

## آهسته رهش سازی کود فسفر با پوشش دهی با مواد آلی و معدنی و ارزیابی آن در محیط آبی

پربا قائمیان<sup>۱</sup>، حسین میرسید حسینی<sup>۲</sup>، ذوالفقار آلاداغلو<sup>۳</sup>، ارژنگ فتحی گردلیدانی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گرایش شیمی و حاصلخیزی خاک و تغذیه گیاه، دانشگاه تهران ([p.ghaemian@ut.ac.ir](mailto:p.ghaemian@ut.ac.ir))

۲- استاد دانشکده کشاورزی دانشگاه تهران

۳- استادیار دانشکده کشاورزی دانشگاه تهران

۴- استاد مدعو دانشکده کشاورزی دانشگاه تهران

### چکیده

این پژوهش برای بهبود کارایی کودهای فسفات و با هدف کاهش تلفات ناشی از رهایش سریع انجام شده است. در این پژوهش از بایوپلیمرهای کیتوسان و کربوکسی متیل سلولز همراه با مواد معدنی نظیر بنتونیت برای پوشش دهی و آهسته رهش سازی اکود سوپر فسفات تریپل (TSP) استفاده شد. شش فرمول برای پوشش دهی تهیه گردید و آزمون رهایش فسفر در آب طی ۲۸ روز انجام شد. غلظت فسفر محلول در روزهای ۱، ۷، ۱۴، ۲۱ و ۲۸ اندازه گیری شد. نتایج نشان داد تمام تیمارهای پوشش دار نسبت به کود TSP معمولی رهایش اولیه کمتری داشتند که می تواند از محدودیت تغذیه ای و تلفات سریع فسفر جلوگیری کند. از بین فرمول ها، کود TSP پوشش داده شده با ترکیب کیتوسان-بنتونیت، کمترین رهایش فسفر را داشته و دارای الگوی رهایش یکنواخت تری در طی زمان است. این نتایج نشان دهنده توان بالقوه پوشش های بر پایه بایوپلیمر در کنترل رهایش فسفر و افزایش کارایی مصرف کود TSP و کاهش اثرات زیست محیطی است.

واژگان کلیدی: کود آهسته رهش، سوپر فسفات تریپل، کیتوسان، بنتونیت، فسفر

### مقدمه

جمعیت جهان تا سال ۲۰۵۰ به ۹/۶ میلیارد نفر خواهد رسید که سرانه میزان زمین در دسترس برای تولید مواد غذایی را در مقیاس جهانی کاهش می دهد. افزایش جمعیت در سراسر دنیا، باعث افزایش نیاز به غذا و در نتیجه افزایش ورود مواد شیمیایی کشاورزی به خاک می شود (Dayo-olagbende et al., 2018). همانطور که جمعیت افزایش پیدا می کند، انتظار می رود که تقاضای غذا نیز افزایش یابد. طبق گزارش فائو، تا سال ۲۰۵۰ باید تولید مواد غذایی حداقل ۷۰٪ افزایش یابد تا نیاز جمعیت جهان برآورده شود (FAO, 2017). در این راستا، تامین عناصر غذایی ضروری برای رشد گیاهان، به ویژه عناصر پر مصرف مانند فسفر، اهمیت دو چندان یافته است.

فسفر (P) بعد از نیتروژن (N)، دومین عنصر غذایی پرمصرف برای رشد گیاهان است (Wahid et al., 2015). فسفر از مواد اولیه ضروری در حیات گیاهی و جانوری است و در چندین فرآیند متابولیک نقش حیاتی دارد (Barber, 1995). این عنصر در مکانیسم های انتقال انرژی، تولید پروتئین و فرآیندهای بیوشیمیایی، نقش بسیار مهمی دارد و هیچ عنصر دیگری قادر به جایگزینی نقش فسفر در گیاه نیست (Elanchezhian et al., 2015). فسفر همچنین در کنترل واکنش های مهم آنزیمی و تنظیم مسیرهای متابولیکی نقش دارد (Theodorou and Plaxton, 1993). بنابراین رشد گیاهان زمانی مطلوب خواهد بود که فسفر به میزان کافی در دسترس باشد ولی با این وجود فراهمی فسفر برای گیاهان، در اغلب خاک ها کم بوده و به عنوان عنصر محدودکننده برای رشد گیاه به حساب می آید (Ozanne, 1980). کودهای فسفر یکی از پرتقاضاترین کودها هستند زیرا کودهای فسفره اضافه شده به خاک، از طریق فرآیند رسوب، جذب و یا هر دو این مکانیسم ها از دسترس گیاه خارج می شوند (Jalali, 2006). در واقع کودهای فسفر محلول در خاک به سرعت به ترکیبات کم محلول تبدیل می شوند که با گذشت زمان کمتر و کمتر در دسترس گیاهان قرار می گیرند (Ozanne, 1980). هنگامی که کودهای فسفات به خاک اضافه می شوند، فقط ریشه گیاه بخشی از فسفر را جذب می کند و باقیمانده آن بصورت غیر قابل جذب در خاک باقی می ماند. پس از جذب سطحی اولیه، واکنش های بعدی منجر به جذب ویژه می شود، به این معنی که پیوند قوی تر شده و فسفر به راحتی در دسترس گیاه قرار

نمی‌گیرد. سرعت این واکنش‌ها و در نتیجه سرعت آشکار شدن کمبود فسفر بسیار به نوع و اندازه ذرات معدنی، وجود عناصر دیگر مانند آلومینیوم، آهن و کلسیم، pH خاک و مواد آلی بستگی دارد (Johnston & Steen, 2002). فسفر جذب نشده توسط گیاه، در مدت کوتاهی با سطوح تماس ذرات خاک واکنش می‌دهد تا به ترکیبات کم محلول و غیر قابل استفاده برای گیاه تبدیل شود. یون‌های فسفات نیز با عناصری مانند کلسیم، منیزیم، آلومینیوم و آهن در محیط ترکیب می‌شوند و رسوب تشکیل می‌دهند که به این فرآیندها، تثبیت فسفر گفته می‌شود (Mahdi et al., 2018).

به دلیل راندمان پایین کودهای فسفر، تنها ۱۰ تا ۲۰ درصد از این فسفر توسط گیاهان جذب می‌شود (Timilsena et al., 2015; Wu & Liu, 2008). با توجه به قیمت بالای کودهای فسفره در ایران و هدر رفت منابع از طریق تثبیت در خاک و کم بودن راندمان کودهای فسفر بایستی مطالعات زیادی در زمینه کودهای فسفره صورت گیرد و اشکال فعلی کودهای فسفر باید برای بهبود کارایی آنها در خاک‌های کشاورزی تقویت شوند. برای رفع این مشکل و افزایش بهره‌وری، کودهایی با رهایش آهسته (SRF<sup>1</sup>) به عنوان نوع جدیدی از سیستم‌های کوددهی در حال ظهور و گسترش استفاده هستند (Giroto et al., 2017).

یکی از رویکردهای اصلی مورد استفاده در فرمولاسیون کودهای آهسته‌رهش، پوشش دادن گرانول‌های کود با مواد نامحلول مانند پلیمرها است. پلیمرهای مصنوعی گران بوده و ممکن است اثرات منفی بر محیط زیست داشته باشند. کودهای آهسته‌رهش با پوشش پلیمری یا محصور شده ممکن است بقایای نامطلوبی از مواد مصنوعی در خاک بر جای بگذارند. استفاده از آنها ممکن است منجر به تجمع نامطلوب بقایای پلاستیکی تا ۵۰ کیلوگرم در هکتار در سال شود (ME Trenkel., 2021). بنابراین، پلیمرهای زیستی مانند کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها و لیگنین که به طور گسترده در دسترس و سازگار با محیط زیست هستند، به عنوان جایگزین‌های پایدار در حال ظهور هستند (Abbas et al., 2022; Zhang et al., 2014).

مطالعات مختلفی آهسته‌رهش سازی کودهای نیتروژنی و اثر بخشی آنها را بررسی کرده‌اند، اما مطالعات کمتری به آهسته‌رهش سازی کودهای فسفات پرداخته‌اند، بویژه در مورد کود سوپر فسفات تریپل (TSP) که از منابع غنی فسفر معدنی و از رایج‌ترین کودهای فسفاتی در کشاورزی محسوب می‌شود. همچنین اکثر پژوهش‌ها تنها یک فرمول پوشش‌دهنده را بررسی کرده‌اند و مقایسه چند فرمول برای انتخاب ترکیب بهینه کمتر مورد توجه قرار گرفته است.

در این تحقیق، با استفاده از ترکیبات کیتوسان و کربوکسی متیل سلولز (CMC)، ۶ فرمول پوشش‌دهنده مختلف برای آهسته‌رهش سازی کود TSP تهیه و میزان رهایش فسفر آنها در محیط آبی، مورد بررسی قرار گرفته است. از این رو، این پژوهش با هدف افزایش کارایی کودهای فسفات و ارائه راهکاری برای کاهش تثبیت فسفر در خاک‌های آهکی انجام گرفته است.

## مواد و روش‌ها

این پژوهش در دو مرحله انجام شده است که در مرحله اول کود TSP توسط بایوپلیمرهای کیتوسان و کربوکسی متیل سلولز (CMC) به روش‌های غوطه‌وری<sup>۲</sup> پوشش داده شده است و در مرحله دوم کارایی کودهای سنتز شده در محیط آبی بررسی شده است.

۱- آهسته‌رهش سازی کود TSP از طریق پوشش‌دهی با پلیمرهای زیستی: در ابتدا کود از الک ۲ و ۴ میلی‌متر عبور داده شد تا گرانول‌های مناسب و یکنواخت برای انجام آزمایش جداسازی شود و گرانول‌های دارای سطوح معیوب حذف شوند. سپس پوشش‌دهی به روش غوطه‌وری انجام شد. بدین صورت که با فرو بردن گرانول کود در محلول پوشش‌دهنده، محلول به سطح گرانول کود چسبیده و بعد از خشک شدن، ثابت شد. در فرمول‌های دارای CMC به منظور ایجاد شبکه قوی‌تر و برای ایجاد پیوندهای شیمیایی از روش کراس لینک کردن<sup>۳</sup> با اسید استفاده شده است که در این پژوهش اسید مورد استفاده، اسید سیتریک بوده است. هدف استفاده از اسید، ایجاد پیوندهای شیمیایی بین زنجیره‌های پلیمری است که خواص مواد را تقویت و اصلاح می‌کند. اسیدها با القای واکنش‌های شیمیایی بین

<sup>1</sup> Slow release fertilizer

<sup>2</sup> Dip-coating

<sup>3</sup> Cross-linking

گروه‌های عاملی روی زنجیره‌های پلیمری، تشکیل پیوندهای کووالانسی را تسهیل نموده و در نتیجه شبکه‌ای قوی‌تر و به هم پیوسته‌تر ایجاد می‌کنند (Reddy & Yang, 2010).

در ابتدا محلول‌ها با غلظت‌های زیر تهیه شد:

- (الف) محلول CMC با غلظت ۱٪ با کراس لینکر ۱ گرم در لیتر (کود پوشش داده شده با نام CMC1 نامگذاری شده است)  
 (ب) محلول CMC با غلظت ۱٪ با کراس لینکر ۲ گرم در لیتر (کود پوشش داده شده با نام CMC2 نامگذاری شده است)  
 (ج) محلول CMC با غلظت ۲٪ با کراس لینکر ۱ گرم در لیتر (کود پوشش داده شده با نام CMC3 نامگذاری شده است)  
 (د) محلول CMC با غلظت ۲٪ با کراس لینکر ۲ گرم در لیتر (کود پوشش داده شده با نام CMC4 نامگذاری شده است)  
 (ه) محلول کیتوسان با غلظت ۲٪ در استیک اسید ۲٪ v/v (کود پوشش داده شده با نام Ch نامگذاری شده است)  
 (ی) محلول کیتوسان با غلظت ۲٪ و ۵٪ بنتونیت در استیک اسید ۲٪ v/v (کود پوشش داده شده با نام ChB نامگذاری شده است)

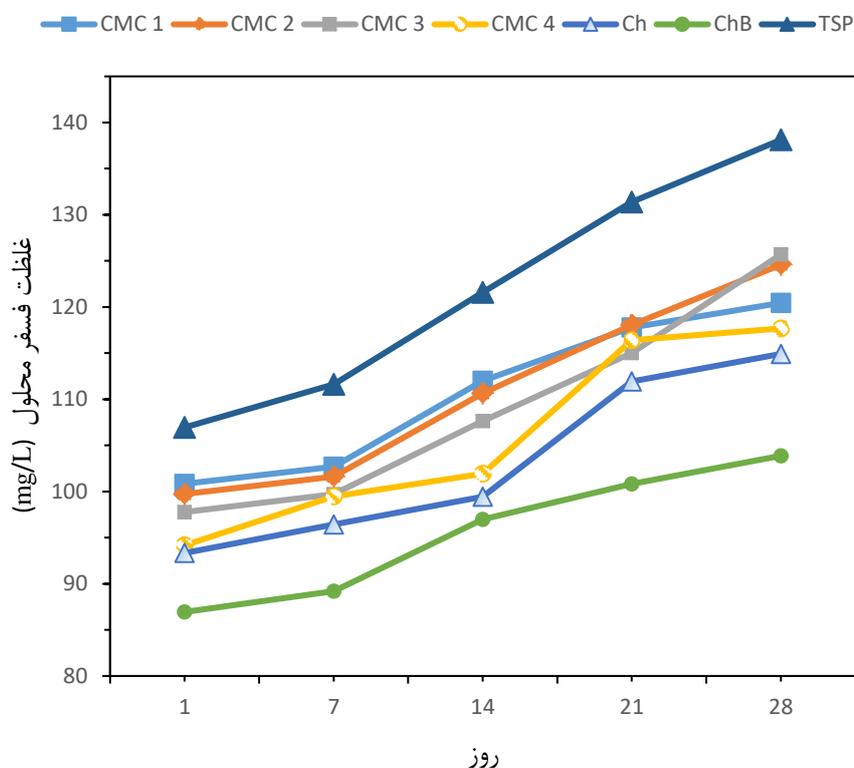
و سپس کودهای الک شده در محلول‌های مربوطه غوطه‌ور و پوشش داده شده و برای خشک شدن روی هیتر قرار داده شدند.

## ۲- بررسی کارایی کودهای سنتز شده در محیط آبی:

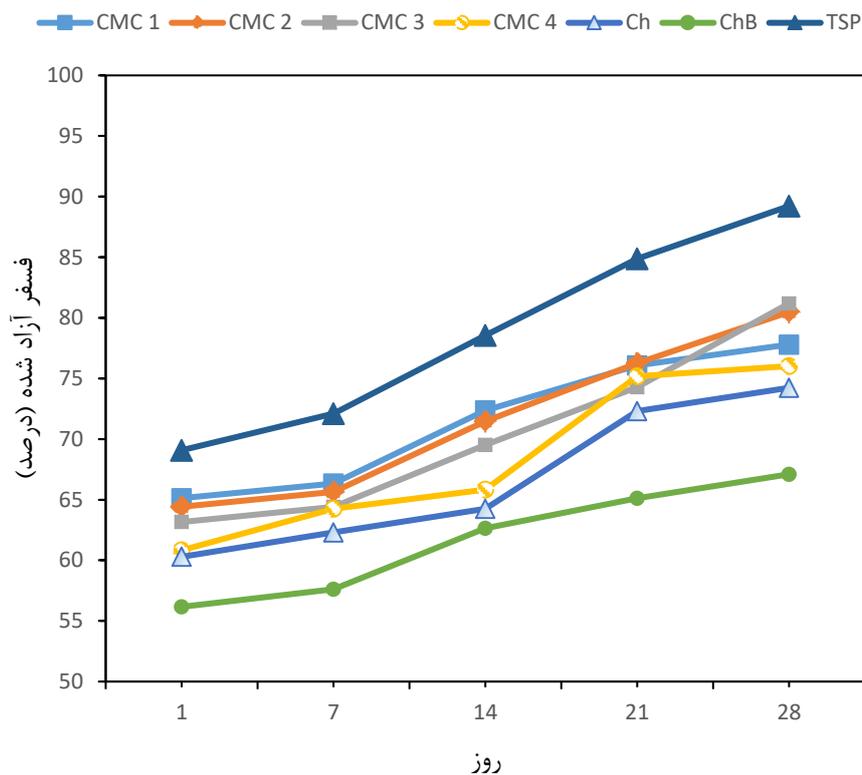
کودهای پوشش داده شده (۵ گرم از هر کود) به همراه کود TSP معمولی طبق دستور العمل ISO 21263 در ارلن‌های مهروموم شده با پارافیلیم و حاوی آب مقطر قرار داده شدند. این آزمایش با ۲ تکرار انجام شد. در روزهای ۱، ۷، ۱۴، ۲۱ و ۲۸ از ارلن‌ها نمونه‌برداری شده و غلظت فسفر محلول آن‌ها به روش کمپلکس زرد مولیبدووانادات با اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

## نتایج و بحث

نتایج حاصل از آزمایش رهایش فسفر در آب طی ۲۸ روز برای شش فرمول مختلف پوشش‌دهی در شکل‌های ۱ و ۲ ارائه شده‌اند. میانگین غلظت فسفر رها شده در روزهای ۱، ۷، ۱۴، ۲۱ و ۲۸ برای هر تیمار اندازه‌گیری و در نمودار نمایش داده شده است.



شکل ۱- رهایش فسفر (mg/L) در آب طی ۲۸ روز غوطه‌ور سازی برای ۶ فرمول مختلف در مقایسه با TSP معمولی



شکل ۲- درصد فسفر آزاد شده در آب طی ۲۸ روز غوطه‌ور سازی برای ۶ فرمول مختلف در مقایسه با TSP معمولی

بر اساس نتایج این تحقیق، فرمول‌های پوشش‌دار نسبت به کود بدون پوشش، کاهش محسوسی در رهائش اولیه فسفر در محیط محلول نشان دادند. دلیل این کاهش در رهائش، نامحلول بودن مواد پوشش‌دهنده که با ایجاد سد فیزیکی روی گرانول کود، باعث کند شدن روند رهائش مواد مغذی از آن می‌شود. در این میان تیماری که از ترکیب کیتوسان و بنتونیت (ChB) در پوشش‌دهی استفاده شده بود، کمترین میزان رهائش فسفر اولیه را نشان داد و یک روند کند و کنترل شده را در کل دوره بررسی نشان داد که بیانگر نقش مؤثر پوشش مورد استفاده در این فرمول برای آهسته‌رهش سازی فسفر است. یافته‌های این مطالعه در راستای نتایج پژوهش‌های El Assimi و همکاران (۲۰۲۰) و Eddari و همکاران (۲۰۲۳) نشان داد که استفاده از پوشش‌های زیست‌تخریب‌پذیر بایوپلیمری در فرمولاسیون کود، باعث کاهش قابل توجه در رهائش اولیه مواد مغذی شده است. آزمون رهائش در محلول بخش مهمی از مراحل تولید و فرمولاسیون کودهای آهسته‌رهش محسوب می‌شود. اما در ادامه این تحقیق عملکرد کودهای پوشش‌دار شده در خاک و در حضور ریشه گیاه انجام شده که نتایج آن متعاقباً استخراج و گزارش می‌گردد.

### نتیجه‌گیری

بررسی رفتار رهائش فسفر از کودهای پوشش‌دار در محیط محلول در این پژوهش مشخص کرد که انتخاب صحیح نوع و ترکیب مواد پوششی می‌تواند نقش تعیین‌کننده‌ای در تنظیم الگوی آزادسازی فسفر داشته باشد. پوشش ترکیبی کیتوسان-بنتونیت در مقایسه با سایر تیمارها، کارایی برتری در کنترل رهائش و کاهش آزادسازی اولیه از خود نشان داد. کنترل رهائش اولیه<sup>۱</sup> از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا کودهای متعارف معمولاً حجم قابل توجهی از مواد غذایی را در مراحل ابتدایی آزاد می‌کنند که این امر می‌تواند منجر به عدم تعادل تغذیه‌ای، کاهش بهره‌وری و آلودگی زیست‌محیطی گردد.

این نتایج، کارآمدی بایوپلیمرها را به‌عنوان رویکردی مؤثر برای آهسته‌رهش‌سازی کودهای فسفره تأیید می‌کند. از منظر کاربردی، به‌کارگیری این نوع کودهای آهسته‌رهش در شرایط خاک‌های آهکی ایران که با چالش تثبیت فسفر روبرو هستند،

<sup>1</sup> Initial burst release

می‌تواند در روند دسترسی گیاه به این عنصر حیاتی تاثیر گذار باشد و هدررفت منابع را کاهش دهد. در نهایت، توسعه و کاربرد این کودها، قدمی مهم در جهت بهینه‌سازی مصرف کود و حرکت به سوی کشاورزی پایدار و حفاظت محیط زیست محسوب می‌شود.

#### فهرست منابع

1. Abbas, A., Wang, Z., Zhang, Y., Peng, P., & She, D. (2022). [Lignin-based controlled release fertilizers: A review](#). *International Journal of Biological Macromolecules*, 222, 1801-1817 .
2. Barber, S. A. (1995). *Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach*. John Wiley & Sons .
3. Dayo-Olagbende, G., Ayodele, O., & Ogunwale, G. (2018). [Effect of the application of poultry manure and wood ash on maize \(\*Zea mays\* L.\) performance](#). *Journal of Horticulture and Plant research*, 4(1), 11-16 .
4. Eddarai, E. M., El Mouzahim, M., Ragaoui, B., El Addaoui, S., Boussen, R., Warad, I., Bellaouchou, A., & Zarrouk, A. (2023). [Chitosan/kaolinite clay biocomposite as a sustainable and environmentally eco-friendly coating material for slow release NPK fertilizers: Effect on soil nutrients and tomato growth](#). *International Journal of Biological Macromolecules*, 242, 125019 .
5. Elanchezhian, R., Krishnapriya, V., Pandey, R., Rao, A. S., & Abrol, Y. P. (2015). [Physiological and molecular approaches for improving phosphorus uptake efficiency of crops](#). *Current Science*, 1271-1279
6. El Assimi, T., Lakbita, O., El Meziane, A., Khouloud, M., Dahchour, A., Beniazza, R., ... & Lahcini, M. (2020). [Sustainable coating material based on chitosan-clay composite and paraffin wax for slow-release DAP fertilizer](#). *International journal of biological macromolecules*, 161, 492-502.
7. Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2017). *The future of food and agriculture: Trends and challenges*. Fao.
8. Giroto, A. S., Guimarães, G. G., Foschini, M., & Ribeiro, C. (2017). [Role of slow-release nanocomposite fertilizers on nitrogen and phosphate availability in soil](#). *Scientific Reports*, 7(1), 46032
9. Jalali, M. (2006). [Soil phosphorous buffer coefficient as influenced by time and rate of P addition: \(Einfluss von Zeit und Phosphor-Applikationsrate auf den Bodenphosphor-Pufferkoeffizienten\)](#). *Archives of Agronomy and Soil Science*, 52(3), 269-279 .
10. Johnston, A., & Steen, I. (2002). Understanding phosphorus and its use in agriculture
11. Mahdi, H. H., & Mouhamad, R. S. (2018). [Behavior of phosphorus in the calcareous soil](#). *Advances in Agricultural Technology & Plant Sciences*, 1(4), 180018.
12. ME Trenkel, T. (2021). [Slow-and controlled-release and Stabilized Fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture](#). International Fertilizer Industry Association (IFA).
13. Reddy, N., & Yang, Y. (2010). [Citric acid cross-linking of starch films](#). *Food chemistry*, 118(3), 702-711.
14. Theodorou, M. E., & Plaxton, W. C. (1993). [Metabolic adaptations of plant respiration to nutritional phosphate deprivation](#). *Plant physiology*, 101(2), 339-344.
15. Timilsena, Y. P., Adhikari, R., Casey, P., Muster, T., Gill, H., & Adhikari, B. (2015). [Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns](#). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(6), 1131-1142 .
16. Ozanne, P. (1980). [Phosphate nutrition of plants - a general treatise](#). *The role of phosphorus in agriculture*, 559-589 .
17. Wahid, F., Sharif, M., Khan, M. A., Ali, A., Khattak, A. M., & Saljoqi, A. R. (2015). [Addition of rock phosphate to different organic fertilizers influences phosphorus uptake and wheat yield](#). *Ciência e Técnica*, 30, 91-100 .
18. Wu, L., & Liu, M. (2008). [Preparation and characterization of cellulose acetate - coated compound fertilizer with controlled - release and water - retention](#). *Polymers for Advanced Technologies*, 19(7), 785-792 .
19. Zhang, Y., Liang, X., Yang, X., Liu, H., & Yao, J. (2014). [An eco-friendly slow-release urea fertilizer based on waste mulberry branches for potential agriculture and horticulture applications](#). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(7), 1871-1878 .

**Slow-releasing of Phosphorus fertilizer by coating with organic and inorganic materials and its evaluation in aqueous media**

Paria Ghaemian, Hossein Mirseyyed Hosseini, Zolfaghar Aladaghloo, Arzhang Fathi Gerdelidani

1- M.Sc Student, Department of Soil Science, faculty of Agriculture, University of Tehran, Karaj, Iran

2- Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Tehran, Karaj, Iran

3-Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Tehran, Karaj, Iran

4- Lecturer, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Tehran, Karaj, Iran

**Abstract**

This research was done to improve the efficiency of phosphate fertilizers with the aim of reducing losses due to rapid release. In this study, chitosan and carboxymethyl cellulose biopolymers were used in combination with minerals such as bentonite to coat triple superphosphate (TSP) fertilizer and achieve slow release. Six coating formulations were prepared, and phosphorus release tests were performed in water over 28 days. The concentration of soluble phosphorus was measured on days 1, 7, 14, 21 and 28. The results showed that all coated treatments had lower initial release compared to uncoated TSP, which can prevent nutritional shock and rapid phosphorus loss. Among the formulations, TSP coated with chitosan-bentonite combination showed the lowest phosphorus release and exhibited a more uniform release pattern over time. These results demonstrate the potential of biopolymer-based coatings in controlling phosphorus release, increasing TSP fertilizer use efficiency, and reducing environmental impacts.

**Keywords:** Slow-release fertilizer, Triple superphosphate, Chitosan, Bentonite, Phosphorus