

فسفر و کاهش مخاطرات زیست محیطی

نصرت اله نجفی^۱

استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران. n-najafi@tabrizu.ac.ir

دریافت: آبان ۱۳۹۸ و پذیرش: آبان ۱۳۹۹

چکیده

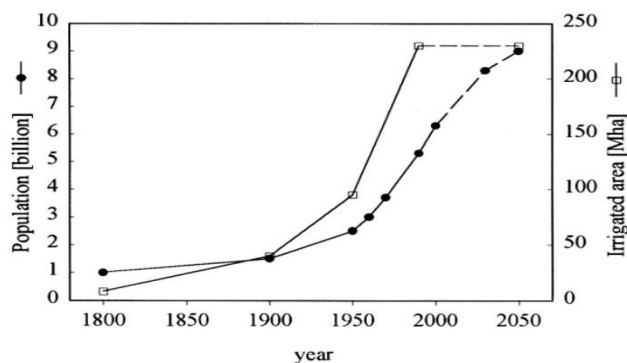
فسفر یکی از عناصر غذایی پرمصرف مورد نیاز گیاهان است و کمبود آن در بسیاری از خاک‌های کشاورزی جهان وجود دارد. برای درمان کمبود فسفر از کودهای فسفر استفاده می‌شود که کارایی مصرف آن‌ها کم بوده و پدیده غنی‌شدن آب‌ها و آلودگی محیط‌زیست را نیز به‌طور گسترده ایجاد کرده است. از طرف دیگر، کودهای فسفر از ذخایر محدود و تجدیدنپذیر سنگ فسفات تولید می‌شوند که با گذشت زمان مقدار آن کم شده و قیمت آن گران‌تر می‌شود. این در حالی است که نیاز به مصرف کودهای فسفر برای تأمین غذای مورد نیاز جمعیت در حال رشد جهان زیاد می‌شود. بنابراین، مدیریت کودهای فسفر یک عامل کلیدی در تولید محصولات کشاورزی است. برای بهبود کارایی مصرف فسفر و رشد گیاهان و کاهش مخاطرات محیط‌زیست، استفاده از کودهای کندرها و با رهایش کنترل شده فسفر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. کود کندرها یا با رهایش کنترل شده به کودی گفته می‌شود که سرعت حل شدن آن در آب کم‌تر از کودهای محلول در آب رایج بوده و مدت طولانی‌تری عناصر غذایی را به ریشه گیاهان عرضه می‌کند. برخلاف کود کندرها، کود با رهایش کنترل شده طوری ساخته می‌شود که سرعت، مدت و الگوی رهایش عنصر غذایی خوب کنترل شده باشد. برای تهیه کودهای کندرها یا با رهایش کنترل شده از چندین روش استفاده می‌شود: (۱) استفاده از مواد پوشش‌دهنده؛ این مواد به چند گروه تقسیم می‌شوند: ۱- پلیمرها (شامل پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مانند کیتوسان، پلیمرهای ابرجاذب آب، کوپلیمرهای پلی‌وینیلیدن کلراید، پلی‌اولفین‌ها، پلی‌اورتان‌ها، رزین‌های اوره-فرمالدئید، پلی‌استرها و رزین‌های آلکاید)، ۲- گوگرد، ۳- گوگرد-پلیمر، ۴- اسیدهای آلی، ۵- روغن پارافین، ۶- رس‌ها، ۷- خاکستر بادی؛ (۲) تهیه کودهای کندرها از موادی با حل‌پذیری کم یا سرعت معدنی‌شدن کم، (۳) تبدیل سنگ فسفات به کود کندرها با روش‌های مختلف مانند اسیدی کردن جزئی و استفاده از ریزجانداران حل‌کننده فسفات، (۴) تولید کودهای کندرها فسفر با استفاده از فناوری نانو، (۵) تولید کودهای کندرها فسفر از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای، بیوجار و هیدروچار بارگذاری شده با فسفات، (۶) تهیه کود کندرها فسفر از خاکستر بادی. در این مقاله روش‌های تهیه کودهای کندرها فسفر و اثرهای آن‌ها بر کارایی مصرف فسفر و رشد گیاهان مختلف شرح داده می‌شود. به‌طور کلی، با مصرف کودهای کندرها یا با رهایش کنترل شده فسفر در خاک‌های کشاورزی، کارایی مصرف فسفر و رشد گیاهان بهبود می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: فسفر، فناوری نانو، کارایی مصرف، کود کندرها

مقدمه

آب، شوری خاکها و آبها، شیب زیاد زمینها و غیره است؛ بنابراین، برای تأمین غذای مورد نیاز بشر لازم است تولید در واحد سطح افزایش یابد. برای افزایش تولید در واحد سطح می‌توان از راه‌های مختلفی استفاده کرد. در این میان، مصرف صحیح و متناسب انواع کودها مهم‌ترین و اساسی‌ترین راه حفظ و اصلاح حاصلخیزی خاک و افزایش کمیت و کیفیت محصولات کشاورزی است. بررسی‌های سازمان غذا و کشاورزی ملل متحد (FAO) نشان می‌دهد که طی سه دهه (از سال ۱۹۷۰ تا ۲۰۰۰) مصرف کودها تولید محصولات کشاورزی را در جهان بیش از ۵۵ درصد افزایش داده است (حمداله، ۲۰۰۰).

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 راه وجود دارد یکی افزایش سطح زیرکشت محصولات کشاورزی و دیگری افزایش عملکرد محصولات کشاورزی در واحد سطح. بررسی‌ها نشان می‌دهد درحالی‌که سطح زمین‌های فاریاب جهان از حدود سال ۱۹۹۰ به بعد ثابت مانده است، جمعیت مردم جهان افزایش یافته و تا سال ۲۰۵۰ به حدود نه میلیارد نفر خواهد رسید (شکل ۱؛ پیتمن و لاجلی، ۲۰۰۲). ثابت ماندن سطح زمین‌های فاریاب دنیا به دلیل محدودیت منابع



شکل ۱- افزایش جمعیت مردم جهان و سطح زمین‌های فاریاب (پیتمن و لاجلی، ۲۰۰۲)

غنی‌شدن^۱ آبها را نیز به‌طور گسترده ایجاد کرده است (دادز و همکاران، ۲۰۰۹؛ ویدرز و همکاران، ۲۰۱۴). برای کاهش غنی‌شدن آبها باید از ورود فسفر و نیتروژن به آبها جلوگیری کرد (کانلی و همکاران، ۲۰۰۹). تبدیل فسفر از شکل‌های محلول و قابل‌جذب به شکل‌های غیرقابل‌جذب گیاه در خاک و هدررفت آن از طریق روان آبها سبب می‌شود کارایی مصرف کودهای فسفر خیلی کم (حدود ۱۵ تا ۲۵ درصد) باشد (مالهی و همکاران، ۲۰۰۰). پس از مصرف دانه‌های کود 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 رسوب نموده و از دسترس ریشه گیاه

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 تری‌فسفات (ATP) و آدنوزین دی‌فسفات (ADP) شرکت داشته و برای تشکیل این ترکیبها ضروری است. فسفر نقش بسیار مهمی در ذخیره و انتقال انرژی دارد. برای رفع کمبود فسفر در بسیاری از خاک‌های جهان از کودهای شیمیایی فسفر استفاده می‌شود که به‌سهولت در آب خاک حل شده و غلظت فسفر محلول و قابل‌جذب گیاه در خاک و عملکرد گیاهان را افزایش می‌دهد (هاولین و همکاران، ۱۹۹۹؛ مارشنر، ۲۰۱۲). با این حال، مصرف کودهای شیمیایی به‌ویژه فسفر و نیتروژن پدیده

^۱- Eutrophication

خارج شود (مک‌لاقلین و همکاران، ۲۰۱۱). مطلبی فرد و همکاران (۱۳۹۳) گزارش دادند که با گذشت زمان پس از مصرف کود سوپرفسفات تریپل در خاک مقدار فسفر قابل جذب گیاه در خاک کاهش می‌یابد و این کاهش با مصرف کود روی سولفات و خشک و مرطوب شدن خاک تشدید می‌شود. خاک‌های اسیدی کود فسفر را بیش‌تر از خاک‌های آهکی تثبیت کرده و به شکل‌های غیرقابل جذب گیاه در خاک تبدیل می‌کنند (هاولین و همکاران، ۱۹۹۹). نجفی و توفیقی (۱۳۹۰) با بررسی بازیابی کود فسفر در خاک‌های شالیزاری شمال ایران گزارش دادند که درصد بازیابی فسفر در خاک‌های آهکی از خاک‌های اسیدی بیش‌تر بود.

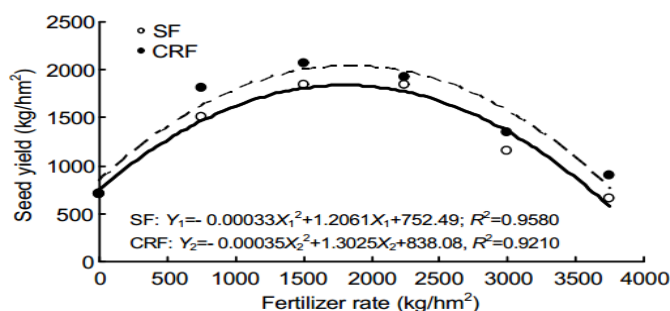
غلظت فسفر کل خاک‌ها از ۰/۰۰۵ تا ۰/۱۵ درصد تغییر می‌کند (هاولین و همکاران، ۱۹۹۹). غلظت فسفر کل خاک‌های استان آذربایجان شرقی به‌طور میانگین ۷۷۰ میلی‌گرم در کیلوگرم گزارش شده است (حیدری و همکاران، ۱۳۹۲). با توجه به اینکه فسفر یک عنصر غذایی پرمصرف به‌وسیله گیاهان است، سال‌های متمادی کشت گیاهان و برداشت و خارج شدن فسفر به‌وسیله آن‌ها، آبشویی و روان‌آب، سبب تخلیه خاک‌ها از فسفر شده است (هاولین و همکاران، ۱۹۹۹) به‌طوری‌که طبق گزارش شهبازی و بشارتی (۱۳۹۲) مقدار فسفر قابل جذب گیاه در ۷۱/۸ درصد خاک‌های ایران از سطح بحرانی ۱۵ میلی‌گرم در کیلوگرم کمتر بوده و لازم است کودهای فسفر در خاک مصرف شوند. این درحالی است که کودهای شیمیایی فسفر از ذخایر محدود و تجدیدنپذیر سنگ فسفات تولید می‌شوند. حدود ۹۰ درصد سنگ فسفات استخراج‌شده در کشاورزی استفاده می‌شود. ذخایر سنگ فسفات با کیفیت خوب در جهان با گذشت زمان کم شده و قیمت آن گران‌تر و در نهایت تمام می‌شود. از طرف دیگر، تولید این کود در جهان فقط به‌وسیله چند کشور مانند مراکش، چین و غیره انجام می‌شود. همچنین، بروز مشکلات سیاسی در روابط بین کشورها می‌تواند دسترسی به منابع فسفر جهان را محدود کند. از طرف دیگر،

عدم وجود زیرساخت‌های مناسب برای تولید کود و کمبود ارز برای خرید و توزیع کود در هر کشوری می‌تواند تغذیه فسفر گیاهان را با مشکل مواجه سازد (کوردل و همکاران، ۲۰۰۹؛ ریچندرز، ۲۰۱۴). این درحالی است که با رشد جمعیت مردم جهان و تخلیه خاک‌ها از فسفر، نیاز به مصرف کودهای فسفر برای افزایش تولید محصولات کشاورزی و غذای بیش‌تر رو به افزایش است (مارشنر، ۲۰۱۲)؛ 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 (السر و همکاران، ۲۰۱۴)؛ کوردل و نست، ۲۰۱۴). لذا، 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 فرایندهای 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 یا با رهایش کنترل‌شده^۱ با استقبال پژوهشگران مواجه شده است (مک‌لاقلین و همکاران، ۲۰۱۱). 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 با رهایش کنترل‌شده از این نظر با کودهای کندرها تفاوتی ندارند اما برخلاف کودهای کندرها، کودهای با رهایش کنترل‌شده طوری تهیه می‌شوند که سرعت، الگو و مدت رهایش عنصر غذایی از آن‌ها خیلی خوب کنترل شده باشد (ترنکل، ۲۰۱۰). کودهای کندرها از دو راه (۱) بهبود فراهمی عناصر غذایی در نظام خاک-گیاه با اثر بر رقابت و یا برهمکنش میان

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

ریشه‌های گیاه، ریزجانداران خاک، واکنش‌های شیمیایی و مسیرهای هدررفت و (۲) هم‌زمانی رهایش عناصر غذایی با نیاز گیاه، جذب عناصر غذایی و رشد گیاه را بهبود می‌بخشند (شاویو و مایکلسن، ۱۹۹۳)؛ بنابراین، از کودهای کندرها برای افزایش کارایی مصرف کودها، کاهش مصرف کودها و بهبود کیفیت و عملکرد محصولات کشاورزی استفاده می‌شود (شوجی، ۲۰۰۵). 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 می‌دهد. همچنین، زیادی مسموم می‌کند (دیویدسون و گو، ۲۰۱۲). به علاوه، این کودها نسبت به کودهای محلول بر جمعیت میکروبی خاک و همزیستی قارچ‌های میکوریز اثرهای منفی کم‌تری دارد (الوش و کلارک، ۲۰۰۱؛ وان گیل و همکاران، ۲۰۱۶)؛ درحالی‌که مصرف کودهای شیمیایی فسفر سبب کاهش کلنیزه‌شدن ریشه‌ها با قارچ‌های میکوریز می‌شود (کاهیلوتو و همکاران، ۲۰۰۰؛ گاسلینگ و همکاران، ۲۰۱۳؛ وان گیل و همکاران، ۲۰۱۶). همچنین، تأثیر کودهای آلی فسفر بر میزان کلنیزه‌شدن ریشه‌ها با قارچ‌های میکوریز به سرعت معدنی‌شدن فسفر بستگی دارد. اگر سرعت معدنی‌شدن زیاد نباشد، مصرف کود آلی

فسفر سبب افزایش کلنیزه‌شدن ریشه‌ها می‌شود (گریندلر و همکاران، ۲۰۰۶)؛ اما اگر سرعت معدنی‌شدن زیاد باشد، فسفر قابل جذب گیاه در خاک زیاد شده و بر جمعیت قارچ‌های میکوریز آربوسکولار تأثیر منفی می‌گذارد (سینز و همکاران، ۱۹۹۸). به‌رحال، تولید و مصرف کودهای کندرها فسفر به‌صورت تجارتي در ایران رایج نیست اما در برخی کشورها مانند چین این کار انجام شده است. برای مثال، در یک پژوهش مزرعه‌ای اثر کود کندرها بر تجارتي فسفر (تولیدشده به‌وسیله یک شرکت چینی) بر رشد و جذب عناصر غذایی در گیاه کلزا طی دو سال بررسی و مشاهده شد که جذب فسفر به‌وسیله 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 به‌وسیله گیاه ابتدا افزایش و پس از رسیدن به یک بیشینه، کاهش یافت (شکل ۲). باتوجه به مدل‌های رگرسیونی ارائه‌شده در شکل (۲)، بیشینه عملکرد دانه با مصرف ۱۸۲۷ کیلوگرم کود محلول و ۱۸۶۱ کیلوگرم کود کندرها فسفر حاصل شد که نشان می‌دهد در مورد کود کندرها عملکرد در سطوح بالاتر فسفر نسبت به کود محلول کاهش یافت. همچنین، کارایی مصرف کود فسفر با افزایش مقدار کود کاهش یافت (تیان و همکاران، ۲۰۱۶).



شکل ۲- اثر مقدار کود فسفر از دو منبع کود کندرها (CRF: controlled-release fertilizer) و کود محلول (SF: soluble fertilizer) بر عملکرد دانه (تیان و همکاران، ۲۰۱۶)

حلول‌پذیری کم یا سرعت معدنی‌شدن کم، (۲) حل‌پذیری کم مواد تشکیل‌دهنده کود، (۳) سرعت معدنی‌شدن کم مواد تشکیل‌دهنده کود (گواریکر و همکاران، ۲۰۰۹)؛

روش‌های کندرها نمودن کودهای شیمیایی محلول عامل‌هایی که سبب کندرها شدن یک کود می‌شوند عبارتند از: (۱) وجود یک ماده پوشش‌دهنده با

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

آتاپولگیت^۵ یا پالیگورسکیت^۶ یک کانی رس طبیعی است که به دلیل ساختمان رشته‌رشته‌ای توری‌مانند با تعداد زیادی منافذ نانو، سطح ویژه، جذب سطحی، جذب و نگهداری آب و ظرفیت تبادل یونی زیادی دارد. این کانی اگر مرطوب شود، چسبنده و شکل‌پذیر و اگر خشک شود، کمی منقبض می‌شود (مورای، ۲۰۰۰). آتاپولگیت مقادیر کمی Si, Al, Mg, Fe, K, Ca و Mn داشته و ضمن تجزیه شدن می‌تواند این عناصر را رها نماید (زی و همکاران، ۲۰۱۰). این کانی در جهان ذخایر فراوانی داشته، قیمت آن کم بوده و دوست‌دار محیط‌زیست است؛ بنابراین، می‌توان از آن به‌عنوان یک ماده پوشش‌دهنده در تهیه کودهای مرکب کندرها استفاده کرد. بررسی نشان داده است که کود سوپرفسفات تریپل با پوشش آتاپولگیت رفتار کندرهایی داشته و رهایش فسفر به‌وسیله آن با نیاز گیاه ذرت در طول دوره رشد در یک منطقه نیمه‌خشک چین هم‌زمان گردید. استفاده از این کود کندرها، کارایی مصرف کود فسفر را ۱۱/۰ تا ۲۶/۷ درصد نسبت به کود شیمیایی فاقد آتاپولگیت افزایش داد (گوان و همکاران، ۲۰۱۴).

پتاسیم متافسفات به‌عنوان یک کود کندره‌های فسفر

شاید قدیمی‌ترین کود کندره‌های فسفر، پتاسیم متافسفات (KPO₃) باشد که در سال ۱۹۶۹ در ایستگاه آزمایشی روتامستد انگلستان استفاده شد. در یک پژوهش در ایستگاه آزمایشی روتامستد اثر پتاسیم متافسفات (به‌عنوان یک کود کندرها) و پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات (کود محلول) بر رشد نهال‌های کاج نروژی در دو خزانه با خاک شنی اسیدی بررسی گردید. کود کندره‌های فسفر از نظر درصد بازیابی فسفر و رشد گیاه بهتر از کود محلول بود چون میزان آبشویی فسفر از خاک شنی اسیدی

جوز، ۲۰۱۲). در «دانشنامه کود» مواد پوشش‌دهنده کودهای کندرها به سه دسته تقسیم شده است هرچند این تقسیم‌بندی کامل نیست و همه مواد پوشش‌دهنده را شامل نمی‌شود (گواریکر و همکاران، ۲۰۰۹: ۱) پوشش‌های پلیمری (مانند کولیمرها یا هم‌بسپارهای پلی‌وینیلیدن کلراید (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، پلی‌اتیلن، پلی‌وینیل کلراید، لاتکس^۱، روغن جلا، رس‌ها و غیره پوشش می‌دهند (یان و همکاران، ۲۰۰۸). همچنین، از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر^۲ (ویو و لیو، ۲۰۰۸؛ آئو و همکاران، ۲۰۱۳؛ جیا و همکاران، ۲۰۱۳؛ لوبکوسکی و همکاران، ۲۰۱۵)، پلیمرهای ابرجاذب^۳ آب (لیانگ و همکاران، ۲۵۰۰۷؛ تئودورسکو و همکاران، ۲۰۰۹)، پلیمرهای تجارتي (ما و همکاران، ۲۰۱۳)، لایه نازک اکسیدها (زانگ و همکاران، ۲۰۱۴b) و خاکستر بادی^۴ (دانگ و همکاران، ۲۰۱۶) به‌عنوان مواد پوشش‌دهنده 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 به‌طور معنادار افزایش می‌دهد (نلسون و همکاران، ۲۰۰۹). به‌هرحال، فرایند تولید کودهای کندرها در کارخانه پیچیده بوده و قیمت آن‌ها نیز زیاد است (یان و همکاران، ۲۰۰۸). علاوه‌براین، باقیمانده‌های این مواد مصنوعی در خاک‌ها رها شده و تجزیه آن‌ها نیز به‌سختی انجام می‌شود (نی و همکاران، ۲۰۱۲). در یک پژوهش با استفاده از پارافرمالدهید و کودهای پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات و اوره با روش ویژه‌ای کود کندره‌های NPK تهیه و در خاک مصرف شد و در مدت ۳۰ روز، ۹۱/۸ درصد از فسفر آن به محلول خاک رها شد (زائو و همکاران، ۲۰۱۰).

1-Latex

2-Biodegradable polymers

3-Superabsorbent polymers

4-Fly ash

5-Attapulgite

6-Palygorskite

در تیمارهای کود فسفر کندرها کم تر بود (بنزیان و همکاران، ۱۹۶۹).

استفاده از کیتوسان در تهیه کودهای کندرهای فسفر

کیتوسان^۱ یک آمینوپلی ساکارید با ویژگی های منحصر به فرد از قبیل زیست تخریب پذیری، سازگاری با محیط زیست، سمیت کم و ضد حساسیت بوده و کاربردهای وسیعی در صنعت و پزشکی دارد. برای مثال، در داروسازی در انتقال و رهایش داروها از این ترکیب استفاده می شود (موریا و اینامدر، ۲۰۰۸؛ تویسرکانی و صداقت، ۱۳۹۱). در صنعت کود نیز برای تولید کودهای کندرها از این ترکیب استفاده می شود. ویو و لیو (۲۰۰۸) کود تجارتي مرکب NPK را با پلیمر زیست تخریب پذیر کیتوسان پوشش داده (شکل ۳) 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 کندرها تبدیل کرد (شکل ۴). لوبکاووسکی (۲۰۱۴) کود مرکب تجارتي NPK را با کیتوسان و ترکیب های دیگر مانند موم طبیعی^۲ (پارافین)، گلیسرین و سدیم تری فسفات پوشش داد و آن را به یک کود کندرهای NPK تبدیل کرد (شکل ۵).

تبدیل کودهای فسفر محلول به کودهای کندرها با

استفاده از اسیدهای آلی

برای تبدیل کودهای شیمیایی فسفر به کودهای کندرها از پوشش دادن کودهای شیمیایی فسفر با اسیدهای آلی استفاده شده است. در یک بررسی دانه های کود مونو آمونیوم فسفات را با اسیدهای آلی طبیعی، مصنوعی و هیومیک اسید 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 مونو آمونیوم فسفات با پوشش هیومیک اسید استخراج شده از پیت یک کود کندرها بوده و رهایش فسفر از آن به تدریج انجام شد (شکل ۶)؛

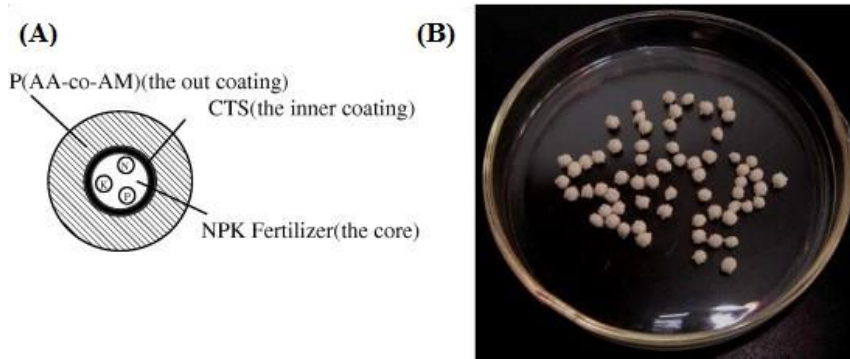
بنابراین، تثبیت فسفر کاهش یافته و درصد بازیابی فسفر ۴۱ درصد نسبت به کود مونو آمونیوم فسفات افزایش یافت. مقدار فسفر لازم برای تولید ۹۰ درصد بیشینه ماده خشک گیاه از منبع مونو آمونیوم فسفات بیش تر از کودهای فسفر کندرها بود (تیکسیرا و همکاران، ۲۰۱۶).

استفاده از کودهای آلی به عنوان کود کندرهای فسفر

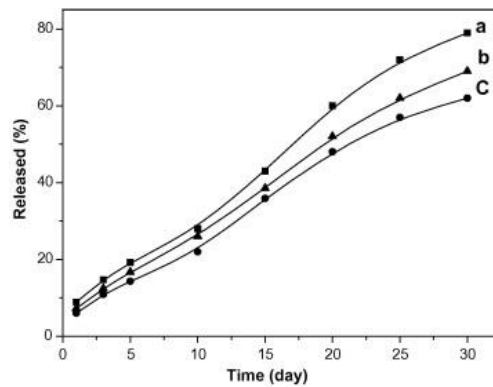
کودهای آلی مانند کود سبز، کودهای حیوانی (گاوی، گوسفندی، مرغی، خوکی، اسبی و غیره)، کمپوست ها و ورمی کمپوست ها به تدریج در خاک تجزیه شده و فسفر رها می کنند. بر اثر تجزیه این کودها اسیدهای آلی مختلف تولید می شود که می تواند فراهمی فسفر در خاک را افزایش دهد. برای کاهش سرعت تجزیه کودهای آلی توصیه شده است که آن ها را به بیوچار و هیدروچار تبدیل نموده و سپس در خاک مصرف نمایند. با این حال، این کودها به تنهایی نمی توانند نیاز گیاه به فسفر را تأمین کنند و لازم است قبل از مصرف در خاک با فسفر غنی شوند یا اینکه کودهای آلی و شیمیایی به صورت توأم مصرف شوند. همچنین، مدیریت نامناسب این کودها می تواند آلودگی محیط زیست را به دنبال داشته باشد (کاظم علیلو و همکاران، ۱۳۹۶؛ عظیم زاده و همکاران، ۱۳۹۸؛ نجفی و همکاران، ۱۳۹۸).

¹-Chitosan

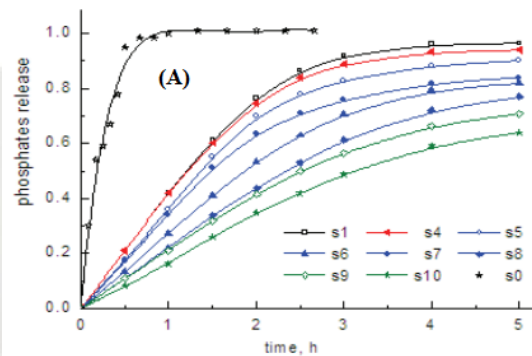
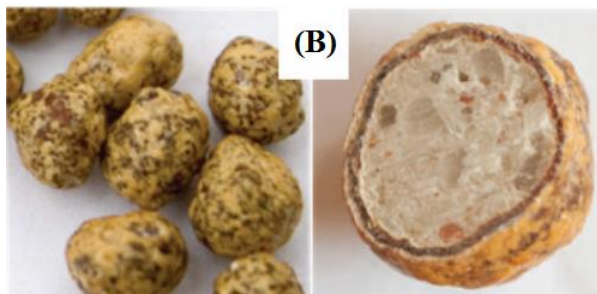
²-Natural wax



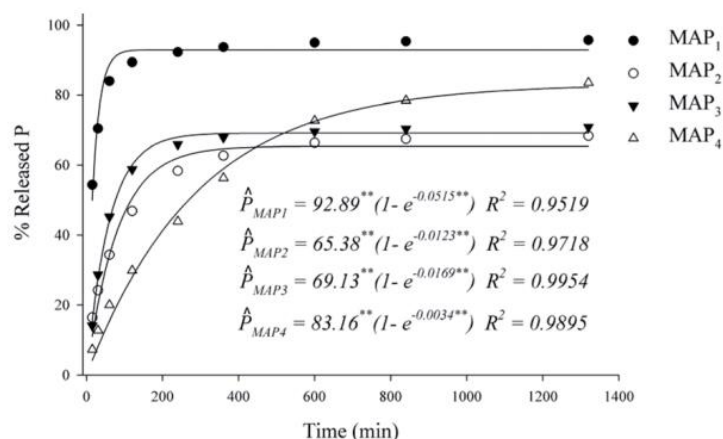
شکل ۳- برش عرضی (A) و دانه‌های کود مرکب NPK پوشش داده شده با پلیمر زیست تخریب پذیر کیتوسان (B) (ویو و لیو، ۲۰۰۸)



شکل ۴- سینتیک رهایش نیترژن (a)، بتاسیم (b) و فسفر (c) در محلول خاک پس از مصرف دانه‌های کود NPK پوشش داده شده با پلیمر زیست تخریب پذیر کیتوسان (ویو و لیو، ۲۰۰۸)



شکل ۵- سینتیک رهایش فسفر از کودهای کندرهای تولید شده (A) و دانه‌های کود NPK کندرهای تولید شده و برش عرضی آن (B) S0: کود مرکب تجاری NPK، S1 تا S10: کودهای کندرها (لوبکووسکی، ۲۰۱۴)



شکل ۶- اثر پوشش دادن مونوآمونیم فسفات ($MAP1$) با یک اسید آلی طبیعی ($MAP2$)، یک اسید آلی مصنوعی ($MAP3$) و یک هیومیک اسید استخراج شده از پیت ($MAP4$) بر سینتیک رهایش فسفر در آب (تیکسیرا و همکاران، ۲۰۱۶)

(وان گیل و همکاران، ۲۰۱۶). در یک بررسی فسفات موجود در ادرار طی فرایندهایی بازیابی شده و به استروویت (کود کندرهای فسفر) تبدیل شد (ویلسناچ و همکاران، ۲۰۰۷). استروویت به راحتی می تواند در مزرعه پخش شود، غلظت فسفر زیادی دارد و تولید آن با کمترین آلودگی فلزهای سنگین انجام می شود (آنتونینی و همکاران، ۲۰۱۲). استروویت اغلب از محصولات جانبی تصفیه فاضلاب تولید می شود (جعفر و همکاران، ۲۰۰۲). به هر حال، با ایجاد تغییراتی در فرایندهای هضم لجن در تصفیه خانه می توان استروویت را در یک واکنش جای^۲ ویژه به صورت کنترل شده تولید کرد. با این کار از آزاد شدن فسفر به آبها جلوگیری شده و از استروویت تولید شده به عنوان یک کود کندرهای آمونیم، فسفات و منیزیم در کشاورزی استفاده می شود (بایور، ۲۰۰۹).

از دیدگاه محیط زیست نیز استروویت به دلیل حل پذیری کم نسبت به کودهای شیمیایی مرسوم مزیت هایی دارد (کایزا و همکاران، ۲۰۱۱؛ تالبویز و همکاران، ۲۰۱۶). اگر بعد از مصرف کودهای شیمیایی مرسوم فسفر بارندگی شدید رخ دهد یا اینکه آب آبیاری زیاد مصرف شود، ممکن است فسفر وارد روان آب شده و باعث بروز غنی شدن آبها شود (هارت و همکاران، ۲۰۰۴). بعد از مخلوط شدن کودهای محلول فسفر با

تولید استروویت به عنوان یک کود کندرهای فسفر از شیرابه ها، 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 دوباره ای 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 (السر و بنت، ۲۰۱۱؛ ویدرز و همکاران، ۲۰۱۵). برای مثال، فسفر استخراج شده از کودهای دامی (گریوس و همکاران، ۱۹۹۹) و فاضلاب انسانی (لی کور و همکاران، ۲۰۰۹) می تواند طی فرایندهایی به کودهای فسفوری تبدیل شده و به راحتی در کشاورزی مصرف شود. با این حال، این روش از نظر فناوری و اقتصادی بودن محدودیت هایی دارد (لیدرر و همکاران، ۲۰۱۴؛ ویدرز و همکاران، ۲۰۱۵).

استروویت^۱ یا آمونیم منیزیم فسفات با فرمول شیمیایی $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ۵/۷ درصد نیتروژن، ۱۲/۶ درصد فسفر و ۹/۹ درصد منیزیم دارد. این ماده یک کود کندرها بوده و در خاک به تدریج حل شده و یونهای فسفات، آمونیم و منیزیم را به محلول خاک آزاد می کند

^۲- Reactor

^۱- Struvite

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 مشاهده شد.

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

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 (هگین و هاریسون، ۱۹۹۳). نجفی و توفیقی (۱۳۸۵ و ۱۳۹۱) گزارش دادند که در خاک‌های شالیزاری شمال ایران، وقتی کود سوپرفسفات تریپل مصرف نمی‌شود، گیاه برنج می‌تواند آپاتیت (سنگ فسفات) را حل نموده و فسفر رها 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 حل‌کننده‌های فسفات، اکسید کننده‌های گوگرد و قارچ‌های میکوریز در خاک مصرف نمایند. عامل‌های مؤثر بر حل‌پذیری سنگ فسفات شامل ویژگی‌های سنگ فسفات (اندازه ذرات و میزان ناخالصی‌ها)، ویژگی‌های خاک (pH، توان جذب کلسیم، توان تثبیت فسفر، رطوبت، دما و غیره)، میزان اسیدی‌شدن جزئی سنگ فسفات و نوع اسید مورد استفاده، ویژگی‌های گیاه (فرایندهای رایزوسفر)، ریزجانداران و غیره می‌باشد. با مدیریت این عامل‌ها می‌توان سنگ فسفات را به یک کود کندهای فسفر تبدیل کرد (هگین و هاریسون، ۱۹۹۳). در یک بررسی، برای بهبود اثربخشی سنگ

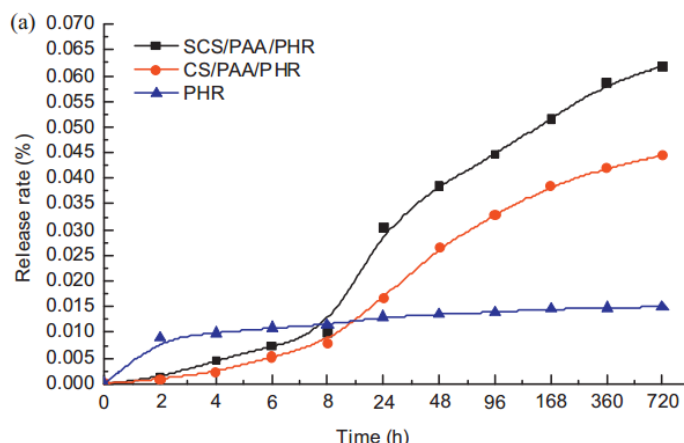
خاک، غلظت بالای از فسفر در محلول خاک برای رشد گیاه ایجاد می‌شود اما به‌سرعت جذب سطوح ذرات خاک شده یا رسوب کرده و از دسترس ریشه گیاه خارج می‌شود (هاولین و همکاران، ۱۹۹۹؛ بارو و دنبات، ۲۰۱۴)؛ اما استروویت به‌عنوان یک کود کندها در طول دوره رشد گیاه، فسفر را مدت طولانی‌تری و هم‌زمان با نیاز گیاه به ریشه آن عرضه می‌کند (ویدرز و همکاران، ۲۰۱۴). 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 (تالبویز و همکاران، ۲۰۱۶). اگرچه یک تا پنج درصد استروویت در آب حل می‌شود، اما بررسی‌ها نشان داده است که اثر آن بر گیاهان مشابه کودهای شیمیایی محلول فسفر است (کابزا و همکاران، ۲۰۱۱؛ آنتونینی و همکاران، ۲۰۱۲؛ تالبویز و همکاران، ۲۰۱۶). دلایل این تناقض و سازوکارهایی که سبب حل‌شدن استروویت می‌شوند، هنوز به‌خوبی روشن نشده است (تالبویز و همکاران، ۲۰۱۶).

فراهمی فسفر برای جذب به‌وسیله گیاه در مراحل اولیه دوره رشد، برای دستیابی به عملکرد مطلوب بسیار مهم است (گرنٹ و همکاران، ۲۰۰۱؛ ندیم و همکاران، ۲۰۱۱). 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 (تالبویز و همکاران، ۲۰۱۶). برای کاهش ناپویاشدن 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 (جینگ و همکاران، ۲۰۱۰).

تالبویز و همکاران (۲۰۱۶) اثر استروویت به‌عنوان یک کود کندهای 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

واکنش دادند. نتایج نشان داد که ترکیب تولید شده رهایش فسفر از سنگ فسفات را بهبود بخشیده و به عنوان یک کود کندرهای فسفر رفتار کرد (شکل ۷، زونگ و همکاران، ۲۰۱۳).

فسفات، افزایش ظرفیت نگهداری آب و تولید کود کندرهای فسفر، سنگ فسفات را با یک پلیمر ابرجاذب آب، نشاسته ذرت (با و بدون واکنش با سولفوریک اسید) و پلی اکریلیک اسید و پتاسیم هیدروکسید طی فرایندهایی



شکل ۷- رهایش فسفر از سنگ فسفات (PHR)، (PHR) + نشاسته ذرت (CS) + پلی اکریلیک اسید (PAA) و (PHR) + نشاسته ذرت واکنش یافته با سولفوریک اسید (SCS) + PAA (زونگ و همکاران، ۲۰۱۳)

یک خیساننده^۱ کاتیونی به نام هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید اصلاح کرده و از آن به عنوان جاذب فسفات استفاده کردند. نتایج آزمایش ستونی نشان داد که ترکیب حاصل به عنوان یک کود کندرهای فسفر عمل کرد.

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

فسفر در بسیاری از خاکها ناپویا است اما در خاکهای شنی تا ۸۱ درصد از کود فسفر مصرف شده به شکل سوپرفسفات می تواند آبشویی شده و از دسترس ریشه گیاهان خارج شود (ویور و همکاران، ۱۹۸۸). 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، به ازای تولید ۰/۷ تن فسفر به شکل سوپرفسفات تریپل، ۱/۵۴ تن فسفوجیپسم^۲ تولید می شود که دفن آن مشکلاتی در محیط زیست ایجاد می کند. از طرف دیگر، تولید کودهای

هی و همکاران (۱۹۹۹) اثر ژئولیت و کودهای اوره، آمونیوم نترات و آمونیوم سولفات را بر حل شدن 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 حل شدن اولیه سنگ فسفات را نسبت به شاهد کاهش دادند اما در طولانی مدت بر اثر اسیدزایی کود اوره و جذب کلسیم به وسیله ژئولیت میانگین حل شدگی سنگ فسفات افزایش یافت. کودهای آمونیوم نترات و آمونیوم سولفات سرعت حل شدن سنگ فسفات را در ابتدا بر اثر کاهش سریع و کوتاه مدت pH، افزایش و سپس به طور جزئی کاهش دادند. پیکرینگ و همکاران (۲۰۰۲) از ترکیب ژئولیت و سنگ فسفات کود کندرهای فسفر تهیه و گزارش کردند که مصرف این کود در خاک سبب افزایش جذب فسفر به وسیله گیاه آفتابگردان شد. میزان عرضه فسفر به وسیله این کود کندرها مشابه کود شیمیایی محلول KH_2PO_4 بود. بانسیوال و همکاران (۲۰۰۶) سطح ژئولیت را با افزودن

¹-Surfactant

²-Phosphogypsum

دما و رطوبت خاک، سرعت رهایش فسفر از کودها افزایش یافت (سرکار و همکاران، ۲۰۱۵).

تبدیل سنگ فسفات به یک کود کندرها با کمک ریزجانداران

مصرف سنگ فسفات در خاک‌های خثی 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 (شارما و همکاران، ۲۰۱۳). 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 (حمدعلی و همکاران، ۲۰۰۸).

پنوار و همکاران (۲۰۱۱) سنگ فسفات را با و بدون باکتری‌های حل‌کننده فسفات (دو سویه باسیلوس) به خاک اضافه و مشاهده کردند که مایه‌زنی باکتری‌ها با سنگ فسفات رهایش فسفر و جذب آن به‌وسیله گیاه برنج و رشد آن را به‌طور معنادار افزایش داد. طالب و بدر (۲۰۰۷) تأثیر سنگ فسفات، شکل نیتروژن (آمونیم و نیترات) و مایه‌زنی باکتری‌های 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 معنادار نداشت اما مصرف سنگ فسفات همراه با نیتروژن آمونومی یا مایه‌زنی باکتری مقدار فسفر قابل‌استخراج خاک، جذب فسفر و رشد گیاه را به‌طور معنادار افزایش داد. سلیم‌پور و همکاران (۱۳۸۹) با انجام یک آزمایش مزرعه‌ای گزارش کردند که تیمار سنگ

شیمیایی فسفر در کارخانه انرژی زیادی را مصرف می‌کند (شولتز و همکاران، ۱۹۹۲)؛ بنابراین، توصیه شده است که به جای اینکه سنگ فسفات در کارخانه فراوری شده و به کودهای محلول تبدیل شود، آن را جزئی اسیدی نموده و به‌عنوان یک کود کندرهای فسفر در تولید محصولات کشاورزی استفاده شود. این کار در راستای کشاورزی پایدار بوده و سبب کاهش هدررفت فسفر از خاک‌های شنی، حفظ محیط‌زیست، کاهش تبدیل فسفر به شکل‌های غیرقابل‌جذب گیاه در خاک و بهبود کارایی مصرف فسفر نسبت به کودهای محلول می‌شود. برای اسیدی کردن جزئی سنگ فسفات از فسفریک اسید یا سولفوریک اسید استفاده می‌شود. بررسی نشان داد که اثربخشی سنگ فسفات جزئی اسیدی شده با فسفریک اسید بهتر از سولفوریک اسید بود که به‌دلیل تشکیل پوشش CaSO_4 بود. اثر سنگ فسفات ۳۰ درصد اسیدی‌شده با فسفریک اسید بر عملکرد گیاهان مرتعی مشابه کودهای سوپرفسفات تریپل و سوپرفسفات ساده بود (راجان و همکاران، ۱۹۹۴).

در یک پژوهش آزمایشگاهی سنگ فسفات در فسفریک اسید و سولفوریک اسید حل شده و با مواد مختلف (پلی‌وینیل‌الکل، 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 فسفریک اسید بیش‌تر از سنگ فسفات اسیدی شده با سولفوریک اسید بود. میزان رهایش فسفر از ترکیب‌های پوشش داده شده کم‌تر از کود دی‌آمونیم فسفات بود. در میان مواد پوشش دهنده، کارایی پلی‌وینیل‌الکل بیش‌تر از پارافین مایع و متیل اولئات بود؛ بنابراین، ترکیب‌های ساخته‌شده می‌توانند به‌عنوان کود کندرهای فسفر عمل کرده و فسفر را به‌تدریج و در طول دوره رشد گیاه و هم‌زمان با نیاز گیاه به‌محلول خاک رها نمایند. نتایج نشان داد که با افزایش

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 تریپل تفاوت معنادار نداشت.

در یک آزمایش، اثر سنگ فسفات، باکتری‌های حل‌کننده فسفات و قارچ‌های میکوریز بر جذب فسفر و رشد گیاه یونجه در بستر کشت شن-ورمی‌کولیت در شرایط گلخانه‌ای بررسی و مشاهده شد که باکتری‌های حل‌کننده فسفات و قارچ‌های میکوریز اثربخشی سنگ فسفات، جذب فسفر و رشد گیاه را افزایش دادند (پیکینی و ازکون، ۱۹۸۷). عمر (۱۹۹۸) 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 تلقیح سنگ فسفات + قارچ‌های حل‌کننده فسفات + قارچ‌های میکوریز (VAM) به دست آمد.

تولید کودهای کندرها 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 (نایر و همکاران، ۲۰۱۰)؛ ماستروناردی و همکاران، (۲۰۱۵). شناخته‌شده‌ترین استفاده نانوذرات در کشاورزی در تولید کودهای کندرها است. استفاده از فناوری نانو در تولید کودها می‌تواند با بهبود عرضه عناصر غذایی به ریشه گیاه و افزایش کارایی مصرف عناصر غذایی، آلودگی محیط‌زیست را کاهش دهد (چووالا، ۲۰۱۷). 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. ویلسون و همکاران (۲۰۰۸) با قرار دادن یک لایه گوگرد در اندازه نانو بر روی کود فسفاتی، کود فسفر کندرها تولید کردند. نانومواد مشابه بر محصولات

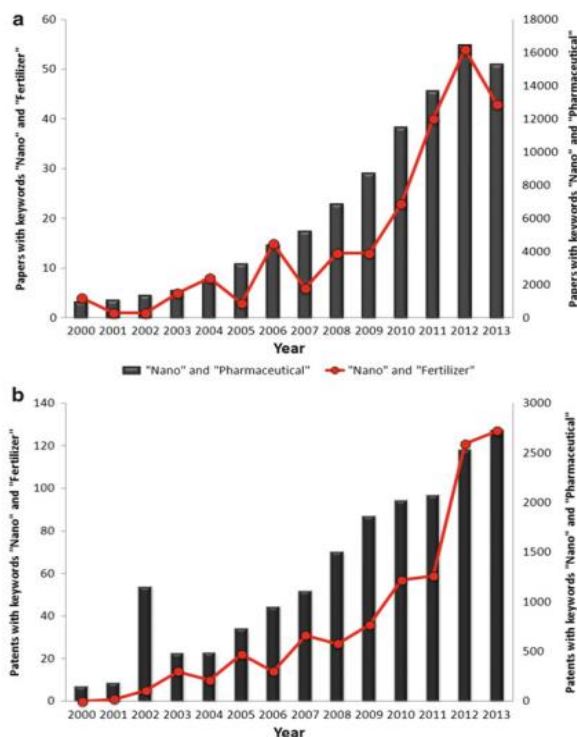
کشاورزی مختلف اثرهای متفاوتی داشته است؛ بنابراین، در آینده باید بررسی‌های بیش‌تری در مورد پاسخ گیاهان مختلف به مصرف نانومواد و تعیین سطوح سمی آن‌ها انجام شود (نایر و همکاران، ۲۰۱۰). میزان مقالات چاپ شده و اختراعات ثبت شده در مورد نانوکودها به سرعت در حال افزایش است (شکل ۸). کاربردهای فناوری نانو در تهیه 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 نانومنافذ خود کود را نگهداری می‌کنند مانند هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای^۱. برخی نانوکودها ممکن است در دو یا سه گروه قرار گیرند (ماستروناردی و همکاران، ۲۰۱۵).

سرکار و همکاران (۲۰۱۵) 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 رهایش فسفر از سه نوع کامپوزیت نانورس-پلیمر ابرجاذب و کود شیمیایی دی‌آمونیم فسفات را در سه نوع خاک (آلفی‌سول، اینسپتی‌سول و ورتی‌سول) باهم مقایسه و مشاهده کردند که هر سه نوع نانوکامپوزیت به‌عنوان کود کندرها 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. لیو و لال (۲۰۱۴) 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 محیط‌زیست 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 هیدروکسی‌آپاتیت + کودهای

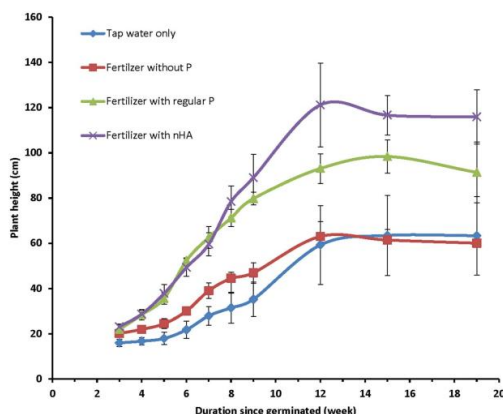
^۱ - Layered double hydroxides (LDHs)

عملکرد دانه را ۲۰/۴ درصد، زیست‌توده بخش هوایی را ۱۸/۲ درصد و زیست‌توده ریشه را ۴۱/۲ درصد افزایش داد. آنان بیش‌ترین ارتفاع گیاه را در تیمار نانوکود هیدروکسی آپاتیت + کودهای شیمیایی مشاهده کردند (شکل ۹).

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 پرلیت + پیت خزه بررسی و مشاهده کردند که مصرف نانوکود هیدروکسی آپاتیت در مقایسه با کود سوپرفسفات تریپل (مونوکلسیم فسفات) سرعت رشد را ۳۲/۶ درصد،



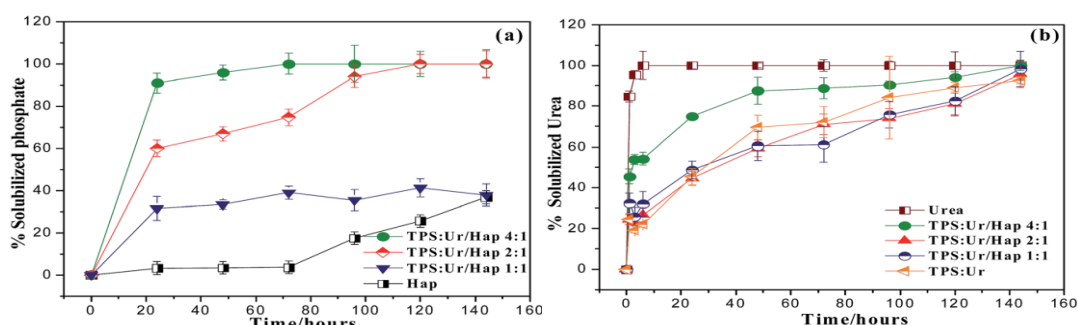
شکل ۸- روند افزایش تعداد مقالات (a) و اختراعات (b) با کلمات کلیدی «نانو» و «کود» (خط قرمز) بر اساس نتایج جستجو در بانک اطلاعاتی SciFinder (ماستروناردی و همکاران، ۲۰۱۵)



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 (لیو و لال، ۲۰۱۴)

ساده، نانوکودی شامل نانوهیدروکسی آپاتیت با پوشش اوره را 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 (۲۰۱۵) اثر نانوکامپوزیت اوره-هیدروکسی آپاتیت را بر رشد سیب زمینی کشت شده در یک خاک لوم سیلتی بررسی و گزارش نمودند که مصرف این نانوکود سبب افزایش عملکرد و کیفیت سیب زمینی و بهبود کارایی مصرف نیتروژن گردید.

گیروتو و همکاران (۲۰۱۵) نانوکامپوزیت اوره-هیدروکسی آپاتیت را تولید و گزارش دادند که سرعت حل شدن آپاتیت در این نانوکامپوزیت بیش تر از سرعت حل شدن آپاتیت خالص بود درحالی که سرعت حل شدن اوره در این نانوکامپوزیت کم تر از اوره خالص بود (شکل ۱۰)؛ بنابراین، استفاده از این نانومواد به عنوان کودهای فاقد آلودگی می تواند ویژگی های رهایش نیتروژن و فسفر را بهبود بخشد. کوتگودا و همکاران (۲۰۱۷) با روشی

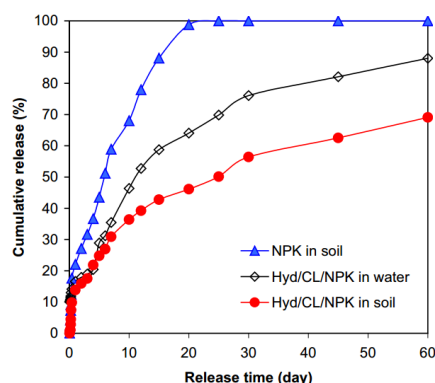


شکل ۱۰- سرعت حل شدن فسفات (a) و سرعت حل شدن اوره (b) در دمای $25^{\circ}C$ و pH ۲ به صورت تابعی از زمان برای هیدروکسی آپاتیت خالص، اوره خالص و نانوکامپوزیت های اوره-هیدروکسی آپاتیت (گیروتو و همکاران، ۲۰۱۵)

ریخت شناسی نانوذرات در بافت گیاهی با نانومیله های هیدروکسی آپاتیت اولیه فرق داشت؛ بنابراین، قسمت عمده نانومیله های هیدروکسی آپاتیت جذب شده به وسیله گیاه در فرایندهای همگون سازی مصرف شده بود. آنان بیان داشتند که از نانومیله های هیدروکسی آپاتیت به عنوان نانوکود فسفر می توان استفاده کرد. رشیدزاده و همکاران (۲۰۱۵) کود مرکب NPK را با نانوکامپوزیت هیدروژل/کلینوپتیلولیت پوشش داده و آن را در خاک مصرف و مشاهده کردند که مصرف این ترکیب مقدار آب نگهداری شده در خاک را افزایش داد و از نظر رهایش NPK دارای ویژگی های کندرهایی بود (شکل ۱۰). رهایش NPK از کود پوشش داده شده با نانوکامپوزیت هیدروژل/کلینوپتیلولیت از پخشیدگی ساده پیروی کرد. اولاد و همکاران (۲۰۱۸) کود کندهای NPK را از پوشش دادن این کودها با نانوکامپوزیت بر پایه کربوکسی متیل سلولز تهیه کردند.

آدهیکاری و همکاران (۲۰۱۴) تأثیر مصرف نانوذرات سنگ فسفات اودایپورا^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 توجه افزایش داد. باین که پاسخ عملکرد ذرت به نانوذرات سنگ فسفات کمی کم تر از شکل سوپرفسفات ساده بود اما نانوذرات سنگ فسفات توانست به عنوان یک منبع فسفر ارزان تر مورد استفاده گیاه قرار گیرد، زیرا برای تهیه آن تنها از روش آسیاب کردن استفاده شد. بالا و همکاران (۲۰۱۴) گزارش کردند که نانومیله-های هیدروکسی آپاتیت تا غلظت $1/0 \text{ mg/mL}$ ، سرعت جوانه زنی و رشد گیاه نخود را افزایش داد اما در غلظت $1/5 \text{ mg/mL}$ ، سبب کاهش سرعت جوانه زنی و رشد گیاه گردید. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا تجمع نانوذرات در بافت گیاه مشاهده شد اما

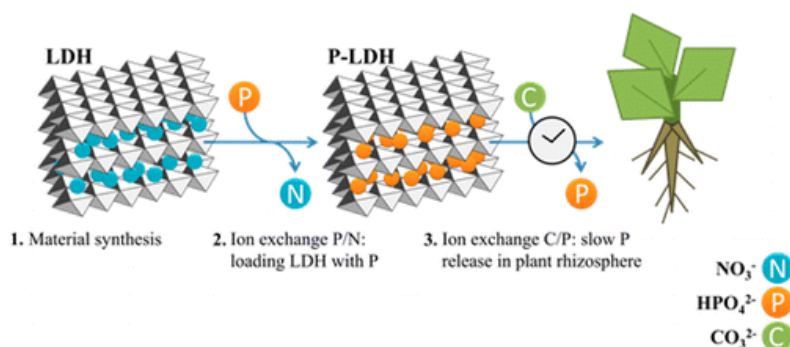
^۱-Udaipur



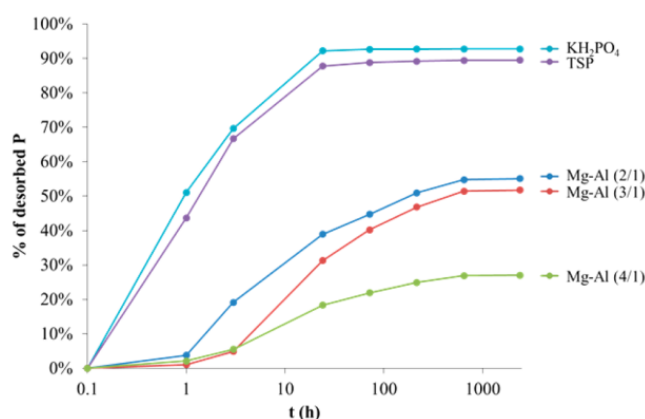
شکل ۱۰- رهایش NPK از کود مرکب NPK و کود NPK پوشش داده شده با نانوکامپوزیت هیدروژل/کلینوپتیلولیت در خاک و آب (رشیدزاده و همکاران، ۲۰۱۵)

فسفات به‌عنوان یک کود کندرهای فسفر در کشاورزی مصرف شود. نحوه قرار گرفتن آنیون‌های نترات، فسفات و کربنات در بین لایه‌های LDH در شکل (۱۱) نشان داده شده است. در یک بررسی پودر Mg-Al-LDH تولید و با فسفات بارگذاری شده (P-LDH) 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 درحالی‌که 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. درحالی‌که تمام سوپرفسفات تریپل و پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات بعد از ۱۰ ساعت در آب حل شد، P-LDH بعد از ۱۰۰۰ ساعت کم‌تر از ۵۰ درصد فسفر جذب شده را رها نمود (شکل ۱۱؛ اورارت و همکاران، ۲۰۱۶). همان‌طور که در شکل (۱۲) مشاهده می‌شود نسبت Mg:Al در جذب فسفات نقش مهمی دارد (لی و همکاران، ۲۰۱۶).

تولید کودهای کندرهای فسفر با استفاده از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای، بیوجار و هیدروچار هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs)، گروهی از ترکیب‌های غیرآلی و غیرسیلیکاتی هستند که ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مشابه کانی‌های رس دارند. ساختار اغلب این ترکیب‌ها شامل ورقه‌های شبه‌بروسایت است که جانشینی کاتیون‌های سه ظرفیتی به جای کاتیون‌های دو ظرفیتی در این ورقه بار مثبت ایجاد می‌کند؛ بنابراین، LDH ها با داشتن بارهای سطحی مثبت و فضاهای بین‌لایه‌ای، توانایی زیادی در جذب آنیون‌ها و اکسی‌آنیون‌ها دارند. این ترکیب‌ها را به‌راحتی می‌توان در آزمایشگاه تولید کرد و معمولاً به دو صورت پودری یا تثبیت شده در بستر ماده‌ای 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 LDH ها با عنوان ترکیب‌های شبه‌هیدروتالکیت نیز شناخته می‌شوند (کاران و آی، ۲۰۱۲؛ حلاج‌نیا و همکاران، ۲۰۱۳). پیشنهاد شده است از LDH ها برای بازیابی فسفات از آب‌ها در تصفیه آب و فاضلاب استفاده شده و LDH های بارگذاری شده با



شکل ۱۱- نحوه قرار گرفتن آنیون‌های نیترات، فسفات و کربنات در بین لایه‌های LDH (اورارت و همکاران، ۲۰۱۶)



شکل ۱۲- سینتیک رهایش فسفر از P-LDH با نسبت متفاوت Mg:Al و دو کود شیمیایی سوپرفسفات تریپل و پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات (اورارت و همکاران، ۲۰۱۶). محور افقی لگاریتمی رسم شده است

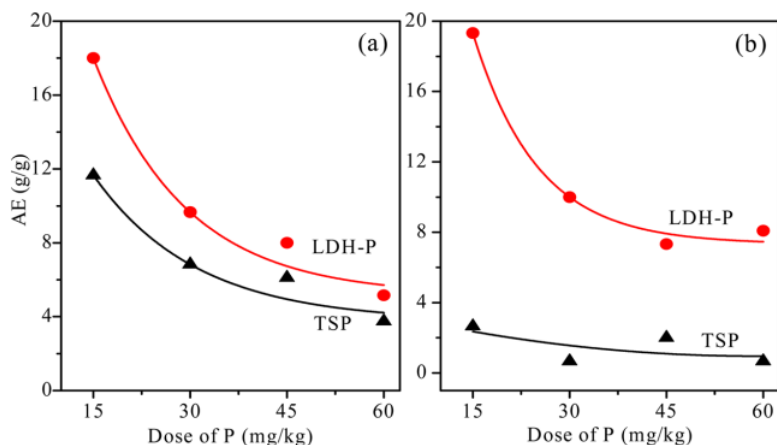
گیاه دریایی سبز (*Ulva lactuca*) استفاده کردند. بنیسیو و همکاران (۲۰۱۷) گزارش دادند که ماده خشک ذرت، کارایی زراعی و درصد بازیابی کود فسفر در تیمار دارای P-LDH به‌طور معنادار بیش‌تر از کود سوپرفسفات تریپل بود (شکل ۱۳). بیوجار^۱ ماده جامد سیاه‌رنگ غنی از کربن پایدار می‌باشد که بر اثر سوزاندن مواد آلی در شرایط بدون اکسیژن و یا کمبود اکسیژن، در دمای کم‌تر از ۷۰۰ درجه سلسیوس تولید می‌شود و به این فرایند، گرماکافت گفته می‌شود. زیست‌توده مواد آلی در طی فرایند گرماکافت تبدیل به گاز زیستی، روغن زیستی و زغال زیستی (بیوجار) می‌شود. از گاز و روغن زیستی می‌توان برای تولید انرژی استفاده کرد و بیوجار به‌علت ویژگی‌های منحصربه‌فردی که دارد، می‌تواند به‌عنوان سوخت و یا اصلاح‌کننده خاک مورد استفاده قرار گیرد (جوزف و لهمان، ۲۰۰۹). تقریباً تمام ترکیب‌ها و پس‌ماندهای آلی

اورارت و همکاران (۲۰۱۷) سه کود مونوآمونیم فسفات، استروویت و P-LDH را به دو شکل پودری و دانه‌ای در دو خاک دارای کمبود فسفر (یکی اسیدی و دیگری آهکی) مصرف و مشاهده کردند که 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 پودری 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-LDH دانه‌ای باقی ماند (۱۰ تا ۲۶ درصد فسفر آن رها شد) که نشان دهنده کندرها بودن این کود بود. کویلراج و همکاران (۲۰۱۳) از نانورقه‌های LDH کلونیدی برای جذب فسفات از محلول‌های آبی استفاده نموده و P-LDH حاصل را به‌عنوان کود فسفر در پرورش یک نوع

^۱-Biochar

و لاشه حیوانات، لجن فاضلاب و پس‌ماندهای آلی صنعتی و شهری قابل تبدیل به بیوپچار هستند (صوحی و همکاران، ۲۰۱۰؛ لهما و همکاران، ۲۰۱۱).

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



شکل ۱۳- کارایی زراعی (AE) کود فسفر از دو منبع سوپرفسفات تریپل (TSP) و LDH-P در دو بافت شنی (a) و رسی (b) (بنیسیو و همکاران، ۲۰۱۷)

بررسی‌ها نشان داده است که بیوپچار و هیدروچار به علت داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد می‌توانند باعث توزیع و تثبیت مناسب ذرات LDH در سطوح خود شده و ظرفیت جذب آنیون را افزایش دهند؛ به طوری که توانایی جذب آنیون توسط ترکیب LDH بر پایه بیوپچار و هیدروچار بسیار بیش‌تر از LDH و بیوپچار یا هیدروچار تنها می‌باشد (زانگ و همکاران، ۲۰۱۳؛ ۲۰۱۴a). لی و همکاران (۲۰۱۶) برای افزایش میزان جذب فسفات به وسیله LDH آن را با بیوپچار حاصل از بقایای نیشکر ترکیب و مشاهده کردند که می‌توان از ترکیب LDH-بیوپچار به عنوان یک جاذب در حذف فسفات از محلول‌های آبی استفاده کرد (شکل ۱۴). آنان سازوکارهای جذب فسفات را تبادل آنیونی، جذب الکترواستاتیک و تشکیل کمپلکس‌های درون-کره‌ای سطحی بیان کردند.

وان و همکاران (۲۰۱۷) برای افزایش گروه‌های عاملی بیوپچار آن را با LDH ترکیب کرده و با استفاده از ترکیب LDH-بیوپچار حاصل، فسفات محلول‌های آبی را جذب کرده و از کامپوزیت بارگذاری شده به عنوان کود فسفر کندرها در کشت کاهو استفاده کردند. نتایج نشان

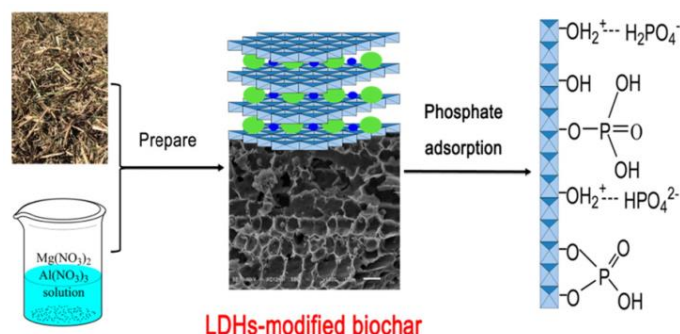
هیدروچار^۱ ماده جامدی است که از فرایند کربونیزه شدن گرمایی^۲ (HTC) یا گرماکافت مرطوب زیست‌توده در یک واکنش‌جا تولید می‌شود. در طی این فرایند، زیست‌توده در حضور حلال (آب و یا غیرآب) و در دمای بیش‌تر از دمای اتاق (۱۶۰ تا ۲۵۰ درجه سلسیوس) و فشار حاصل از خود واکنش (حدود ۲۰ تا ۳۰ بار) و مدت یک تا ۱۲ ساعت دچار تغییرات فیزیکی و شیمیایی شده و به ماده‌ای به نام هیدروچار تبدیل می‌شود (یوشیمورا و بایراپا، ۲۰۰۸؛ لیبرا و همکاران، ۲۰۱۱). محصول HTC به‌طور عمده شامل بخش جامد (هیدروچار) و بخش مایع (محلول واکنش) می‌باشد. نوع پیش‌ماده، دما و زمان واکنش بر ویژگی‌های هیدروچار تولید شده تأثیر زیادی دارد (گاجیک و کوچ، ۲۰۱۲). در تولید هیدروچار نسبت به بیوپچار از دمای کم‌تری استفاده شده و گاز کم‌تری تولید می‌شود. در نتیجه، عملکرد هیدروچار از بیوپچار بیش‌تر است (لیبرا و همکاران، ۲۰۱۱).

¹-Hydrochar

²-Hydrothermal carbonization (HTC)

را نسبت به شاهد به طور معنادار افزایش داد (شکل ۱۵).

داد که مصرف کامپوزیت LDH-بیوچار بارگذاری شده با فسفات به عنوان یک کود کندرها، وزن تر دانه‌های کاهو



شکل ۱۴- تهیه کامپوزیت LDH-بیوچار و جذب فسفات به وسیله آن (لی و همکاران، ۲۰۱۶)



شکل ۱۵- اثر کامپوزیت LDHs-بیوچار بر رشد (وزن تر) دانه‌های کاهو (وان و همکاران، ۲۰۱۷)

تغذیه گیاهان و کودهای کندرهای فسفر استفاده شود. برای کاهش پدیده گرمایش جهانی و کاهش سرعت تجزیه مواد آلی در خاک، توصیه می‌شود مواد آلی مختلف به هیدروچار و بیوچار تبدیل شده و سپس هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای بر پایه هیدروچار و بیوچار تولید و فسفات موجود در شیرابه‌ها و فاضلاب‌ها بر روی آن‌ها بارگذاری شده و بعد به عنوان کود کندرهای فسفر در خاک‌ها مصرف شود. لازم است در مورد روش‌های تهیه کودهای کندرهای فسفر و تأثیر آن‌ها بر رشد گیاهان مختلف پژوهش‌های بیشتری انجام شود. باتوجه به قیمت بیشتر کودهای کندرها نسبت به کودهای شیمیایی رایج، لازم است در آینده با استفاده از فناوری‌های نوین مانند فناوری نانو، کودهای کندرها با قیمت مناسب تهیه شود. در آینده باید بررسی‌های بیشتری در مورد پاسخ گیاهان مختلف به مصرف نانوکودهای فسفر و تعیین سطوح سمی آن‌ها انجام شود. باتوجه به محدودیت منابع

تهیه کود کندرهای فسفر از خاکستر بادی

در یک بررسی خاکستر حاصل از سوزاندن زغال سنگ (خاکستر بادی^۱) در نیروگاه‌های حرارتی تولید برق را به عنوان یک جاذب برای حذف فسفات از پساب‌ها استفاده کردند. نتایج نشان داد که از نمونه‌های بارگذاری شده با فسفات می‌توان به عنوان یک کود کندرهای فسفر در خاک‌های آهکی استفاده کرد. با این کار هم کود فسفر جدیدی تهیه می‌شود، هم از رهاشدن فسفر به محیط‌زیست و آلودگی محیط‌زیست جلوگیری می‌شود و هم از خاکستر تولیدی نیروگاه به طور مطلوب استفاده می‌شود (هرماسی و همکاران، ۲۰۱۷).

پیشنهاد‌های ترویجی

برای بهبود تغذیه فسفر و رشد گیاهان و حفظ محیط‌زیست توصیه می‌شود از راهبرد مدیریت تلفیقی

^۱-Fly ash or flue ash

مطلوب در اختیار کشاورزان قرار گیرد. کشاورزانی که از روش‌های نوین کشاورزی پایدار مانند کودهای کندرهای فسفر استفاده می‌کنند، نباید از سنت‌ها و تجربه‌های ارزنده نیاکان خود که در سال‌های گذشته اندوخته‌اند، غافل باشند. به‌بیان‌دیگر، هم‌زمان با کاربرد فناوری‌های نوین، استفاده از دانش بومی را نیز نباید هنگام مصرف کودهای فسفر فراموش کرد.

مالی اختصاص یافته توسط دولت برای انجام پژوهش‌های مربوط به تولید کودهای کندرهای فسفر لازم است بخش خصوصی نیز در این مورد سرمایه‌گذاری نماید. تعداد کودهای زیستی فسفر در بازار محدود بوده و در مواردی کیفیت لازم را ندارند. ضروری است پژوهش‌های پیش‌تری در مورد امکان همزیست‌سازی ریزجانداران مفید با گیاهان مختلف انجام و کودهای زیستی جدید با کیفیت

فهرست منابع

۱. توپسرکائی، ح.، و ف. صداقت. ۱۳۹۱. کیتین و کیتوسان: ساختار، خصوصیات و کاربردها. مجله بوم‌شناسی آریان، ۲(۳): ۴۰-۲۶.
۲. حیدری، ن.، ع. ریحانی‌تبار، ن. نجفی، و ش. اوستان. 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، ۳(۲): ۲۵۰-۲۳۷.
۳. سلیم‌پور، س.، ک. خاوازی، ح. نادیان، و ح. بشارتی. ۱۳۸۹. تاثیر خاک فسفات همراه با گوگرد و ریزجانداران بر عملکرد و ترکیب شیمیایی کلزا. پژوهش‌های خاک (علوم خاک و آب)، ۲۴(۱): ۱۹-۹.
۴. شهبازی، ک.، و ح. بشارتی. ۱۳۹۲. بررسی اجمالی وضعیت حاصلخیزی خاک‌های کشاورزی ایران. نشریه مدیریت اراضی، ۱(۱): ۱۶-۱.
۵. عظیم‌زاده، ی.، ن. نجفی، ع. ریحانی‌تبار، ش. اوستان، ع. ختایی. ۱۳۹۸. اثر کود فسفر و ترکیب‌های هیدروکسید دوگانه لایه‌ای بر پایه بیوجار و هیدروچار بر ماده خشک و غلظت نیتروژن، فسفر و پتاسیم گیاه ذرت. مهندسی زراعی، ۴۲(۱): ۱۴۶-۱۲۷.
۶. کاظم‌علیلو، س.، ن. نجفی، و ع. ریحانی‌تبار. ۱۳۹۶. افزایش عملکرد و اجزای عملکرد آفتاب‌گردان با مصرف تلفیقی فسفر و لجن فاضلاب در شرایط آبیاری مطلوب و محدود. آب و خاک-دانشگاه فردوسی مشهد، ۳۱(۶): ۱۶۵۰-۱۶۳۷.
۷. مطلبی‌فرد، ر.، ن. نجفی، ش. اوستان. ۱۳۹۳. اثر شرایط مختلف رطوبت خاک و کودهای روی و فسفر بر فسفر قابل‌استخراج یک خاک آهکی. نشریه دانش آب و خاک، ۲۴(۲): ۲۴۱-۲۲۷.
۸. نجفی، ن.، ر. احمدی‌نژاد، ن. علی‌اصغرزاد، و ش. اوستان. ۱۳۹۸. اثر تلفیق اوره با کود دامی و دو نوع کمپوست (لجن فاضلاب و پسماند شهری) بر عملکرد دانه، برگ و ساقه گندم و غلظت نیتروژن، فسفر و پتاسیم آن‌ها. نشریه آب و خاک-دانشگاه فردوسی مشهد، ۳۳(۱): ۸۱-۶۳.
۹. نجفی، ن.، و ح. توفیقی. ۱۳۸۵. بررسی اثر ریزوسفر گیاه برنج بر شکل‌های فسفر معدنی در خاک‌های شالیزار شمال ایران: ۱- شکل‌های فسفر بومی خاک. مجله علوم کشاورزی ایران، ۳۷(۵): ۹۳۳-۹۱۹.
۱۰. نجفی، ن.، و ح. توفیقی. ۱۳۹۰. اثر رژیم رطوبتی و کود فسفر بر فسفر قابل‌جذب و شکل‌های فسفر معدنی در برخی خاک‌های شالیزار شمال ایران. مجله تحقیقات آب و خاک ایران، ۴۲(۲): ۲۶۹-۲۵۷.

۱۱. نجفی، ن.، و ح. توفیقی. 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، ۴۳(۳): ۲۴۲-۲۳۱.
12. Adhikari, T., S. Kundu, V. Meena, and A.S. Rao. 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.
 13. Alloush, G.A., and R.B. Clark. 2001. Maize response to phosphate rock and arbuscular mycorrhizal fungi in acidic soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32: 231–254.
 14. Antonini, S., M.A. Arias, T. Eichert, and J. Clemens. 2012. Greenhouse evaluation and environmental impact assessment of different urine-derived struvite fertilisers as phosphorus sources for plants. *Chemosphere*, 89: 1202–1210.
 15. Ao, L., L. Qin, H. Kang, Z. Zhou, and H. Su. 2013. Preparation, properties and field application of biodegradable and phosphorus-release films based on fermentation residue. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 82: 134–140.
 16. 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.
 17. Bansiwala, A.K., S.S. Rayalu, N.K. Labhasetwar, A.A. Juwarkar, and S. Devotta. 2006. Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(13): 4773–4779.
 18. Barrow, N.J., and A. Debnath. 2014. Effect of phosphate status on the sorption and desorption properties of some soils of northern India. *Plant and Soil*, 378: 383–395.
 19. Baur, R.J. 2009. Waste activated sludge stripping to remove internal phosphorus. US patent 7604740B2.
 20. Benicio, L.P., V.R.L. Constantino, F.G. Pinto, L. Vergutz, Tronto J., and L.M. Costa 2017. Layered double hydroxides: New technology in phosphate fertilizers based on nanostructured materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5: 399–409.
 21. Benzian, B., J. Bolton, and G.E.G. Mattingly. 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.
 22. Cabeza, R., B. Steingrobe, W. Romer, and N. Claassen. 2011. Effectiveness of recycled P products as P fertilisers, as evaluated in pot experiments. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 91: 173–184.
 23. Chhowalla, M. 2017. Slow release nanofertilizers for bumper crops. *ACS Central Science*, 3: 156–157.
 24. Conley, D.J., H.W. Paer, R.W. Howarth, D.F. Boesch, S.P. Seitzinger, K.E. Havens, C. Lancelot, and G.E. Likens. 2009. Controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus. *Science*, 323(5917): 1014–1015.
 25. Cordell, D., and T. Neset. 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.
 26. Cordell, D., J.O. Drangert, and S. White. 2009. The story of phosphorus: global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19(2): 292–305.
 27. Davidson, D., and F.X. Gu. 2012. Materials for sustained and controlled release of nutrients and molecules to support plant growth. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60: 870–876.
 28. Dodds, W.K., W.W. Bouska, J.L. Eitzmann, T.J. Pilger, K.L. Pitts, A.J. Riley, J.T. Schloesser, and D.J. Thornbrugh. 2009. Eutrophication of U.S. freshwaters: analysis of potential economic damages. *Environmental Science & Technology*, 43:12–19.
 29. Dong, Y.J., M.R. He, Z.L. Wang, W.F. Chen, J. Hou, X.K. Qiu, and J.W. Zhang. 2016. Effects of new coated release fertilizer on the growth of maize. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 16(3): 637–649.

30. Elser, J., and E. Bennett. 2011. Phosphorus: a broken biogeochemical cycle. *Nature* 478:29–31.
31. Elser, J.J., S.R. Carpenter, and W.A. Brock. 2014. Regime shift in fertiliser commodities indicates more turbulence ahead for food security. *PLoS One* 9: e93998.
32. Everaert, M., F. Degryse, M.J. McLaughlin, D.D. Vos, and E. Smolders. 2017. Agronomic effectiveness of granulated and powdered P-exchanged Mg-Al LDH relative to struvite and MAP. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(32):6736–6744.
33. Everaert, M., R. Warrinnier, S. Baken, J. Gustafsson, D.D. Vos, and E. Smolders 2016. Phosphate-exchanged Mg–Al layered double hydroxides: A new slow release phosphate fertilizer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4(8):4280–4287.
34. Gajic, A., and H.J. Koch. 2012. Sugar beet (*Beta vulgaris L.*) growth reduction caused by hydrochar is related to nitrogen supply. *Journal of Environmental Quality*, 41:1067–1075.
35. Gao, X., C. Li, M. Zhang, R. Wang, and B. Chen. 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.
36. Giroto, A., S. Fidélis, and C. Ribeiro. 2015. Controlled release from hydroxyapatite nanoparticles incorporated into biodegradable, soluble host matrixes. *RSC Advances*, 5:104179–104186.
37. Gosling, P., A. Mead, M. Proctor, J.P. Hammond, and G.D. Bending 2013. Contrasting arbuscular mycorrhizal communities colonizing different host plants show a similar response to a soil phosphorus concentration gradient. *New Phytologist*, 198: 546–556.
38. Gowariker, V., V.N. Krishnamurthy, S. Gowariker, M. Dhanorkar, and K. Paranjape. 2009. *The fertilizer encyclopedia*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, USA.
39. Grant, C.A., D.N. Flaten, D.J. Tomasiewicz, and S.C. Sheppard. 2001. The importance of early season phosphorus nutrition. *Canadian Journal of Plant Science*, 81: 211–224.
40. Greaves, J., P. Hobbs, D.Chadwick, and P. Haygarth. 1999. Prospects for the recovery of phosphorus from animal manures: a review. *Environmental Technology*, 20: 697–708.
41. Gryndler, M., J. Larsen, H. Hrselova, V. Rezacova, H. Gryndlerova, and J. Kubat. 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.
42. Guan, Y., C. Song, Y. Gan, and F.M. Li. 2014. Increased maize yield using slow-release attapulgite-coated fertilizers. *Agronomy for Sustainable Development*, 34: 657–665.
43. Hagin, J., and R. Harrison. 1993. Phosphate rocks and partially-acidulated phosphate rocks as controlled-release P fertilizers. *Fertilizer Research*, 35: 25–31.
44. Halajnia, A., S. Oustan, N. Najafi, A.R. Khataee, and A. Lakzian 2013. Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 80–81: 305–312.
45. Hamdali, H., B. Bouizgarne, M. Hafidi, A. Lebrihi, M. Virolle, and Y. Ouhdouch. 2008. Screening for rock phosphate solubilizing actinomycetes from Moroccan phosphate mines. *Applied Soil Ecology*, 38(1): 12–19.
46. 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.
47. Hart, M.R., B.F. Quin, and M.L. Nguyen. 2004. Phosphorus runoff from agricultural land and direct fertiliser effects. *Journal of Environmental Quality*, 33: 1954–1972.
48. Havlin, J.L., J.D. Beaton, S.L. Tisdale, and W.L. Nelson. 1999. *Soil fertility and fertilizers: An introduction to nutrient management*. Sixth Edition, Prentice Hall, New Jersey, USA.
49. He, Z.L., V.C. Baligar, D.C. Martens, K.D. Ritchey, and M. Elrashidi. 1999. Effect of byproduct, nitrogen fertilizer, and zeolite on phosphate rock dissolution and extractable phosphorus in acid soil. *Plant and Soil*, 208: 199–207.
50. Hermassi, M., C. Valderrama, N. Moreno, O. Font, X. Querol, N.H. Batis, and J.L. Cortina. 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.
51. Jaffer, Y., T. Clark, P. Pearce, and S. Parsons. 2002. Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research*, 36: 1834–1842.
 52. Jia, X., Z. Ma, G. Zhang, J. Hu, Z. Liu, H. Wang, and F. Zhou. 2013. Polydopamine film coated controlled–release multielement compound fertilizer based on mussel-inspired chemistry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61: 2919–292.
 53. Jing, J., Y. Rui, F. Zhang, Z. Rengel, and J. Shen. 2010. Localized application of phosphorus and ammonium improves growth of maize seedlings by stimulating root proliferation and rhizosphere acidification. *Field Crops Research*, 119: 355–364.
 54. Jones, J.B. Jr. 2012. *Plant nutrition and soil fertility manual*. Second Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. USA.
 55. Joseph, S., and J. Lehmann. 2009. *Biochar for environmental management: Science and technology*. Earthscan, London, UK.
 56. Kahiluoto, H., E. Ketoja, and M. Vestberg. 2000. Promotion of utilization of arbuscular mycorrhiza through reduced P fertilization 1. Bioassays in a growth chamber. *Plant and Soil*, 227: 191–206.
 57. Karan, B.Z., and A.N. Ay. 2012. Layered double hydroxides-multifunctional nanomaterials. *Chemical Papers*, 66(1): 1–10.
 58. Koilraj, P., C.A. Antonyraj, V. Gupta, C.R.K. Reddy, and S. Kannan. 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.
 59. Kottogoda, N., C. Sandaruwan, G. Priyadarshana, A. Siriwardhana, U.A. Rathnayake, D.M.B. Arachchige, A.R. Kumarasinghe, D. Dahanayake, V. Karunaratne, and G.A.J. Amaratunga. 2017. Urea–hydroxyapatite nanohybrids for slow release of nitrogen. *ACS Nano*, 11(2): 1214–1221.
 60. Le Corre, K.S., E. Valsami–Jones, P. Hobbs, and S.A. Parsons. 2009. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39: 433–477.
 61. Lederer, J., D. Laner, and J. Fellner. 2014. A framework for the evaluation of anthropogenic resources: the case study of phosphorus stocks in Austria. *Journal of Cleaner Production*, 84:368–381.
 62. Lehmann, J., M.C. Rillig, J. Thies, C.A. Masiello, W.C. Hockaday, and D. Crowley. 2011. Biochar effects on soil biota: A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43: 1812–1836.
 63. Li, R., J.J. Wang, B., Zhou M.K. Awasthi, A. Ali, Z. Zhang, L.A. Gaston, A.H., and A. Mahar. 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.
 64. Liang, R., M.Z. Liu, and L. Wu. 2007. Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention. *Reactive and Functional Polymers*, 67: 769–779.
 65. Libra, J.A., K.S. Ro, C. Kammann, A. Funke, N.D., Berge Y. Neubauer, M. Titirici, C. Fuhner, O. Bens, J. Kern, and K.H. Emmerich. 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.
 66. Liu, R.Q., and R. Lal. 2014. Synthetic apatite nanoparticles as a phosphorus fertilizer for soybean (*Glycine max*). *Scientific Reports–Nature*, 4: 5686.
 67. 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.
 68. Lubkowski, K., A. Smorowska, B. Grzmil, and A. Kozłowska. 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.

69. Ma, Z., X. Jia, G. Zhang, J. Hu, X. Zhang, Z. Liu, H. Wang, and F. Zhou. 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.
70. Malhi, S.S., L.K. Haderlein, D.G. Pauly, and A.M. Johnston. 2000. Improving fertilizer phosphorus use efficiency. *Better Crops*, 86: 8–9.
71. Marschner, P. 2012. *Marschner's mineral nutrition of higher plants*. Third Edition, Elsevier, Academic Press, Waltham, USA.
72. Mastronardi, E., P. Tsae, X. Zhang, C. Monreal, and M.C. DeRosa. 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.
73. McLaughlin, M.J., T.M. McBeath, R. Smernik, S.P. Stacey, B. Ajiboye, and C. Guppy. 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.
74. Mourya, V.K., and N.N. Inamdar. 2008. Chitosan–modifications and applications: Opportunities galore. *Reactive and Functional Polymers*, 68(6): 1013–1051.
75. Murray, H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17(5–6): 207–221.
76. Nadeem, M., A. Mollier, C. Morel, A. Vives, L. Prud'homme, and S. Pellerin. 2011. Relative contribution of seed phosphorus reserves and exogenous phosphorus uptake to maize (*Zea mays* L.) nutrition during early growth stages. *Plant and Soil*, 346: 231–244.
77. Nair, R., S.H. Varghese, B.G. Nair, T. Maekawa, Y. Yoshida, and D.S. Kumar. 2010. Nanoparticulate material delivery to plants. *Plant Science*, 179: 154–163.
78. Nelson, K.A., S.M. Paniagua, and P.P. Motavalli. 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.
79. Ni, B., S. Lu, and M. Liu. 2012. Novel multinutrient fertilizer and its effect on slow release, water holding, and soil amending. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(40):12993–13000.
80. Olad, A., H. Zebhi, D.Salari, A. Mirmohseni, and A. Reyhanitabar. 2018. Slow-release NPK fertilizer encapsulated by carboxymethyl cellulose-based nanocomposite with the function of water retention in soil. *Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications*, 90: 333–340.
81. 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.
82. Panhwar, Q.A., O. Radziah, A.R. Zaharah, M. Sariah, and I.M. Razi. 2011. Role of phosphate solubilizing bacteria on rock phosphate solubility and growth of aerobic rice. *Journal of Environmental Biology*, 32(5):607–612.
83. Piccini, D., and R. Azcon. 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.
84. Pickering, H.W., N.W. Menzies, and M.N. Hunter. 2002. Zeolite/rock phosphate—a novel slow release phosphorus fertiliser for potted plant production. *Scientia Horticulturae*, 94(3–4): 333–343.
85. Pitman, M.G., and A. Lauchli. 2002. Global impact of salinity and agricultural ecosystems. Pp. 3–20. In: Lauchli A. and Luttge U. (eds.), *Salinity: Environment-Plants-Molecules*. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands.
86. Rajan, S.S.S., M.B. O'Connor, and A.G. Sinclair. 1994. Partially acidulated phosphate rocks: Controlled release phosphorus fertilizers for more sustainable agriculture. *Fertilizer Research*, 37: 69–78.
87. Rashidzadeh, A., A. Olad, and A. Reyhanitabar. 2015. Hydrogel/clinoptilolite nanocomposite-coated fertilizer: swelling, water-retention and slow-release fertilizer properties. *Polymer Bulletin*, 72: 2667–2684.

88. Reijnders, L. 2014. Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 93: 32–49.
89. Sainz, M.J., M.T. Taboada-Castro, and A. Vilarino. 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.
90. Sarkar, S., S.C. Datta, and D.R. Biswas. 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. Springer India.
91. Schultz, J.J., D.I. Gregory, and O.P. Engelstad. 1992. Phosphate fertilizers and the environment. International Fertilizer Development Centre, Muscle Shoals, Alabama, USA.
92. Sharma, S.B., R.Z. Sayyed, M.H. Trivedi, and T.A. Gobi. 2013. Phosphate solubilizing microbes: sustainable approach for managing phosphorus deficiency in agricultural soils. *Springer plus*, 2(587): 1–14.
93. Shaviv, A., and R.L. Mikkelsen. 1993. Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation- A review. *Fertilizer Research*, 35(1–2): 1–12.
94. Shoji, S. 2005. Innovative use of controlled availability fertilizers with high performance for intensive agriculture and environmental conservation. *Science in China Series C: Life Sciences*, 48: 912–920.
95. Sohi, S.P., E. Krull, E. Lopez-Capel, and R. Bol. 2010. A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy*, 105: 47–82.
96. Taalab, A.S., and M.A. Badr. 2007. Phosphorous availability from compacted rock phosphate with nitrogen to sorghum inoculated with phospho-bacterium. *Journal of Applied Science and Research*, 3: 195–201.
97. Talboys, P.J., J. Heppell, T. Roose, J.R. Healey, D.L. Jones, and P.J.A. Withers. 2016. Struvite: a slow-release fertiliser for sustainable phosphorus management? *Plant and Soil*, 401: 109–123.
98. Teixeira, R.D.S., I.R. da Silva, R.N. de Sousa, M. Mattiello, and E.M.B. Soares. 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.
99. Teodorescu, M., A. Lungu, P.O. Stanescu, and C. Neamtu. 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.
100. Tian, C., X. Zhou, Q. Liu, J. Peng, W. Wang, Z. Zhang, Y. Yang, H. Song, and C. Gun. 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.
101. Trenkel, M.E. 2010. Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers: An option for enhancing nutrient efficiency in agriculture. Second edition, International Fertilizer Industry Association (IFA), Paris, France
102. Van Geel, M., M. De Beenhouwer, T. Ceulemans, K. Caes, A. Ceustermans, D. Bylemans, A. Gomand, B. Lievens, and O. Honnay. 2016. Application of slow-release phosphorus fertilizers increases arbuscular mycorrhizal fungal diversity in the roots of apple trees. *Plant and Soil*, 402: 291–301.
103. Wan, S., S. Wang, Y. Li, and B. Gao. 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.
104. Weaver, D.M., G.S.P. Ritchie, G.C. Anderson, and D.M. Deeley. 1988. Phosphorus leaching in sandy soils. I. Short term effects of fertilizer applications and environmental conditions. *Australian Journal of Soil Research*, 26:177–190.

105. Wilsenach, J.A. A., C.A.H. Schuurbiens, and M.C.M. van Loosdrecht. 2007. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. *Water Research*, 41:458–466.
106. Wilson, M.A., N.H. Tran, A.S. Milev, G.S.K. Kannangara, H. Volk, and G.Q.M. Lu. 2008. Nanomaterials in soils. *Geoderma*, 146: 291–302.
107. Withers, P.J.A., C. Neal, H.P. Jarvie, and D.G. Doody. 2014. Agriculture and eutrophication: where do we go from here? *Sustainability*, 6(9): 5853–5875.
108. Withers, P.J.A., K.C. van Dijk, T. Neset, T. Nesme, O. Oenema, G.H. Rubak, O.F. Schoumans, B. Smit, and S. Pellerin. 2015. Stewardship to tackle global phosphorus inefficiency: the case of Europe. *Ambio*, 44(Suppl. 2):193–206.
109. Wu, L., and M. Liu. 2008. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. *Carbohydrate Polymers*, 72(2): 240–247.
110. Xie, L., M. Liu, B. Ni, X. Zhange, and Y. Wang. 2010. Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgite. *Chemical Engineering Journal*, 167: 342–348.
111. Yan, X., J.Y. Jin, P. He, and M.Z. Liang. 2008. Recent advances on the technologies to increase fertilizer use efficiency. *Agricultural Sciences in China*, 7(4): 469–479.
112. Yoshimura, M., and K. Byrappa. 2008. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*, 48: 2085–2103.
113. Zhang, Q.L., Zhang, M., Tian, W.B., 2001. Leaching characteristics of controlled release and common fertilizers and their effects on soil and ground water quality. *Soil Environ. Sci.* 10, 98–103.
114. Zhang, M., B. Gao, J. Chen, Y. Li, A.E. Creamer, and H. Chen. 2014b. Slow-release fertilizer encapsulated by graphene oxide films. *Chemical Engineering Journal*, 255: 107–113.
115. Zhang, M., B. Gao, J. Fang, A.E. Creamer, and J.L. Ullman. 2014a. Self-assembly of needle-like layered double hydroxide (LDH) nanocrystals on hydrochar: Characterization and phosphate removal ability. *RSC Advances*, 4(53): 28171–28175.
116. Zhang, M., B. Gao, Y. Yao, and Inyang M. 2013. Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. *Chemosphere*, 92: 1042–1047.
117. Zhao, G., Y. Liu, Y. Tian, and Y. Sun. 2010. Preparation and properties of macromolecular slow-release fertilizer containing nitrogen, phosphorus and potassium. *Journal of Polymer Research*, 17:119–125.
118. Zhong, K., Z.T. Lin, X.L. Zheng, G.B. Jiang, Y.S. Fang, X.Y. Mao, and Z.W. Liao. 2013. Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers. *Carbohydrate Polymers*, 92(2):1367–1376.

Sustained/Controlled-Release Phosphorus Fertilizers: An Option for Enhancing Phosphorus Use Efficiency in Agriculture and Abating the Environmental Hazards

N. Najafi¹

Professor of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
n-najafi@tabrizu.ac.ir

Received: November 2019 and Accepted: October 2020

Abstract

Phosphorus (P) is a macronutrient of high consumption required by plants. Most agricultural soils around the world are poor in phosphorus and P fertilizers are used as a remedy. Not only are the fertilizers low in use efficiency but their application has also exacerbated the eutrophication of water bodies and the associated environmental pollution. This is while P fertilizers are extracted from the finite and non-renewable phosphate rock reserves, causing their rising prices over time as more P fertilizers will be needed to produce more food for the growing global population. P fertilizer management is, therefore, a key parameter in agricultural production. This is why a lot of attention has been recently paid to the application of sustained/controlled-release P fertilizers (SRF/CRF) in order to improve upon P use efficiency and plant growth at reduced environmental costs. The designation SRF/CRF is due to the lower water solubility of such fertilizers compared to conventional ones so that nutrients are supplied to plant roots over longer periods of time. Unlike SRFs, CRFs are characterized by well-controlled nutrient release rate, pattern, and duration. The methods used to manufacture P SRF include: 1) Coating the fertilizer with such materials as: a) polymers (including biodegradable polymers like chitosan, water-superabsorbent polymers, PVDC copolymers, polyolefins, polyurethanes, urea-formaldehyde resins, polyesters, and alkyd resins), b) sulfur, c) sulfur-polymers, d) organic acids, e) paraffin, f) clays, and g) fly ash; 2) Preparing SRFs from materials with a low solubility or a low mineralization rate; 3) Conversion of phosphate rock into P SRF using such different methods as partial acidification and phosphate solubilizing microorganisms; 4) Manufacturing P SRFs via nanotechnology-based techniques; 5) Producing P SRFs using phosphate-loaded layered double hydroxides, biochar, and hydrsochar; and 6) Using fly ash to manufacture SRF. The present article examines these methods and the effects of each on P use efficiency and the growth of different plants. It is generally concluded that P SRFs or CRFs improve P use efficiency and plant growth.

Keywords: Nanotechnology, Phosphorus, Slow-release fertilizer, Use efficiency

¹ Corresponding author: Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, 5166616422, Tabriz, Iran