



A comprehensive overview of slow / controlled-release fertilizers and production methods and their advantages and disadvantages

Mehri Salimi¹, Elaheh Motamedi^{*2}, Zohreh Alvyar³, Mohsen Beygi⁴

1. Dept. of Soil and Water Research, Agricultural and Natural Resources Research and Education Center of Hamedan, Agricultural Research, Education and Extension Organization, Hamedan, Iran. E-mail: smehrimi@yahoo.com
2. Corresponding Author, Dept. of Nanotechnology, Agricultural Biotechnology Research Institute of Iran (ABRII), Agricultural Research Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran. E-mail: motamedi.elahesh@gmail.com
3. Dept. of Soil and Water Research, Agricultural and Natural Resources Research and Education Center of Ardebil (Moghan), Agricultural Research, Education and Extension Organization, Ardebil, Iran. E-mail: Zohre_alvyar@yahoo.com
4. Dept. of Soil and Water Research, Agricultural and Natural Resources Research and Education Center of Hamedan, Agricultural Research, Education and Extension Organization, Hamedan, Iran. E-mail: mohsenbeygi63@gmail.com

Article Info

Article type:

Full Length Research Paper

Article history:

Received:

Revised:

Accepted:

Keywords:

Coating,
Controlled-release,
Fertilizer,
Matrice,
Slow-release

ABSTRACT

Background and Objectives: Indiscriminate use of chemical fertilizers, especially nitrogen, not only imposes heavy costs on farmers, but also causes environmental pollution. Nitrate is easily leached out of the reach of plants due to its lack of retention by soil particles. The entry of excess phosphorus and nitrate into surface and underground water causes the phenomenon of eutrophication, reduction of oxygen level, excessive increase of unwanted species, and finally the death of aquatic life. Increased nitrate concentrations in drinking water can threaten the health of people, especially children. Also, greenhouse gas emissions and the accumulation of heavy metals are other consequences of the excessive use of chemical fertilizers. One of the effective methods for improving nutrient use efficiency and reducing environmental risks is the use of slow-release fertilizers. These types of fertilizers are specifically designed to release their nutrients in a controlled manner throughout the plant's growth period. This feature not only increases crop yield but also improves the absorption of essential nutrients from the soil.

Materials and Methods: In this article, an attempt has been made to explain the concept of slow/controlled-release fertilizers and their differences, nutrient release mechanisms, and factors affecting them. Also, types of slow/controlled release fertilizers, production methods, required equipment, and the advantages and disadvantages of each method have been examined. Matrice and coating methods are used to synthesize fertilizers with physical barriers. The fertilizers are coated with inorganic compounds such as sulfur or organic compounds such as resins and thermoplastic Polymer. The release of nutrients takes place through the processes of diffusion, chemical decomposition, swelling, and osmosis. Fertilizer coating is done by two physical and chemical methods. The physical method includes fluid bed, pan coating, rotary drum coating, melting and extrusion, and chemical methods of inverse suspension polymerization, solution polymerization or cross-linking, and microwave irradiation.

Results: Although in most cases, slow/controlled release fertilizers are used interchangeably, the two are different. The rate of nutrient release from slow-release fertilizers is slower than that of conventional fertilizers, but the rate, duration, and pattern of release cannot be controlled. However, the rate, duration, and pattern of release in controlled-release fertilizers can be controlled and occurs over a specific time period. Slow-release fertilizers are divided into three groups, including compounds with low-soluble organic nitrogen, such as urea-formaldehyde and isobutylidene diurea, water-soluble fertilizers with a physical barrier, and low-soluble inorganic fertilizers.

Conclusion: One-time use of slow/controlled release fertilizers reduces labor costs due to reduced need for fertilization. These fertilizers increase plant access to nutrients by controlling the release of nutrients and reducing risks and toxicity. They also increase seed germination and the growth of quality crops. Factors such as temperature, pH, and ionic strength of the environment affect the release of nutrients from fertilizers synthesized using the matrix method. While the release of nutrients from coated fertilizers depends on factors such as the size of the fertilizer granules, the thickness and uniformity of the coating, the type of material, as well as the type of crosslinking and filler, and temperature. As the thickness of the coating layers, granule size, and coating uniformity increase, the rate of nutrient release decreases. Fluidized bed and pan coating methods are among the most widely used methods for coating fertilizers. Although the melt extrusion method is a very simple method, it also requires expensive equipment. Although these fertilizers are more expensive than conventional fertilizers, they have many advantages over them that justify the higher cost. The price of imported SRFs in Iran is influenced by factors related to currency and market demand. These fertilizers are more expensive than conventional fertilizers due to the need for more complex production technology and special materials for coating. Overall, according to recent research, the production of SRFs is moving towards the use of new technologies such as nanocomposites, natural polymers, and low-cost biomaterials. This trend, in addition to reducing the environmental impacts of chemical fertilizers, is also considered an effective step towards achieving sustainable and smart agriculture. This article can provide farmers, producers, researchers, and interested students with useful information on the advantages and disadvantages of slow/controlled release fertilizers, production methods and equipment required, a better understanding of the nutrient release mechanism, and the limitations of each method.

Cite this article: Salimi, Mehri, Motamedi, Elaheh, Alvyar, Zohreh, Beygi, Mohsen. 2025. A comprehensive overview of slow / controlled-release fertilizers and production methods and their advantages and disadvantages. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, (), .



© The Author(s).

DOI: -----

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources



مروری جامع بر انواع کودهای آهسته/کنترل رهش و روش‌های تولید و مزایا و معایب آنها

مهری سلیمی^۱، الهه معتمدی^{۲*}، زهره الویار^۳، محسن بیگی^۴

۱. واحد تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان همدان، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، همدان، ایران. رایانامه: smehrimi@yahoo.com
۲. نویسنده مسئول، بخش نانوتکنولوژی، پژوهشگاه بیوتکنولوژی کشاورزی ایران، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران. رایانامه: motamedi.elah@ gmail.com
۳. بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان اردبیل (مغان)، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، اردبیل، ایران. رایانامه: Zohre_alvyar@yahoo.com
۴. واحد تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان همدان، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، همدان، ایران. رایانامه: mohsenbeygi63@gmail.com

چکیده	اطلاعات مقاله
<p>سابقه و هدف: استفاده بی‌رویه از کودهای شیمیایی، به ویژه نیتروژن، نه تنها هزینه‌های سنگینی را بر دوش کشاورزان می‌گذارد، بلکه موجب آلودگی محیط زیست می‌شود. نیترات به دلیل عدم تثبیت در خاک به راحتی از دسترس گیاهان خارج می‌شود. ورود نیترات مازاد به آب‌های سطحی و زیرزمینی منجر به پدیده غنی‌شدن آب‌ها و به تبع آن، کاهش سطح اکسیژن، افزایش گونه‌های ناخواسته و در نهایت مرگ آبزیان می‌شود. افزایش غلظت نیترات در آب آشامیدنی می‌تواند سلامت افراد، به ویژه کودکان را تهدید کند. همچنین، انتشار گازهای گلخانه‌ای و تجمع فلزات سنگین از دیگر عواقب ناشی از استفاده بی‌رویه از کودهای شیمیایی به شمار می‌رود. یکی از روش‌های مؤثر برای بهبود کارایی مصرف عناصر غذایی و کاهش خطرات زیست‌محیطی، استفاده از کودهای آهسته‌رهش است. این نوع کودها به‌طور خاص طراحی شده‌اند تا عناصر غذایی خود را به‌صورت کنترل‌شده در طول دوره رشد گیاه رهاسازی کنند. این ویژگی علاوه بر افزایش عملکرد محصول جذب عناصر غذایی ضروری از خاک را نیز بهبود می‌بخشد.</p>	<p>نوع مقاله: مقاله کامل علمی - پژوهشی</p> <p>تاریخ دریافت:</p> <p>تاریخ ویرایش:</p> <p>تاریخ پذیرش:</p> <p>واژه‌های کلیدی: آهسته‌رهش، پوشش‌دهی، کنترل‌رهش، کود، ماتریس</p>
<p>مواد و روش‌ها: در این مقاله سعی شده است تا مفهوم کودهای آهسته/کنترل‌رهش و تفاوت‌های آن‌ها، مکانیسم‌های رهاسازی عناصر غذایی و عوامل مؤثر بر آن‌ها توضیح داده شود.</p>	

همچنین انواع کودهای آهسته/کنترل رهش، روش‌های تولید، تجهیزات مورد نیاز و مزایا و معایب هر روش مورد بررسی قرار گرفته است. برای تولید کودهای با موانع فیزیکی از روش‌های ماتریس و پوشش‌دهی استفاده می‌شوند. کودها با ترکیبات غیرآلی مانند گوگرد یا ترکیبات آلی مانند رزین و پلی‌مترموپلاستیک پوشش‌دهی می‌شوند. رهاسازی عناصر غذایی از طریق فرایندهای انتشار، واکنش یا تجزیه شیمیایی، تورم، و اسمز انجام می‌شود. کودها به دو روش فیزیکی و شیمیایی پوشش‌دهی می‌شوند. روش فیزیکی شامل بستر سیال، پوشش پن، پوشش‌دهی با روتاری درام، ذوب و اکستروژن و روش‌های شیمیایی شامل پلی‌میرزاسیون معکوس سوسپانسیون، پلی‌میرزاسیون محلول/اتصال عرضی و تابش مایکروویو می‌باشد.

یافته‌ها: اگرچه در بیشتر موارد، کودهای آهسته/کنترل رهش به جای یک‌دیگر استفاده می‌شوند، اما این دو متفاوت از هم هستند. سرعت رهاسازی عناصر غذایی از کودهای آهسته‌رهش کندتر از کودهای معمولی است، اما سرعت، مدت و الگوی رهاسازی در آن‌ها قابل کنترل نیست. با این حال، سرعت، مدت و الگوی رهاسازی در کودهای کنترل‌شده قابل کنترل است و در یک بازه زمانی مشخص انجام می‌شود. کودهای آهسته‌رهش به سه گروه تقسیم می‌شوند: ترکیبات با نیتروژن آلی کم‌محلول، مانند اوره-فرم‌آلدهید و ایزوویتیلیدین دی‌اوره، کودهای محلول در آب با یک مانع فیزیکی و کودهای معدنی کم‌محلول.

نتیجه‌گیری: استفاده یک‌باره از کودهای آهسته/کنترل رهش هزینه‌های نیروی کار را به دلیل کاهش نیاز به کوددهی کاهش می‌دهد. این کودها با کنترل رهاسازی عناصر غذایی و کاهش خطرات و سمیت، دسترسی گیاهان به عناصر غذایی را افزایش می‌دهند. همچنین، موجب افزایش جوانه‌زنی بذر و رشد محصولات با کیفیت می‌گردند. عواملی مانند دما، pH و قدرت یونی محیط بر رهاسازی عناصر غذایی از کودهای تولید شده به روش ماتریس تأثیر می‌گذارند. در حالی که رهاسازی عناصر غذایی از کودهای پوشش‌دار به عواملی مانند اندازه گرانول‌های کود، ضخامت و یکنواختی پوشش، نوع مواد و همچنین نوع اتصال عرضی و پرکننده و دما بستگی دارد. با افزایش ضخامت لایه‌های پوششی، اندازه دانه‌ها و یکنواختی پوشش، سرعت رهاسازی عناصر غذایی کاهش می‌یابد. روش بستر سیال و پوشش پن از جمله پرکاربردترین روش‌ها برای پوشش‌دهی کودها هستند. اگرچه روش ذوب اکستروژن یک روش بسیار ساده است، اما در عین حال به تجهیزات گران‌قیمتی نیاز دارد. علیرغم اینکه این کودها نسبت به کودهای معمولی گران‌تر هستند، اما مزایای زیادی نسبت به آنها دارند که هزینه بالاتر را توجیه می‌کند. قیمت SRF‌های وارداتی در ایران تحت تأثیر عوامل مختلفی همچون نرخ ارز و تقاضای بازار است. این کودها به دلیل نیاز به فناوری پیچیده‌تر تولید و مواد خاص برای پوشش‌دهی، نسبت به کودهای سنتی قیمت بالاتری دارند. در مجموع، با توجه به بررسی پژوهش‌های اخیر تولید SRF‌ها به سمت استفاده از فناوری‌های نوین مانند نانوکامپوزیت‌ها، پلیمرهای طبیعی، و مواد زیستی کم‌هزینه در جریان است. این روند، علاوه بر اینکه موجب کاهش اثرات زیست‌محیطی کودهای شیمیایی می‌شود، بلکه گامی مؤثر در جهت تحقق کشاورزی پایدار و هوشمند محسوب می‌گردد. این مقاله می‌تواند اطلاعات مفیدی در زمینه مزایا و معایب اهمیت

کودهای آهسته/کنترل رهش، روش‌های تولید و تجهیزات مورد نیاز، درک بهتر مکانیسم رهاسازی عناصر غذایی و محدودیت‌های هر روش در اختیار کشاورزان، تولیدکنندگان، پژوهشگران و دانشجویان علاقه‌مند قرار دهد.

استناد: سلیمی، مه‌ری، معتمدی، الهه، الویار، زهره، بیگی، محسن (۱۴۰۴). مروری جامع بر انواع کودهای آهسته/کنترل رهش و روش‌های تولید و مزایا و معایب آنها. نشریه مدیریت خاک و تولید پایدار،

DOI: -----



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

پیامدهای منفی برای اکوسیستم کشاورزی به همراه دارد (۵).

پس از نیتروژن، فسفر یکی از عناصر غذایی ضروری و پرمصرف است که نقش مهمی در فرایند تولید و انتقال انرژی ایفا می‌کند. خصوصیات خاک یکی از مهم‌ترین عوامل جذب این عنصر از خاک است، در خاک‌های آهکی و قلیایی مناطق خشک و نیمه خشک کشور فسفر قابل جذب گیاه ممکن است تحت تأثیر کربنات کلسیم به فسفات کلسیم تبدیل شود و به شکل غیرقابل جذب برای گیاه درآید. بنابراین در این مناطق اکثر گیاهان با کمبود این عنصر روبرو هستند و برای رفع این مشکل استفاده از کودهای فسفاته توصیه می‌شود (۴).

کودهای فسفاته معمولی ممکن است در خاک‌های شنی به راحتی آبشویی شده و یا در خاک‌های اسیدی که دچار هوازادگی شدید هستند، تثبیت گردند (۶). تثبیت برگشت‌ناپذیر فسفر توسط اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم، دسترسی گیاهان به این عنصر و کارایی مصرف آن را کاهش می‌دهد. تثبیت فسفر در خاک به طور قابل توجهی تحت تأثیر اسیدیته آن قرار دارد، در همین راستا لوستوزا فیلیو و همکاران (۲۰۱۷) گزارش دادند که افزودن اکسید منیزیم (MgO) به ترکیبات حاوی مونوآمونیوم فسفات (MAP)، سوپر فسفات تریپل (TSP) و اسید فسفریک (H_3PO_4)، در بستر طیور (PL) برای تولید کودهای مبتنی بر بیوجار (BBFs) می‌تواند روشی مؤثر برای کاهش اسیدیته و بهبود کارایی مصرف فسفر توسط گیاهان باشد، میزان رهاسازی فسفر از این ترکیبات به دلیل تشکیل ترکیبات کم محلول $Ca_2P_2O_7$ و $Mg_2P_2O_7$ کاهش می‌یابد (۶).

بنا به گزارش سازمان جهانی غذا و کشاورزی (۱۹۹۶) حاصلخیزی خاک کلید دستیابی به امنیت جهانی غذا و کشاورزی پایدار است (۱). یکی از روش‌های مهم برای بهبود حاصلخیزی خاک، استفاده از کودها می‌باشد (۲). کود ماده‌ای با منشاء طبیعی و مصنوعی است که به گیاهان داده می‌شود و عناصر غذایی مورد نیاز را برای رشد بافت‌های گیاهی فراهم می‌کند (۳). امروزه برای افزایش تولید در واحد سطح از کودها استفاده می‌شود. استفاده از کودها در کشاورزی باید به گونه‌ای باشد که علاوه بر بهبود عملکرد و کیفیت محصولات به حفظ سلامت محیط زیست و جلوگیری از آلودگی‌ها و تأثیرات منفی بر سلامت انسان توجه داشته باشد. (۲).

نیتروژن، فسفر و پتاسیم از جمله عناصر کلیدی و ضروری برای رشد گیاهان به شمار می‌روند. پس از آب، نیتروژن بدون شک یکی از عوامل کلیدی در رشد و تولید گیاهان است. برای دستیابی به کارایی بالا در تولید و کشاورزی پایدار، مدیریت مناسب نیتروژن امری لازم و ضروری است. کمبود نیتروژن منجر به کاهش زیست توده اندام‌های هوایی و کاهش عملکرد و کیفیت محصول می‌شود. بخش عمده‌ای از نیتروژن جذب‌شده در گیاه در دستگاه فتوسنتزی نگهداری و ذخیره می‌شود و این مقدار حاوی بیش از ۷۵ درصد نیتروژن گیاه سه کربنه است (۴). با این حال، استفاده از نیتروژن مازاد در مزارع می‌تواند به افزایش هزینه‌های تولید منجر شود و در عین حال کیفیت و کمیت محصولات را کاهش دهد. این موضوع نه تنها بر روی عملکرد گیاهان تأثیر منفی می‌گذارد، بلکه می‌تواند تعادل رویشی و زایشی آنها را نیز مختل کند. علاوه بر این، کاربرد نیتروژن مازاد

گزارش منتشر شده توسط شرکت Future Market Insights در ژانویه ۲۰۲۵ نشان می‌دهد که بازار جهانی SRFها به طور متوسط سالانه رشد می‌کند و با توجه به رشد کشاورزی پایدار، افزایش بهره‌وری محصولات و کاهش آثار زیست‌محیطی، پیش‌بینی می‌شود که این کودها با نرخ رشد سالانه ۷/۶ درصد، از ارزش ۷/۶۲ میلیارد دلار در سال ۲۰۲۵ به بیش از ۱۵/۹ میلیارد دلار در سال ۲۰۳۵ خواهد رسید (۱۰). آمریکا، چین و هند بزرگ‌ترین تولیدکنندگان و مصرف‌کنندگان این نوع کودها هستند. به‌عنوان مثال دولت هند به منظور تشویق کشاورزان به کاربرد SRFها طرحی را در جولای ۲۰۲۴ اجرا کرد که در این طرح به کشاورزان ۸۰۰ روستا یارانه ۲۵ درصدی جهت استفاده از کودهای اوره پوشش‌دهی شده با روغن neem پرداخت می‌شد. این کود یکی از انواع SRFها است که در بازار جهانی (سایت آمازون) قابل خرید و فروش است (۱۱). آلمان و ژاپن نیز از تولیدکنندگان عمده این کودها در جهان به شمار می‌روند. در سطح جهانی، چند شرکت بزرگ از جمله نوتریشیمی (Nutrien) کشور کانادا، Yara International در نروژ، ICL Group (Israel Chemicals Ltd.) در اسرائیل، Omex Agrifluids در انگلستان، BASF آلمان و Mosaic ایالات متحده در تولید SRFها فعال هستند که برخی از آنها نه تنها در زمینه تولید این نوع کودها، بلکه در صنعت کود نیز به طور کلی شناخته‌شده و معتبر هستند (۱۰). در ایران، تولید SRFها به صورت محدود انجام می‌شود و چندین شرکت از جمله پردیس زراعت اطلس (۱۲) و کیان ارژنگ (۱۳) در زمینه تولید کودهای اوره با پوشش گوگردی فعال هستند. SRFها عمدتاً به دلیل افزایش کارایی مصرف کود و کاهش اثرات منفی محیطی، در کشاورزی مدرن استفاده می‌شوند؛ اما علیرغم مزایای

بعد از نیتروژن و فسفر، پتاسیم یکی از مهمترین عناصری است که تقریباً در تمام فرایندهای متابولیسمی در گیاهان نقش دارد. یکی از فرایندهای مهم که بر قابلیت استفاده پتاسیم برای گیاهان تأثیر می‌گذارد، تثبیت آن توسط کانی‌های رسی خاک است که منجر به کاهش مقدار پتاسیم قابل جذب توسط گیاهان می‌شود (۷).

یکی از روش‌های مؤثر برای بهبود کارایی مصرف عناصر غذایی و کاهش خطرات زیست محیطی، استفاده از کودهای آهسته‌رهش^۱ (SRFs) / کنترل‌رهش^۲ (CRFs) است (۸). این نوع کودها به گونه‌ای طراحی شده‌اند تا عناصر غذایی را به‌صورت کنترل‌شده و در طول دوره رشد گیاه رهاسازی کنند. این ویژگی نه تنها به افزایش عملکرد گیاه کمک می‌کند، بلکه کارایی جذب عناصر غذایی از خاک را نیز بهبود می‌بخشد (۹). در ادامه از مخفف این اصطلاحات یعنی SRF و CRF به جای اصطلاح آهسته/ کنترل‌رهش استفاده می‌شود. کودهای مورد اشاره با رهاسازی تدریجی عناصر غذایی در طول فصل رشد، به جذب مؤثر عناصر غذایی کمک کرده و مانع از اتلاف آنها از طریق آبشویی می‌شوند. از طرف دیگر این کودها نیاز به تقسیط کمتری داشته و حتی در صورت مصرف مقادیر زیاد سوختگی قابل توجهی در ریشه و برگ ایجاد نمی‌کنند. SRFها ممکن است هزینه بیشتری نسبت به کودهای معمولی داشته باشند، اما مزایای حاصل از آنها به ویژه از نظر مشکلات زیست‌محیطی می‌تواند این هزینه‌ها را توجیه کند، ضمن آنکه توجیه اقتصادی مصرف این کودها برای برخی گیاهان گلخانه‌ای و یا محصولاتی که مصرف آب بالایی دارند، از مزایای آنها به شمار می‌آید.

¹ - Slow Release Fertilizers

² - Controlled-release Fertilizers

اسیدیته (pH) در رهاسازی نیتروژن از این کودها تأثیرگذار هستند (۱۵).

اصطلاحات "SRF" و "CRF" به رغم استفاده متداول به جای یکدیگر، مفاهیم متفاوتی را بیان می‌کنند (۱۵). CRF به عنوان کودی با رهاسازی دیرنگام^۱ یا کود با قابلیت دسترسی کنترل شده^۲ یا کود پوشش‌دهی شده^۳ یا کود کند اثر^۴ شناخته می‌شود (۱۶). در CRFها، خصوصیات مؤثر رهاسازی عناصر غذایی از جمله سرعت، مدت و الگوی انتشار، قابل کنترل هستند و در زمان تولید به دقت بررسی می‌شوند. اما در SRFها بر خلاف CRFها، اگرچه سرعت رهاسازی عناصر غذایی در محیط آبی کمتر از کودهای محلول در آب است، اما الگوی رهاسازی و مدت زمان آن قابل کنترل نیست و به فعالیت میکروبی خاک بستگی دارد (۱۷).

تولسکو و آیوو (۲۰۱۰)، اظهار داشتند که SRFها حاوی حداقل یک عنصر غذایی هستند که یا: (۱) پس از استفاده با تأخیر در دسترس گیاهان قرار می‌گیرد، یا (۲) نسبت به کودهای معمولی مانند اوره که در مدت زمان کوتاه حل شده و در صورت عدم توانایی جذب توسط گیاه از دسترس خارج می‌شود، قادر به رهاسازی تدریجی عنصر غذایی مورد نظر و تأمین گیاه در طی دوره رشد گیاه می‌باشند (۱۸).

تحقیقات گسترده‌ای در زمینه اثر این کودها بر روی خصوصیات رشدی گیاهان مختلف صورت گرفته است؛ اما طی دو دهه اخیر پژوهشگران در تلاشند تا از مواد طبیعی به عنوان یک منبع زیست تخریب‌پذیر و کم‌خطر برای تولید این کودها استفاده

بسیار زیاد، کاربرد این کودها به دلیل قیمت بالاتر و عدم آگاهی کشاورزان و عدم حمایت دولت محدود است. یارانه‌ها عمدتاً به کودهای شیمیایی رایج مانند نیتروژنی، فسفات و پتاسه اختصاص می‌یابد، در حالی که SRFها یارانه‌های کمتری دریافت می‌کنند. قیمت این کودها بسته به نوع کود (نیتروژنه، فسفات، پتاسیمی) و بازار هدف متفاوت است. به طور کلی، قیمت این کودها در بازار جهانی در حدود ۲ تا ۶ دلار به ازای هر کیلوگرم متغیر است (۱۴). قیمت مصرف SRFهای وارداتی در ایران تحت تأثیر عوامل مختلفی همچون نرخ ارز و تقاضای بازار است. به طور کلی، این کودها معمولاً در مقایسه با کودهای سنتی هزینه بالاتری دارند، زیرا فناوری تولید آنها پیچیده‌تر است و نیاز به مواد خاص برای پوشش‌دهی یا ترکیب دارند. با این حال، دولت ممکن است برنامه‌هایی برای ترویج این نوع کودها به منظور حمایت از کشاورزی پایدار و کاهش هزینه‌های تولید در نظر بگیرد. وزارت جهاد کشاورزی در سال‌های اخیر تلاش کرده است تا استفاده از کودهای با کارایی بالا، به ویژه در مناطق کم‌آب و با خاک‌های ضعیف، را افزایش دهد. این تلاش‌ها بیشتر به صورت غیرمستقیم و از طریق برنامه‌های کشاورزی و اصلاحی انجام می‌شود و به واردات مستقیم SRFها یارانه‌ای تعلق نمی‌گیرد. در نهایت، با وجود تلاش‌های وزارت جهاد کشاورزی، نیاز به حمایت‌های بیشتری برای ترویج استفاده از کودهای با کارایی بالا احساس می‌شود. این حمایت‌ها می‌تواند به بهبود کیفیت خاک و افزایش بهره‌وری در کشاورزی کمک کند و در نتیجه به توسعه پایدار کشاورزی در کشور منجر شود.

عناصر غذایی موجود در SRFها به تدریج توسط ریز موجودات خاک آزاد می‌شوند و به همین دلیل، عوامل محیطی مانند دما، رطوبت، تهویه، بافت خاک و

¹ - Delayed Release Fertilizer

² - Controlled Availability Fertilizer

³ - Coated Fertilizer

⁴ - Slow Acting Fertilizer

کرده و اثر آن را بر روی رشد گیاهان مورد بررسی قرار دهند.

مطالعات متعددی گزارش کرده‌اند که SRFها موجب بهبود خصوصیات رشدی گیاهان زراعی از جمله گوجه‌فرنگی می‌گردد (۱۹، ۲۰ و ۲۱). در همین راستا به‌عنوان مثال رئیسی اردلی و همکاران (۲۰۲۴) نوعی کود SRF مبتنی بر نشاسته حاوی عناصر NPK و Fe و روی طراحی کرده و اثر آن را بر روی رشد گوجه‌فرنگی در گلخانه مورد بررسی قرار دادند؛ نتایج آنها نشان داد که کود تولید شده اثرات مثبتی بر روی رشد گوجه‌فرنگی داشت و میزان ارتفاع، کلروفیل، وزن تر و خشک در گیاهان تیمار شده با کود مورد نظر تفاوت معنی‌داری نسبت به شاهد داشت (۲۲). آنها همچنین در مطالعه‌ی دیگری از سه پوشش آلی مختلف (اسید سبتریک، اسید هیومیک و EDTA) برای پوشش‌دهی نانوذرات آهن استفاده کرده و اثر آن را بر روی خصوصیات رشدی گوجه‌فرنگی مورد بررسی قرار دادند. مشاهدات آنها نشان داد که نانوذرات آهن پوشش‌دهی شده با اسید هیومیک بیشترین تأثیر را بر روی خصوصیات رشدی از جمله ارتفاع بوته، زیست توده اندام هوایی و وزن خشک بوته گوجه‌فرنگی داشت (۲۳).

خمسه و همکاران نیز (۲۰۲۴) گزارش دادند که کودهای SRF فسفر مبتنی بر سه نوع بیوپچار (بقایای هرس انگور، پوست گردو و کلش گندم) در دو دمای پیرولیز ۳۵۰ و ۶۵۰ باعث بهبود صفاتی مانند وزن تر، وزن خشک و عملکرد نسبی در گیاه ذرت گردید (۲۴).

۱- مروری بر منابع تولید انواع SRFها به

تفکیک عناصر

سابقه تولید SRFها به سال ۱۹۲۰ برمی‌گردد، اولین SRFهای تولیدی مربوط به نیتروژن بود اما با

گذشت زمان SRFهای سایر عناصر نیز تولید شد. عمده کارهای پژوهشی صورت گرفته در سال‌های ۲۰۲۳ تا ۲۰۲۵، به استفاده از منابع طبیعی و زیست‌پایه مانند بیوپچار، پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، و نانوذرات برای تولید این دسته از کودها متمرکز شده‌اند. در ادامه به بررسی جدیدترین منابع در مورد SRFها به تفکیک عناصر پرداخته می‌شود:

۱-۱- نیتروژن

در پژوهشی مقصودی و همکاران (۲۰۲۵) تأثیر موادی مثل کاه برنج، بیوپچار (زغال زیستی)، هیدروچار (زغال تولیدشده با روش هیدروترومال)، بیوپچار آغشته به اوره (UB)، هیدروچار آغشته به اوره (UH)، زئولیت آغشته به اوره (UZ)، و نانوترکیب‌های اوره-هیدروکسی‌آپاتیت (U-HAP) بر رشد گیاه برنج رقم گوهر در خاک شنی-رسی آهکی بررسی کردند. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که موادی مثل زئولیت، کاه برنج، بیوپچار و هیدروچار (بدون اوره) تأثیر قابل‌توجهی بر رشد گیاه، وزن خشک ریشه و ساقه، تعداد برگ و پنجه، و شاخص کلروفیل نداشتند. اما استفاده از اوره، و کودهای آغشته به اوره مثل UB، UZ و U-HAP با مقدار بالای اوره (۸۷۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک)، باعث افزایش چشم‌گیر رشد گیاه، تعداد برگ و پنجه، ارتفاع گیاه، و کارایی مصرف آب شد. همچنین، وزن خشک ساقه در برخی تیمارهای دارای این ترکیبات با دوز پایین‌تر اوره (۴۳۵ میلی‌گرم) مشابه تیمارهایی با اوره زیاد و مصرف تدریجی بود. بنابراین کودهای UB، UZ و U-HAP می‌توانند جایگزین مناسبی برای اوره با پوشش گوگردی (SCU) باشند، چون با رهاسازی تدریجی نیتروژن، موجب بهبود رشد برنج و کارایی مصرف نیتروژن می‌گردند (۲۵).

فعال‌سازی هیدروترمال یک SRF نیتروژن مبتنی بر لیگنین (LSRF) سنتز کردند. بدین منظور کربن متخلخل با سطح ویژه بالا و گروه‌های عاملی فعال از لیگنین تحت شرایط دمایی و زمانی بهینه تولید شده و سپس اوره به صورت یکنواخت بر سطح کربن متخلخل با استفاده از تکنیک گرانولاسیون تحت فشار و دمای بالا، بارگذاری شد. نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که میزان آبشویی نترات به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت. علاوه بر این آنان اظهار داشتند که کاربرد لیگنین به عنوان ماده اتصال‌دهنده علاوه بر بهبود انسجام ساختاری گرانول با کاهش سرعت هیدرولیز اوره در خاک، مدت زمان قابلیت جذب نیتروژن در خاک را افزایش می‌دهد (۲۸).

در جدیدترین تحقیق دره و همکاران (۲۰۲۵) کود گرانول اوره را با بایوپلیمری شامل سیلیکا استخراج شده از پوست برنج، پلی‌وینیل الکل (PVA)، هیدروکسی پروپیل متیل سلولز (HPMC) و در یک نمونه نیز کاغذ ضایعاتی پوشش‌دهی کردند. نتایج نشان داد که ضایعات کاغذ تأثیر قابل توجهی بر رهاسازی اوره نداشت. اما میزان رهاسازی اوره پوشش‌دهی شده در محیط آبی تا ۲۴ ساعت طول کشید؛ در حالیکه تقریباً ۹۸ درصد از اوره معمولی در کمتر از یک ساعت رهاسازی شد (۲۹).

۲-۱- فسفر

شیانگ و همکاران (۲۰۲۳) با استفاده از فسفات اوره و اوره فرم‌آلدهید نوعی SRF تولید کردند که اثر مثبتی بر بهبود جذب عناصر غذایی فسفر و پتاسیم داشت. نتایج این تحقیق نشان داد که میزان رهاسازی فسفر و پتاسیم از این کود در خاک به میزان قابل توجهی کاهش یافت؛ به طوری که پس از گذشت یک ماه به ترتیب ۳۴/۲۳ و ۳۶/۹۱ درصد از نیتروژن و فسفر رهاسازی گردید و علاوه بر آن نتایج حاصل از

مینگ و همکاران (۲۰۲۴) اثرات مقادیر مختلف SRF نیتروژن با پوشش رزینی را با تنها یک مرحله استفاده (بدون تکرار کوددهی) بر ویژگی‌های شیمیایی خاک، تنوع میکروبی در نواحی مختلف ریشه (خاک توده‌ای، ریزوسفر، اندوسفر) بر ساختار شبکه میکروبی، و عملکرد ذرت مورد بررسی قرار دادند. نتایج این پژوهش نشان داد که کوددهی نیتروژن به ویژه در ناحیه ریزوسفر تنوع باکتری‌ها و قارچ‌ها را به طور معنی‌داری افزایش می‌دهد. کاربرد SRFها پیچیدگی شبکه باکتریایی را افزایش و پیچیدگی شبکه قارچی را کاهش می‌دهد. همچنین کاربرد SRFها فعالیت آنزیم‌های خاک مانند اوره‌آز، نترات ردوکتاز و نیتريت ردوکتاز را افزایش داده و موجب بهبود کربن و نیتروژن زیست‌توده‌ای خاک می‌گردند. نتایج این پژوهش بر این موضوع تأکید می‌کند که کاربرد SRFها با بهبود ویژگی‌های شیمیایی خاک و تنوع میکروبی، به ویژه در ریزوسفر، عملکرد محصول را افزایش داده و راهکاری مؤثر برای توسعه کشاورزی پایدار به شمار می‌روند (۲۶).

میربلوک و همکاران (۲۰۲۳) نوعی SRF دو منظوره حاوی نیتروژن و روی بر روی دیاتومه و نانودیاتومه به روش ماتریسی سنتز کردند. نتایج تیمارهای آزمایشی بر روی گیاه ذرت در گلخانه شامل اوره-روی ساده (UZn)، اوره-روی-دیااتومه (UZn-DE) و اوره-روی-نانو دیاتومه (UZn-NDE) نشان داد که میزان جذب نیتروژن و روی در تیمار UZn-NDE در مقایسه با تیمار UZn به ترتیب ۴۴/۸ و ۳۴/۳۷ درصد افزایش یافت. همچنین کارایی مصرف نیتروژن در این تیمار تقریباً ۵۰ درصد بیشتر از تیمار UZn بود (۲۷).

در پژوهش دیگری ژانگ و همکاران (۲۰۲۴) با استفاده از لیگنین قلیایی صنعتی و از طریق فرآیند

آزمایشات انکوباسیون و آبتیوی نشان داد که تشکیل کمپلکس اوره فرم‌آلدهید تجزیه شده با یون‌های با ظرفیت بالا از تثبیت فسفر رهاسازی شده جلوگیری کرده و قابلیت جذب فسفر در خاک را بهبود می‌بخشد (۳۰).

همچنین چناب و همکاران (۲۰۲۴) از پلیمرهای طبیعی مانند نشاسته و لیگنین کرافت و نانوذرات اکسیدگرافن برای پوشش‌دهی کود سوپرفسفات تریپل استفاده کردند. SRF‌های تولید شده دارای خاصیت رهاسازی تدریجی بوده و موجب بهبود خصوصیات رشدی ذرت گردید. استفاده از نانوذرات اکسیدگرافن خصوصیات مکانیکی و مقاومت به خردشدن پوشش را بهبود بخشید (۳۱).

پیلوتو و همکاران (۲۰۲۵) نانوذرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده از استخوان مرغ را به‌عنوان یک نوع SRF مورد بررسی قرار دادند. این نانوذرات در دو دمای ۳۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس سنتز شده و میزان حلالیت آنها در آزمایشگاه در حضور باکتری *Pseudomonas alloputida* مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات سنتز شده در ۷۰۰ درجه سلسیوس حلالیت بیشتری نسبت به دمای ۳۰۰ داشت. همچنین میزان اتلاف و آبتیوی فسفر در تیمار نانوذرات سنتز شده در ۷۰۰ درجه سلسیوس به میزان قابل ملاحظه‌ای کمتر از کود سوپر فسفات تریپل بود. بنابراین این نانوذرات به دلیل قابلیت بازیافت از پسماندهای حیوانی، پتانسیل بالایی در کشاورزی پایدار دارد (۳۲).

همچنین نجفی (۱۳۹۹) در بررسی‌هایی که بر روی SRF‌های فسفر انجام داده گزارش کرد که خاکستر حاصل از سوزاندن زغال سنگ (خاکستر بادی) جاذب فسفر در نیروگاه‌های حرارتی به‌عنوان

یک SRF حاوی عنصر غذایی فسفر در خاک‌های کشاورزی آهکی قابل استفاده است. این روش علاوه بر قابلیت استفاده مطلوب از فسفر، از آلودگی محیط زیست نیز جلوگیری می‌کند (۳۳).

۳-۱- پتاسیم

هونگیان و همکاران (۲۰۲۳) یک SRF پتاسیمی هوشمند با استفاده از ماکرومولکول‌های زیست‌تخریب‌پذیر، مواد معدنی متخلخل و میکروژل‌های حساس به دما شامل آلژینات سدیم، آتاپولزیت و اسید فولویک به روش کپسوله‌سازی تولید کردند. این میکروسفرها دارای خاصیت رهاسازی تدریجی پتاسیم و وابسته به دمای محیط بودند. نتایج آزمایش‌ها نشان دادند که این محصول دارای زیست‌تخریب‌پذیری بالا، قابلیت رهاسازی تدریجی، و عملکرد مؤثر در شرایط گرم و خشک است (۳۴).

در مطالعه دیگری ساهو و همکاران (۲۰۲۴) از پلیمرهای طبیعی لیگنین و کیتوسان برای پوشش‌دهی کود کلرید پتاسیم و از نانوذرات رس برای بهبود خصوصیات مکانیکی و خصوصیات رهاسازی این پوشش استفاده کردند. بررسی اثر کودهای تولید شده بر روی گندم نشان داد که کاربرد این SRF‌ها باعث افزایش ۱۷ درصدی محصول نسبت به کود معمولی شد. کاربرد نانوذرات مقاومت پوشش تولید شده در مقابل آنزیم لاکاز را بهبود بخشید (۳۵).

لی و همکاران (۲۰۲۳) برای بهبود خاصیت رهاسازی پتاسیم از لیگنین اصلاح شده با پلی یورتا استفاده کردند؛ بدین منظور مخلوطی از کلرید پتاسیم، اسید هیومیک، بنتونیت و چسب لیگنین‌دار در دستگاه دیسک‌گرانولاتور شکل‌دهی شد. سپس از پلی‌یورتان ۴ و ۵ درصد وزنی پوشش‌دهی شدند. SRF تولید

پتانسیل بالایی در تأمین ریزمغذی‌های موردنیاز گیاه به‌ویژه در مقیاس نانو دارند (۳۸).

در مجموع، با توجه به بررسی پژوهش‌های اخیر تولید SRF ها به سمت استفاده از فناوری‌های نوین مانند نانوکامپوزیت‌ها، پلیمرهای طبیعی، و مواد زیستی کم‌هزینه در جریان است. این روند، علاوه‌بر اینکه موجب کاهش اثرات زیست‌محیطی کودهای شیمیایی می‌شود، بلکه گامی مؤثر در جهت تحقق کشاورزی پایدار و هوشمند محسوب می‌گردد.

۲- کاربرد SRF ها در خاک‌ها و اقلیم‌های

مختلف

بافت خاک رابطه مستقیمی با ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و ظرفیت بافری خاک دارد. در خاک‌های رسی به دلیل CEC و ماده آلی (SOC) بالاتر نوسان pH کمتر بوده و توانایی نگهداری آمونیوم (NH_4^+) بیشتر است بنابراین هدررفت آمونیاک از این خاک‌ها کم‌تر است. در مقابل خاک‌های شنی CEC، ماده آلی، ظرفیت نگهداری آب، و ظرفیت بافری پایینی داشته و این شرایط باعث افزایش نوسان pH، تصاعد آمونیاک و اتلاف عناصر غذایی می‌شود (۳۹).

نرخ نیتریفیکاسیون در خاک‌های لومی به‌دلیل دارابودن شرایط متعادل نسبت به خاک‌های شنی بالاتر بوده و در نتیجه میزان هدررفت آمونیاک در این خاک‌ها کمتر است (۴۰). آبشویی نترات حاصل از کود نیز تحت تأثیر بافت خاک قرار می‌گیرد؛ به طوری‌که خاک‌های شنی به دلیل بافت سبک‌تر و اندازه منافذ درشت‌تر، زهکشی بیشتری دارند و همین امر موجب افزایش قابلیت آبشویی در این خاک‌ها می‌-

شده میزان رهاسازی پتاسیم را به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش داد؛ به‌طوری‌که بعد از گذشت ۲۸ روز میزان رهاسازی آن در محیط آبی در شرایط آزمایشگاهی به ۲۸ درصد رسید (۳۶).

۴-۱- ریزمغذی‌ها

باندیوپادیا و همکاران (۲۰۱۴) با استفاده از روش پلیمریزاسیون چندمرحله‌ای نوعی SRF حاوی عناصر ریزمغذی از جمله روی، آهن، منگنز و مس در یک سیستم حاوی اسید فسفریک، اکسید روی، هماتیت، پیرولولزیت، سولفات مس و اکسید منیزیم تولید شد. این ترکیب علیرغم حلالیت محدود در آب، در محلول‌های اسید سیتریک حلالیت بالایی داشت. نتایج آزمایشات مزرعه‌ای نشان داد که عملکرد محصول برنج در تیمار SRF در مقایسه با تیمار شاهد و تیمار ریزمغذی معمولی، به ترتیب ۵۵ و ۱۷ درصد افزایش نشان داد. علاوه‌بر این جذب آهن، منگنز و روی کل در دانه‌ها افزایش یافت. در گیاه سیب‌زمینی نیز میزان عملکرد و محتوای ویتامین ث در غده‌ها افزایش یافت (۳۷).

در مطالعه‌ای دیگر از پروتئین سویا به‌عنوان ماده پایه^۱ جهت بارگذاری ریزمغذی‌های مهم مانند روی (Zn)، مس (Cu)، آهن (Fe) و منگنز (Mn) به شکل میکروذره‌ای و نانوذره‌ای برای تولید نوعی SRF استفاده شد. نمک‌های فلزی شامل سولفات روی، سولفات مس، سولفات آهن و سولفات منگنز به‌صورت مستقیم یا در قالب نانوذرات فلزی یا اکسیدی به محلول پروتئینی اضافه شدند. بررسی ویژگی‌های مکانیکی و عملکردی این سامانه‌ها، از جمله ظرفیت جذب آب، زیست‌تخریب‌پذیری و رهاسازی ریزمغذی‌ها نشان داد که این ترکیبات

¹ - Carrier matrix

گردد، در حالی که خاک‌های رسی به دلیل اندازه منافذ ریزتر توانایی بیشتری در نگه‌داری آب دارند.

مطالعات متعددی تأثیر SRFها در شرایط خاکی و اقلیمی متفاوت را بررسی کرده‌اند. به‌عنوان مثال، عظیم و همکاران (۲۰۱۴) اظهار داشتند که در خاک‌های شنی عناصر غذایی به دلیل بافت سبک در مدت کوتاهی از دسترس گیاه خارج می‌شود اما آنها نشان دادند که با کاربرد SRFها در این خاک‌ها در مناطق گرمسیری در عین حفظ عملکرد محصول اتلاف نیتروژن به میزان بیش از ۴۰ درصد نسبت به کودهای محلول کاهش یافت. از این رو با توجه به مطالب ارائه شده، در خاک‌های شنی با بافت سبک و اقلیم گرم و مرطوب به منظور کنترل رهاسازی عناصر غذایی و جلوگیری از اتلاف آن بهتر است از SRFهایی با پوشش ضخیم‌تر یا چندلایه استفاده شود (۹).

در مقابل، به نظر می‌رسد رهاسازی عناصر غذایی از SRFها در خاک‌های رسی به دلیل منافذ بسیار ریز و ظرفیت نگه‌داری بالای آب و عناصر غذایی به ویژه در شرایط ذخیره رطوبتی پایین، کمتر از حد مطلوب باشد و قادر به تأمین نیاز گیاه نباشد. در خاک‌های لومی به دلیل دارا بودن میزان مناسبی از نگهداری آب، تبادل گازی، و زهکشی شرایط مطلوبی را برای رهاسازی یکنواخت عناصر غذایی از SRFها فراهم می‌کند. در تحقیقی میرزایی و همکاران (۲۰۲۳) از اسید نیتروهومیک (NHA) به‌عنوان یک SRF نیتروژنه در خاک لومی شنی استفاده کردند. NHA از شش منبع آلی مختلف شامل زغال‌سنگ، لئوناردیت، کمپوست زباله شهری، لجن فاضلاب، و بیوجارهای سیب و راش تولید شد. فرآیند نیتراسیون با اسید نیتریک به دو روش انجام شد: یکی پس از استخراج

اسید هیومیک (NHAD) و دیگری پیش از استخراج آن. NHAID نمونه‌های تولیدشده با استفاده از آنالیز FT-IR و CHNS شناسایی شدند. نتایج نشان داد که هر دو روش نیتراسیون موفق به افزودن گروه‌های نیترو به ساختار اسید هیومیک شدند، به‌ویژه در نمونه‌های حاصل از لئوناردیت که بیشترین افزایش نیتروژن را نشان دادند. همچنین پس از نیتراسیون، اسیدیته کل و گروه‌های کربوکسیلیک اسید هیومیک به‌طور متوسط به ترتیب ۷/۵ و ۱۴/۵ درصد افزایش یافتند. بیشترین بازده استخراج نیز از لئوناردیت به‌دست آمد. بنابراین، NHAD استخراج‌شده از لئوناردیت می‌تواند به‌عنوان یک SRF نیتروژنه مؤثر در خاک‌های لومی مورد استفاده قرار گیرد (۴۱).

مقصودی و همکاران (۲۰۲۰) از چهار نوع حامل بیوجار، هیدروچار، زئولیت و نانوترکیب‌های اوره-هیدروکسی‌آپاتیت (U-HAP) برای بارگیری اوره استفاده کرده و میزان رهاسازی نیتروژن در آب و خاک آهکی اشباع از آب (مشابه شالیزار) را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنان نشان داد که این کودها می‌توانند سرعت رهاسازی اوره را به‌طور قابل‌توجهی کاهش دهند؛ به‌طوری‌که سرعت رهاسازی اوره در-U HAP حدود ۱۱/۵ برابر کمتر از اوره معمولی بود. در آزمایش خاک، بیش از ۸۵ درصد از اوره معمولی طی ۱۲ روز به آمونیوم تبدیل شد، ولی این مقدار در تیمار U-HAP پس از ۲۰ روز به ۵۸/۱ درصد رسید. این نتایج نشان‌دهنده رهاسازی آهسته و کنترل‌شده نیتروژن است. یافته‌ها حاکی از آن بود که میان اوره و نانومیله‌های هیدروکسی‌آپاتیت نوعی برهم‌کنش وجود دارد که نقش مؤثری در کنترل سرعت و نحوه رهاسازی اوره ایفا می‌کند. مدل‌های سینتیکی نیز نشان دادند که رهاسازی نیتروژن در این کودهای ترکیبی از

۳- رهاسازی حداقل حدود ۷۵ درصد از عناصر غذایی پوشش‌دهی شده در مدت زمان اعلام شده از طرف تولیدکنندگان (۱۵).

۳-۲- استانداردهای ISO

در سال ۲۰۱۷، سازمان بین‌المللی استانداردسازی (ISO) استاندارد را به نام BS ISO 19670:2017 منتشر کرد که به بررسی و تعیین الزامات عمومی برای کودهای اوره فرم‌آلدهید می‌پردازد. این استاندارد به طور خاص بر روی کودهای مبتنی بر اوره تمرکز دارد و شرایط و روش‌های آزمایش را برای عنصر نیتروژن تعریف می‌کند. اصطلاحات و تعاریف موجود در این استاندارد شامل انواع مختلف نیتروژن و شاخص‌های فعالیت بر اساس حلالیت است (۴۳).

این استاندارد دو مشخصه اصلی را مشخص می‌کند: اول، بررسی ظاهری که باید شامل اشکال مختلفی از جمله پودر، گرانول و دانه باشد و دوم، تعیین محتوای نیتروژن در کودهای مبتنی بر اوره که باید بالای ۲۸ درصد باشد. همچنین، جزئیات مربوط به آماده‌سازی نمونه و روش‌های اندازه‌گیری نیز در این استاندارد گنجانده شده است (۴۳).

علاوه بر این، در همان سال، ISO استاندارد دیگری را نیز منتشر کرد که به تعیین میزان رهاسازی عناصر غذایی از کودهای پوشش‌دهی شده می‌پردازد. این استاندارد به نام "تعیین رهاسازی عناصر غذایی - SRFها" طراحی شده و شباهت زیادی به استاندارد اروپایی EN 13266:2001 دارد (۴۳).

۳-۳- استاندارد چین (GB)

چین استانداردهایی برای SRFها تنظیم کرده است که شامل دو بخش اصلی است: استانداردهای کودهای ترکیبی (GB 15063-2001 & 2009) و SRFها (NY/T

نوع فیک^۱ بوده و قابل پیش‌بینی است. بنابراین این کودهای نوین می‌توانند بهره‌وری نیتروژن را در خاک‌های شالیزار آهکی افزایش داده و از اتلاف آن جلوگیری کنند (۴۲).

۳- استانداردهای ارزیابی SRFها

کشورهای مختلف مانند بریتانیا و چین و همچنین سازمان‌هایی مانند ISO، استانداردهای متنوعی برای SRFها معرفی کرده‌اند که شامل تعاریف، اصطلاحات، روش‌های آزمایش دقیق و داده‌های استاندارد است.

۳-۱- استاندارد اروپا (EN)

در سال ۲۰۰۱، اروپا استاندارد را به نام EN 13266:2001 برای SRFها معرفی کرد که بر روی روش‌های تعیین رهاسازی عناصر غذایی در کودهای پوشش‌دهی شده تمرکز دارد. این استاندارد شامل تعاریف و اصطلاحات مرتبط با رهاسازی و انتشار آهسته عناصر غذایی، همچنین روش‌های آزمایش دقیق برای ارزیابی محتوای عناصر غذایی است. هدف این استاندارد، تعیین معیارهای لازم برای شناسایی و ارزیابی SRFها است (۴۳). این استاندارد سه شاخص زیر را برای توصیف انواع SRFهای پوشش‌دهی شده در شرایط محیطی ثابت در دمای زیر ۲۵ درجه سلسیوس در محیط آبی (آب مقطر) پیشنهاد کرده است:

۱- رهاسازی کمتر از ۱۵ درصد از عناصر غذایی پوشش‌دهی شده در ۲۴ ساعت

۲- رهاسازی کمتر از ۷۵ درصد از عناصر غذایی پوشش‌دهی شده در ۲۸ روز

¹ - Fickian diffusion

کم هستند. این ترکیبات شامل محصولات متراکم (تغلیظ شده) از اوره و استالدهید می‌باشند. همچنین، این ترکیبات به دو دسته تقسیم می‌شوند: ترکیبات تجزیه‌شونده زیستی مانند اوره فرم‌آلدهید (UF)، و ترکیبات تجزیه‌شونده شیمیایی نظیر ایزوبوتیلیدین دی اوره (IBDU) یا اوره استالید/ سایکلو دی اوره (CDU) (شکل ۱) (۱۷).

اوره فرم‌آلدهید^۱ (UF) ترکیبی حاوی نیتروژن آلی بوده که عمدتاً برای رهاسازی تدریجی نیتروژن تهیه می‌شود و حاوی ۳۸ درصد اوره است. در فرایند افزودن فرم‌آلدهید به اوره مذاب، واکنش شیمیایی در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول، یک مولکول فرم‌آلدهید با یک مولکول اوره واکنش می‌دهد و متیلول تشکیل می‌شود که این واکنش سریع است و دما می‌تواند سرعت آن را افزایش دهد. در مرحله دوم، مونو متیلول اوره با یک مولکول اوره دیگر واکنش می‌دهد و متیلن دی اوره (MDU) و آب تولید می‌کند. این واکنش تحت pH و دمای کنترل شده به دست می‌آید. تجزیه UF عمدتاً به عملکرد میکروبی بستگی دارد. بنابراین رهاسازی نیتروژن از این ترکیبات به طور عمده به ویژگی‌های خاک مانند فعالیت بیولوژیکی، pH، رطوبت و دما وابسته است (۱۷).

ایزوبوتیلیدین دی اوره^۲ (IBDU) از واکنش ایزوبوتالدهید مایع با اوره جامد تهیه می‌شود و دارای ۳۱ درصد نیتروژن است. فرایند رهاسازی نیتروژن از طریق هیدرولیز صورت می‌گیرد که به طور مستقیم به اندازه ذرات گرانول و به طور غیرمستقیم به رطوبت خاک و همچنین فعالیت میکروبی وابسته است و این فرایند در دمای پایین انجام می‌شود (۱۷).

(2012-2267). استاندارد GB 15063 به ویژگی‌هایی مانند شکل کود (پودری، گرانولی و غیره)، محتوای نیتروژن در کودهای مبتنی بر اوره (غنی‌شده، متوسط و کم)، اندازه ذرات (بین ۱ تا ۴/۷۵ میلی‌متر) و میزان رطوبت مجاز به ترتیب برای غلظت‌های بالا (۴۰ درصد)، متوسط (۲۵ درصد) و پایین (کمتر از ۲۰ درصد) می‌پردازد. استاندارد NY/T2267 به صورت جزئی‌تر به بررسی مواد اولیه، محتوای کود و نسبت رهاسازی عناصر غذایی می‌پردازد (برای کودهای مبتنی- بر اوره میزان نیتروژن باید بالاتر از ۳۰ درصد باشد) (۴۳).

در مقررات ارزیابی (NY/T 2274-2012)، آزمایش‌ها باید به مدت حداقل سه ماه و در شرایط مختلف از جمله بدون کود، استفاده از کود به میزان معمول و کاهش ۲۰ درصدی در عناصر غذایی، مورد بررسی قرار گیرند. اندازه زمین برای آزمایش‌ها باید بر اساس تراکم گیاهان تنظیم شود برای آزمایش‌های کوچک مقیاس (برای گیاهان با تراکم بالا باید در زمین‌هایی به مساحت ۲۰-۳۰ متر مربع انجام شود و برای گیاهان با تراکم پایین مانند ذرت و توتون، زمین باید ۴۰-۵۰ متر مربع باشد؛ برای آزمایش‌های بزرگ‌تر برای گیاهان اقتصادی و کشاورزی به ترتیب باید بیشتر از ۳۰۰۰ متر مربع و ۱۰۰۰۰ متر مربع باشد) (۴۳).

۴- انواع SRFها

به طور کلی SRFها به سه گروه اصلی تقسیم می‌شوند:

۴-۱- ترکیباتی با نیتروژن آلی کم محلول

ترکیبات آلی به زیر گروه ترکیبات آلی طبیعی (کودهای حیوانی، لجن فاضلاب و ...) تقسیم می‌شوند و شامل نیتروژن آلی یا ترکیباتی با حلالیت

¹ - Urea Formaldehyde

² - Isobutylidene Diurea

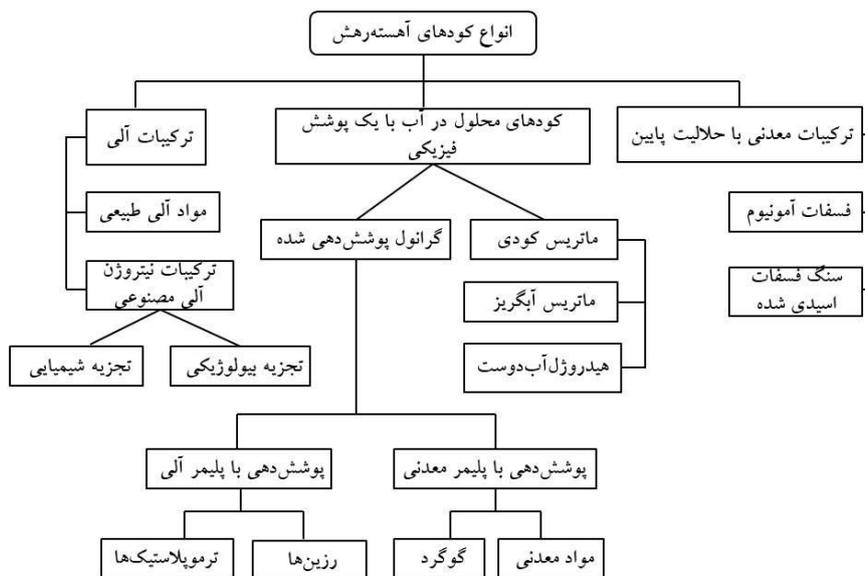
(هیدروژل) است. هیدروژل آب دوست است و ظرفیت زیادی برای نگهداری آب (تورم) و جلوگیری از انحلال سریع کود متراکم شده دارد (شکل ۱) (۱۷).

۳-۴- کودهای معدنی کم محلول

حاوی ترکیبات معدنی با حلالیت کم، از جمله فسفات آمونیوم فلزی مانند KNH_4PO_4 و MgNH_4PO_4 و سنگ فسفات تا حدی اسیدی شده (PAPR) است (شکل ۱) (۱۷).

۲-۴- کودهای محلول در آب با موانع فیزیکی و کودهای پوشش دهی شده

در این روش گرانولها با یک پلیمر آب گریز پوشش دهی شده یا از طریق بارگذاری عناصر غذایی فعال کود در ماتریسی از مواد آب گریز، مانع از تجزیه کود می شود. اما روش پوشش دهی رایج تر از روش ماتریس است. SRFهای گرانولی پوشش دهی شده به دو زیر گروه پوشش دهی شده با مواد پلیمری آلی (از قبیل ترموپلاستیکها، رزینها و ...) و مواد معدنی (شامل گوگرد و سایر مواد معدنی) طبقه بندی می شوند. ماده ماتریس رهاسازی شامل مواد آب گریز از قبیل پلی اولفین، لاستیک یا پلیمرهای تشکیل دهنده ژل



شکل (۱) طبقه بندی SRFها (۱۷).

Figure (1) Classification of slow-release fertilizers (17).

بازدارنده های نیتروفیکاسیون از تبدیل آمونیوم به نترات جلوگیری می کنند، زیرا نترات نسبت به آمونیوم بیشتر در معرض آبشویی قرار دارد. ۱- کربامویل ۳- تری متیل پیرازول (CMP)، دی

۴-۴- کودهای حاوی آنزیم های بازدارنده نیتروفیکاسیون

سیانامید، نیتروپیرین، (۲-کلرو-۶-تری کلرومتیل پیریدین) و ۴،۳-دی متیل پیرازول فسفات (DMPP) از رایج‌ترین بازدارنده‌های نیتروفیکاسیون هستند (۴۴).

با به کارگیری بازدارنده‌های اوره‌آز تبدیل هیدرولیتیک اوره به آمونیاک که در معرض تصعید و همچنین نیتروفیکاسیون قرار دارند، کند می‌شود. اوره‌آزها آنزیم‌هایی هستند که تبدیل اوره به آمونیاک را کاتالیز می‌کنند. N (n- بوتیل) تری فسفریک تری‌آمید (NBPT) نمونه‌ای از این بازدارنده‌ها به شمار می‌آید (۱۷).

۵- عوامل موثر بر میزان رهاسازی عناصر غذایی از SRF/CRF

عواملی که بر میزان رهاسازی عناصر غذایی از کودهای پوشش‌دهی شده تاثیر می‌گذارند عبارتند از: دما، اندازه گرانول‌های کود، ضخامت و یکنواختی پوشش، نوع مواد و همچنین نوع اتصال‌دهنده عرضی^۱ و پرکننده^۲ (فیلر). در حالی که عواملی مانند pH و قدرت یونی محیط از عواملی هستند که میزان رهاسازی عناصر غذایی از هیدروژل‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهند (۱۵).

۵-۱- دما

الگوی رهاسازی از کودهای پوشش‌دهی شده معمولاً شامل رهاسازی موقت عناصر غذایی با یا بدون تخریب پوشش است و ممکن است از الگوی رهاسازی سهمی، خطی یا رهاسازی سیگموئیدی به عنوان الگوی طبیعی رهاسازی عناصر غذایی و جذب گیاه پیروی کند (شکل ۲) (۱۵). در کودهای پوشش‌دهی شده با گوگرد رهاسازی عناصر غذایی از الگوی سهمی پیروی می‌کند که در این کودها در صورت وجود شکاف در پوشش سطحی، یک سوم

از اوره به سرعت رهاسازی شده و یک سوم باقیمانده ممکن است طی یک دوره زمانی طولانی و حتی پس از دوره رشد گیاه رهاسازی شود (۱۵). در حالیکه الگوی رهاسازی خطی و سیگموئیدی مطابقت بهتری با جذب عناصر غذایی توسط گیاهان دارد. (۱۵). بر اساس این مدل، سرعت رهاسازی عناصر غذایی شامل سه مرحله مجزا است: (۱) مرحله اولیه که در آن تقریباً هیچ رهاسازی مشاهده نمی‌شود (دوره تأخیر)، (۲) مرحله ثابت رهاسازی و (۳) مرحله فروپاشی تدریجی و تسریع رهاسازی. فرض بر این است که طول دوره تأخیر به مدت زمان مورد نیاز برای پر شدن منافذ داخلی گرانول پوشش‌دهی شده با آب و ایجاد تماس بین محلول و قسمت داخلی پوشش وابسته است. پس از آن یک حالت پایدار بین نفوذ آب به داخل گرانول و رهاسازی عناصر غذایی حاصل می‌شود. تا زمانی که کود جامد در گرانول وجود داشته باشد رهاسازی خطی ادامه می‌یابد؛ بنابراین یک شیب ثابت بین محلول‌های گرانول و محیط عملاً حفظ می‌شود. الگوی انتشار خطی اغلب در کودهای با پوشش پلیمری مشاهده می‌شود که رهاسازی عناصر غذایی به صورت تدریجی صورت می‌گیرد. میزان رهاسازی عناصر غذایی از این کودها تحت تاثیر عواملی مانند ضخامت پوشش، سرعت انتشار و دمای خاک قرار می‌گیرد (۱۵). با افزایش دما مدت زمان تأخیر کاهش یافته و میزان رهاسازی خطی افزایش می‌یابد. به علت تأثیر دما بر ضریب انتشار عناصر غذایی، با افزایش دمای محیط (خاک) حلالیت عناصر غذایی و به تبع آن سرعت انتشار آن نیز افزایش می‌یابد. علاوه بر این با افزایش دما میزان تورم افزایش یافته که این امر منجر به افزایش اندازه منافذ و در نتیجه افزایش رهاسازی عناصر غذایی می‌گردد. همچنین با افزایش ۱۵ درجه سلسیوس از دمای محیط، میزان رهاسازی رهاسازی دو برابر می‌شود (۸). بی و همکاران (۲۰۲۰) گزارش کردند که میزان رهاسازی کود اوره فسفات در محیط

^۱ - Crosslinker

^۲ - Filler

برای وابستگی نوع واکنش شیمیایی به دما می‌باشد. این فرمول توسط سوانت آرنیوس در سال ۱۸۸۹ پیشنهاد شد. این فرمول کاربردهای وسیع و مهمی را در تعیین نوع واکنش‌های شیمیایی و محاسبه انرژی فعال سازی دارد (Laidler). این معادله امکان تخمین انرژی فعال سازی کلی انتشار از یک گرانول پوشش‌دهی شده را در طول دوره رهاسازی خطی فراهم می‌کند. در این معادله (۲) دو پارامتر نفوذپذیری P_s و غلظت اشباع C_{sat} احتمالاً وابسته به دما هستند (۱۵):

رابطه نیز ۳ اثر دما بر میزان رهاسازی سیگموئیدی را نشان می‌دهد (۴۶):

$$R = \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{a - b}{1 + \exp\left(\frac{t-d}{c}\right)} + b \quad (3)$$

که در آن M_t / M_∞ کسری از عناصر غذایی آزاد شده در زمان t است و a ، b ، c و d پارامترهای شکل معادله سیگموئیدی هستند.

آبی در دمای ۳۷ درجه سلسیوس در مقایسه با ۲۵ درجه سلسیوس با سرعت بیشتری صورت می‌گیرد (۴۵). همچنین آنان بیان کردند که در محیط‌های حاوی آنزیم، دما بر میزان تخریب عناصر غذایی تأثیرگذار است. رابطه ۱ (۱۵) اثر دما بر میزان رهاسازی خطی را نشان می‌دهد:

$$R_{lin} \propto C_{sat} \times P_s = C_{sat}^0 \exp\left(-\frac{EA_c}{RT}\right) \times P_s^0 \exp\left(-\frac{EA_{ps}}{RT}\right) \quad (1)$$

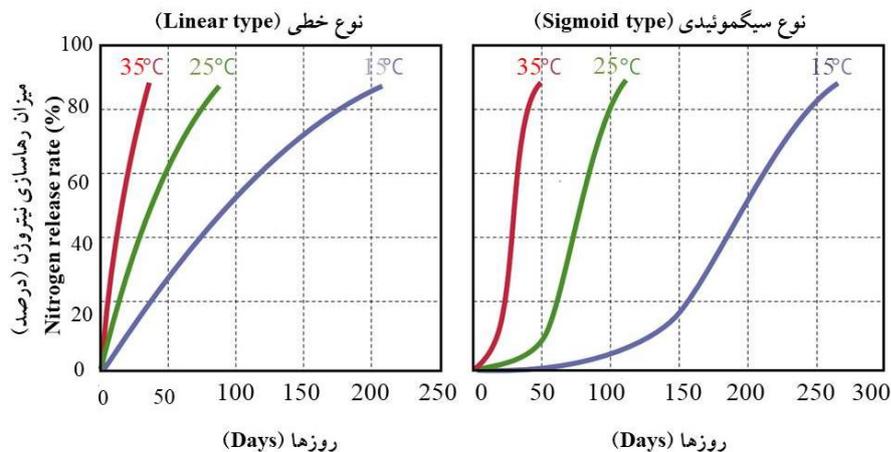
که در آن P_s مخفف نفوذپذیری املاح ($\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$)، C_{sat} - غلظت اشباع ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) به معنای تفاوت بین غلظت املاح در گرانول، $C_{in} = C_{sat}$ ، و خارج از گرانول پوشش داده شده، $C_{out} \sim 0$ است.

با مرتب‌سازی آن فرمول ۲ حاصل می‌شود:

$$R_{lin} = C^0_{sat} \times P_s^0 \left(-\frac{EA_{ps} + EA_c}{RT} \right) \quad (2)$$

که در آن R_{lin} : میزان رهاسازی خطی، C^0 : مقادیر استاندارد مرجع حلالیت ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)، P_s^0 : مقادیر استاندارد مرجع نفوذپذیری املاح ($\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$)، EA_c : انرژی فعال سازی مرتبط با انحلال‌پذیری کود (kJ)، EA_{ps} (mol^{-1}): انرژی فعال‌سازی نفوذ آن به پوشش ایجاد شده و رهاسازی ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)، R : ثابت گاز جهانی ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) و T دما (K). انرژی فعال سازی کلی رهاسازی، $EA_{ps} = EA_{ps} + EA_c$ ، پارامتر مهمی جهت تعیین حساسیت میزان رهاسازی عناصر غذایی به دما است که از طریق رسم R_{lin} در مقابل $RT/1$ محاسبه می‌گردد.

برای توضیح وابستگی کلی انتشار به دما، رابطه آرنیوس ارائه شده است (۱۵). معادله آرنیوس فرمولی



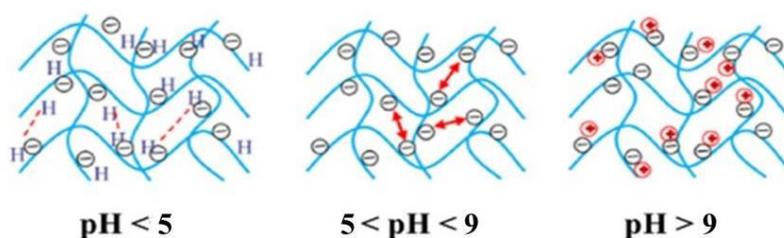
شکل (۲) تأثیر دما بر سرعت رهاسازی کود NPK پوشش‌دهی شده با پلی‌الفین در خاک با pH خنثی (۱۵).

Figure (2) Effect of temperature on the release rate of polyolefin-coated NPK fertilizer in soil with neutral pH (15).

pH - ۲-۵

می‌شوند که باعث کاهش دافعه الکتروستاتیک آنیون- آنیون در شبکه پلیمری و کاهش ظرفیت تورم می‌شود. در pH=۵-۹ با افزایش یون OH^- و کاهش غلظت یون H^+ ، گروه‌های COOH به یون‌های COO^- دیپروتونه شده و دافعه الکتروستاتیکی و به تبع آن ظرفیت تورم به بالاترین حد خود می‌رسد؛ و با افزایش pH از ۹ تا ۱۲ به دلیل وجود کاتیون‌های Na^+ حاصل از محلول NaOH و تشکیل پیوند با یون‌های COO^- ، دافعه الکتروستاتیکی کاهش و ظرفیت تورم نیز کاهش می‌یابد. تأثیر pH بر رفتار هیدروژل‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است (۴۷). سلیمی و همکاران (۱۴۰۰) اظهار داشتند که میزان رهاسازی اوره در pH خنثی نسبت به pHهای اسیدی و بازی به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد (۱۹).

همانطور که در بالا اشاره شد، pH محیط از عواملی است که میزان رهاسازی عناصر غذایی از هیدروژل‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به ویژه اینکه در سنتز و تهیه هیدروژل‌ها عمدتاً از گروه‌های کربوکسیلیک اسید (COOH) به منظور ایجاد خواص جذب و نگهداشت آب استفاده می‌شود که دارای pKa حدود ۴/۵ هستند. بنابراین، ماهیت اسیدی یا قلیایی محیط رهاسازی تا حد زیادی بر واکنش‌های گروه عاملی اسید سازنده هیدروژل و ضریب انتشار یون‌ها تأثیر می‌گذارد. برای مثال، رشید زاده و اولاد قره‌گوزلو (۲۰۱۴) میزان ظرفیت جذب آب هیدروژل را در pH ۲ تا ۱۲ مورد بررسی قرار دادند و گزارش کردند که با افزایش غلظت یون H^+ در محیط اسیدی (pH=۲-۵)، یون‌های کربوکسیلات (COO^-) پروتونه



شکل (۳) شماتیک رفتار هیدروژل در pH های مختلف (۴۷).

Figure (3) Schematic of the behavior of hydrogel in different pH levels (47).

پوشش‌های پلیمری زیست تخریب‌پذیر را به صورت زیر، توضیح دادند:

ریزجانداران به سطح پلیمرها نفوذ کرده و با ترشح آنزیم‌هایی، پیوندهای پلیمری را که منجر به تولید الیگومرها و دیمرها می‌شوند، هیدرولیز کرده و به مونومرها تجزیه می‌کنند. این مونومرها در شرایط هوازی به دی‌اکسید کربن، آب، مواد معدنی و زیست‌توده و در شرایط بی‌هوازی به دی‌اکسید کربن، متان و مواد هیومیک تبدیل می‌شوند، بدون اینکه هیچ‌گونه مواد مضر بالقوه‌ای را باقی بگذارند. فعالیت بیولوژیکی یا میکروبی خاک تحت تاثیر ویژگی‌های خاک، دما، رطوبت، pH و سایر شرایط محیطی قرار دارد (۴۸ و ۴۹).

۵-۵- شعاع گرانول و ضخامت لایه پوششی

همان‌طور که انتظار می‌رود در منابع مختلف به این موضوع که با افزایش ضخامت لایه پوششی میزان رهاسازی عناصر غذایی کاهش می‌یابد، اشاره شده است (۵۰ و ۵۱). افزایش ضخامت لایه پوششی به دو صورت امکان‌پذیر است، ۱- افزایش حجم ماده پوششی مورد نظر و ۲- افزایش تعداد لایه‌های پوششی که در این مورد، پس از ایجاد یک لایه یکنواخت از پوشش در اطراف کود و پس از خشک شدن کامل، مجدداً پوشش‌دهی تکرار می‌شود. شعاع

۵-۳- قدرت یونی

نتایج پژوهش‌های صورت‌گرفته توسط محققان نشان می‌دهد که ظرفیت تورم هیدروژل در محلول‌های نمکی (حاوی NaCl، KCl، CaCl₂، FeCl₃) به طور قابل توجهی کمتر از آب مقطر است. این امر به دلیل تفاوت در فشار اسمزی ایجاد می‌شود که منجر به کاهش یون‌های COO⁻ و نیروهای دافعه الکتروستاتیکی ناشی از اثر غربال‌گری بار کاتیون‌ها می‌گردد. ظرفیت تورم به ترتیب در محلول‌های حاوی کاتیون‌های Na⁺ > K⁺ > Ca²⁺ > Fe³⁺ است. با افزایش بار (کاتیون‌های چند ظرفیتی)، گروه‌های کربوکسیلات با این کاتیون‌ها کمپلکس تشکیل داده و پیوند عرضی ایجاد می‌کنند. این امر باعث کاهش گسترش شبکه هیدروژل، میزان تورم و سرعت رهاسازی می‌شود (۴۷).

۵-۴- فعالیت بیولوژیکی یا میکروبی خاک

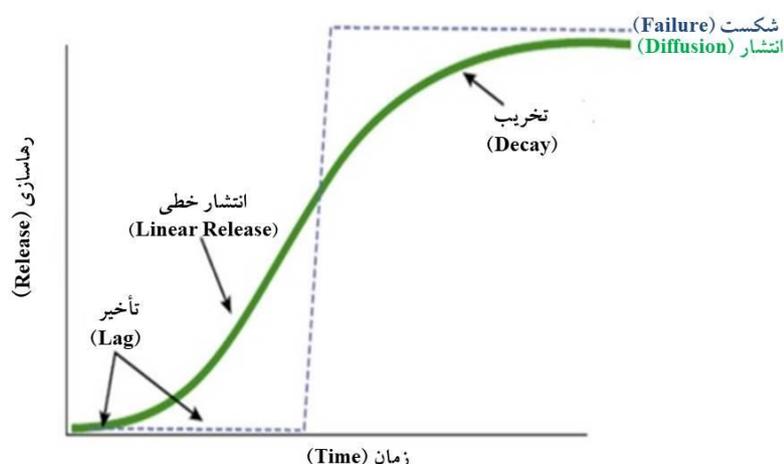
تجزیه بیولوژیکی CRFها یک فرایند پیچیده بوده و تحت تأثیر واکنش‌های زنجیری است که به وسیله عوامل غیر زیستی و زیستی در محیط کنترل می‌شود. ورسینو و همکاران (۲۰۱۹) فرایند تخریب

فرمولاسیون به آن دست یابند، زیرا با نیازهای غذایی گیاهان و فرایند جذب آنها بیشتر مطابقت دارد (شکل ۴).

ذرات کود تابعی از اندازه ذرات کود است که هرچه اندازه آنها بزرگتر باشد، رهاسازی عناصر غذایی کاهش می‌یابد. به طور کلی، هر چه اندازه ذرات ریزتر باشند سطح آنها افزایش یافته و آب به راحتی در آن نفوذ کرده و در نتیجه میزان رهاسازی نسبت به ذرات بزرگتر افزایش می‌یابد (۵۲).

برای درک بهتر ابتدا لازم است توضیحاتی در مورد مراحل رهاسازی عناصر غذایی از طریق انتشار به صورت خطی و سیگموئیدی داده شود؛ همان‌طور که قبلاً ذکر شد رهاسازی شامل سه فاز است: فاز اولیه که هیچ انتشاری در آن مشاهده نمی‌شود (فاز تأخیر)، فاز رهاسازی ثابت، و فاز تخریب تدریجی یا رهاسازی سریع (شکل ۴) (۱۵ و ۵۳). در طول دوره تأخیر، بخار آب به داخل گرانول نفوذ می‌کند. به دلیل گرادیان فشار، کود در سراسر پوشش پخش می‌شود و وزن گرانول کمی افزایش می‌یابد. هنگامی که حجم مورد نظر از محلول اشباع شده با کود تشکیل شد، فاز رهاسازی ثابت کود آغاز می‌شود که باعث فشار داخلی و رهاسازی مداوم عناصر غذایی می‌گردد. غلظت ثابت، نیروی محرکه ثابتی را برای انتقال کود فراهم می‌کند. حجم گرانول در این مرحله همواره ثابت باقی می‌ماند. حجم عناصر غذایی آزاد شده با نفوذ آب به داخل گرانول جبران می‌گردد. با افزایش فشار داخلی ناشی از انحلال کود، تخریب پوشش در این مرحله اتفاق می‌افتد. این بخش ممکن است بسیار کند باشد، یعنی نوعی "اثر دنباله‌ای"^۱ متوسط مشاهده شود (۵۴). این مراحل نشان می‌دهد که فرایند رهاسازی عناصر غذایی غیرخطی و پیچیده است و آن را می‌توان با الگوی رهاسازی سیگموئیدی (S-شکل) توصیف کرد. الگوی رهاسازی سیگموئیدی همان چیزی است که محققان قصد دارند از طریق

¹ - Tailing Effect



شکل ۴- مقایسه رهاسازی عناصر غذایی از طریق مکانیسم و انتشار شکست در یک کود اوره گرانولی تک پوششی (۱۵).
Figure 4 - Comparison of nutrient release through diffusion and failure mechanisms in a single-coated granular urea fertilizer (15).

مناسب عناصر غذایی در ناحیه ریشه، اندازه گرانول باید مطابق با استانداردهای تعریف شده باشد (به عنوان مثال استاندارد جهانی پذیرفته شده برای گرانول اوره، قطر ۲-۴ میلی‌متر است و در نهایت کود اوره پوشش‌دهی شده نیز می‌بایست دارای گستره سائیزی مطابق با همین استاندارد باشد (۵۵).

۶- مکانیسم‌های کنترل رهاسازی

رهاسازی عناصر غذایی از SRFها به عوامل مختلفی بستگی دارد که بر اساس نوع ساختار و ویژگی‌های شیمیایی کود تغییر می‌کند. در ادامه، به توضیح مکانیسم‌های مختلف در انواع SRFها پرداخته شده است:

رهاسازی از SRFهای سنتز شده

در این کودها، رهاسازی نیتروژن (N) به تجزیه زنجیره‌های شیمیایی بستگی دارد. میکروپها این زنجیره‌ها را به طول‌های کوتاه‌تر تجزیه کرده و اوره را

با توجه به مطالب ذکر شده، شایو و همکاران (۲۰۰۳) یک مدل ریاضی برای پیش بینی مراحل مختلف انتشار ارائه کردند. بر اساس این مدل، حاصلضرب شعاع ذرات و ضخامت پوشش با دوره تاخیر در رهاسازی عناصر غذایی رابطه مستقیم دارد و همچنین میزان رهاسازی در فازهای خطی و تخریب نیز به طور معکوس با این دو متغیر مرتبط است. با توجه به نتایج این مطالعه، با افزایش شعاع یا ضخامت پوشش، دوره تاخیر افزایش یافته و سرعت رهاسازی در هر دو فاز خطی و تخریب کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه با افزایش شعاع CRF میزان رهاسازی کاهش می‌یابد و از طرفی این امر موجب کاهش هدررفت عناصر غذایی و افزایش بهره‌وری استفاده از عناصر غذایی می‌گردد، بنابراین کودهایی با اندازه شعاع بزرگتر ترجیح داده می‌شوند؛ هر چند که برای توزیع

می‌شوند که به این مکانیسم «انتشار» می‌گویند و در این فرآیند رهاسازی تدریجی^۳ اتفاق می‌افتد (۴۳). عناصر غذایی در تماس با آب از سطح مشترک کود- پلیمر به سطح مشترک پلیمر-خاک آزاد می‌شوند (شکل ۵) (۱۵).

۶-۲- رهاسازی از SRFهای مبتنی بر هیدروژل

رهاسازی در این سیستم‌ها هنوز به طور کامل درک نشده است، اما ترکیب دیفیوژیون فیک^۴ و رهاسازی فرسایشی^۵ در این سیستم‌ها بر میزان رهاسازی تأثیر می‌گذارد. در این سیستم‌ها، رهاسازی عناصر غذایی صفر مرتبه‌ای^۶ مشاهده می‌شود که عناصر غذایی به طور مداوم در طول رشد گیاه رهاسازی می‌شوند (۴۳).

آزاد می‌کنند. طول زنجیره‌ها می‌تواند میزان رهاسازی نیتروژن را تنظیم کند، به طوری که زنجیره‌های بلندتر رهاسازی کندتری دارند. هیدرولیز نیز می‌تواند باعث تجزیه زنجیره‌ها و رهاسازی نیتروژن مثلاً در IBDU که ترکیبی از اوره و ایزوبوتیرآلدهید است، شود.

رهاسازی از SRFهای ماتریسی با لایه‌های متخلخل

در این نوع کودها، رهاسازی عناصر غذایی از طریق سه فرآیند اصلی انجام می‌شود:

- جذب آب و انتقال رطوبت خاک به لایه‌های خارجی
- انحلال و تبدیل عناصر غذایی به شکل یونی
- رهاسازی عناصر غذایی از طریق انتقال.

۶-۱- رهاسازی از SRFهای پوشش‌دهی شده

در این کودها، سرعت رهاسازی عناصر غذایی به دلیل اثر ممانعتی فیزیکی پوشش، کاهش می‌یابد (۴۳). میزان رهاسازی به ضخامت، چگالی، بلورینگی و حل‌شدگی پوشش بستگی دارد. براساس مدل انتشار چند مرحله‌ای، آب به داخل پوشش نفوذ کرده و پس از رسیدن به هسته کود، تا حدی عناصر غذایی را حل می‌کند. فشار اسمزی ناشی از ورود آب باعث تورم گرانول‌ها می‌شود و یکی از دو فرآیند زیر رخ می‌دهد: در پوشش‌های شکننده و غیرالاستیک مانند پوشش گوگردی، فشار اسمزی باعث ترکیدن پوشش و خروج خودبه‌خودی تمام هسته کود می‌گردد. این فرآیند «مکانیسم شکست^۱ یا انتشار فاجعه‌آمیز^۲» نامیده می‌شود. در پوشش‌های پلیمری کشسان، غشا در برابر فشار مقاومت کرده و عناصر غذایی در اثر شیب غلظت به آرامی به خارج از لایه پوششی رهاسازی

³ - Gradual release

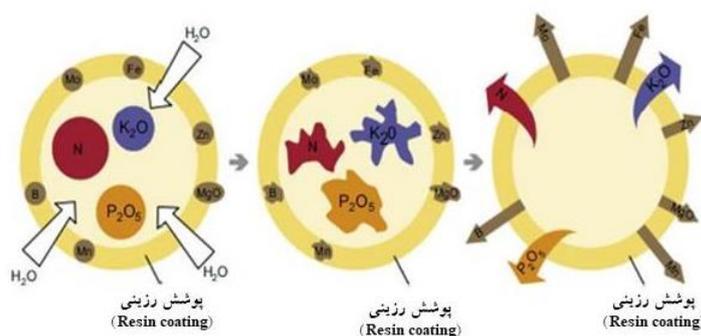
⁴ - Fick diffusion

⁵ - Erosion release

⁶ - Zero-order release

¹ - Failure mechanism

² - Catastrophic release



شکل (۵) انتشار عناصر غذایی کودی از پوشش به خاک (۱۵)

Figure (5) Release of fertilizer nutrients from the coat into the soil (15)

پوشش‌ها معمولاً از طریق واکنش پلیمریزاسیون درجا از پلیمرهای آبگریز متقاطع تولید می‌شوند که با افزایش دما تجزیه می‌شوند. رایج‌ترین رزین‌های مورد استفاده رزین آلکیدی (اسموکوت) و پوشش پلی‌یورتان می‌باشد. اسموکوت اولین CRF پوشش‌دهی شده با رزین است که در کالیفرنیا تولید شد. رهاسازی عناصر غذایی به ترکیب و ضخامت پوشش بستگی دارد. آب از طریق منافذ میکروسکوپی به پوشش اسموکوت نفوذ می‌کند و فشار اسمزی در پوشش کود را افزایش می‌دهد. پوشش کودی در نهایت منبسط می‌شود و افزایش اندازه منافذ منجر به آزاد شدن عناصر غذایی می‌شود (۱۷).

۷-۲- ترموپلاستیک

در این فناوری، کود گرانوله با استفاده از مواد ترموپلاستیک نظیر پلی‌اتیلن پوشش داده می‌شود. مواد پوششی در یک هیدروکربن کلردار حل شده و سپس در یک راکتور بستر سیال بر روی گرانول‌ها اسپری می‌گردد (۵۷).

این پوشش‌ها از طریق پلیمریزاسیون همزمان سنتز می‌شوند که منجر به تولید یک پلیمر متقاطع و آبگریز به نام رزین می‌گردند. معمولاً این مواد ترموست هستند،

۷- کود پوشش‌دهی شده^۱

دسته اصلی کودهای کنترل‌رهش، کودهای پوشش‌داری هستند که با مواد مختلفی پوشش داده می‌شوند (۱۷). پوشش‌دهی کودهای کنترل‌رهش از طریق دو روش فیزیکی یا شیمیایی انجام می‌گیرد. در روش شیمیایی کود از طریق مواد شیمیایی خاصی پوشش داده می‌شود، در حالی‌که در روش فیزیکی کود در در سراسر ماتریس پخش می‌شود. هدف از هر دو روش کاهش سرعت رهاسازی عناصر غذایی از طریق انتشار یا انحلال است (۵۶). کودهای پوشش‌دهی شده انواع مختلفی دارند: کودهای پوشش‌دهی شده با پوشش آلی (رزین و ترموپلاستیک‌ها) و کودهای پوشش‌دهی شده با مواد معدنی (پوشش معدنی یا مبتنی بر گوگرد)، کودهای پوشش‌دهی شده با پلیمرهای نفتی و کودهای پوشش‌دهی شده کامپوزیت (۱۷).

۷-۱- کودهای پوشش‌دهی شده با پوشش آلی

۷-۱-۱- رزین

^۱ - Coated Fertilizer

شود. اخیراً، از تکنیک‌هایی مانند پیش-پوشش‌دهی و پس-پوشش‌دهی برای اصلاح کردن ناهمواری و ترک‌های سطحی در لایه پوششی SCU که باعث آزاد شدن ناگهانی عناصر غذایی می‌شود؛ استفاده می‌گردد. در مرحله اول، گرانول‌های اوره با استفاده از یک درزگیر غیرقابل نفوذ که از محصولات نفتی مانند نفت خام، روغن موتور و موم نرم تهیه شده است، پوشش داده می‌شوند. پس از آن، پیش-پوشش‌دهی همان روش پوشش گوگردی انجام می‌شود. در نهایت، برای ایجاد لایه یکنواخت گوگردی و جلوگیری از ترک سطحی در SCU از روش سوم پس-پوشش‌دهی با استفاده از نرم کننده‌هایی مانند پلی اتیلن یا پلی وینیل استات استفاده می‌شود (۵۹) (شکل ۶).

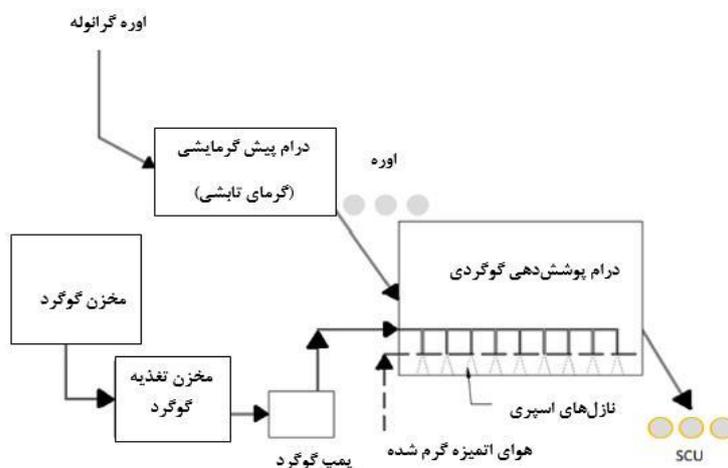
یعنی در اثر حرارت تخریب می‌شوند. برخی از رزین‌های معمولی ترموست عبارتند از: رزین آلکیدی، رزین اپوکسی، رزین ملامین، رزین فنل، رزین سیلیکون، رزین یورتان، رزین پلی استر غیر اشباع و رزین اوره. رزین‌های نوع آلکیدی (به عنوان مثال، اسموکوت) و پوشش‌های پلی یورتان (مانند پلیون، پلانتاکوت و مولتی کوت) از گروه‌های اصلی رزین‌های مورد استفاده هستند (۵۸).

۷-۳-۳ کودهای پوشش‌دهی شده با پوشش معدنی

۷-۳-۱-۳ کود پوشش‌دهی شده با گوگرد

به طور کلی، برای تولید اوره با پوشش گوگردی^۱ (SCU)، گوگرد مذاب بر روی کود در یک درام پوششی اسپری می‌شود. پیش از این مرحله، گرانول اوره در یک درام جداگانه حرارت داده می‌شود تا دما به طور یکنواخت در محدوده ۵۰ تا ۹۰ درجه سلسیوس قرار گیرد (۵۹). سیستم اسپری گوگرد مذاب باید به طور دقیق ساخته و کنترل گردد، زیرا ایجاد پوشش نازک یکنواخت بر روی سطح اوره، عامل اصلی در تولید SCU به شمار می‌آید. همچنین ایجاد پوشش ناهموار و ترک‌های سطحی در ناحیه بدون پوشش می‌تواند به کاهش کیفیت و عملکرد پوشش منجر شود. اوره مذاب در دمای ۱۵۰-۱۳۰ درجه سلسیوس با استفاده از بخار به عنوان منبع گرما، اسپری می‌شود. دمای درام از عوامل دیگری است که نیاز به کنترل دقیق دارد. برای حفظ دمای درام در ۱۰۰ درجه سلسیوس، از یک بخاری برقی استفاده می‌شود تا از انجماد گوگرد جلوگیری کرده و استحکام کششی مناسبی را فراهم آورد. همچنین برای افزایش مدت زمان رهاسازی عناصر غذایی پس از پوشش‌دهی، توصیه می‌شود از یک سیستم خنک‌کننده استفاده شود. سیستم خنک‌کننده سیال به عنوان یک سیستم خنک‌کننده سریع استفاده می-

^۱ - Sulfur Coated Urea (SCU)



شکل (۶) فرایند تولید اوره با پوشش گوگردی (SCU) (۵۹).

Figure (6) Sulfur-Coated Urea (SCU) production process (59)

در حال حاضر، SRFهای با پوشش های فوق آبریز از جنس پلیمرهای نفتی مانند پلی سولفون، پلی اولفین ها، پلی اتیلن، پلی یورتان، پلی استایرن و آکرلیک اسید-کوآکریل امید در کشاورزی به پیشرفت های قابل توجهی دست یافته و به منظور بهبود تولیدات کشاورزی مورد استفاده قرار می گیرد. با این حال، از معایب این کودها می توان به هزینه بالای آنها و همچنین تجمع مواد پوششی باقی مانده در خاک و ایجاد نوع جدیدی از آلودگی اشاره کرد (۶۱).

پلی یورتان ها گروهی از پلیمرها هستند که حاوی یک پیوند مشخص یورتان (-NHCOO-) هستند. آنها معمولاً از واکنش بین پلی آل ها (دیول/تریول) و ایزوسیانات (دی ایزوسیانات/پلی ایزوسیانات) تشکیل می شوند؛ و به طور گسترده در زمینه تولید چسب، پوشش، زیرسازی، کفش و ... استفاده می شوند. آنها همچنین به عنوان یک ماده مناسب برای رهاسازی کنترل شده کودها استفاده می شوند. لیو و همکاران

تلاش های فراوانی در زمینه ترکیب پوشش گوگردی با پلیمر صورت گرفته است. این ترکیب با کاهش ضخامت پوشش پلیمری، به بهبود مقاومت کود SCU در برابر ضربه و کاهش هزینه های تولید منجر می شود. بعد از تولید SCU، اقداماتی جهت تکمیل نتایج اولیه انجام شد و SCU توسط چند مخلوط مونومری حاصل از پلیمر ترموست پوشش-دهی گردید. مونومرهای مایع دی ایزوسیانات ها شامل دی ایزوسیانات ۴،۴-دی فنیل متان (MDI)، مخلوط پلیول دی اتیلن گلیکول (DEG) و تری اتانول آمین (TEA) بودند (اختراع شماره: ۳۷۴،۵۹۹،۵؛ ۱۹۹۷) (۵۹). برای این روش اصلاح شده، علاوه بر درام پوشش دهی گوگردی، یک درام اسپری جداگانه با ترتیب ویژه ای از نازل های اسپری ضروری است. تزریق دی ایزوسیانات مستقل از مخلوط پلی ال و از طریق نازل هایی که در شکل ۶ نشان داده شده است، انجام می گیرد (۵۹ و ۶۰).

۴-۷- کودهای پوشش دهی شده با پلیمرهای نفتی

(۲۰۱۹) از پلی‌یورتان زیست تخریب‌پذیر و سازگار با محیط زیست بر پایه روغن نخل، برای پوشش‌دهی اوره استفاده کردند. در این مطالعه اپوکسیداسیون روغن نخل با استفاده از پراسید انجام شد، سپس از روغن نخل پراکسید شده و متانول (از طریق باز کردن حلقه اپوکسی تشکیل شده) برای تولید پلی‌آل‌ها استفاده گردید. سپس گرانول‌های اوره توسط دستگاه روتاری درام با پوشش‌های زیستی تهیه شده، پوشش‌دهی شدند. اصلاح اکریلونیتریل روی PU روغن نخل باعث افزایش آبگریزی و تورم را می‌شود (۶۲).

پلی‌سوفون (PS) متعلق به پلیمرهای با کارایی بالا است. این پلی‌مرها به دلیل پایداری حرارتی و مقاومت در برابر درجه حرارت بالا نسبتاً شناخته شده هستند. شکل ۵ مکانیسم انتشار رها سازی کنترل شده کود را نشان می‌دهد، مولکول‌های آب از طریق منافذ موجود در سطح پوشش به درون کود نفوذ کرده، و پس از متراکم شدن باعث رها سازی تدریجی عناصر غذایی می‌شوند (۱۵).

۷-۵- کودهای پوشش‌دهی شده با مواد طبیعی

مواد پلیمری معمولی علیرغم عملکرد بالا، در برخی موارد می‌توانند بسیار گران، آلاینده یا سمی باشند و تخریب آن‌ها به دلیل اثرات بالقوه‌ای که بر محیط زیست دارند (مانند انباشتگی) بسیار دشوار است. این مسائل یکی از مشکلات اصلی استفاده از این مواد است (۶۳). بنابراین، پوشش‌دهی کودها با پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر، یک راهکار امیدوارکننده به شمار می‌آید که نه تنها آلودگی ناشی از پلیمرهای پلاستیکی و غنی شدن را کاهش می‌دهد، بلکه به باعث افزایش راندمان محصول و کاهش میزان مصرف مواد شیمیایی در کشاورزی می‌شود (۵۰).

کربوهیدرات‌های پلیمری طبیعی به عنوان غشاهای نفوذپذیر یا غیرقابل نفوذ با منافذ ریز، به عنوان گزینه‌ای برای جایگزینی مواد زیست‌تخریب‌ناپذیر در کنترل رها سازی عناصر غذایی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد به دلیل هزینه نسبتاً کم و کاهش آسیب‌های زیست محیطی به دلیل فراهمی زیستی و تجمع کم در محیط، توجه تعداد زیادی از محققان را به خود جلب کرده است (۶۴).

۷-۶- کودهای پوشش‌دهی شده کامپوزیت

اگرچه پلیمرهای طبیعی دارای مزایای زیادی نسبت به سایر مواد پوششی هستند، برخی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی و مکانیکی این پلیمرها مانند عملکرد ضعیف آنها در تشکیل پوشش و حساسیت آنها به آب، می‌تواند استفاده از آنها را محدود کند و همچنین به موانعی برای کنترل رها سازی تبدیل شود. بنابراین، برای توسعه مواد پوشش پلیمری جدید سبز زیستی با خواص برتر برای تولید کودهای کنترل رهش، مواد اولیه باید اصلاح شوند (۶۴). ترکیب پلیمرهای طبیعی با پلیمرهای مصنوعی آبگریز می‌تواند یک استراتژی امیدوارکننده برای بهبود کنترل رها سازی و در عین حال حفظ خصوصیات زیست تخریب‌پذیری ماده پوششی باشد. استفاده از نانوذرات معدنی در این پوشش‌ها علاوه بر کاهش هزینه، خواص پوشش پلیمری طبیعی را نیز بهبود می‌بخشند (۶۵).

برای مثال قره‌خانی و همکاران (۲۰۱۸) از نانوذرات مونتموریلونیت در ساختار نوعی SRF حاوی عناصر غذایی NPK و Fe استفاده کردند و نتایج آنها نشان داد که بارگذاری نانوذرات مونتموریلونیت در ساختار هیدروژل علاوه بر کاهش سرعت رها سازی عناصر غذایی، برخی از خصوصیات

بینی ساختار آنها فقط از طریق آزمایش امکان‌پذیر می‌باشد (۶۸).

۸-۱-۱- پوشش‌دهی با روتاری درام

در روش روتاری درام برای ایجاد یک پوشش یکنواخت بر روی کود، نیاز به حجم زیادی از مواد اولیه است. این فرآیند باعث هدر رفتن مقادیر زیادی از مواد اولیه می‌شود که در نتیجه، هزینه‌های مربوط به مواد اولیه را افزایش می‌دهد. این دستگاه معمولاً قبل از انتقال کودهای گرانوله به داخل آن به مدت ۵ تا ۱۰ دقیقه در حدود ۷۰ درجه سلسیوس گرم می‌شود. در مرحله‌ی مواد پوششی از طریق نازل‌های جانبی با سرعت ۰/۷ مگاپاسکال بر روی کودها اسپری می‌گردد؛ در این مرحله دستگاه با زاویه ۴۵ درجه و سرعت ۶۰ دور در دقیقه در حال چرخش است. به‌طور کلی فرایندهای پیش‌حرارت، پوشش‌دهی، خنک‌سازی و جمع‌آوری نمونه‌ها ۱ تا ۳ ساعت به طول می‌انجامد (شکل ۷) (۶۸).

مرتبط با هیدروژل را نظیر پایداری حرارتی، خاصیت تورم و جذب آب و ظرفیت نگه‌داری آب را بهبود می‌بخشد (۶۶).

شناخت تأثیر ویژگی‌های خاص مواد پوششی مانند: حساسیت میکروبی، نوع و درجه اتصال متقابل؛ تخلخل؛ و ترکیب کامپوزیت‌های پلیمری در تعیین میزان تجزیه‌پذیری پوشش کود، برای بهبود کنترل رهاسازی عناصر غذایی از این مواد، از اهمیت بالایی برخوردار است (۶۷).

۸- تکنیک‌های پوشش‌دهی

این روش‌ها شامل بستر سیال^۱، پوشش‌دهی پن^۲، پوشش اسپری روتاری درام^۳، ذوب و اکستروژن^۴، پلیمریزاسیون معکوس سوسپانسیون^۵، پلیمریزاسیون محلول/ اتصال عرضی^۶ و تابش مایکروویو^۷ است که به طور مختصر توضیح داده می‌شود (۶۸).

۸-۱- روش‌های فیزیکی

پوشش‌دهی پاششی با استفاده از دستگاه روتاری درام، پوشش‌دهی پن و فن‌آوری‌های بستر سیال از جمله روش‌های فیزیکی هستند که به خوبی شناخته شده و برای تولید تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرند. تکنیک‌های پوشش‌دهی پاششی به عنوان یک فرایند پیوسته و مقرون به صرفه و مقیاس‌پذیر، این امکان را فراهم می‌آورند که بتوان از آن‌ها در مقیاس صنعتی بهره برداری کرد. با این حال، این روش دارای چندین معایب است. منافذ موجود در سطح این پوشش‌ها در مقایسه با پوشش‌های ریخته‌گری بیشتر است که پیش-

¹ - Fluidized Bed

² - Pan Coating

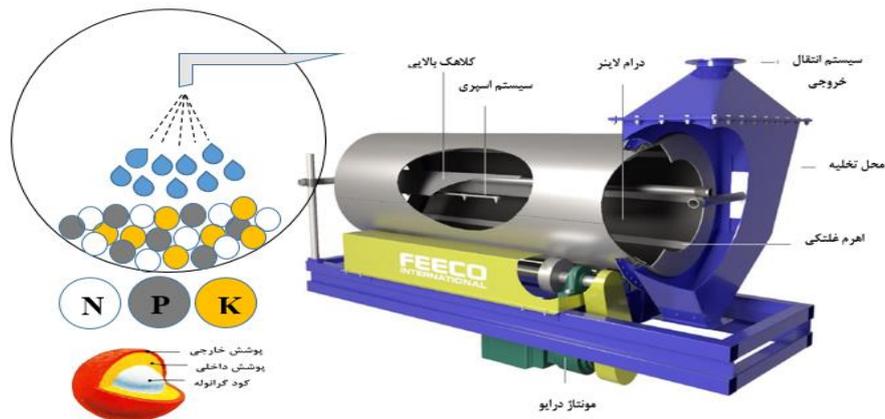
³ - Rotary Drum

⁴ - Melting and Extrusion

⁵ - Inverse Suspension Polymerization

⁶ - Solution Polymerization or Cross-linking

⁷ - Microwave Irradiation



شکل (۷) پوشش‌دهی با روتاری درام

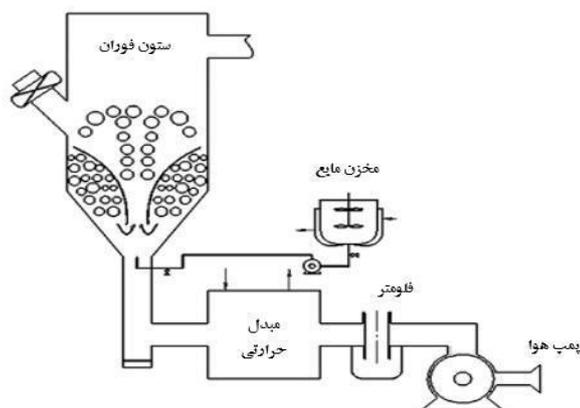
Figure (7) Coating with Rotary Drum

۸-۱-۲- بستر سیال

مشخص پمپ شد (۶۹). یانگ و همکاران (۲۰۱۷) از فشار ۰/۳ مگاپاسکال استفاده کردند (۷۰) در حالی که وانگ و همکاران (۲۰۲۰) از فشارهای بین ۱/۸ تا ۲ مگاپاسکال استفاده کرد. سپس گرانول‌ها در دمای ۵۴ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد در بستر سیال خشک شدند (۷۱).

با استفاده از فناوری اسپری بستر سیال با مواد مذاب یا مایع پوششی، پوشش‌های یکنواخت‌تری ایجاد می‌شود (شکل ۸) (۱۷). این روش امکان استفاده از انواع مختلف مواد پوششی، از جمله غیر حلال، با واسطه حلال، آبدوست یا آبگریز را فراهم می‌آورد. عوامل متعددی مانند سرعت پاشش، چرخه پوشش‌دهی و دما بر این فرایند تأثیرگذار هستند. با این حال، برخی از معایب این روش عبارتند از تجهیزات گران قیمت، طولانی بودن زمان پوشش‌دهی، احتمال گرفتگی فیلتر، احتمال انفجار حلال و بازده پایین به دلیل ذرات با اندازه بزرگ موثر در مسیر حرکت است. بسیاری از پژوهشگران از این روش برای پوشش‌دهی اوره با استفاده از پلیمرهای طبیعی و مصنوعی استفاده کرده‌اند. بستر سیال شدن قبل از استفاده به مدت ۵ دقیقه با گاز سیال در دمای ۴۵ تا ۵۰ درجه سلسیوس گرم می‌شود (۶۸).

در مطالعه‌ای که توسط دای و همکاران (۲۰۲۰) انجام گرفت، هوا تا ۸۰ درجه سلسیوس فشرده شده و محلول پوششی به داخل نازل با فشار و جریان



شکل (۸) پیکربندی رآکتور بستر سیال (۱۷)

Figure (8) Fluidized bed reactor configuration (17)

است. گرانول‌ها از طریق آب به ابعاد موردنظر تبدیل شده و محلول پوششی بر روی پن با زاویه ۴۵ درجه و با سرعت چرخش ۱۶ تا ۳۲ دور در دقیقه اسپری می‌شود (۶۸). این روش یک روش مناسب برای پوشش‌دهی کودهای گرانوله به شمار می‌رود. سلیمی و همکاران (۲۰۲۱) از این روش برای پوشش‌دهی چندلایه‌ای کودهای گرانول اوره، فسفر و پتاسیم با مایع پوششی نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه نشاسته استفاده کردند و نتایج آنها نشان داد که با افزایش تعداد لایه‌های پوششی میزان رهاسازی عناصر غذایی از کودهای پوشش‌دهی شده کاهش می‌باید (۲۰).

۸-۱-۳- پوشش‌دهی پن

از سوی دیگر، در فرایند پوشش پن، محلول پوششی را روی دانه‌های اوره اسپری می‌کنند، تا در دمای بالا خشک شود (شکل ۹). به این ترتیب به دلیل عدم حفظ رطوبت در حین تولید، لایه پوششی با کیفیت پایین (لایه متخلخل معیوب) ایجاد می‌شود. توزیع اندازه ذرات، خواص اتصال‌دهنده، تعداد مواد پوششی و دمای خشک شدن از جمله عواملی هستند که بر میزان یکنواختی پوشش تأثیر می‌گذارند. این روش در بسیاری از مطالعات با استفاده از کانی‌های رسی و پلیمرهای طبیعی و مصنوعی گزارش شده



شکل (۹) پوشش‌دهی به روش پن

Figure (9) Coating by the Pan Method

۸-۱-۴- ذوب کردن و اکستروژن

روش‌های پوشش‌دهی پاششی معمولاً به حلال‌های آلی برای حل رزین و کنترل میزان تبخیر و ویسکوزیته پوشش نیاز دارند که این حلال‌ها نقش مهمی در چسبندگی و استحکام پوشش ایفا می‌کنند. اما تبخیر حلال‌های آلی یک خطر برای سلامت انسان و محیط زیست محسوب می‌شود. به منظور حل این مشکل، فرایندهای سازگار با محیط زیست مانند ذوب و اکستروژن با اکسترودرهای تک‌پیچ یا دو پیچ جداگانه توسعه داده شده است. با این حال، این روش‌ها نیاز به دماهای بالا برای ذوب و تجهیزات گران‌قیمت دارند (۶۸). در این فرایند، از مواد مختلفی مانند پلی استر، خاک رس، نشاسته و مواد معدنی برای تولید CRF/SRF استفاده می‌کنند. همچنین، کنترل مناسب گشتاور و دما در این روش‌ها ضروری است (۷۲ و ۷۳).

۸-۲- روش‌های شیمیایی

۸-۲-۱- پلیمریزاسیون معکوس سوسپانسیون

در فرایند پلیمریزاسیون معکوس، سوسپانسیون از امولسیون آب در روغن استفاده می‌شود که شامل مونومر و آغازگر در فاز آب و تثبیت‌کننده و حلال در فاز روغن است. مواد پوششی از ذرات پلیمری کروی که در نتیجه پلیمریزاسیون در قطرات آب پخش می‌شوند، تهیه می‌گردند. در این روش از مونومرها و آغازگرهای آبدوست استفاده می‌شود که به طور یکنواخت در فاز هیدروکربنی توزیع شده و به دلیل ناپایداری ترمودینامیکی نیاز به هم زدن مداوم دارند. از آنجایی که واکنش در حلال حل نمی‌شود، حلال را می‌توان بازیافت کرد که این امر باعث صرفه‌جویی در هزینه‌ها می‌شود. علاوه بر این، افزایش سرعت واکنش می‌تواند راندمان کپسولاسیون را افزایش دهد. اما به

دلیل احتمال آلودگی در سوسپانسیون نیاز به تصفیه دارد (۶۸).

۸-۲-۲- پلیمریزاسیون محلول یا اتصال عرضی

پلیمریزاسیون محلول - یک واکنش اتصال متقابل است که با ترکیب مونومر و آغازگر، در حلال انجام می‌شود. بازیابی حلال به دلیل اختلاط آغازگر و مونومر با عوامل اتصال‌دهنده عرضی چند منظوره دشوار است و کاهش سرعت واکنش می‌تواند به بهبود فرایند کپسوله‌سازی کمک کند (۶۸). این روش‌ها برای تولید CRF/SRF هیدروژلی با استفاده از پلیمرهای آبدوست مصنوعی مانند پلی‌وینیل پیرولیدون پیوند شده با اسید آکریلیک و مونومر آکریل آمید یا پلی‌ساکاریدهای طبیعی نظیر نشاسته، سلولز، آلژینات و ژلاتین به کار می‌روند. N، N-متیلن بیس آکریل آمید و آمونیوم پرسولفات از پرکاربردترین اتصال‌دهنده عرضی و آغازگرها محسوب می‌شوند (۲۰، ۵۰، ۷۴، ۷۵، ۷۶، ۷۷ و ۷۸).

۸-۲-۳- تابش ماکروویو

تابش ماکروویو به دلیل سادگی، واکنش‌پذیری و توانایی بالقوه در گرم کردن توده‌های حجیم به عنوان یک روش مناسب برای واکنش‌های پلیمریزاسیون و سنتز آلی در نظر گرفته می‌شود. علاوه بر این از مزایای این روش می‌توان به مصرف انرژی و هزینه کمتر، راندمان و بهره‌وری بیشتر و همچنین کاهش آلودگی و محصولات جانبی کمتر اشاره کرد. در این روش پس از تشکیل درشت مولکول‌ها در اثر ترکیب مجدد آنها بر روی زنجیره‌های مختلف، پیوندهای کووالانسی و ساختارهایی با اتصال عرضی شکل می‌گیرد. این روش ساده و با کارایی بالا است که نیاز به مصرف انرژی کم دارد، اما هنوز به طور گسترده در تولید CRF/SRF شده مورد استفاده قرار نگرفته است (۶۸).

روش‌های مختلف پوشش‌دهی کودها و مزایا و معایب هر یک از آنها در جدول ۱ ارائه شده است (۶۸).

جدول (۱) مزایا و معایب روش‌های مورد استفاده برای پوشش‌دهی CRF/SRF (۶۸)

Table (1) Advantages and Disadvantages of Methods Used for Coating Slow/Controlled Release Fertilizers (68)

روش پوشش‌دهی	مزایا	معایب
فیزیکی	<ul style="list-style-type: none"> فرایند پوشش‌دهی یکنواخت هزینه عملیاتی پایین قابل تولید در مقیاس وسیع قابلیت استفاده از طیف وسیعی از مواد 	<ul style="list-style-type: none"> نیاز به تجهیزات گران‌قیمت خطر انفجار حلال به علت زمان طولانی نیاز به زمان طولانی‌تر انسداد فیلتر عملکرد کمتر با اندازه گرانول بزرگ‌تر
بستر سیال		
پوشش‌دهی پن	<ul style="list-style-type: none"> هزینه عملیاتی پایین مقیاس‌پذیر 	<ul style="list-style-type: none"> نیاز به دمای بالا برای فرایند خشک کردن حفظ رطوبت در سطح پایین که می‌تواند منجر به آسیب به پوشش شود.
پوشش‌دهی با روتاری	<ul style="list-style-type: none"> هزینه عملیاتی پایین مقیاس‌پذیر 	<ul style="list-style-type: none"> نیاز به حجم و مقدار زیادی از مواد برای تولید یک پوشش یکنواخت
دram		
ذوب و اکستروژن	<ul style="list-style-type: none"> ساده کم هزینه بدون نیاز به حلال 	<ul style="list-style-type: none"> نیاز به تجهیزات گران‌قیمت ذوب در دمای بالا
شیمیایی	<ul style="list-style-type: none"> راندمان بالاتر به دلیل سرعت بالای واکنش صرفه‌جویی در هزینه ناشی از بازیابی حلال امکان تنظیم چگالی اتصال عرضی با تغییر مقدار مونومر، آغازگر و عامل اتصال‌دهنده عرضی 	<ul style="list-style-type: none"> آلودگی ناشی از سوسپانسیون لزوم جداسازی به منظور خالص‌سازی
پلیمریزاسیون معکوس سوسپانسیون		
پلیمریزاسیون محلول یا اتصال عرضی	<ul style="list-style-type: none"> فرایند تولید آسان‌تر به علت کاهش ویسکوزیته حلال قابلیت تنظیم چگالی اتصال عرضی با تغییر مقدار مونومر، آغازگر و عامل اتصال‌دهنده عرضی 	<ul style="list-style-type: none"> دشواری در بازیابی حلال احتمال هدررفت ترکیب به دلیل سرعت پایین واکنش
تابش ماکروویو	<ul style="list-style-type: none"> روش ساده و کم انرژی 	<ul style="list-style-type: none"> کاربرد محدود در زمینه تولید CRFها

مزایای استفاده

در طول عمر گیاه یا یک فصل صورت می‌گیرد (۱۷). بنابراین، استفاده یکباره از CRFها باعث صرفه‌جویی در هزینه‌های نیروی کار می‌شود زیرا تعداد دفعات

بر خلاف کودهای معمولی، رهاسازی عناصر غذایی از CRFها به تدریج و در مدت زمان طولانی

این عناصر را متناسب با نیاز گیاهان انجام می‌دهد (۱۷).

۲. کاهش مقدار کود مصرفی خطرات نمک‌های محلول بالا برای گیاه را کاهش می‌دهد (۷۹).

۳. در مقایسه با کودهای معمولی، سرعت آیشویی عناصر غذایی موجود در CRF به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد.

۴. یک مرحله استفاده از CRFها عناصر غذایی ضروری برای گیاه را در طول دوره رشد فراهم می‌کند و نیاز به نیروی کارگری جهت کوددهی مجدد کاهش می‌یابد (۷۹).

۵. CRFها در مقایسه با کودهای محلول در آب کیفیت محصولاتی مانند پوانستیا، بگونیا و ایمپاتین گینه نو را بهبود می‌بخشند (۸۰).

۶. افزایش کارایی مصرف عناصر غذایی و کاهش هدررفت آنها: برای دستیابی به عملکرد مشابه، میزان کود مورد نیاز از CRFها و SRFها ۲۰ تا ۳۰ درصد کمتر از کودهای معمولی است (۱۷).

۷. کاهش هزینه‌های مصرف کود و نیروی کارگری. برای مثال، در کوددهی سنتی، تولیدکنندگان سیب‌زمینی تجاری در شمال فلوریدا به سه تا چهار نوبت کوددهی نیتروژن و در جنوب فلوریدا به دو مرحله کوددهی نیاز دارند (با توجه به اظهارات تولیدکنندگان محلی سیب‌زمینی). کاهش تعداد دفعات کوددهی می‌تواند برای کشاورز صرفه‌جویی ۵ تا ۶ دلار در هر هکتار به همراه داشته باشد (۱۷).

۸. کاهش پیامدهای استفاده از کود مانند برگ-سوزی، آلودگی آب، و غنی شدن (فرایندی که در آن عناصر غذایی اضافی وارد منابع آبی می‌شوند): رهاسازی آهسته عناصر غذایی باعث کاهش

کوددهی کاهش می‌یابد. CRFها با کنترل رهاسازی عناصر غذایی، قابلیت دسترسی این عناصر برای گیاهان را افزایش داده و خطرات و سمیت ناشی از آن را کاهش می‌دهند. CRFها باعث افزایش جوانه‌زنی بذر و رشد با کیفیت محصول (رشد مطلوب گیاه)، کاهش بیماری و آلودگی گیاه می‌شود. در مقایسه با کودهای معمولی، استفاده از CRFها میزان آیشویی و آلودگی آب‌های زیرزمینی را کاهش می‌دهد. سرعت آیشویی عناصر غذایی به محیط به غلظت آنها در خاک بستگی دارد. CRFها مقدار عناصر غذایی خاک را از طریق رهاسازی تدریجی در سطوح بهینه حفظ می‌کنند؛ بنابراین، بنابراین هیچ عنصر غذایی اضافی وارد محیط‌زیست نمی‌شود. با یکبار استفاده از CRF، عملکرد محصول برابر یا بیشتر از زمانی است که کود نیتروژن محلول در چندین نوبت استفاده می‌شود (۱۷).

استفاده از C/SRFها تأثیر قابل‌توجهی در تولید محصول داشته است. به عنوان مثال طی تحقیقی مشاهده کردند که استفاده از SRFها مبتنی بر نشاسته علاوه بر کاهش مقدار نیاز مصرفی، برخی از فیزیولوژیکی و مورفولوژیکی را در گوجه‌فرنگی بهبود می‌بخشد (۲۱ و ۵۲). کاربرد C/SRFها در تولید گیاهان پوشاننده و سایر محصولات کشاورزی مزایای زیادی دارد که از جمله آنها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. به جای استفاده از کودها به صورت یکباره یا مصرف فوری کودهای محلول مانند کودهای محلول در آب، بهتر است از SRFهای استفاده شود که در طول فصل رشد عناصر غذایی را آزاد می‌کنند. این روش نه تنها کارایی استفاده از عناصر غذایی را افزایش می‌دهد، بلکه رهاسازی

طور تقریبی CRFها ۱ درصد از کل کود مصرفی را تشکیل می‌دهند. SRFها به طور معمول در بازارهای غیر کشاورزی (مانند مراقبت از چمن، زمین‌های گلف، محوطه‌سازی) با افزایش تقاضای سالیانه تقریباً ۵ درصد مورد استفاده قرار می‌گیرند (۸۲). ۱۰ درصد از مجموع کودهای مورد استفاده در مصارف مختلف به SRFها اختصاص دارد که از این میزان تقریباً ۱۰ درصد در بخش کشاورزی به کار می‌رود (۸۳).

پتانسیل بالای CRFها تنها در صورتی محقق می‌شود که چالش‌های مربوط به توسعه، تولید و کاربرد آنها برطرف گردد. همچنین هزینه بالای CRF نیز باید مدنظر قرار گیرد. توجه به استفاده از پوشش‌های زیست تخریب‌پذیر و توسعه روش‌های نوین برای رهاسازی کنترل‌شده نیز ضروری است. علاوه بر این، تأثیرات زیست‌محیطی CRFهای جدید نیز

چشم‌انداز آینده

تلاش برای توسعه SRF/CRF برای حمایت از کشاورزی پایدار برای تأمین یک منبع غذایی پایدار به یک چالش جهانی تبدیل شده است. بنابراین محققان جهت افزایش بهره‌وری محصولات کشاورزی در حال تلاش برای تولید کودهایی هستند که زیست تخریب‌پذیر بوده و آلودگی کمتری در محیط زیست ایجاد کنند. بنابراین کاربرد پلیمرهای طبیعی در سنتز SRFها به دلایل زیر به عنوان یک چشم‌انداز امیدوارکننده در آینده در نظر گرفته می‌شود.

۱. کاربرد پلیمرهای طبیعی به عنوان یک منبع طبیعی تجدیدپذیر، موجب کاهش هزینه مواد خام در فرایند تولید می‌گردد.
۲. این مواد سازگار با محیط زیست بوده و پس از تخریب اثرات منفی بر روی انسان،

غلظت عناصر غذایی در محلول خاک کاهش رواناب و تلفات ناشی از آبشویی می‌شود (۸۱).
 ۹. سرعت و مدت زمان رهاسازی عناصر غذایی (فقط CRFها، به دلیل حساسیت کمتر نسبت به شرایط خاک و آب و هوا بهتر قابل درک است). آگاهی از زمان استفاده از کود و میزان مصرف آن باعث صرفه‌جویی در هزینه‌ها، کاهش اثرات زیست‌محیطی ناشی از استفاده بی‌رویه کود و بهبود برنامه‌های مدیریت عناصر غذایی می‌شود (۱۷).

۱۰. کاهش pH خاک و بهبود زیست‌فراهمی بهتر برخی از عناصر غذایی در خاک‌های قلیایی. استفاده از اوره با پوشش گوگردی باعث افزایش اسیدیته خاک می‌شود زیرا هم گوگرد و هم اوره در افزایش اسیدیته (کاهش pH خاک) نقش دارند. به همین دلیل، زیست‌فراهمی فسفر یا آهن برای برخی محصولات مانند ذغال اخته، سیب زمینی و سیب زمینی شیرین افزایش می‌یابد. علاوه بر این، گوگرد به عنوان یک عنصر غذایی ضروری برای همه گیاهان محسوب می‌شود (۱۵).
 ۱۱. کاهش هزینه‌های تولید در صورتی که منابع فراوانی از SRF مانند کود دامی به راحتی در دسترس وجود داشته باشد (۱۷).

موارد مصرف

کودهای کنترل‌رهش در زمینه‌های کشاورزی، باغبانی و جنگلداری بسیار کارآمد هستند. این فن‌آوری دارای مزایای اقتصادی و زیست‌محیطی زیادی نسبت به کودهای معمولی می‌باشد، اما هنوز استفاده از آن‌ها به طور گسترده‌ای رایج نشده است. با فرمولاسیون بهینه، این کودهای کنترل‌رهش می‌توانند به عنوان راه‌حلی قابل اعتماد و مقرون به صرفه، بحران‌های غذایی و چالش‌های تولید محصول را به حداقل برسانند. به

تولید کنندگان و دانشجویان علاقه‌مند به تحقیق در این زمینه می‌توانند با مطالعه این مقاله تا حدودی با روش‌های تولید، انواع SRF/CRF ها و مزایا و معایب آنها آشنا شوند و درک بهتری از مکانیسم رهاسازی عناصر غذایی از این کودها داشته باشند.

گیاهان، حیوانات یا ریزجانداران ایجاد نمی‌کند.
۳. این مواد زیست تخریب‌پذیر هستند و به طور طبیعی برای تولید کمپوست، بهبود کیفیت خاک و تأمین عناصر غذایی برای گیاهان قابل تجزیه است.

نتیجه‌گیری

این مقاله اهمیت و مزایای SRF/CRF را در مقایسه با کودهای معمولی بیان داشته و انواع مختلف کودهای SRF/CRF سنتز شده با استفاده از پلیمرهای مصنوعی و طبیعی را توضیح می‌دهد. همچنین این مقاله به بررسی عوامل مؤثر بر میزان رهاسازی عناصر غذایی از این کودها از جمله عوامل محیطی و ... پرداخته است. علاوه بر این سعی شده تا روش‌های مختلف تولید SRF/CRF و همچنین تجهیزات موردنیاز برای تولید آنها مورد بحث و بررسی قرار گیرد. نتایج تحقیقات صورت گرفته در طی سالیان متمادی نشان داد که عواملی مانند دما، pH و قدرت یونی محیط میزان رهاسازی عناصر غذایی از کودهای تولید شده به روش ماتریس را تحت تأثیر قرار می‌دهند. در حالیکه رهاسازی عناصر غذایی از کودهای پوشش‌دهی شده به عواملی مانند اندازه گرانول‌های کود، ضخامت و یکنواختی پوشش، نوع مواد و همچنین نوع اتصال عرضی و پرکننده (فیلر) بستگی دارد. روش بستر سیال و پوشش‌دهی پن از جمله روش‌های پرکاربرد برای پوشش‌دهی کودها به شمار می‌روند. روش ذوب اکستروژن اگرچه روشی بسیار ساده و کم هزینه است اما در عین حال نیاز به تجهیزات گران‌قیمت دارد. با توجه به چالش‌های پیش رو در زمینه آلودگی محیط زیست ناشی از کاربرد بی‌رویه کودهای شیمیایی و استفاده از کودهای SRF/CRF برای مقابله با این مسائل، پژوهشگران،

منابع

1. Balali, M. R., Moameni, A., Malakouti, M. J., & Afkhami, M. (2003). Balanced soil fertilization towards sustainable agriculture and food security in Iran. *In Congress Global Food Security and the Role of Sustainable Fertilization*, FAO, Rome, Italy. 16 p.
2. Malakouti, M. J. 2018. The role of optimal fertilizer use in yield increasing and producing healthy agricultural products. Tehran: Moballeghan Publications, 464p. [in Persian].
3. Kiiski, H., Scherer, H.W., Mengel, K., Kluge, G., & Severin, K. (2000). Fertilizers, 1. General. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, pp. 1-30.
4. Arvin, P. (2019). Study of Different Levels of Nitrogen, Phosphorus and Potassium on Physiological and Morphological Parameters and Essential Oils in Savory Plant (*Satureja hortensis* L.). *Journal of Plant Research* (Iranian Journal of Biology), 32(2), 260-279. doi: 20.1001.1.23832592.1398.32.2.15.0. [in Persian].
5. Melero, S., Vanderlinden, K., Ruiz, J. C., & Madejon, E. (2008). Long-term effect on soil biochemical status of a Vertisol under conservation tillage system in semi-arid Mediterranean conditions. *European Journal of Soil Biology*, 44(4), 437-442. doi: 10.1016/j.ejsobi.2008.06.003
6. Lustosa Filho, J. F., Penido, E. S., Castro, P. P., Silva, C. A., & Melo, L. C. (2017). Co-pyrolysis of poultry litter and phosphate and magnesium generates alternative slow-release fertilizer suitable for tropical soils. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(10), 9043-9052. doi: 10.1021/acssuschemeng.7b01935
7. Sardi, K., & Csitari, G. (1998). Potassium fixation of different soil types and nutrient levels. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29(11-14), 1843-1850. doi: 10.1080/00103629809370074
8. Subbarao, C. V., Kartheek, G., & Sirisha, D. (2013). Slow release of potash fertilizer through polymer coating. *International Journal of Applied science and engineering*, 11(1), 25-30.
9. Azeem, B., KuShaari, K., Man, Z. B., Basit, A., & Thanh, T. H. (2014). Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of controlled release*, 181, 11-21. doi:10.1016/j.jconrel.2014.02.020
10. Controlled and Slow Release Fertilizers Market. (2025). *Controlled & Slow Release Fertilizers Market 2025-2035*. Retrieved from [https://www.futuremarketinsights.com/reports/controlled-and-slow-release-fertilizer-market]
11. Nanourea. nanourea plus [internet]. [place of publication unknown]: nanourea; [Date of publication unknown] [accessed 2025 May 11]. Available from: https://nanourea.in/en/nanourea-plus
12. Atlas Group. (n.d.). *Agriculture*. Retrieved May 11, 2025, from https://atlasgpco.com/agri/
13. Kian Arjan. (n.d.). Kian Arjan Company: Producer of Urea Fertilizer with the Best Quality and Price. Retrieved May 11, 2025, from https://kianarjan.com/%D8%B4%D8%B1%DA%A9%D8%AA-%DA%A9%DB%8C%D8%A7%D9%86-%D8%A7%D8%B1%DA%98%D9%86-%D8%AA%D9%88%D9%84%DB%8C%D8%AF-%DA%A9%D9%86%D9%86%D8%AF%D9%87-%DA%A9%D9%88%D8%AF-%D8%A7%D9%88%D8%B1%D9%87-%D8%A8%D8%A7-2/
14. Malltina. [Product Name]. [Internet]. Alborz, Fardis: Malltina; [Date of publication unknown] [accessed 2025 May 11]. Available from: https://malltina.com/product/mlt-24486105
15. Trenkel, M. E. 2010. Slow-and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: an Option

- for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. International Fertilizer Industry Association (IFA), Paris, 160p.
16. Gregorich, E. G., Turchenek, L.W., Carter, M.R., & Angers, D.A. (2001). *Soil and Environmental Science Dictionary*. CRC Press, Boca Raton. **doi:10.1201/9780849331152**
 17. Lewu, F. B., Volova, T., Thomas, S., & Rakhimol K. R. 2021. Controlled release fertilizers for sustainable agriculture. London, United Kingdom: Academic Press, 263p.
 18. Tolescu, C., & Iovu, H. (2010). Polymer conditioned fertilizers. UPB Scientific Bulletin, Series B: *Chemistry and Materials Science*, 72(2),3-14.
 19. Salimi, M., Motamedi, E., Mostesharezadeh, B., Davoodi, D., Alikhani, H. A., & Seyed Hosseini, H. M. 2021. Synthesis of Slow-release Urea Fertilizer Using Starch-based Polymer Nanocomposite Coating and Investigation of Its Effect on Tomato Growth (*Lycopersicon esculentum* L). *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 52(2):301-312.[in Persian] **doi:10.22059/IJSWR.2020.313429.668798**.
 20. Salimi, M., Motamedi, E., Safari, M. & Motesharezadeh, B. (2021). Synthesis of urea slow-release fertilizer using a novel starch-g-poly(styrene-co-butylacrylate) nanocomposite latex and its impact on a model crop production in greenhouse. *Cleaner Production*, 322,129082. **doi:10.1016/j.jclepro.2021.129082**
 21. Motamedi, E., Safari, M., & Salimi, M. (2023). Improvement of tomato yield and quality using slow release NPK fertilizers prepared by carnauba wax emulsion, starch-based latex and hydrogel nanocomposite combination. *Scientific Reports*, 13(1), 11118. **doi: 10.1038/s41598-023-38445-7**
 22. Raiesi Ardali, T., Ma'mani, L., Chorom, M., Motamedi, E., & Fathi Gharebaba, M. (2024). A biocompatible NPK+ Fe+ Zn slow release fertilizer: synthesis and its evaluation in tomato plant growth improvement. *Scientific Reports*, 14(1), 4640. **doi: 10.1038/s41598-024-55152-z**
 23. Raiesi-Ardali, T., Ma'mani, L., Chorom, M., & Moezzi, A. (2022). Improved iron use efficiency in tomato using organically coated iron oxide nanoparticles as efficient bioavailable Fe sources. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 9(1), 59. **doi:10.1186/s40538-022-00318-y**
 24. Khamseh, A., Golchin, A., & Shafiei, S. (2024). Evaluating the efficiency of Controlled-Release Phosphorus Fertilizers based on biochar's of grape pruning residues, walnut skins and wheat stubble produced at two pyrolysis temperatures (350°C and 650°C). *Journal of Natural Environment*. 77(2), 271-284. [in Persian] **doi:10.22059/jne.2024.368033.2622**
 25. Maghsoodi, M. R., Najafi, N., Reyhanitabar, A., & Oustan, S. (2025). Effects of Biochar, Hydrochar, Zeolite, and Hydroxyapatite Nanorods as Urea Carriers on Some Agronomical Traits and Water Use Efficiency of Rice Plant. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 25(1), 450-464. **doi: 10.1007/s42729-024-02143-8**
 26. Meng, T., Shi, J., Zhang, X., Zhao, X., Zhang, D., Chen, L., Lu, Z., Cheng, Y., Hao, Y., Zhao, X & Wang, Y. (2024). Slow-release nitrogen fertilizer application regulated rhizosphere microbial diversity to increase maize yield. *Frontiers in Plant Science*, 15, 1481465. **doi:10.3389/fpls.2024.1481465**
 27. Mirbolook, A., Sadaghiani, M. R., Keshavarz, P., & Alikhani, M. (2023). New slow-release urea fertilizer fortified with zinc for improving zinc availability and nitrogen use efficiency in maize. *ACS omega*, 8(48), 45715-45728. **doi:10.1021/acsomega.3c06013**
 28. Zhang, Y., Jiao, G., Wang, J., & She, D. (2024). Preparation of Lignin-Based Slow-Release Nitrogen Fertilizer. *Sustainability*, 16(23), 10289. **doi:10.3390/su162310289**
 29. Dere, I., Gungula, D. T., Kareem, S. A., Andrew, F. P., Saddiq, A. M., Tame, V. T., Kefas, H. M., Patrick, D. O & Joseph, J. I. (2025). Preparation of slow-release fertilizer derived from rice husk silica, hydroxypropyl methylcellulose, polyvinyl alcohol and paper

- composite coated urea. *Heliyon*. doi: **10.1016/j.heliyon.2025.e42036**
30. Xiang, Y., Liu, Y., Gong, M., Tong, Y., Liu, Y., Zhao, G., & Yang, J. (2023). Preparation of novel biodegradable polymer slow-release fertilizers to improve nutrient release performance and soil phosphorus availability. *Polymers*, 15(10), 2242. doi: **10.3390/polym15102242**
31. Channab, B. E., Tayi, F., Aqlil, M., Akil, A., Essamlali, Y., Chakir, A., & Zahouily, M. (2024). Graphene oxide, starch, and kraft lignin bio-nanocomposite controlled-release phosphorus fertilizer: Effect on P management and maize growth. *International Journal of Biological Macromolecules*, 282, 137190. doi: **10.1016/j.ijbiomac.2024.137190**
32. Pilotto, L., Scalera, F., Piccirillo, C., Marchiol, L., Zuluaga, M. Y. A., Pii, Y., Cesco, S., Civilini, M., & Fellet, G. (2025). Phosphorus Release from Nano-Hydroxyapatite Derived from Biowastes in the Presence of Phosphate-Solubilizing Bacteria: A Soil Column Experiment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. doi: **10.1021/acs.jafc.4c09325**
33. Najfi, N. (2021). Sustained/Controlled-release phosphorus fertilizers: An option for enhancing phosphorus use efficiency in agriculture and abating the environmental hazards. *Land Management*, 8(2), 155-179. doi: **10.22092/lmj.2020.127490.203 [in Persian]**
34. Hongyan, T., Xuebin, W., Jincheng, W., & Guosheng, W. (2023). Preparation and properties of potassium alginate soil conditioner microspheres coated with poly (N-isopropyl acrylamide) microgel membrane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 658, 130709. doi: **10.1016/j.colsurfa.2022.130709**
35. Sahu, B. K., Swami, K., Kapoor, N., Agrawal, A., Kataria, S., Sharma, P., Kundu, P., Thangavel, H., Vattakkuniyil, A., Chaurasia, O. P., & Shanmugam, V. (2024). Soil-mimetic eco-friendly fertilizer gates: nanoclay-reinforced binary carbohydrates for improving crop efficiency. *Environmental Science: Nano*, 11(7), 3006-3018. doi: **10.1039/D3EN00682D**
36. Li, M., E, G., Wang, C., Shi, R., Wang, J., Wang, S., & Wang, Y., Chen, Q., Liu, Z. (2023). Synthesis and application of modified lignin polyurea binder for manufacturing a controlled-release potassium fertilizer. *Agronomy*, 13(10), 2641. doi: **10.3390/agronomy13102641**
37. Bandyopadhyay, S., Ghosh, K., & Varadachari, C. (2014). Multimicronutrient Slow-Release Fertilizer of Zinc, Iron, Manganese, and Copper. *International Journal of Chemical Engineering*, 2014(1), 327153. doi: **10.1155/2014/327153**
38. Jiménez-Rosado, M., Perez-Puyana, V., Guerrero, A., & Romero, A. (2022). Micronutrient-controlled-release protein-based systems for horticulture: Micro vs. nanoparticles. *Industrial Crops and Products*, 185, 115128. doi: **10.3390/agronomy11030580**
39. Dari, B., Rogers, C. W., & Walsh, O. S. (2019). Understanding factors controlling ammonia volatilization from fertilizer nitrogen applications. *Univ. Ida. Ext. Bul*, 926, 1-4. <https://www.extension.uidaho.edu/publishing/pdf/BUL/BUL926.pdf>
40. Pelster, D. E., Chantigny, M. H., Angers, D. A., Bertrand, N., MacDonald, J. D., & Rochette, P. (2018). Can soil clay content predict ammonia volatilization losses from subsurface-banded urea in eastern Canadian soils?. *Canadian Journal of Soil Science*, 98(3), 556-565. doi: **10.1139/cjss-2018-0036**
41. Mirzaei Varoei, M., Oustan, S., Reyhanitabar, A., & Najafi, N. (2023). Preparation, characterization and nitrogen availability of nitrohumic acid as a slow-release nitrogen fertilizer. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 69(14), 3345-3361. doi: **10.22067/jsw.2023.80642.1244**
42. Maghsoodi, M. R., Najafi, N., Reyhanitabar, A., & Oustan, S. (2020). Hydroxyapatite nanorods, hydrochar, biochar, and zeolite for controlled-release urea fertilizers. *Geoderma*, 379, 114644. doi: **10.1016/j.geoderma.2020.114644**
43. Duan, Q., Jiang, S., Chen, F., Li, Z., Ma, L., Song, Y., Yu, X., Chen, Y., Liu, H. & Yu, L. (2023). Fabrication, evaluation methodologies and models of slow-release fertilizers: a

- review. *Industrial Crops and Products*, 192, 116075. doi:10.1016/j.indcrop.2022.116075
44. Yang, M., Fang, Y., Sun, D., & Shi, Y. (2016). Efficiency of two nitrification inhibitors (dicyandiamide and 3, 4-dimethylpyrazole phosphate) on soil nitrogen transformations and plant productivity. *a meta-analysis, Scientific reports*, 6(1), 22075. doi:10.1038/srep22075
45. Bi, S., Barinelli, V., & Sobkowitz, M. J. (2020). Degradable controlled release fertilizer composite prepared via extrusion: Fabrication, characterization, and release mechanisms. *Polymers*, 12(2), 301. doi:10.3390/polym12020301
46. Lubkowski, k., Smorowska, A., Markowska-Szczupak, A., & Ukielski, R. (2016). Copolyester-coated mineral fertilizers – preparation, characterization, and nutrient release. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 98, 1163-1172. doi: 10.1080/02772248.2015.1130225
47. Rashidzadeh, A., & Olad, A. (2014). Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly (AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*, 114, 269-278. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.08.010
48. Versino, F., Urriza, M., & García, M. A. (2019). Eco-compatible cassava starch films for fertilizer controlled-release. *International Journal of Biological Macromolecules*, 134, 302-307. doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.05.037
49. Nardi, P., Ulderico, N. E. R. I., Di Matteo, G., Trinchera, A., Napoli, R., Farina, R., Subbarao G. V., & Benedetti, A. (2018). Nitrogen release from slow-release fertilizers in soils with different microbial activities. *Pedosphere*, 28(2), 332-340. doi: 10.1016/S1002-0160(17)60429-6
50. Salimi, M., Motamedi, E., & Mostesharezedeh, B. (2023). The use of starch-based polymer nanocomposite latex for coating chemical fertilizers and investigating various factors releasing nutrients. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 53(12), 2905-2919. doi:10.22059/ijswr.2023.351739.669404 . [in Persian].
51. Tajarudin, H. A., & Ng, C. W. C. 2022. Biocoating for Fertilizer Industry. Springer. 72p.
52. Salimi, M., Motamedi, E., Mostesharezedeh, B., Alikhani, H. A., & Seyed Hosseini, H. M. (2022). Production of Slow Release Urea Fertilizer by Three Methods of Rotary Drum Coating, Insitu and Two-Stage Hydrogel Synthesis and Evaluation Their Performance in Tomato Greenhouse Cultivation. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 53(8), 1715-1726. doi:10.22059/ijswr.2022.333757.669128. [in Persian].
53. Raban, S. 1994. Release mechanisms of membrane coated fertilizers. *Advances in Agronomy*, 1-49.
54. Raban, S., Zeidel, E., & Shaviv, A. (1997). Release mechanisms controlled release fertilizers in practical use. *In Proceedings of the 3rd International Dahlia Greidinger Symposium on Fertilization and The Environment*. 287-295.
55. Shaviv, A., Raban, S., & Zaidel, E. (2003). Modeling controlled nutrient release from polymer coated fertilizers: Diffusion release from single granules. *Environmental science & technology*, 37(10), 2251-2256. doi: 10.1021/es011462v
56. Teodorescu, M., Lungu, A., Stanescu, P. O., & 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(14), 6527-6534. doi: 10.1021/ie900254b
57. Shoji, S. (1992). Controlled release fertilizers with polyolefin resin coating; Development, properties and utilization. Konno.
58. Chen, D., Suter, H., Islam, A., Edis, R., Freney, J. R., & Walker, C. N. (2008). Prospects of improving efficiency of fertiliser nitrogen in Australian agriculture: a review of enhanced efficiency fertilisers. *Soil Research*, 46(4), 289-301. doi.org/10.1071/SR07197
59. Shirley Jr, A. R., & Meline, R. S. (1975). Patent No. 3,903,333, *U.S. Patent and Trademark Office, Washington, DC, 1975*.

60. Detrick, J. H. (1997). Patent No. 5,599,374, U.S. *Patent and Trademark Office, Washington, DC.*
61. Ni, B., Liu, M., & Lü, S. (2009). Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations. *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 892-898. **doi:10.1016/j.cej.2009.08.025**
62. Liu, J., Yang, Y., Gao, B., Li, Y. C., & Xie, J. (2019). Bio-based elastic polyurethane for controlled-release urea fertilizer: Fabrication, properties, swelling and nitrogen release characteristics. *Journal of Cleaner Production*, 209, 528-537. **doi:10.1016/j.jclepro.2018.10.263**
63. Araújo, B. R., Romão, L. P., Doumer, M. E., & Mangrich, A. S. (2017). Evaluation of the interactions between chitosan and humics in media for the controlled release of nitrogen fertilizer. *Journal of Environmental Management*, 190, 122-131. **doi:10.1016/j.jenvman.2016.12.059**
64. Calabi-Floody, M., Medina, J., Rumpel, C., Condrón, L. M., Hernandez, M., Dumont, M., & de La Luz Mora, M. (2018). Smart fertilizers as a strategy for sustainable agriculture. *Advances in Agronomy*, 147, 119-157. **doi:10.1016/bs.agron.2017.10.003**
65. Wei, H., Wang, H., Chu, H., & Li, J. (2019). Preparation and characterization of slow-release and water-retention fertilizer based on starch and halloysite. *International Journal of Biological macromolecules*, 133: 1210-1218. **doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.04.183**
66. Gharekhani, H., Olad, A., & Hosseinzadeh, F. (2018). Iron/NPK agrochemical formulation from superabsorbent nanocomposite based on maize bran and montmorillonite with functions of water uptake and slow-release fertilizer. *New Journal of Chemistry*, 42(16): 13899-13914. **doi:10.1039/c8NJ01947A**
67. Majeed, Z., Ramli, N. K., Mansor, N., & Man, Z. (2015). A comprehensive review on biodegradable polymers and their blends used in controlled-release fertilizer processes. *Reviews in Chemical Engineering*, 31(1), 69-95. **doi:10.1515/revce-2014-0021**
68. Lawrencía, D., Kiat Wong, S., Yi Sern Low, D., Hing Goh, B., Kheng Goh, J., Rungsardthong Ruktanonchai, U., Soottitantawat, A., Han Lee, L., & Ying Tang. (2021). Controlled Release Fertilizers: A Review on Coating Materials and Mechanism of Release. *Plants*, 10, 238. **doi:10.3390/plants10020238**
69. Dai, C., Yang, L., Xie, J., & Wang, T. J. (2020). Nutrient diffusion control of fertilizer granules coated with a gradient hydrophobic film. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 588, 124361. **doi:10.1016/j.colsurfa.2019.124361**
70. Yang, L., An, D., Wang, T. J., Kan, C., & Jin, Y. (2017). Swelling and diffusion model of a hydrophilic film coating on controlled-release urea particles. *Particuology*, 30, 73-82. **doi:10.1016/j.partic.2016.03.005**
71. Wang, Y., Guo, H., Wang, X., Ma, Z., Li, X., Li, R., Li, Q., Wang, R. & Jia, X. (2020). Spout fluidized bed assisted preparation of poly (tannic acid)-coated urea fertilizer. *ACS omega*, 5(2), 1127-1133. **doi:10.1021/acsomega.9b03310**
72. Giroto, A. S., Guimarães, G. G., Colnago, L. A., Klamczynski, A., Glenn, G., & Ribeiro, C. (2019). Controlled release of nitrogen using urea-melamine-starch composites. *Journal of Cleaner Production*, 217, 448-455. **doi:10.1016/j.jclepro.2019.01.275**
73. Popov, B. N. (2015). *Corrosion engineering: principles and solved problems.* Elsevier
74. Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105-121. **doi:10.1016/j.jare.2013.07.006**
75. El Assimi, T., Beniazza, R., Raihane, M., Youcef, H. B., El Meziane, A., Kricheldorf, H., & Lahcini, M. (2022). Overview on progress in polysaccharides and aliphatic polyesters as coating of water-soluble fertilizers. *Journal of Coatings Technology and Research*, 19(4), 989-1007.
76. Salimi, M., Channab, B., El Idrissi, A., Zahouily, M. & Motamedi, E. (2023). A comprehensive review on starch: Structure, modification, and applications in slow/controlled-release fertilizers in agriculture. *Carbohydrate Polymers*, 322, 121326. **doi:10.1016/j.carbpol.2023.121326**

77. Salimi, M., El Idrissi, A., Channab, B. E., Essamlali, Y., Firouzabadi, A. G., Beygi, M., & Motamedi, E. (2024). Cellulose-based controlled release fertilizers for sustainable agriculture: recent trends and future perspectives. *Cellulose*, 1-48. **doi: 10.1007/s10570-024-06273-1**
78. Salimi, M., Motamedi, E., Motesharezedeh, B., Mirseyed Hosseini, H. & Alikhani, H. (2020). Starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) composites reinforced with natural char nanoparticles toward environmentally benign slow-release urea fertilizers. *Environmental Chemical Engineering*, 8, 103765. **doi:10.1016/j.jece.2020.103765.**
79. Zareabyaneh, H., & Bayatvarkeshi, M. (2015). Effects of slow-release fertilizers on nitrate leaching, its distribution in soil profile, N-use efficiency, and yield in potato crop. *Environmental Earth Sciences*, 74, 3385-3393. **doi:10.1007/s12665-015-4374-y.**
80. Richards, D. L., & Reed, D. W. (2004). New Guinea impatiens growth response and nutrient release from controlled-release fertilizer in a recirculating subirrigation and top-watering system. *HortScience*, 39(2), 280-286. **doi: 10.21273/HORTSCI.39.2.280**
81. Shaviv, A. (2005). Controlled Release Fertilizers. in: IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers, Frankfurt, International Fertilizer Industry Association Paris, France
82. Jin, Y. Y., Sun, R. F., Su, Y., Xu, J., Zhao, S., & Cheng, X. B. (2016). Research status of coated slow-and controlled-release fertilizers at home and abroadv [J]. *Vegetables*, 9, 40-44. **doi: 10.46488/NEPT.2022.v21i04.028**
83. Sazzad, M.H., Islam, M.T., & Chowdhury, F. A. 2013. Review & Outlook of Slow-Release Fertilizer. LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany, pp: 1-156, 978-3659415074.