le Corre et al. 2009) و غیره می‌تواند طی فرآیندهایی به کودهای فسفوری تبدیل شده و به راحتی در کشاورزی مصرف شود. با این حال، این روش از نظر فناوری و اقتصادی بودن دارای محدودیت‌هایی است (Lederer et al. 2014; Withers et al. 2015a).

استروویت یا فسفات آمونیم منیزیم با فرمول شیمیایی $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ دارای ۵/۷ درصد نیتروژن، ۱۲/۶ درصد فسفر و ۹/۹ درصد منیزیم می‌باشد. این ماده یک کود کندرها بوده و در خاک به تدریج حل شده و یونهای فسفات، آمونیم و منیزیم را به محلول خاک آزاد می‌کند (Van Geel et al. 2016). در یک بررسی فسفات موجود در ادرار طی فرآیندهایی بازیابی شده و به صورت استروویت (کود کندرهای فسفر) رسوب داده شد (Wilsenach et al. 2007). استروویت به راحتی می‌تواند در مزرعه پخش شود، غلظت فسفر زیادی دارد و با کمترین آلودگی فلزات سنگین تولید می‌شود (Antonini et al. 2012). استروویت اغلب از محصولات جانبی تصفیه فاضلاب تولید می‌شود (Jaffer et al. 2002). به هر حال، از طریق ایجاد تغییراتی در فرآیندهای هضم لجن در تصفیه‌خانه می‌توان استروویت را در یک واکنش جای آ ویژه به صورت کنترل شده تولید کرد (Baur 2009). بدین ترتیب از آزاد شدن فسفر به آب‌ها جلوگیری شده و از استروویت تولید شده به عنوان یک کود فسفات منیزیم آمونیم کندرها در کشاورزی استفاده می‌شود (Baur 2009; Schauer et al. 2011).

¹- Struvite

²- Reactor

از دیدگاه محیط زیست نیز استروویت به دلیل حل پذیری کم نسبت به کودهای شیمیایی مرسوم مزیت‌هایی دارد (Bhuiyan et al. 2009; Cabeza et al. 2011; Massey et al. 2009). اگر بعد از مصرف کودهای شیمیایی مرسوم فسفر بارندگی شدید رخ دهد یا اینکه آبیاری زیاد انجام شود، ممکن است فسفر وارد روان آب شده و باعث بروز غنی شدن آب‌ها شود (Hart et al. 2004). بعد از مخلوط شدن کودهای بسیار محلول فسفر با خاک، غلظت بالایی از فسفر در محلول خاک برای رشد گیاه ایجاد می‌شود اما به سرعت جذب سطوح ذرات خاک شده یا رسوب کرده و از دسترس ریشه گیاه خارج می‌شود (Chang and Chu 2014; Barrow and Debnath 2014; Holford and Mattingly 1975; 1961)؛ اما استروویت به‌عنوان یک کود کندرها در طول دوره رشد گیاه، فسفر را مدت طولانی‌تری به ریشه گیاه عرضه می‌کند، وقتی که گیاه به فسفر زیادی نیاز دارد (Withers et al. 2014b). همچنین با مصرف استروویت در خاک فسفر کمتری جذب سطحی شده یا رسوب می‌کند. بنابراین، مقدار کود فسفر کمتری مصرف شده و هزینه تولید محصولات کشاورزی کاهش می‌یابد (Talboys et al., 2016). اگرچه استروویت یک تا پنج درصد در آب حل می‌شود، اما بررسی‌ها نشان داده است که اثر آن بر گیاهان مشابه کودهای شیمیایی بسیار محلول فسفر است (Achat et al. 2014a, b; Antonini et al. 2012; Bonvin et al. 2015; Cabeza et al. 2011; Johnston and Richards 2003; Massey et al. 2009). دلایل این تناقض و سازوکارهایی که سبب حل شدن استروویت می‌شوند، هنوز به‌خوبی روشن نشده است (Talboys et al., 2016).

فراهمی فسفر برای جذب به‌وسیله گیاه در مراحل اولیه دوره رشد، برای دستیابی به عملکرد مطلوب بسیار مهم است (Boatwright and Viets 1966; Grant et al. 2001; Nadeem et al. 2011). اگر استروویت نتواند در این مرحله فسفر کافی برای گیاه تأمین کند، توصیه شده است که از مخلوط استروویت و کود شیمیایی فسفر استفاده شود (Talboys et al., 2016). برای کاهش غیرمتحرک شدن فسفر در خاک، اغلب کودهای فسفر را نزدیک بذر در حال رشد قرار می‌دهند. با این کار غلظت فسفر در ناحیه ریشه زیاد شده و عملکرد گیاه نیز افزایش می‌یابد (Flaval et al. 2014; Jing et al. 2010; Randall and Hoefl 1986; Wager et al. 1988).

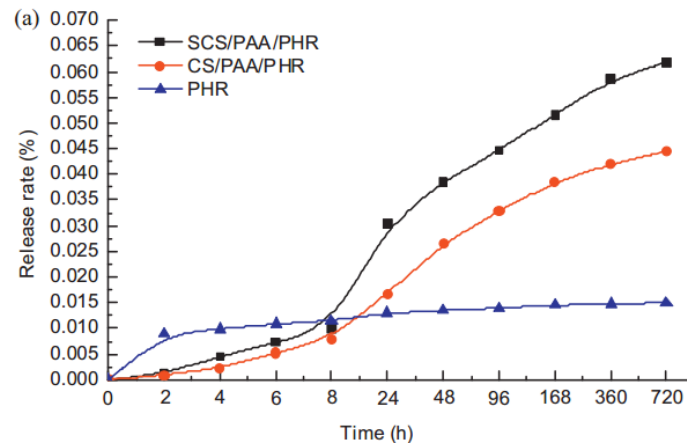
تالبویز و همکاران (Talboys et al. 2016) اثر استروویت به‌عنوان یک کود کندرهای فسفر بر رشد دو گیاه با توان تولید اسیدهای آلی متفاوت (یکی گندم سیاه با سطح ترشح اسیدهای آلی زیاد و دیگری گندم بهاره با سطح ترشح اسیدهای آلی کم) را با دو کود فسفر دی‌آمونیم فسفات و سوپرفسفات تریپل مقایسه و گزارش کردند که میزان حل‌پذیری استروویت در حضور گیاه گندم سیاه بیشتر از گندم بهاره بود. بیشترین جذب فسفر به‌وسیله گیاهان و بیشترین کارایی مصرف کود فسفر از مصرف توأم استروویت و دی‌آمونیم فسفات به‌دست آمد.

روش‌های بهبود اثربخشی سنگ فسفات و تبدیل آن به یک کود کندرها

کاربرد مستقیم سنگ فسفات به‌عنوان یک کود فسفوری که از ساده‌ترین و کم‌هزینه‌ترین روش‌های تأمین فسفر گیاه است، در خاک‌های آهکی به‌علت حل‌پذیری ناچیز سنگ فسفات چندان ثمربخش نیست. سنگ فسفات یک کود سنتی و فراوان است اما استفاده از آن به‌وسیله گیاهان سخت است. نجفی و توفیقی (۱۳۸۵ و ۱۳۹۱) گزارش دادند که در برخی خاک‌های شالیزاری شمال ایران، وقتی کود سوپرفسفات تریپل مصرف نمی‌شود، گیاه برنج می‌تواند آپاتیت (سنگ فسفات) را حل نموده و فسفرها شده از آن را جذب نماید اما اگر کود فسفر در خاک مصرف شود، گیاه برنج از منبع آپاتیت استفاده نمی‌کند. بنابراین، گیاه در شرایط کمبود فسفر می‌تواند بخشی از فسفر مورد نیاز خود را از منبع آپاتیت تأمین کند.

برای افزایش اثربخشی سنگ فسفات توصیه شده است آن را همراه با گوگرد، مواد آلی و ریزجانداران مختلف مانند حل‌کننده های فسفات، اکسید کننده‌های گوگرد و قارچ‌های میکوبیژی در خاک مصرف نمایند. عامل‌های مؤثر بر حل‌پذیری سنگ فسفات شامل ویژگی‌های سنگ فسفات (اندازه ذرات یا میزان آسیاب کردن، میزان ناخالصی‌ها و غیره)، ویژگی‌های خاک (pH)، توان جذب کلسیم، توان تثبیت فسفر، رطوبت، دما و غیره)، میزان اسیدی شدن جزئی سنگ فسفات و نوع اسید مورد استفاده، ویژگی‌های گیاه (فرآیندهای رایزوسفر)، ریزجانداران و غیره می‌باشد. با مدیریت این عامل‌ها می‌توان سنگ فسفات را به یک کود کندرهای فسفر تبدیل کرد (Hagin and Harrison, 1993).

در یک بررسی، برای بهبود اثربخشی سنگ فسفات، افزایش ظرفیت نگهداری آب و تولید کود کندرها، سنگ فسفات را با یک پلیمر ابرجاذب آب، نشاسته ذرت (با و بدون واکنش با اسید سولفوریک) و پلی‌اکریلیک اسید و هیدروکسید پتاسیم طی فرآیندهایی واکنش دادند. نتایج نشان داد که ترکیب تولید شده رفتار کندرهایی داشته و رهایش فسفر از سنگ فسفات بهبود یافت (Zhong et al., 2013) (شکل).



شکل ۷- رهایش فسفر از سنگ فسفات (PHR)، PHR + نشاسته ذرت (CS) + پلی‌اکریلیک اسید (PAA) و PHR + نشاسته ذرت واکنش یافته با اسید سولفوریک (PAA + (CSS) (Zhong et al., 2013).

هی و همکاران (۱۹۹۹) اثر ژئولیت و کودهای اوره، نیترات آمونیم و سولفات آمونیم را بر حل‌شدگی سنگ فسفات افزوده شده به یک خاک اسیدی با pH ۴/۵ در طی ۱۳۲ روز خوابانیدن بررسی و مشاهده کردند که ژئولیت و اوره سرعت حل‌شدن اولیه سنگ فسفات را نسبت به شاهد کاهش دادند اما در طولانی‌مدت بر اثر اسیدزایی کود اوره و جذب کلسیم به‌وسیله ژئولیت میانگین حل‌شدگی سنگ فسفات افزایش یافت. نیترات آمونیم و سولفات آمونیم سرعت حل‌شدن سنگ فسفات را در ابتدا بر اثر کاهش سریع و کوتاه‌مدت pH افزایش و سپس به‌طور جزئی کاهش دادند.

تبدیل سنگ فسفات به یک کود کندرها با اسیدی کردن جزئی آن

فسفر در بسیاری از خاک‌ها غیرمتحرک است اما در خاک‌های شنی، تا ۸۱ درصد از کود فسفر مصرف شده به شکل سوپرفسفات می‌تواند از خاک سطحی آبشویی شده و از دسترس ریشه گیاهان خارج شود (Weaver et al., 1988). نگرانی دیگری که در مورد کودهای محلول فسفر وجود دارد این است که محصولات جانبی تولید این کودها در کارخانه بر محیط زیست تأثیر بدی دارد. برای مثال به‌ازای تولید ۰/۷ تن فسفر به شکل سوپرفسفات تریپل، ۱/۵۴ تن فسفوجیپس^۱ تولید می‌شود که دفن آن مشکلاتی در محیط زیست ایجاد می‌کند. از طرف دیگر تولید کودهای شیمیایی فسفر در کارخانه انرژی زیادی را مصرف می‌کند (Schultz et al., 1992). بنابراین، توصیه شده است که به جای اینکه سنگ فسفات در کارخانه فرآوری شده و به کودهای محلول تبدیل شود، آن را جزئی اسیدی نموده و به‌عنوان یک کود کندرها فسفر در تولید محصولات کشاورزی استفاده کرد. این کار در راستای کشاورزی پایدار بوده و سبب کاهش هدررفت فسفر از خاک‌های شنی، حفظ محیط زیست، کاهش تبدیل فسفر به شکل‌های غیرقابل جذب گیاه در خاک و بهبود کارایی مصرف فسفر نسبت به کودهای محلول می‌شود. برای اسیدی کردن جزئی سنگ فسفات از اسید فسفریک یا اسید سولفوریک استفاده می‌شود. بررسی نشان داد که اثربخشی سنگ فسفات جزئی اسیدی شده با اسید فسفریک بهتر از اسید سولفوریک بود که به‌دلیل تشکیل پوشش $CaSO_4$ بود. اثر سنگ فسفات ۳۰٪ اسیدی شده با اسید فسفریک بر عملکرد گیاهان مرتعی مشابه کودهای سوپرفسفات تریپل و سوپرفسفات ساده بود (Rajan et al., 1994).

^۱ -Phosphogypsum

در یک پژوهش آزمایشگاهی سنگ فسفات در اسید فسفریک و اسید سولفوریک حل شده و با مواد مختلف (پلی‌وینیل الکل، پارافین مایع یا روغن جلا و متیل اولئات) پوشش داده شد. این شش نوع کود فسفر و دی‌آمونیم فسفات به یک خاک افزوده شدند و در دو دمای ۲۰ و ۳۰ درجه سلسیوس و دو رطوبت ۱۰ و ۲۰ درصد خوابانده شدند. نتایج نشان داد که میزان رهایش فسفر از سنگ فسفات اسیدی شده با اسید فسفریک بیشتر از سنگ فسفات اسیدی شده با اسید سولفوریک بود. میزان رهایش فسفر از ترکیب‌های پوشش داده شده کمتر از کود دی‌آمونیم فسفات بود. در میان مواد پوشش دهنده، کارایی پلی‌وینیل الکل بیشتر از پارافین مایع و متیل اولئات بود. بنابراین، ترکیب‌های ساخته شده می‌توانند به‌عنوان کود کندرهای فسفر عمل کرده و فسفر را به تدریج و در طول دوره رشد گیاه و همزمان با نیاز گیاه به محلول خاک رها نمایند. نتایج نشان داد که با افزایش دما و رطوبت خاک، سرعت رهایش فسفر از کودها افزایش یافت (Sarkar et al., 2016).

تبدیل سنگ فسفات به یک کود کندرها با کمک ریزجانداران

مصرف سنگ فسفات در خاک‌های خنثی و قلیایی ممکن است اثربخشی چندانی در عرضه فسفر به گیاه نداشته باشد اما تلفیق آن با کودهای زیستی مناسب می‌تواند رهایش فسفر از سنگ فسفات را بهبود بخشد. استفاده از ریزجانداران حل‌کننده فسفات در خاک فراهمی فسفر را افزایش و مصرف کودهای شیمیایی فسفر را کاهش می‌دهد. بسیاری از ریزجانداران توان حل‌کنندگی فسفات را دارند که از جمله آنها می‌توان به تعداد زیادی از باکتری‌ها و قارچ‌ها (به‌ویژه قارچ‌های میکوریز)، آکتینومیسیت‌ها و سیانوباکتری‌ها اشاره کرد (Sharma et al., 2013). در یک پژوهش آکتینومیسیت‌های با توان حل‌کنندگی فسفات از معادن سنگ فسفات مراکش جداسازی و شناسایی شدند. پیشنهاد شد که از اسپورهای آکتینومیسیت‌های کارا می‌توان در تهیه کود فسفاتی زیستی جدید استفاده کرد (Hamdali et al., 2008).

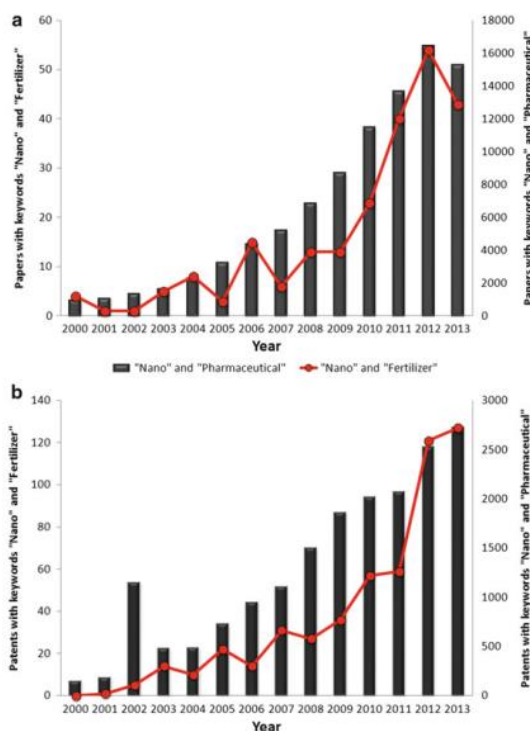
پنوار و همکاران (Panhwar et al., 2011) سنگ فسفات را با و بدون باکتری‌های حل‌کننده فسفات (دو سویه باسیلوس) به خاک اضافه و مشاهده کردند که همراه کردن باکتری‌ها با سنگ فسفات رهایش فسفر و جذب آن به‌وسیله گیاه برنج و رشد آن را به‌طور معناداری افزایش داد (افزایش رهایش فسفر تا ۲۴/۱ mg/kg). طلب و بدر (Taalab and Badr, 2007) تأثیر سنگ فسفات، شکل نیتروژن (آمونیم و نترات) و مایه‌زنی باکتری حل‌کننده فسفات را بر جذب فسفر و رشد سورگوم در یک خاک آهکی بررسی و گزارش دادند که مصرف فقط سنگ فسفات بر رشد گیاه اثر معناداری نداشت اما مصرف سنگ فسفات همراه با نیتروژن آمونیمی یا مایه‌زنی باکتری مقدار فسفر قابل استخراج خاک، جذب فسفر به‌وسیله گیاه و رشد گیاه را به‌طور معناداری افزایش داد. سلیم‌پور و همکاران (۱۳۸۹) با انجام یک آزمایش مزرعه‌ای گزارش کردند که تیمار سنگ فسفات + گوگرد + ماده آلی + مایه تلقیح تیوباسیلوس در مقایسه با شاهد عملکرد دانه و شاخساره کلزا را به ترتیب ۳۸ و ۷۰ درصد افزایش داد و با تیمار کود سوپرفسفات تربیل تفاوت معناداری نداشت.

در یک آزمایش اثر سنگ فسفات، باکتری‌های حل‌کننده فسفات و قارچ‌های میکوریز بر جذب فسفر و رشد گیاه یونجه در بستر کشت‌شن-ورمی‌کولیت در شرایط گلخانه‌ای بررسی شد. نتایج نشان داد که استفاده از باکتری‌های حل‌کننده فسفات و قارچ‌های میکوریز اثربخشی سنگ فسفات، جذب فسفر و رشد گیاه را افزایش داد (Piccini and Azcon, 1987). عمر (Omar, 1998) با انجام آزمایش‌های گلخانه‌ای و مزرعه‌ای گزارش داد که مصرف سنگ فسفات و مایه‌زنی قارچ‌های حل‌کننده فسفات (*Aspergillus niger* and *Penicillium citrinum*) و قارچ‌های میکوریز (VAM) عملکرد گندم را افزایش داد. بیشترین جذب فسفر و عملکرد گندم از تیمار تلفیقی سنگ فسفات + قارچ‌های حل‌کننده فسفات + قارچ‌های میکوریز (VAM) به‌دست آمد.

جهانگیرزاده و همکاران (۱۳۹۵) گزارش کردند که با مصرف سنگ فسفات در بستر شلتوک برنج غلظت فسفر محلول در آب نه‌تنها افزایش نیافت بلکه کاهش یافت. این کاهش به جذب فسفر به‌وسیله سنگ فسفات نسبت داده شده است (Singh et al., 1980). با این حال، با توجه به غلظت کم فسفر در شلتوک برنج، به‌نظر می‌رسد این کاهش ناشی از آلی شدن فسفر باشد (Havlin et al., 1999). جهانگیرزاده و همکاران (۱۳۹۵) بیشترین غلظت فسفر محلول را در تیمار قارچ *Aspergillus niger* در رطوبت ۲۰۰ درصد و سطح ۱:۸ سنگ فسفات به شلتوک مشاهده کردند.

تولید کودهای کندرهای فسفر با استفاده از فناوری نانو

نانومواد به موادی گفته می‌شود که اندازه ذرات آن‌ها حداقل در یک بعد بین ۰/۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد (Nair et al., 2010; Mastronardi et al., 2015). شناخته‌شده‌ترین استفاده نانوذرات در کشاورزی در تولید کودهای کندرها است. کودهای با پوشش گوگرد جالب‌ترین کودهای کندرها هستند زیرا گوگرد موجود در این کودها می‌تواند اثرهای مفیدی داشته باشد به‌ویژه در خاک‌هایی که گوگرد کمی دارند. در یک بررسی با قرار دادن یک لایه گوگرد در اندازه نانو بر روی کود فسفاتی، کود فسفر کندرها تولید گردید (Wilson et al., 2008). نانومواد مشابه بر محصولات کشاورزی مختلف اثرهای متفاوتی داشته است. بنابراین، در آینده باید بررسی‌های بیشتری در مورد پاسخ گیاهان مختلف به مصرف نانومواد و تعیین سطوح سمی آنها انجام شود (Nair et al., 2010). میزان مقالات چاپ شده و اختراعات ثبت شده در مورد نانوکودها به سرعت در حال افزایش است (شکل ۱). کاربردهای فناوری نانو در تهیه کودها به سه گروه تقسیم می‌شود: (۱) تولید کودهای در اندازه نانو، (۲) افزودنی‌های در اندازه نانو (مانند افزودن نانومواد جاذب آب به کودها) و (۳) پوشش‌ها یا غشاهای در اندازه نانو که کود را احاطه کرده و آن را به کپسول تبدیل می‌کنند یا مواد متخلخلی که داخل نانومافذ خود کود را نگهداری می‌کنند مانند هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای^۱. برخی نانوکودها ممکن است در دو یا سه گروه قرار گیرند (Mastronardi et al., 2015).

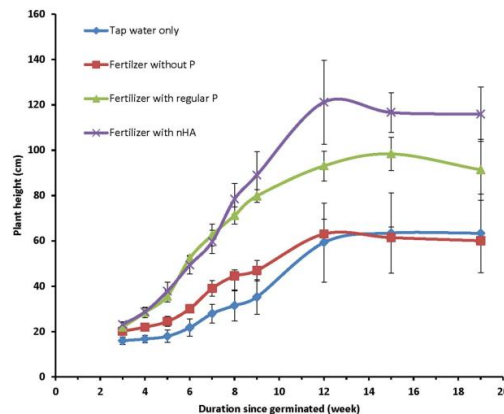


شکل ۸- روند افزایش تعداد مقالات (a) و اختراعات (b) با کلمات کلیدی «نانو» و «کود» (خط قرمز) بر اساس نتایج جستجو در بانک اطلاعاتی SciFinder (Mastronardi et al., 2015)

سرکار و همکاران (Sarkar et al., 2015) یک نوع پلیمر ابرجاذب آب را با سه نوع نانورس (کائولینیت، ایلیت و اسمکتیت) ترکیب و اوره و دی‌آمونیم فسفات را بر روی آنها بارگذاری کردند. آنان میزان رهش فسفر از سه نوع کامپوزیت نانورس-پلیمر ابرجاذب و کود شیمیایی دی‌آمونیم فسفات را در سه نوع خاک (آلفی‌سول، اینسپیتی‌سول و ورتی‌سول) باهم مقایسه و مشاهده کردند که هر سه نوع نانوکامپوزیت به‌عنوان کود کندرهای فسفر عمل کرده و تثبیت فسفر را در مقایسه با دی‌آمونیم فسفات کاهش دادند. با این حال، اثربخشی نانوکامپوزیت اسمکتیت بیشتر از نانوکامپوزیت کائولینیت و ایلیت بود.

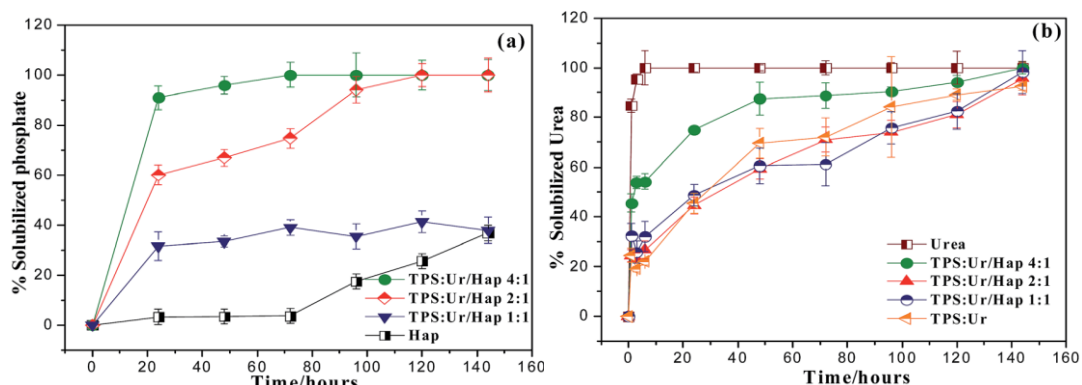
¹ - Layered double hydroxides (LDHs)

لیو و لال (Liu and Lal, 2014) گزارش دادند که نانوذرات آپاتیت مصنوعی می‌تواند فسفر کافی برای تغذیه گیاهان زراعی تأمین کند و برخلاف کودهای شیمیایی مرسوم، به دلیل تحرک کم در محیط زیست و فسفر قابل جذب کم برای جلبک‌ها از بروز پدیده غنی‌شدن آب‌های سطحی جلوگیری می‌کند. آنان در یک آزمایش گلخانه‌ای اثر چهار تیمار (فسفر از منبع نانوکود هیدروکسی آپاتیت + کودهای شیمیایی، فسفر از منبع مونوکلسیم فسفات + کودهای شیمیایی، کودهای شیمیایی بدون فسفر و آبیاری فقط با آب شهری) بر رشد گیاه سویا کشت شده در بستر غیرخاکی (۵۰٪ پرلیت + ۵۰٪ پیت خزه) بررسی و مشاهده کردند که مصرف نانوکود هیدروکسی آپاتیت در مقایسه با کود سوپرفسفات تریپل (مونوکلسیم فسفات) سرعت رشد را ۳۲/۶٪، عملکرد دانه را ۲۰/۴٪، زیست‌توده بخش هوایی را ۱۸/۲٪ و زیست‌توده ریشه را ۴۱/۲٪ افزایش داد. آنان بیشترین ارتفاع گیاه را در تیمار نانوکود هیدروکسی آپاتیت + کودهای شیمیایی مشاهده کردند (شکل).



شکل ۹- اثر تیمارهای مختلف (فسفر از منبع نانوکود هیدروکسی آپاتیت + کودهای شیمیایی، فسفر از منبع مونوکلسیم فسفات + کودهای شیمیایی، کودهای شیمیایی بدون فسفر و آبیاری فقط با آب شهری) بر ارتفاع گیاه سویا (Liu and Lal, 2014)

گیروتو و همکاران (Giroto et al., 2015) نانوکامپوزیت اوره-هیدروکسی آپاتیت را تولید و گزارش دادند که سرعت حل شدن آپاتیت در این نانوکامپوزیت بیشتر از سرعت حل شدن آپاتیت خالص بود در حالی که سرعت حل شدن اوره در این نانوکامپوزیت کمتر از اوره خالص بود (شکل). بنابراین، استفاده از این نانومواد به عنوان کودهای فاقد آلودگی می‌تواند ویژگی‌های رهایش نیتروژن و فسفر را بهبود بخشد. کوتگودا و همکاران (Kottegoda et al., 2017) با روشی ساده، نانوکودی شامل نانوهیدروکسی آپاتیت (nHAP) با پوشش اوره را در نسبت ۶:۱ (اوره به نانوذرات هیدروکسی آپاتیت) تولید و گزارش کردند که سرعت رهایش اوره از این نانوکود در مقایسه با اوره خالص در حدود ۱۲ بار کاهش یافت. گائو و همکاران (Gao et al., 2015) اثر نانوکامپوزیت اوره-هیدروکسی آپاتیت را بر رشد سیب زمینی کشت شده در یک خاک لوم سیلنتی بررسی و گزارش نمودند که مصرف این نانوکود سبب افزایش عملکرد و کیفیت سیب زمینی و بهبود کارایی مصرف نیتروژن گردید.

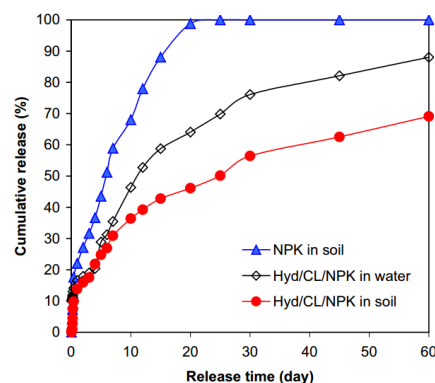


شکل ۱۰- سرعت حل شدن فسفات (a) و سرعت حل شدن اوره (b) در دمای ۲۵ °C و pH ۲ به صورت تابعی از زمان برای هیدروکسی آپاتیت خاص، اوره خالص و نانوکامپوزیت‌های اوره-هیدروکسی آپاتیت (Giroto et al., 2015).

آدهیکاری و همکاران (Adhikari et al., 2014) تأثیر مصرف نانوذرات سنگ فسفات اودایپور^۱ و سوپرفسفات ساده را بر رشد گیاه ذرت در شرایط مزرعه بررسی و گزارش کردند که مصرف نانوذرات سنگ فسفات، وزن ۱۰۰۰ دانه، عملکرد دانه و بخش هوایی را نسبت به شاهد (بدون فسفر) به طور قابل توجهی افزایش داد. با این که پاسخ عملکرد ذرت به نانوذرات سنگ فسفات کمی کمتر از شکل سوپرفسفات ساده بود اما نانوذرات سنگ فسفات می تواند به عنوان یک منبع فسفر ارزان تر مورد استفاده قرار گیرد، زیرا برای تهیه آن تنها از روش آسیاب کردن استفاده شد.

بلا و همکاران (Bala et al., 2014) گزارش کردند که نانومیله های هیدروکسی آپاتیت تا غلظت ۱/۰ mg/mL، سرعت جوانه زنی و رشد گیاه نخود ایرانی را افزایش داد اما در غلظت ۱/۵ mg/mL، سبب کاهش سرعت جوانه زنی و رشد گیاه گردید (شکل). با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا تجمع نانوذرات در بافت گیاه مشاهده شد اما ریخت شناسی نانوذرات در بافت گیاهی با آنچه که هنگام اعمال آنها بود (نانومیله های هیدروکسی آپاتیت) فرق داشت. بنابراین، قسمت عمده نانومیله های هیدروکسی آپاتیت جذب شده به وسیله گیاه در فرآیندهای همگون سازی مصرف شده بود. آنان بیان داشتند که می توان از نانومیله های هیدروکسی آپاتیت به عنوان نانوکود فسفر استفاده کرد.

رشیدزاده و همکاران (Rashidzadeh et al. 2015) کود مرکب NPK را با نانوکامپوزیت هیدروژل/کلینوپتیلولیت پوشش داده و آن را در خاک مصرف کرده و مشاهده کردند که مصرف این ترکیب در خاک مقدار آب نگهداری شده در خاک را افزایش داد و از نظر رهایش NPK دارای ویژگی های کندرهای بود (شکل). رهایش NPK از کود پوشش داده شده با نانوکامپوزیت هیدروژل/کلینوپتیلولیت از پخشیدگی ساده پیروی کرد.



شکل ۱۱- رهایش NPK از کود مرکب NPK و کود NPK پوشش داده شده با نانوکامپوزیت هیدروژل/کلینوپتیلولیت در خاک و آب (Rashidzadeh et al. 2015)

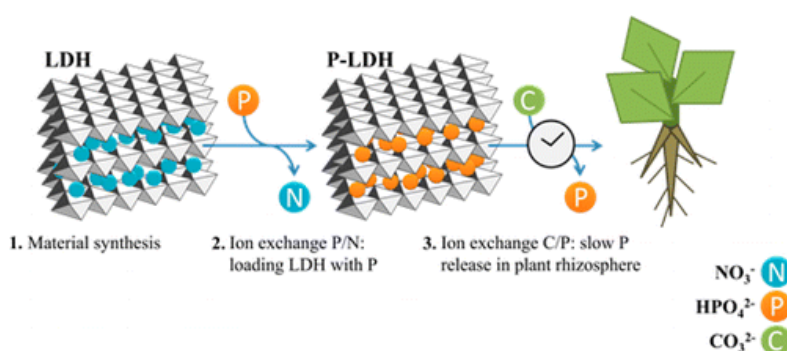
تولید کودهای کندرهای فسفر با استفاده از هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای (LDHs)، بیوجار^۲ و هیدروچار^۳ هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای (LDHs)، گروهی از ترکیب های غیرآلی و غیرسیلیکاتی هستند که دارای ویژگی های فیزیکی و شیمیایی مشابه کانی های رس می باشند. ساختار اغلب این ترکیب ها شامل ورقه های شبه بروسایت است که جانمایی کاتیون های سه ظرفیتی به جای کاتیون های دو ظرفیتی در این ورقه بار مثبت ایجاد می کند. بنابراین، LDHs با داشتن بارهای سطحی مثبت و فضاهای بین لایه ای، توانایی زیادی در جذب آنیون ها و اکسی آنیون ها دارند. این ترکیب ها را به راحتی می توان در آزمایشگاه تولید کرد و معمولاً به دو صورت پودری یا تثبیت شده در بستر ماده ای دیگر، مورد استفاده قرار داد. نخستین کانی شناخته شده در این گروه هیدروتالکیت با فرمول شیمیایی $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ بود. به همین دلیل، گاهی LDHها با عنوان ترکیب های شبه هیدروتالکیت نیز شناخته می شوند (Karan and Ay, 2012; Halajnia et al., 2013). پیشنهاد

¹-Udaipur

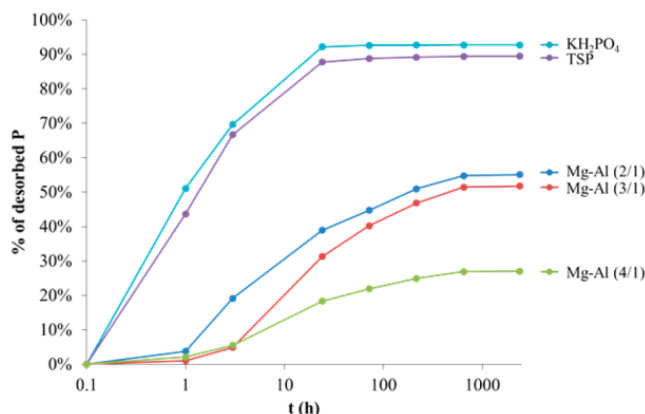
²-Biochar

³-Hydrochar

شده است از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای برای بازیابی فسفات از آب‌ها در تصفیه آب و فاضلاب استفاده شده و LDHs بارگذاری شده با فسفات به‌عنوان یک کود کندرهای فسفر در کشاورزی مصرف شود. شکل نحوه قرار گرفتن آنیون‌های نیترات، فسفات و کربنات در بین لایه‌های LDHs را نشان می‌دهد. در یک بررسی پودر Mg-Al-LDHs تولید و با فسفات بارگذاری شده و به‌عنوان یک منبع فسفر در دو خاک دارای کمبود فسفر (یکی اسیدی و دیگری آهکی) مصرف شد. نتایج نشان داد که در خاک اسیدی، کارایی مصرف فسفر به‌وسیله گیاه جو از منبع P-LDH، ۴/۵ برابر بیشتر از کود فسفر محلول (KH_2PO_4) بود در حالی که در خاک آهکی، کارایی مصرف فسفر گیاه جو از منبع P-LDH در سطوح کم تنها ۲۰ درصد بیشتر از کود فسفر محلول بود. با افزایش مقدار P-LDH مصرفی کارایی مصرف کود کاهش یافت. در حالی که تمام سوپرفسفات تریپل و پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات بعد از ۱۰ ساعت در آب حل شد، P-LDHs بعد از ۱۰۰۰ ساعت کمتر از ۵۰ درصد فسفر جذب شده را رها نمودند (Everaert et al., 2016؛ شکل). همانطور که در شکل مشاهده می‌شود نسبت Mg:Al در جذب فسفات نقش مهمی دارد (Li et al., 2016).



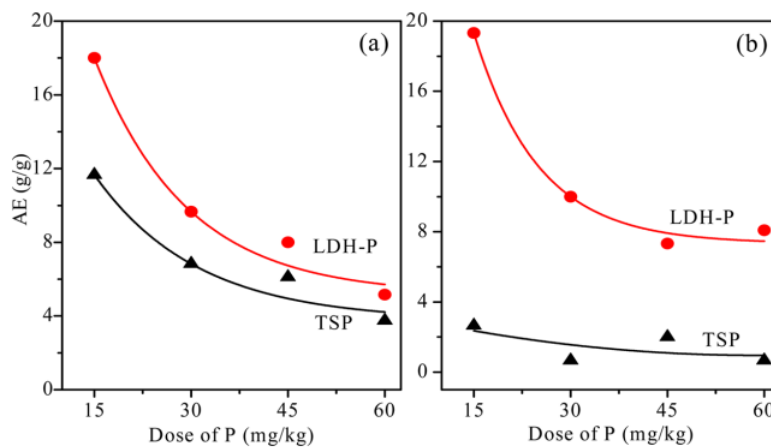
شکل ۱۲- نحوه قرار گرفتن آنیون‌های نیترات، فسفات و کربنات در بین لایه‌های LDHs (Everaert et al., 2016).



شکل ۱۳- سینتیک رهایش فسفر از P-LDHs با نسبت Mg:Al متفاوت و دو کود شیمیایی سوپرفسفات تریپل و پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات (Everaert et al., 2016). محور افقی لگاریتمی رسم شده است.

در یک بررسی دیگر، سه کود مونوآمونیم فسفات، استروویت و P-LDHs به دو شکل پودی و دانه‌ای در دو خاک دارای کمبود فسفر (یکی اسیدی و دیگری آهکی) مصرف شد. مصرف هر سه نوع کود، جذب فسفر و ماده خشک گیاه گندم را نسبت به شاهد افزایش داد و بیشترین افزایش از مصرف مونوآمونیم فسفات دانه‌ای به‌دست آمد. با این حال، وقتی سه کود به‌شکل پودی مصرف شدند، از لحاظ اثربخشی تفاوت چندانی باهم نداشتند. مطالعه سینتیک رهایش فسفر از این کودها نشان داد که پس از ۱۰۰ روز خوابانیدن، ۷۴ تا ۹۰ درصد از فسفر در P-LDHs دانه‌ای باقی ماند (۱۰ تا ۲۶ درصد فسفر آن رها شد) که نشان دهنده کندرها بودن این کود بود (Everaert et al., 2017). کویلراج و همکاران (Koilraj et al., 2013) از نانورقه‌های LDHs کلونیدی برای جذب فسفات از محلول‌های آبی استفاده نموده و P-LDHs حاصل را به‌عنوان کود فسفر در پرورش یک

نوع گیاه دریایی سبز (*Ulva lactuca*) استفاده کردند. بنیسیو و همکاران (Benicio et al., 2017) گزارش دادند که ماده خشک ذرت، کارایی زراعی و درصد بازیابی کود فسفر در تیمار دارای P-LDHs به طور معناداری بیشتر از کود سوپرفسفات تریپل (TSP) بود (شکل).



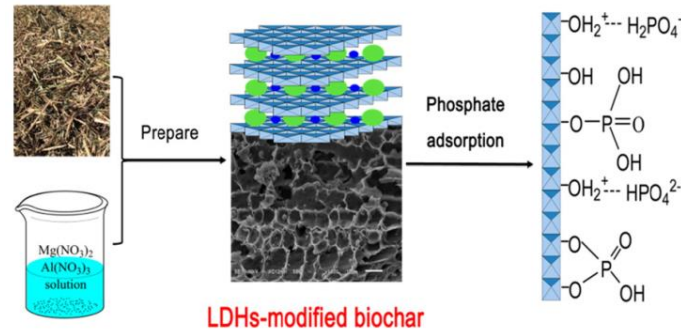
شکل ۱۴- کارایی زراعی (AE) کود فسفر از دو منبع سوپرفسفات تریپل (TSP) و P-LDH (Benicio et al., 2017)

بیوچار ماده جامد سیاه‌رنگ غنی از کربن پایدار می‌باشد که بر اثر سوزاندن مواد آلی در شرایط بدون اکسیژن و یا اکسیژن کم، در دمای کم‌تر از ۷۰۰ درجه سلسیوس تولید می‌شود و به این فرآیند، گرماکافت گفته می‌شود. زیست‌توده مواد آلی در طی فرآیند گرماکافت تبدیل به گاز زیستی، روغن زیستی و زغال زیستی (بیوچار) می‌شود. از گاز و روغن زیستی می‌توان برای تولید انرژی استفاده کرد و بیوچار به‌عنوان ویژگی‌های منحصر به فردی که دارد، می‌تواند به‌عنوان سوخت و یا اصلاح‌کننده خاک مورد استفاده قرار گیرد (لهمان و جوزف، ۲۰۰۹). تقریباً تمام ترکیب‌ها و پس‌ماندهای آلی از قبیل مواد چوبی، بقایای گیاهان زراعی (کاه و کلش، پوشال برنج، بقایای بادام‌زمینی و غیره)، شاخ و برگ درختان، انواع کودهای آلی (دامی، مرغی و غیره)، اجساد و لاشه حیوانات، لجن فاضلاب و پس‌ماندهای آلی صنعتی و شهری قابلیت تبدیل شدن به بیوچار را دارند (Sohi et al., 2010; Lehmann et al., 2011).

هیدروچار ماده جامدی است که از فرآیند کربونیزه شدن گرمایی^۱ (HTC) یا گرماکافت مرطوب زیست‌توده در یک واکنش‌جا تولید می‌شود. در طی این فرآیند، زیست‌توده در حضور حلال (آب و یا غیرآب) و در دمای بالاتر از دمای اتاق (۱۶۰ تا ۲۵۰ درجه سلسیوس) و فشار حاصل از خود واکنش (حدود ۲۰ تا ۳۰ بار) و مدت یک تا ۱۲ ساعت دچار تغییرات فیزیکی و شیمیایی شده و به ماده‌ای به نام هیدروچار تبدیل می‌شود (Yoshimura and Byrappa, 2008; Libra et al., 2011). محصول HTC عمدتاً شامل بخش جامد (هیدروچار) و بخش مایع (محلول واکنش) می‌باشد. نوع پیش‌ماده، دما و زمان واکنش تأثیر زیادی بر ویژگی‌های هیدروچار تولید شده دارد (Gajic and Koch, 2012). در تولید هیدروچار نسبت به بیوچار از دمای کمتری استفاده شده و گاز کمتری تولید می‌شود. در نتیجه، عملکرد هیدروچار از بیوچار بیشتر است (Libra et al., 2011). بررسی‌ها نشان داده است که بیوچار و هیدروچار به‌عنوان ویژگی‌های منحصر به فرد می‌توانند باعث توزیع و تثبیت مناسب ذرات LDHs در سطوح خود شده و ظرفیت جذب آنیون را افزایش دهند؛ به طوری که توانایی جذب آنیون توسط ترکیب LDHs بر پایه بیوچار و هیدروچار بسیار بیش‌تر از LDHs و بیوچار یا هیدروچار تنها می‌باشد (Zhang et al., 2013; Zhang et al., 2014a). لی و همکاران (Li et al., 2016) برای افزایش میزان جذب فسفات به‌وسیله LDHs آن را با بیوچار حاصل از بقایای نیشکر همراه کردند. آنان بیان داشتند که می‌توان از کامپوزیت LDHs-بیوچار به‌عنوان یک جاذب در حذف فسفات از محلول‌های آبی استفاده کرد. سازوکارهای جذب فسفات شامل تبادل آنیونی، جذب الکترواستاتیک و تشکیل کمپلکس‌های درون-کره‌ای سطحی است.

¹-Hydrothermal carbonization (HTC)

وان و همکاران (Wan et al., 2017) برای افزایش گروه‌های عاملی بیوچار آن را با LDHs همراه کرده و با استفاده از کامپوزیت LDHs-بیوچار حاصل، فسفات محلول‌های آبی را جذب کرده و از کامپوزیت بارگذاری شده در کشت کاهو استفاده کردند. نتایج نشان داد که مصرف کامپوزیت LDHs-بیوچار بارگذاری شده با فسفات به‌عنوان یک کود کندرها، وزن تر دانه‌های کاهو را نسبت به شاهد به‌طور معناداری افزایش داد (شکل ۱۵).



شکل ۱۵- تهیه کامپوزیت LDHs-بیوچار و جذب فسفات به‌وسیله آن (Li et al., 2016).



شکل ۱۶- اثر کامپوزیت LDHs-بیوچار بر رشد (وزن تر) دانه‌های کاهو (Wan et al., 2017).

تهیه کود کندرهای فسفر از خاکستر بادی^۱

در یک بررسی خاکستر حاصل از سوزاندن زغال سنگ (خاکستر بادی) در نیروگاه‌های حرارتی تولید برق را به‌عنوان یک جاذب برای حذف فسفات از پساب‌ها استفاده کردند. نتایج نشان داد که از نمونه‌های بارگذاری شده با فسفات می‌توان به‌عنوان یک کود کندرهای فسفر در خاک‌های آهکی استفاده کرد. با این کار هم کود فسفر جدیدی تهیه می‌شود، هم از رها شدن فسفر به محیط زیست و آلودگی محیط زیست جلوگیری می‌شود و هم از خاکستر تولیدی نیروگاه به‌طور مطلوب استفاده می‌شود (Hermassi et al., 2017).

منابع مورد استفاده

- تویسرکانی ح. و صداقت ف. ۱۳۹۱. کیتین و کیتوسان: ساختار، خصوصیات و کاربردها. مجله بوم‌شناسی آذربایجان، جلد ۲، شماره ۳، صفحه های ۲۶ تا ۴۰.
- جهانگیرزاده ن.، ادهمی ا.، نقی‌ها ع.ا. و اولیایی ح. ۱۳۹۵. تاثیر مقدار رطوبت و خاک فسفات بر فسفر محلول در حضور قارچ‌های حل کننده فسفر در طی زمان. مجله مدیریت خاک و تولید پایدار، جلد ۶، شماره ۲، صفحه‌های ۱۳۵ تا ۱۵۰.
- حیدری ن.، ریحانی‌تبار ع.، نجفی ن. و اوستان ش. ۱۳۹۲. روابط شکل‌های فسفر معدنی و آلی با رشد ذرت و جذب فسفر در برخی خاک‌های استان آذربایجان شرقی. مجله مدیریت خاک و تولید پایدار، جلد ۳، شماره ۲، صفحه‌های ۲۳۷ تا ۲۵۰.

^۱-Fly ash or flue ash



- سلیم پور س.، خاوازی ک.، نادیان ح. و بشارتی ح. ۱۳۸۹. تاثیر خاک فسفات همراه با گوگرد و ریزجانداران بر عملکرد و ترکیب شیمیایی کلزا. پژوهش‌های خاک (علوم خاک و آب)، جلد ۲۴، شماره ۱، صفحه‌های ۹ تا ۱۹.
- نجفی ن. و توفیقی ح. ۱۳۸۵. بررسی اثر رایزوسفر گیاه برنج بر شکلهای فسفر معدنی در خاک‌های شالیزاری شمال ایران: ۱- شکلهای فسفر بومی خاک. مجله علوم کشاورزی ایران، جلد ۳۷، شماره ۵، صفحه‌های ۹۱۹ تا ۹۳۳.
- نجفی ن. و توفیقی ح. ۱۳۹۰. اثر رژیم رطوبتی و کود فسفر بر فسفر قابل جذب و شکلهای فسفر معدنی در برخی خاکهای شالیزاری شمال ایران. مجله تحقیقات آب و خاک ایران، جلد ۴۲، شماره ۲، صفحه‌های ۲۵۷ تا ۲۶۹.
- نجفی ن. و توفیقی ح. ۱۳۹۱. اثر رایزوسفر گیاه برنج بر شکل‌های فسفر معدنی در خاک‌های شالیزاری شمال ایران: پس از کاربرد کود فسفر. مجله تحقیقات آب و خاک ایران، جلد ۴۳، شماره ۳، صفحه‌های ۲۳۱ تا ۲۴۲.
- Adhikari T., Kundu S., Meena V. and Rao A.S. 2014. Utilization of nano rock phosphate by maize (*Zea mays* L.) crop in a Vertisol of Central India. *Journal of Agricultural Science and Technology A* 4: 384-394.
- Alloush G.A. and Clark R.B. 2001. Maize response to phosphate rock and arbuscular mycorrhizal fungi in acidic soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32: 231-254.
- Antonini S., Arias M.A., Eichert T. and Clemens J. 2012. Greenhouse evaluation and environmental impact assessment of different urine-derived struvite fertilisers as phosphorus sources for plants. *Chemosphere*, 89: 1202-1210.
- Ao L., Qin L., Kang H., Zhou Z. and Su H. 2013. Preparation, properties and field application of biodegradable and phosphorus-release films based on fermentation residue. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 82: 134-140.
- Bala, N., A. Dey, S. Das, R. Basu, and P. Nandy. 2014. Effect of Hydroxyapatite nanorod on chickpea (*Cicer arietinum*) plant growth and its possible use as nano-fertilizer. *Iranian Journal of Plant Physiology* 4: 1061-1069.
- Baur R.J. 2009. Waste activated sludge stripping to remove internal phosphorus. US patent 7604740B2.
- Benicio L.P., Constantino V.R.L., Pinto F.G., Vergutz L., Tronto J. and Costa L.M. 2017. Layered double hydroxides: New technology in phosphate fertilizers based on nanostructured materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5: 399-409.
- Benzian B., Bolton J. and Mattingly G.E.G. 1969. Soluble and slow -release PK-fertilizers for seedlings and transplants of *Picea sitchensis* and *Picea abies* in two English nurseries. *Plant and Soil*, 31(2): 238-256.
- Conley D.J., Paer H.W., Howarth R.W., Boesch D.F., Seitzinger S.P., Havens K.E., Lancelot C. and Likens G.E. 2009. Controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus. *Science*, 323(5917): 1014-1015.
- Cordell D., and Neset T. 2014. Phosphorus vulnerability: a qualitative framework for assessing vulnerability of national and regional food systems to the multidimensional stressors of phosphorus scarcity. *Global Environmental Change*, 24:108-122.
- Davidson D. and Gu F.X. 2012. Materials for sustained and controlled release of nutrients and molecules to support plant growth. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60: 870-876.
- Dodds W.K., Bouska W.W., Eitzmann J.L., Pilger T.J., Pitts K.L., Riley A.J., Schloesser J.T. and Thornbrugh D.J. 2009. Eutrophication of U.S. freshwaters: analysis of potential economic damages. *Environmental Science & Technology*, 43:12-19.
- Dong Y.J., He M.R., Wang Z.L., Chen W.F., Hou J., Qiu X.K. and Zhang J.W. 2016. Effects of new coated release fertilizer on the growth of maize. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 16(3): 637-649.
- Elser J. and Bennett E. 2011. Phosphorus: a broken biogeochemical cycle. *Nature* 478:29-31.
- Elser J.J., Elser T.J., Carpenter S.R., Brock W.A. 2014. Regime shift in fertiliser commodities indicates more turbulence ahead for food security. *PLoS One* 9:e93998.
- Everaert M., Degryse F., McLaughlin M.J., Vos D.D. and Erik Smolders E. 2017. Agronomic effectiveness of granulated and powdered P-exchanged Mg-Al LDH relative to struvite and MAP. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* DOI: 10.1021/acs.jafc.7b01031.
- Everaert M., Warrinnier R., Baken S., Gustafsson J., Vos D.D. and Smolders E. 2016. Phosphate-exchanged Mg-Al layered double hydroxides: A new slow release phosphate fertilizer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4(8):4280-4287.
- Gajic A. and Koch H.J. 2012. Sugar beet (*Beta vulgaris* L.) growth reduction caused by hydrochar is related to nitrogen supply. *J Environ Qual.* 41:1067-1075.
- Gao X., Li C., Zhang M., Wang R., and Chen B. 2015. Controlled release urea improved the nitrogen use efficiency, yield and quality of potato (*Solanum tuberosum* L.) on silt loamy soil. *Field Crops Research*, 181:60-68.
- Gaur A., Adholeya A., Mukerji K.G. 2000. On-farm production of VAM inoculum and vegetable crops in marginal soil amended with organic matter. *Tropical Agriculture*, 77(1): 21-26.



- Giroto A., Fidélis S., and Ribeiro C. 2015. Controlled release from hydroxyapatite nanoparticles incorporated into biodegradable, soluble host matrixes. *RSC Advances*, 5:104179–104186.
- Gosling P., Mead A., Proctor M., Hammond J.P., and Bending G.D. 2013. Contrasting arbuscular mycorrhizal communities colonizing different host plants show a similar response to a soil phosphorus concentration gradient. *New Phytologist*, 198:546–556.
- Gowariker V., Krishnamurthy V.N., Gowariker S., Dhanorkar M. and Paranjape K. 2009. *The Fertilizer Encyclopedia*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, USA.
- Greaves J., Hobbs P., Chadwick D. and Haygarth P. 1999. Prospects for the recovery of phosphorus from animal manures: a review. *Environmental Technology*, 20:697–708.
- Gryndler M., Larsen J., Hrselova H., Rezacova V., Gryndlerova H., and Kubat J. 2006. Organic and mineral fertilization, respectively, increase and decrease the development of external mycelium of arbuscular mycorrhizal fungi in a long-term field experiment. *Mycorrhiza*, 16:159–166.
- Guan Y., Song C., Gan Y. and Li F.M. 2014. Increased maize yield using slow-release attapulgite-coated fertilizers. *Agronomy for Sustainable Development*, 34: 657–665.
- Hagin J. and Harrison R. 1993. Phosphate rocks and partially-acidulated phosphate rocks as controlled release P fertilizers. *Fertilizer Research*, 35: 25-31.
- Halajnia A., Oustan S., Najafi N., Khataee A.R. and Lakzian A. 2013. Adsorption–desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 80-81: 305-312.
- Hamdali H., Bouizgarne B., Hafidi M., Lebrihi A., Virolle M. and Ouhdouch Y. 2008. Screening for rock phosphate solubilizing actinomycetes from Moroccan phosphate mines. *Applied Soil Ecology* 38(1): 12–19.
- Hamdallah G. 2000. Soil fertility management: the need for new concepts in the region. In: *Proceedings of the Regional Workshop on Soil Fertility Management through Farmer Field Schools in the Near East*, 2 - 5 October 2000, Amman, Jordan. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Regional Office for the Near East.
- Havlin J.L., Beaton J.D., Tisdale S.L. and Nelson W.L. 1999. *Soil fertility and fertilizers: An introduction to nutrient management*. Sixth Edition, Prentice Hall, New Jersey, USA.
- He Z.L., Baligar V.C., Martens D.C., Ritchey K.D. and Elrashidi M. 1999. Effect of byproduct, nitrogen fertilizer, and zeolite on phosphate rock dissolution and extractable phosphorus in acid soil. *Plant and Soil*, 208: 199–207.
- Hermassi M., Valderrama C., Moreno N., Font O., Querol X., Batis N.H. and Cortina J.L. 2017. Fly ash as reactive sorbent for phosphate removal from treated waste water as a potential slow release fertilizer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5: 160–169.
- Jaffer Y., Clark T., Pearce P. and Parsons S. 2002. Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research*, 36:1834–1842.
- Jensen A., and Jakobsen I. 1980. The occurrence of vesicular-arbuscular mycorrhiza in barley and wheat grown in some Danish soils with different fertilizer treatments. *Plant and Soil*, 55:403–414.
- Jia X., Ma Z., Zhang G., Hu J., Liu Z., Wang H. and Zhou F. 2013. Polydopamine film coated controlled-release multielement compound fertilizer based on mussel-inspired chemistry. *J. Agric.Food Chem.* 61: 2919-292.
- Jones J.B. Jr. 2012. *Plant Nutrition and Soil Fertility Manual*. Second Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. USA.
- Kahiluoto H., Ketoja E., and Vestberg M. 2000. Promotion of utilization of arbuscular mycorrhiza through reduced P fertilization 1. Bioassays in a growth chamber. *Plant and Soil*, 227:191–206.
- Karan B.Z. and Ay A.N. 2012. Layered double hydroxides–multifunctional nanomaterials. *Chemical Papers*, 66(1): 1-10.
- Koilraj P., Antonyraj C.A., Gupta V., Reddy C.R.K. and Kannan S. 2013. Novel approach for selective phosphate removal using colloidal layered double hydroxide nanosheets and use of residue as fertilizer. *Applied Clay Science*, 86: 111–118.
- Kottegoda N., Sandaruwan C., Priyadarshana G., Siriwardhana A., Rathnayake U.A., Arachchige D.M.B., Kumarasinghe A.R., Dahanayake D., Karunaratne V. and Amaratunga G.A.J. 2017. Urea-hydroxyapatite nanohybrids for slow release of nitrogen. *ACS Nano*, DOI: 10.1021/acs.nano.6b07781.
- Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P. and Parsons S.A. 2009. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: a review. *Crit Rev Environmental Science & Technology*, 39:433–477.
- Lederer J., Laner D. and Fellner J. 2014. A framework for the evaluation of anthropogenic resources: the case study of phosphorus stocks in Austria. *Journal of Cleaner Production*, 84:368–381.
- Lehmann J., Rillig M.C., Thies J., Masiello C.A., Hockaday W.C. and Crowley D. 2011. Biochar effects on soil biota: A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43: 1812-1836.
- Li R., Wang J.J., Zhou B., Awasthi M.K., Ali A., Zhang Z., Gaston L.A., Lahori A.H. and Mahar A. 2016. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. *Science of the Total Environment* 559: 121–129.



- Liang R., Liu M.Z. and Wu L. 2007. Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention. *Reactive and Functional Polymers*, 67: 769-779.
- Libra J.A., Ro K.S., Kammann C., Funke A., Berge N.D., Neubauer Y., Titirici M., Fühner C., Bens O., Kern J. and Emmerich K.H. 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1): 89-24.
- Liu R.Q. and Lal R. 2014. Synthetic apatite nanoparticles as a phosphorus fertilizer for soybean (*Glycine max*). *Sci. Rep.* 4: 5686.
- Lubkowski K., Smorowska A., Grzmil B. and Kozłowska A. 2015. Controlled-release fertilizer prepared using a biodegradable aliphatic copolyester of poly(butylene succinate) and dimerized fatty acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(10): 2597–2605.
- Lubkowski, K. 2014. Coating of fertilizer granules with biodegradable materials as a preparation method of controlled release fertilizer. *Environmental Engineering and Management Journal*, 13(10): 2573-2581.
- Ma Z., Jia X., Zhang G., Hu J., Zhang X., Liu Z., Wang H. and Zhou F. 2013. pH-responsive controlled-release fertilizer with water retention via atom transfer radical polymerization of acrylic acid on mussel- inspired initiator. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61: 5474-5482.
- Malhi S.S., Haderlein L.K., Pauly D.G., Johnston A.M. 2000. Improving fertilizer phosphorus use efficiency. *Better Crops*, 86: 8–9.
- Marschner P. 2012. *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*. Third Edition, Elsevier, Academic Press, Waltham, MA. USA.
- Mastronardi E., Tsae P., Zhang X., Monreal C. and DeRosa M.C. 2015. Strategic role of nanotechnology in fertilizers: Potential and limitations. Pp. 25-67. In: Rai M., Duran N., Ribeiro C., Mattoso L. (Eds) *Nanotechnologies in Food and Agriculture*. Springer International Publishing, Switzerland.
- McLaughlin M.J., McBeath T.M., Smernik R., Stacey S.P., Ajiboye B. and Guppy C. 2011. The chemical nature of P accumulation in agricultural soils –implications for fertiliser management and design: an Australian perspective. *Plant and Soil*, 349: 69–87.
- Mourya V.K. and Inamdar N.N. 2008. Chitosan-modifications and applications: opportunities galore. *Reactive and Functional Polymers*, 68(6): 1013-1051.
- Murray H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17(5–6): 207–221.
- Nair R., Varghese S.H., Nair B.G., Maekawa T., Yoshida Y. and Kumar D.S. 2010. Nanoparticulate material delivery to plants. *Plant Science*, 179: 154-163.
- Nelson K.A., Paniagua S.M. and Motavalli P.P. 2009. Effect of polymer coated urea, irrigation, and drainage on nitrogen utilization and yield of corn in a clay pan soil. *Agronomy Journal*, 101(3):681–687.
- Ni B., Lu S. and Liu M. 2012. Novel multinutrient fertilizer and its effect on slow release, water holding, and soil amending. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(40):12993–13000.
- Omar S.A. 1998. The role of rock phosphate solubilizing fungi and vesicular arbuscular mycorrhiza (VAM) in growth of wheat plants fertilized with rock phosphate. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 14: 211–219.
- Panhwar Q.A., Radziah O., Zaharah A.R., Sariah M. and Razi I.M. 2011. Role of phosphate solubilizing bacteria on rock phosphate solubility and growth of aerobic rice. *Journal of Environmental Biology*, 32(5):607-612.
- Piccini D. and Azcon R. 1987. Effect of phosphate-solubilizing bacteria and vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi on the utilization of Bayovar rock phosphate by alfalfa plants using a sand-vermiculite medium. *Plant and Soil*, 101(1): 45-50.
- Pitman M.G. and Lauchli A. 2002. Global impact of salinity and agricultural ecosystems. Pp. 3-20. In: Läuchli A. and Lüttge U. (eds.), *Salinity: Environment - Plants – Molecules*. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands.
- Rajan S.S.S., O'Connor M.B. and Sinclair A.G. 1994. Partially acidulated phosphate rocks: Controlled release phosphorus fertilizers for more sustainable agriculture. *Fertilizer Research*, 37: 69-78.
- Rashidzadeh A., Olad A. and Reyhanitabar A. 2015. Hydrogel/clinoptilolite nanocomposite-coated fertilizer: swelling, water-retention and slow-release fertilizer properties. *Polym. Bull.* 72: 2667–2684.
- Reijnders L. 2014. Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 93:32–49
- Rillig M., and Mummey D. 2006. Mycorrhizas and soil structure. *New Phytologist*, 171:41–53.
- Sainz M.J., Taboada-Castro M.T., and Vilarino A. 1998. Growth, mineral nutrition and mycorrhizal colonization of red clover and cucumber plants grown in a soil amended with composted urban wastes. *Plant and Soil*, 205: 85–92.
- Sarkar S., Datta S.C. and Biswas D.R. 2015. Effect of fertilizer loaded nanoclay/superabsorbent polymer composites on nitrogen and phosphorus release in soil. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section B: Biological Sciences*, 85(2):415–421.



- Schauer P., Baur R., Barnard J. and Britton A. 2011. Increasing revenue while reducing nuisance struvite precipitation: pilot scale testing of the WASSTRIP process. Proceedings of the Water Environment Federation, Nutrient Recovery and Management, 2011: 848–865.
- Schultz J.J., Gregory D.I. and Engelstad O.P. 1992. Phosphate fertilizers and the environment. International Fertilizer Development Centre, Muscle Shoals, Alabama, USA.
- Sharma S.B., Sayyed R.Z., Trivedi M.H. and Gobi T.A. 2013. Phosphate solubilizing microbes: sustainable approach for managing phosphorus deficiency in agricultural soils. SpringerPlus 2(587): 1-14.
- Shaviv A. and Mikkelsen R.L. 1993. Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation - A review. Fertilizer Research, 35(1-2): 1-12.
- Shoji S., Delgado J., Mosier A. and Miura Y. 2001. Use of controlled release fertilizers and nitrification inhibitors to increase nitrogen use efficiency and to conserve air and water quality. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 32(7-8):1051-1070.
- Sikes B., Cottenie K., Klironomos J. 2009. Plant and fungal identity determines pathogen protection of plant roots by arbuscular mycorrhizas. Journal of Ecology, 97: 1274-1280.
- Singh C.P., Mishra M.M. and Yadava K.S. 1980. Solubilization of insoluble P by thermophilic fungi. Annals of Microbiology, 131: 289-296.
- Smith S.E. and Read D.J. 2008. Mycorrhizal symbiosis. Academic Press, Cambridge, UK.
- Sohi S.P., Krull E., Lopez-Capel E. and Bol R. 2010. A review of biochar and its use and function in soil. Advances in Agronomy, 105: 47-82.
- Taalab A.S. and Badr M.A. 2007. Phosphorous availability from compacted rock phosphate with nitrogen to sorghum inoculated with phospho-bacterium. Journal of Applied Science and Research 3 () 195-201.
- Talboys P.J., Heppell J., Roose T., Healey J.R., Jones D.L. and Withers P.J.A. 2016. Struvite: a slow-release fertiliser for sustainable phosphorus management? Plant and Soil, 401:109-123.
- Teixeira R.D.S., da Silva I.R., de Sousa R.N., Mattiello M. and Soares E.M.B. 2016. Organic acid coated-slow-release phosphorus fertilizers improve P availability and maize growth in a tropical soil. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 16(4): 1097-1112.
- Teodorescu M., Lungu A., Stanescu P.O. and Neamtu C. 2009. Preparation and properties of novel slow-release NPK agrochemical formulations based on poly(acrylic acid) hydrogels and liquid fertilizers. Industrial & Engineering Chemistry Research, 48: 6527-6534.
- Tian C., Zhou X., Liu Q., Peng J., Wang W., Zhang Z., Yang Y., Song H. and Gun C. 2016. Effects of a controlled-release fertilizer on yield, nutrient uptake, and fertilizer usage efficiency in early ripening rapeseed (*Brassica napus* L.). Journal of Zhejiang University-SCIENCE B, 17(10): 775-768.
- Van Geel M., De Beenhouwer M., Ceulemans T., Caes K., Ceustermans A., Bylemans D., Gomand A., Lievens B. and Honnay O. 2016. Application of slow-release phosphorus fertilizers increases arbuscular mycorrhizal fungal diversity in the roots of apple trees. Plant and Soil, 402: 291-301.
- Verbruggen E., and Kiers E.T. 2010. Evolutionary ecology of mycorrhizal functional diversity in agricultural systems. Evolutionary Applications, 3:547-560.
- Veresoglou S., and Rillig M. 2012. Suppression of fungal and nematode plant pathogens through arbuscular mycorrhizal fungi. Biology Letters, 8: 214-217.
- Wan S., Wang S., Li Y. and Gao B. 2017. Functionalizing biochar with Mg-Al and Mg-Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 47: 246-253.
- Weaver D.M., Ritchie G.S.P., Anderson G.C. and Deeley D.M. 1988. Phosphorus leaching in sandy soils. I. Short term effects of fertilizer applications and environmental conditions. Australian Journal of Soil Research, 26:177-190.
- Wilsenach J.A.Ã., Schuurbiens C.A.H., van Loosdrecht M.C.M. 2007. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. Water Research, 41:458-466.
- Wilson G., Rice C., Rillig M., Springer A., Hartnett D. 2009. Soil aggregation and carbon sequestration are tightly correlated with the abundance of arbuscular mycorrhizal fungi: results from long-term field experiments. Ecology Letters, 12: 452-461.
- Wilson M.A., Tran N.H., Milev A.S., Kannangara G.S.K., Volk H. and Lu G.Q.M. 2008. Nanomaterials in soils. Geoderma, 146: 291-302.
- Withers P.J.A., Neal C., Jarvie H.P. and Doody D.G. 2014a. Agriculture and eutrophication: where do we go from here? Sustainability, 6(9):5853-5875.
- Withers P.J.A., van Dijk K.C., Neset T., Nesme T., Oenema O., Rubæk G.H., Schoumans O.F., Smit B., and Pellerin S. 2015b. Stewardship to tackle global phosphorus inefficiency: the case of Europe. Ambio, 44(Suppl. 2):193-206.
- Wu L. and Liu M. 2008. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. Carbohydrate Polymers, 72(2): 240-247.



- Xie L., Liu M., Ni B., Zhange X. and Wang Y. 2010. Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgite. *Chemical Engineering Journal*, 167: 342–348.
- Yan X., Jin J.Y., He P. and Liang M.Z. 2008. Recent advances on the technologies to increase fertilizer use efficiency. *Agricultural Sciences in China*, 7(4): 469–479.
- Yoshimura M. and Byrappa K. 2008. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*, 48: 2085-2103.
- Zhang M., Gao B., Fang J., Creamer A.E. and Ullman J.L. 2014a. Self-assembly of needle-like layered double hydroxide (LDH) nanocrystals on hydrochar: Characterization and phosphate removal ability. *RSC Advances*, 4(53): 28171-28175.
- Zhang M., Gao B., Yao Y. and Inyang M. 2013. Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. *Chemosphere*, 92: 1042-1047.
- Zhang, M., Gao, B., Chen, J., Li, Y., Creamer, A.E., Chen, H. 2014b. Slow-release fertilizer encapsulated by graphene oxide films. *Chemical Engineering Journal*, 255: 107-113.
- Zhao G., Liu Y., Tian Y. and Sun Y. 2010. Preparation and properties of macromolecular slow-release fertilizer containing nitrogen, phosphorus and potassium. *Journal of Polymer Research*, 17:119–125.
- Zhong K., Lin Z.T., Zheng X.L., Jiang G.B., Fang Y.S., Mao X.Y. and Liao Z.W. 2013. Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers. *Carbohydrate Polymers*, 92(2):1367-1376.

Phosphorus slow release fertilizers: Preparation methods and their effects on phosphorus uptake and plant growth

Nosratollah Najafi

Associate Professor, Department of Soil Science, University of Tabriz
n-najafi@tabrizu.ac.ir

Abstract

Phosphorus (P) is one of macronutrients required by plants and its deficiency is found in many of the world's agricultural soils. P fertilizers are used to treat P deficiency. However, the use efficiency of these fertilizers is low and their applications have also exacerbated the eutrophication and environmental pollution. On the other hand, P fertilizers are produced from finite and non-renewable phosphate rock resource, which, over time, is reduced and its price becomes more expensive when more P fertilizers are needed to produce more food to sustain a growing global population. Therefore, managing P fertilizers is a key factor in agricultural production. In order to improving P use efficiency and plant growth and decreasing environmental pollution, application of P slow release fertilizers (SRF) has attracted the attention of researchers. SRF is a fertilizer that its water solubility rate is lower than conventional water-soluble fertilizer and it supplies nutrients to the roots of the plants for a longer period. There are several methods for the preparation of P SRF: (1) Use of coating materials: These materials are divided into several groups: 1- Polymers (including biodegradable polymers such as chitosan, water-superabsorbent polymers, PVDC copolymers, polyolefins, polyurethanes, urea-formaldehyde resins, polyesters and alkyd resins), 2- Sulfur, 3- Sulfur-polymer, 4- Organic acids, 5- Paraffin, 6- Clays, 7- Fly ash. (2) SRF preparation by materials that have low solubility or low mineralization rate. (3) Conversion of phosphate rock to P SLF using different methods such as partial acidification, phosphate solubilizing microorganisms, etc. (4) Producing P SLF using nanotechnology, (5) Producing P SLF using phosphate-loaded layered double hydroxides, biochar and hydrochar. (6) Preparation of P SRF from fly ash. Details of each of these methods and other topics are described in this manuscript.

Keywords: Controlled release fertilizer, Nanotechnology, Phosphate rock, Phosphorus,