

## Synthesis of Slow-release Urea Fertilizer Using Starch-based Polymer Nanocomposite Coating and Investigation of Its Effect on Tomato Growth

MEHRI SALIMI<sup>1</sup>, ELAHEH MOTAMEDI<sup>2\*</sup>, BABAK MOTESHAREZEDEH<sup>1</sup>, DARYOUSH DAVOODI<sup>2</sup>, HOSSEIN ALI ALIKHANI<sup>1</sup>, HOSSEIN MIR SEYED HOSSEINI<sup>1</sup>

1. Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran.

2. Department of Nanotechnology, Agricultural Biotechnology Research Institute of Iran (ABRII), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran.

(Received: Nov. 14, 2020- Revised: Nov. 30, 2020- Accepted: Dec. 5, 2020)

### ABSTRACT

A significant part of the nitrogen fertilizers due to the high solubility in water, penetrates into the lower parts of the soil and become unavailable to the plant. To prevent nitrogen losses, various methods have been used, of which coatings is the most widely used methods to reduce the rate of dissolution in water. The objective of the current study was to produce novel slow release fertilizers (SRFs) using starch-based polymer nanocomposites (in terms of environmental compatibility and degradability) and to investigate the comparative efficiency of these samples on the growth and nutritional responses of tomatoes. Firstly, two formulations of urea fertilizer coated with starch-based polymer nanocomposite reinforced with biochar nanoparticles (A) and pristine polymer without nanoparticles (B) were synthesized. Then, the effects of two levels (180 and 420 kg/ha or 60 and 140 mg/kg) synthesized SRF samples (A and B) and un-coated urea granule fertilizer (as a control) on morphological characteristics of tomatoes were investigated. A factorial design based on the completely randomized blocks with three replications was performed at Agricultural Biotechnology Research Institute, Karaj. The results showed that the presence of nanoparticles increases the release time of urea from the coating layer, and it was prolonged with increasing the amount of NCNPs because of favorable interfacial polymer-filler interactions. So that, the nitrogen release rate from sample A, at pH= 2, 6 and 10, was respectively decreased 49.46, 18.52 and 45.13% as compared to sample B. Moreover, application of SRF samples increased nitrogen use efficiency, nitrogen agronomic efficiency and apparent nitrogen recovery. So that, the nitrogen use efficiency in fertilizer treatments A and B with usage of 420 kg/ha was respectively increased 7/85 and 14/68% compared to urea fertilizer.

**Keywords:** Biodegradable, Nanobiochar, Nanocomposite, Slow Release Fertilizer, Starch.

## تولید کود اوره کندرها با استفاده از پوشش نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه نشاسته و بررسی اثرات آن بر رشد گیاه گوجه‌فرنگی (*Lycopersicon esculentum* L.)

مهری سلیمی<sup>۱</sup>، الهه معتمدی<sup>۲\*</sup>، بابک متشرعزاده<sup>۱</sup>، داریوش داودی<sup>۲</sup>، حسینعلی علیخانی<sup>۱</sup>، حسین میر سیدحسینی<sup>۱</sup>

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران.

۲. بخش نانوتکنولوژی، پژوهشگاه بیوتکنولوژی کشاورزی ایران، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۸/۲۴ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۹/۱۰ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۹/۱۵)

### چکیده

بخش چشمگیری از نیتروژن موجود در کودهای نیتروژن‌دار به دلیل بالا بودن سرعت حل شونده‌گی در آب، به بخش‌های زیرین خاک نفوذ می‌کند و از دسترس گیاه خارج می‌شود. برای جلوگیری از این هدر رفت روش‌های گوناگونی مورد استفاده قرار گرفته که یکی از پرکاربردترین روش‌ها، استفاده از پوشش برای کاهش سرعت حل شونده‌گی در آب است. هدف از این پژوهش تولید کودهای کندرها نانوکامپوزیت پلیمری نشاسته (به لحاظ تطابق با محیط زیست و تجزیه پذیری آن) و بررسی اثر مقایسه‌ای این کودها، بر رشد و پاسخ‌های تغذیه‌ای گیاه گوجه‌فرنگی می‌باشد. در ابتدا دو فرمولاسیون کود اوره پوشش‌دهی شده با نانوکامپوزیت پلیمری نشاسته حاوی نانوذرات بیوجار (A) و نانوکامپوزیت پلیمری نشاسته بدون حضور نانوذرات (B) سنتز شدند. پس از مشخصه‌یابی کودهای سنتز شده، به منظور بررسی اثرات آنها بر خصوصیات رشدی گوجه‌فرنگی، کودهای A، B و اوره معمولی با دو غلظت ۱۸۰ و ۴۲۰ کیلوگرم در هکتار (۶۰ و ۱۴۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) به صورت طرح فاکتوریل بر پایه بلوک‌های کامل تصادفی با سه تکرار در گلخانه تحقیقاتی پژوهشگاه بیوتکنولوژی کرج مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن نانوذرات، زمان رهاسازی کود را به دلیل تعامل مطلوب پلیمر و پرکننده افزایش می‌دهد، به طوری که میزان رهاسازی نیتروژن از کود A بعد از ۲۱ روز در pH ۲، ۶ و ۱۰ به ترتیب ۴۹/۴۶، ۱۸/۵۲ و ۴۵/۱۳ درصد نسبت به کود B کاهش یافت. افزایش غلظت کود مورد استفاده در اکثر صفات تفاوت معنی‌داری ایجاد نکرد؛ اما کودهای سنتز شده اثر معنی‌داری بر خصوصیات رشدی گیاه داشتند. کارایی مصرف نیتروژن و بازیابی ظاهری نیتروژن با استفاده از این کودها افزایش یافت؛ علاوه بر این، درصد نیتروژن کل و میزان نیترات موجود در اندام‌هوایی در گیاهان تیمار شده با کودهای کندرها در مقایسه با اوره به ترتیب افزایش و کاهش یافتند. میزان کارایی مصرف نیتروژن در تیمارهای کودی A و B با کاربرد ۴۲۰ کیلوگرم در هکتار، به ترتیب ۷/۸۵ و ۱۴/۶۸ درصد نسبت به کود اوره افزایش نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:** زیست‌تخریب‌پذیر، کود کندرها، نانوبیوجار، نانوکامپوزیت، نشاسته.

### مقدمه

کندرها با قابلیت رهاسازی آرام یا کنترل‌شده، محتویات غذایی خود را به تدریج و منطبق با نیاز غذایی گیاه در خاک رها می‌کنند. این کودها به منظور افزایش عملکرد و کیفیت محصول تولیدی، کارایی بهتر مواد کودی و بهره‌وری اقتصادی به وجود آمده‌اند. کودهای کندرها از طریق پوشش‌دار کردن ذرات کودهای شیمیایی توسط موادی که موجب کاهش سرعت انحلال آنها در آب می‌شوند، تهیه می‌شوند (Ye et al., 2020). میزان رهاسازی و انحلال عناصر غذایی از این کودها به مواد مورد استفاده برای پوشش‌دهی بستگی دارد. تاکنون انواع مختلفی از کودهای کندرها تولید شده و وارد بازار شده‌اند که هر کدام دارای مزایا و معایبی هستند؛ به عنوان مثال کودهای کندرها با پوشش گوگردی به دلیل

با توجه به افزایش جمعیت، از کودهای شیمیایی برای افزایش تولید در واحد سطح استفاده می‌شود. استفاده بی‌رویه از این کودها موجب هدرروی عناصر غذایی موجود در آنها می‌شود؛ که علاوه بر اتلاف هزینه موجب کاهش کارایی عناصر غذایی و آلودگی محیط زیست می‌شود (Ye et al., 2020). در این میان، نیتروژن به عنوان یک عنصر غذایی ضروری و پرمصرف T پتانسیل آلودگی زیادی در محیط زیست از طریق ورود به آب‌های زیرزمینی و رو زمینی و نیز بروز شرایط آب‌تباهی<sup>۲</sup> دارد (Tian et al., 2016). یکی از راه‌های کاهش خطرات زیست‌محیطی و بهبود کارایی مصرف عناصر غذایی استفاده از کودهای کندرها است. کودهای

\* نویسنده مسئول: motamedi.elahesh@gmail.com

در مطالعات متعددی، تاثیر نانومواد معدنی در ماتریس‌های پلیمری به منظور بالا بردن استحکام شبکه پلیمری و بهبود خواص حرارتی و نفوذپذیری ساختار پلیمر، مورد تأیید قرار گرفته است. به‌طور خلاصه، ظرفیت جذب آب، سرعت متورم شدن، خواص مکانیکی و رئولوژیکی، سرعت تجزیه در خاک، ساختار حفره‌ای، خواص تشکیل فیلم، ظرفیت بارگذاری و مکانیسم رهائش محموله از جمله خواصی هستند که با افزودن نانومواد به درون شبکه پلیمری قابل بهبود می‌باشند (Geng *et al.*, 2014; Pour-esmaeil *et al.*, 2014).

کودهای کندرها با کاهش هدرروی، نیتروژن بیشتری را در اختیار گیاه قرار می‌دهند و علاوه بر افزایش عملکرد، میزان کارایی مصرف نیتروژن و کارایی زراعی نیتروژن را نیز افزایش می‌دهند. افزایش کارایی زراعی، فیزیولوژیکی و بازیافت ظاهری نیتروژن در گندم، در مقایسه با کودهای معمولی گزارش شده است (Dargie *et al.*, 2020).

هدف از انجام این پژوهش، سنتز فرمولاسیون‌های مختلف کودهای کندرها، با استفاده از نانوکامپوزیت پلیمری نشاسته به عنوان یک منبع ارزان قیمت و بررسی اثر پوشش نانوکامپوزیت پلیمری و نانوذرات بر میزان رهاسازی اوره در آب با pHهای مختلف و اثر این کودها بر میزان عملکرد، برخی خصوصیات رشدی گیاه گوجه فرنگی (*Lycopersicon esculentum* L.)، کارایی مصرف نیتروژن، کارایی زراعی نیتروژن و بازده ظاهری نیتروژن بود.

## مواد و روش‌ها

### تولید نانوبیوچار

نانوبیوچار (NCNPs) به عنوان تقویت کننده ماتریس پلیمری هیدروژل استفاده شد و برای تهیه آن اکسیداسیون شیمیایی بیوچار طبیعی انجام شد. بیوچار کربن طبیعی از معدن زغال سنگ واقع در شهر کوهبنان استان کرمان تهیه گردید. ابتدا مقدار مشخصی از بیوچار خام از الک (۲۰۰ مش) عبور داده شد و ۰/۵ گرم از پودر بیوچار طبیعی با ۵۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ مخلوط شد و سپس ۲ گرم پرمنگنات پتاسیم در مدت ۲ ساعت به آرامی به واکنشی که در حمام یخ قرار داشت، اضافه گردید. بعد از رسیدن دمای واکنش به ۳۵ درجه سلسیوس به مدت یکساعت واکنش در آب معمولی، بر روی همزن قرار گرفت و پس از آن دوباره ظرف واکنش در حمام یخ قرار گرفته و ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آهستگی به آن اضافه شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر آب

مقاومت مکانیکی ضعیف، در اثر حمل و نقل و کوچک‌ترین ضربه، به راحتی ترک برداشته و موجب رهاسازی سریع کود در خاک می‌شود؛ زیرا گوگرد ماده‌ای شکننده و کریستالی است و پوششی غیریکنواخت، و شکننده را ایجاد می‌کند. از معایب کودهای اوره فرم‌آلدئید ایزوبوتیلیدین دی اوره و رزینی می‌توان به قیمت بالای آنها اشاره کرد. کودهایی با پوشش پلیمری مصنوعی، به دلیل غیر قابل تجزیه بودن موجب انباشته شدن مقادیر قابل توجهی بقایای پلاستیکی در خاک و آلودگی و سمی شدن محیط زیست می‌شوند. (Trenkel, 2010)؛ از طرفی استفاده از پلیمرهای مصنوعی برای پوشش دهی کودهای شیمیایی مستلزم هزینه‌های زیادی است و این امر موجب می‌شود تا کود با قیمت بالاتری در اختیار کشاورزان قرار گیرد؛ بنابراین لازم است مواد پوشاننده کودهای شیمیایی از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه بوده و دارای صفات پوشاندگی مطلوب و سازگار با محیط زیست باشند. تا کنون برخی از مواد پوشش دهنده طبیعی و زیست تخریب پذیر که به صورت اصلاح شده برای تولید کودهای کندرها مورد استفاده قرار گرفته‌اند شامل: لیگنین، کیتوسان، سدیم آلزینات و رزین با نشاسته اصلاح شده می‌باشند (Olad *et al.*, 2012; Gumelar *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2020). کودهایی که با استفاده از صمغ زانتان، سدیم آلزینات و کیتوسان تولید می‌شوند؛ علی‌رغم زیست تخریب پذیر بودن، مستلزم هزینه‌های زیادی هستند. بنابراین پژوهشگران برای تولید کودهای کندرها در پی یافتن ماده‌ای هستند که علاوه بر زیست تخریب پذیر بودن، مقرون به صرفه بوده و تجدیدپذیر باشند.

نشاسته یک بیوپلیمر پلی ساکاریدی و تجدیدپذیر می‌باشد که با توجه به قیمت پایین، تخریب پذیری زیستی و فراوانی، به عنوان پوشش دهنده در کودهای کندرها مورد بررسی قرار گرفته است. برای مثال بررسی میزان رهاسازی عناصر غذایی و ظرفیت نگهداری آب از کود پوشش دهی شده با استفاده از نشاسته سیب زمینی و نانوذرات هالوسیت نشان داد که کود سنتز شده قابلیت بالایی در نگهداری آب و کنترل رهاسازی اوره داشت و افزودن هالوسیت، خواص رهاسازی کود را بهبود بخشید (Wei *et al.*, 2019) علاوه بر این در پژوهشی کود کندرها دو لایه‌ای با پوشش داخلی از اتیل سلولز و پوشش بیرونی از پلیمر سوپرچرچاد مبتنی بر نشاسته تولید کردند که رهاسازی اوره را به ۱۰۰ ساعت افزایش داد (Qiao *et al.*, 2016). بنابراین استفاده از نشاسته به منظور پوشش دهی کودهای شیمیایی دارای مزایای زیادی می‌باشد که می‌توان به کاهش هزینه تولید، بهبود خاصیت تجزیه پذیری، افزایش رشد گیاه، و توسعه کشاورزی پایدار و سازگار با محیط-

سنجی مادون قرمز FTIR<sup>۱</sup> (FTIR, Thermo Spectrometer) استفاده شد. از میکروسکوپ FESEM برای بررسی وجود نانوبیوچار در زمینه هیدروژل و چگونگی توزیع آنها در پلیمر نانوکامپوزیت استفاده شد. علاوه بر این برای تأیید نتایج حاصل از FTIR از روش تیتراسیون برای تعداد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در سطح نانوبیوچار استفاده شد (Boehm, 2001).

### بررسی اثر کودهای کندرها بر خصوصیات رشدی گیاه گوجه - فرنگی

به‌منظور بررسی اثر کودهای A (حاوی نانوذره) و B (حاوی بدون نانوذره) و اثر نانوذرات بر رشد گیاه گوجه‌فرنگی، پس از بررسی میزان رهاسازی، اثر این کودها بر رشد گیاه با کود اوره معمولی و شاهد مقایسه شدند. بستر کشت موردنظر برای گوجه‌فرنگی شامل مخلوطی از کوکوپیت، پرلیت و ماسه با نسبت ۱:۱:۱ بود. در داخل هر گلدان ۲ کیلوگرم از مخلوط بستر کشت موردنظر توزیع شد؛ و مقدار ۱۸۰ (۶۰ میلی گرم در کیلوگرم بسترکشت) و ۴۲۰ کیلوگرم در هکتار (۱۴۰ میلی گرم در کیلوگرم بستر کشت) از کود A (حاوی نانوذره)، کود B (بدون نانوذره) و کود اوره به بستر کشت اضافه و با خاک به‌خوبی مخلوط شدند (میزان اوره مصرفی در هر سه کود یکسان بود)؛ یک گلدان نیز به‌عنوان شاهد (بدون کود) در نظر گرفته شد. سپس داخل هر گلدان ۴ عدد بذر کاشته شد. پس از جوانه‌زنی و ظهور برگ‌های حقیقی به‌منظور تولید نشاءهای قوی، عملیات تنک‌کاری انجام گرفت و داخل هر گلدان یک نشاء باقی ماند. در زمان‌های مورد نیاز آبیاری صورت گرفت. عناصر مورد نیاز (به‌غیر از نیتروژن) به‌صورت محلول غذایی هوگلند همراه با آبیاری در ۳ مرحله در اختیار گیاه قرار گرفت (جدول ۱). برداشت گیاهان پس از اتمام رشد رویشی و شروع میوه‌دهی گیاه انجام گرفت. پس از برداشت طول ساقه، تعداد برگ، وزن تر و خشک اندام هوایی، وزن تر و خشک ریشه، طول ریشه، و همچنین درصد نیتروژن کل (به روش کج‌لدال (Haluschak, 2006) و غلظت نیترات (Cataldo et al., 1975) در اندام‌هوایی اندازه‌گیری شد. کارایی مصرف نیتروژن (NUE)<sup>۴</sup> و کارایی زراعی مصرف نیتروژن (NAE)<sup>۵</sup> و بازبازی ظاهری نیتروژن (NRF)<sup>۶</sup> (Malakouti and Baba, 2005) نیز محاسبه گردید. کشت گلخانه‌ای به‌صورت آزمایش فاکتوریل بر پایه طرح بلوک‌های کامل تصادفی با سه تکرار (جدول ۱) و تجزیه آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS و مقایسه میانگین داده‌ها با استفاده از آزمون LSD در سطح پنج

اکسیژنه به مخلوط واکنش اضافه شد و رسوبات کرم رنگی حاصل شد که پس از سانتریفیوژ در انتها با آب مقطر شستشو داده شده و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شدند (Motamedi et al., 2020).

### سنتز فرمولاسیون اوره کندرها

برای سنتز کود A مقدار ۷/۵ گرم نشاسته با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در یک بالن چند دهانه مجهز به همزن مکانیکی مخلوط شد؛ سپس ۰/۳۷ گرم از نانوبیوچار و ۷/۵ گرم اوره به ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه توسط دستگاه اولتراسونیک دیسپرس شده و به مخلوط نشاسته اضافه شد. واکنش به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مکانیکی مخلوط شد و مونومرهای (۳/۷۵ گرم آکریل آمید) و ۲۸ میلی‌لیتر آکرلیک اسید (۶۰ درصد خنثی شده با هیدروکسیدپتاسیم) به آن اضافه شدند. سپس ۰/۳۷ گرم کراس لینکر و ۰/۷۵ گرم آغازگر به مخلوط واکنش اضافه شدند تا مخلوط همگنی تهیه شود. واکنش در حمام روغن تا ۸۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد تا ژل چسبنده‌ای حاصل شود. ژل مورد نظر برای حذف مونومرهای باقیمانده و نشاسته با متانول شستشو داده شده و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در آون خلاء خشک و سپس پودر شد. برای دستیابی به یک فرمول بهینه نسبت وزنی متفاوتی از اوره، نشاسته، مونومرهای آکرلیک و کراس لینکر مورد استفاده قرار گرفت و نانوکودهای کندرهای مختلفی تهیه شد. کود B فاقد نانوبیوچار بوده و سایر ترکیبات مورد استفاده مشابه کود A می‌باشد (Olad and Gharakhani, 2016; salimi et al., 2020). پس از سنتز کودها، میزان رهاسازی اوره در pHهای مختلف آب (۲، ۶ و ۱۰) در زمان‌های ۱، ۲، ۴، ۶، ۱۰، ۱۴ و ۲۱ روز با استفاده از معرف Ehrlich، و دستگاه اسپکتروفتومتری (در طول موج ۴۲۰ نانومتر) قرائت شد (Bortolin et al., 2013).

### مشخصه‌یابی

برای ارزیابی میانگین اندازه ذرات و نانوکامپوزیت هیدروژلی و مورفولوژی نانوبیوچار سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی، FESEM<sup>۱</sup> (مدل Tescan Mira II؛ با ولتاژ شتاب-دهنده ۲۰ کیلوولت)، و از میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM<sup>۲</sup> (مدل Philips EM 208S؛ با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۰۰ کیلوولت) استفاده شد؛ برای ارزیابی میزان اکسیداسیون شیمیایی بیوچار طبیعی و گروه‌های عاملی نانوذرات بیوچار نیز از طیف

5. Nitrogen Agronomic Efficiency

6. Nitrogen Apparent Recovery Fraction

1. Field Emission Scanning Electron Microscope

2. Transmission electron microscopy

3. Fourier-transform infrared spectroscopy

4. Nitrogen Use Efficiency

نانوبیوچار نیز تأیید کردند که واکنش اکسیداسیون شیمیایی می-تواند به طور مؤثری نانوذرات یکنواخت، ریز و متراکم تولید کند (شکل ۱، ب).

درصد انجام گرفت.

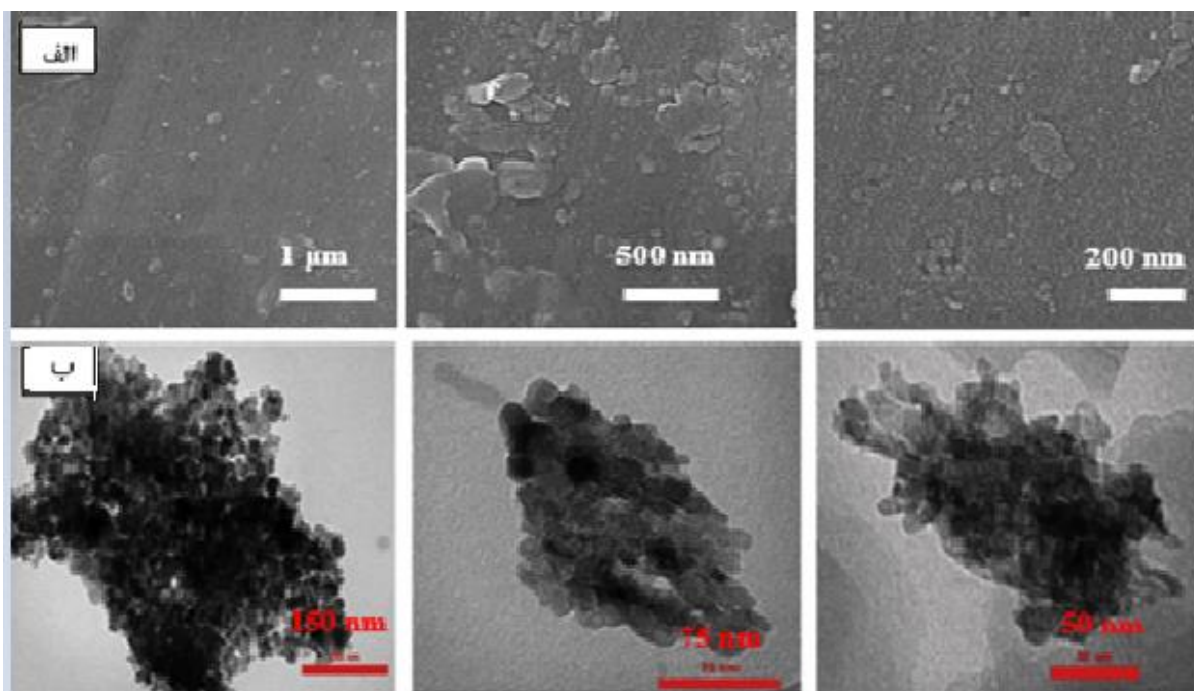
## نتایج و بحث

### مشخصه‌بایی نانوبیوچار

تصاویر SEM<sup>۱</sup>، مربوط به نمونه‌های نانوبیوچار سنتز شده به روش اکسایش شیمیایی در بزرگنمایی‌های مختلف در شکل (۱) نشان داده شده است. ذرات نانوبیوچار به صورت کروی بسیار ریز و متراکم بوده که در تصاویر با بزرگنمایی بالاتر به وضوح قابل مشاهده است (شکل ۱، الف). علاوه بر این تصاویر TEM حاصل از

جدول ۱- ترکیبات محلول غذایی هوگلدن

عناصر غذایی کم‌مصرف	عناصر غذایی پر مصرف
Iron (Sprint 138 iron Chelate)	
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub>
MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	MgSO <sub>4</sub>
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	



شکل ۱- الف) تصویر SEM از نانوبیوچار، ب) تصویر TEM از نانوبیوچار

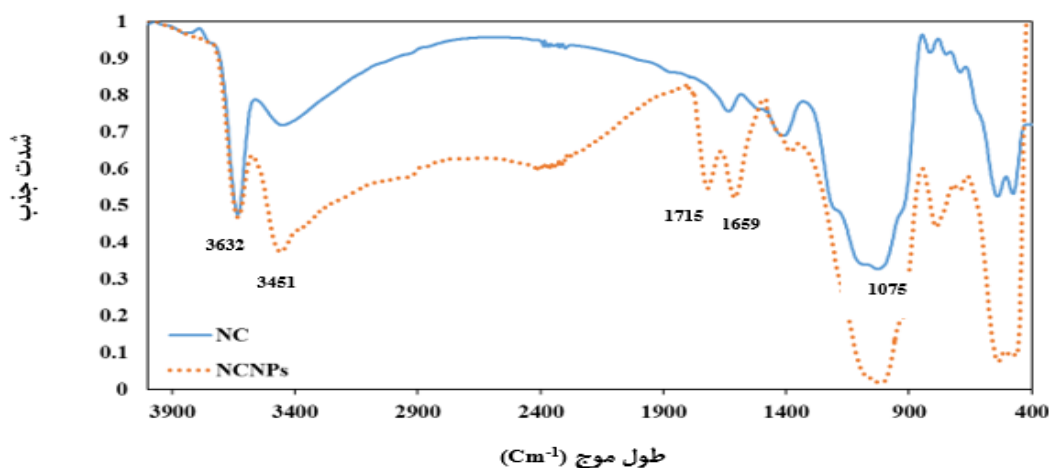
گروه‌های کربوکسیل در ناحیه  $1715 \text{ cm}^{-1}$ ، تأیید کننده اکسیداسیون مؤثر سطح کربن در نمونه بیوچار طبیعی و حضور گروه‌های عاملی نظیر کربونیل، کربوکسیل، لاکتون، کتون و هیدروکسیل در سطح نانوذرات بیوچار می‌باشد (شکل ۲).

نتایج حاصل از تیتراسیون بوهم از نمونه‌های بیوچار طبیعی و نانوبیوچار نیز با نتایج FTIR مطابقت داشت و نشان داد که گروه‌های اسیدی نانوبیوچار بیشتر از بیوچار طبیعی است (جدول ۲). به طور کلی این نتایج سازگاری نانوبیوچار را با شبکه هیدروژل تأیید می‌کند که احتمالاً موجب کارایی بهتر فرمولاسیون کودهای کندرها می‌شود.

نتایج طیف IR در نمونه بیوچار طبیعی و نانوبیوچار در شکل (۲) نشان داده شده است. در طیف IR نمونه بیوچار (NC)، پیک در ناحیه  $800 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر گروه‌های آروماتیک (C-H) و پیک در ناحیه  $1075 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های اتر آلیفاتیک (C-O-C) و الکل (OH) است. علاوه بر این پیک در ناحیه  $1659 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به باند کششی گروه‌های کربوکسیل (C=C) است، همچنین، باند پهن در ناحیه  $3451 \text{ cm}^{-1}$  همراه با پیک در ناحیه  $3632 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد (Chen and Zhou., 1999). در طیف IR نمونه نانوبیوچار (NCNPs)، شدت بسیار بالاتر ارتعاشات اتری و هیدروکسیل در مقایسه با نمونه قبلی و همچنین پیک قوی مربوط به ارتعاش کششی

جدول ۲- میزان گروه‌های عاملی موجود در سطح بیوجار طبیعی و نانوبیوجار

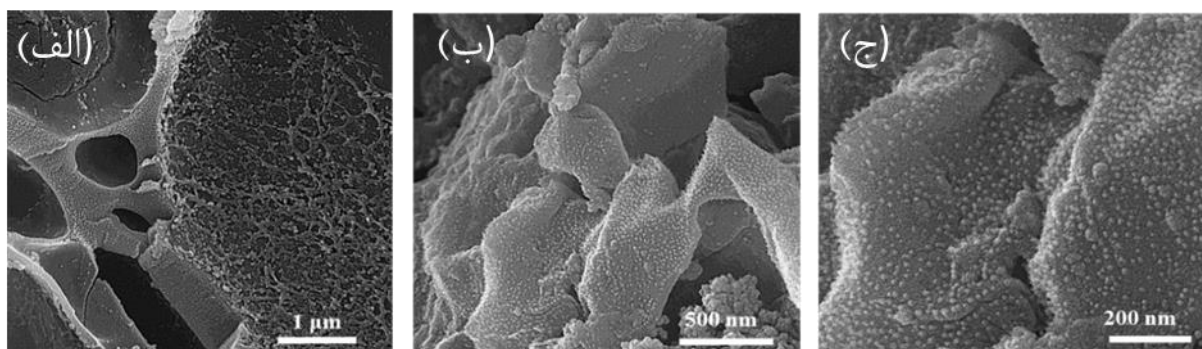
نوع گروه‌های عاملی	بیوجار طبیعی	نانوبیوجار
Total acidic groups (mmol/g)	۰/۸۵	۲/۶۹
Carboxyl groups (mmol/g)	۰/۴۲	۱/۹۳
Lactonic groups (mmol/g)	-	۰/۱۸
Phenolic Hydroxyl groups (mmol/g)	۰/۱۶	۰/۵۸



شکل ۲- طیف FTIR از بیوجار طبیعی (NC) و نانوبیوجار (NCNPs)

یکنواخت که در یک زمینه پلیمری پراکنده شده‌اند. توزیع یکنواخت نانوذرات بدون نیاز به لیگاند، سورفکتانت و یا عامل پایدارکننده، مؤید این موضوع است که گروه‌های عامل اکسیژنی در برقراری اندرکنش‌های پایدار کننده (مانند پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش الکترواستاتیکی) بین پلیمر و نانوذرات نقش موثر و مطلوبی داشته‌اند (شکل ۳، الف-ج).

به‌منظور بررسی ویژگی‌های نانوبیوکامپوزیت نشاسته (اسید اکریلیک-کو-اکریل آمید)/ نانوبیوجار و تأیید حضور نانوذرات در ماتریس هیدروژل از آنالیز FESEM استفاده شد. تصاویر نانوکامپوزیت در بزرگنمایی‌های مختلف، توزیع تصادفی و یکنواخت نانوذرات را در ماتریس هیدروژل نشان می‌دهد (شکل ۳). در بزرگنمایی‌های بالاتر، تعداد زیادی از نانوذرات بیوجار با اندازه کمتر از ۲۰ نانومتر هستند که به‌صورت متراکم و با توزیع



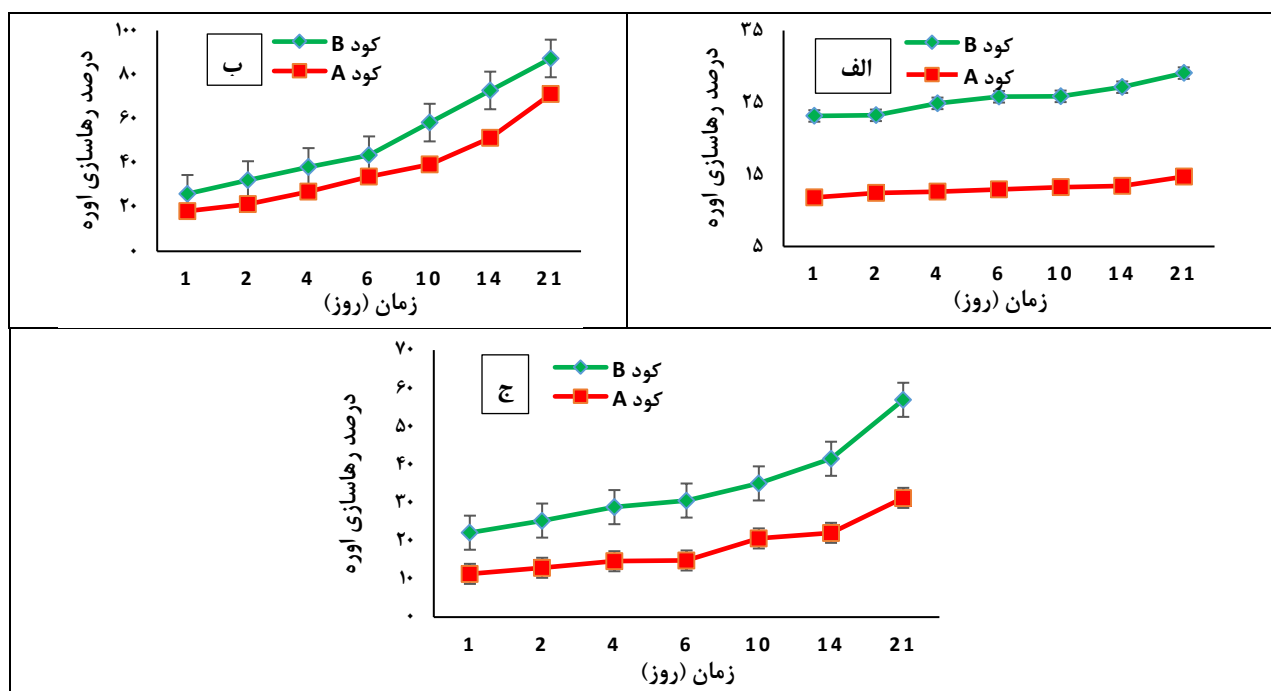
شکل ۳- تصاویر SEM از نانوبیوکامپوزیت نشاسته (اکریلیک اسید-کو-اکریل آمید)/ نانوبیوجار در سه بزرگنمایی مختلف

شامل تورم هیدروژل از طریق جذب آب به ماتریس پلیمر، حل شدن اوره در داخل هیدروژل متورم و انتشار آهسته آن به خارج از شبکه پلیمر از طریق تبادل آب بین داخل هیدروژل و محیط

میزان رهاسازی اوره از کودهای A و B در آب با pHهای مختلف شکل (۳) درصد رهاسازی اوره را بر حسب زمان در pHهای مختلف برای کودهای سنتز شده A و B نشان می‌دهد. مکانیسم رهاسازی عناصر غذایی برای چنین فرمولاسیون‌هایی

حساس به pH هستند، در  $\text{pH}=2$ ، پروتونه شدن گروه‌های کربوکسیلیک در شبکه هیدروژل باعث محدودیت دفع الکتروستاتیکی بین گروه کربوکسیلات و تشدید پیوند هیدروژنی می‌شود که می‌تواند باعث انقباض ماتریس و به دام انداختن اوره در شبکه پلیمری شود (Wen *et al.*, 2016) (شکل ۳، الف). درصد رهاسازی اولیه اوره می‌تواند به دلیل جذب سطحی (فیزیکی) اوره بر سطح پلیمر باشد. که بالاترین مقدار آن در کود B (بدون نانوذره) است، بنابراین انکپسوله کردن اوره در ماتریس پلیمر می‌تواند با افزودن نانوذرات افزایش یابد. علاوه بر این روابط مطلوب بین پلیمر و نانوذرات، پیوندهای فیزیکی را در شبکه نانوکامپوزیت‌های پلیمری ایجاد می‌کند که منجر به انتشار آهسته‌تر نیتروژن و در نتیجه میزان رهاسازی کندتر در pHهای خنثی و بازی می‌شود (شکل ۳، ب و ج). سرعت انتشار آهسته‌تر نیتروژن در pH بازی در مقایسه با محلول خنثی به این دلیل است که در شرایط قلیایی احتمال دارد بین گروه‌های کربوکسیلیک دفع شده از هیدروژل و اوره پیوند هیدروژنی برقرار شود که باعث رهاسازی آهسته‌تر نیتروژن می‌شود. نتایج حاصل از این تحقیق با نتایج سایر محققان مطابقت دارد (Pang *et al.*, 2018; Feng *et al.*, 2015). در pH اسیدی  $\text{H}^+$  به راحتی پیوندهای اتر و متیلن بین زنجیره‌های پلیمری را هیدرولیز کرده و طول زنجیره‌های پلیمری را کوتاه می‌کند که این امر باعث کاهش ضخامت پوشش مورد نظر و کاهش مقاومت در برابر رهاسازی نیتروژن می‌شود (Pang *et al.*, 2018).

بیرونی آن است (Xiao *et al.*, 2017). همان‌طور که انتظار می‌رفت، میزان رهاسازی نیتروژن در کود A که حاوی نانوبیوچار بود، نسبت به کود B کاهش چشمگیری داشت؛ به طوری که میزان رهاسازی نیتروژن از کود A بعد از ۲۱ روز در pH ۲، ۶ و ۱۰ به ترتیب ۴۹/۴۶، ۱۸/۵۲ و ۴۵/۱۳ درصد نسبت به کود B کمتر بود (شکل ۴). می‌توان اظهار داشت که نانوذرات بیوچار می‌تواند منجر به تعامل فیزیکی مطلوب بین نانوذرات، اوره و ماتریس هیدروژل مبتنی بر نشاسته باشد؛ که در نهایت نانوکامپوزیت را برای رهایش تدریجی اوره حتی در pHهای مختلف تقویت می‌کند؛ همچنین نانوذرات بیوچار می‌تواند از طریق تشکیل مسیر پر پیچ و خم خواص سد کنندگی هیدروژل را افزایش داده و انتشار اوره را به محیط اطراف محدود کند. Olad and Gharakhani (2017) گزارش کردند استفاده از نانوذرات سیلیکا در ساختار هیدروژل سرعت رهاسازی نیتروژن را کاهش می‌دهد که به دلیل تخلخل‌های به هم پیوسته در ساختار شبکه‌ای فرمولاسیون هیدروژلی است. در واقع نانوسیلیکا یک شبکه سه‌بعدی با تخلخل بالا را ایجاد می‌کند که باعث می‌شود محلول کود برای انتشار از داخل فرمولاسیون به محیط رهایش مسیر پر پیچ و خمی را طی کند که این امر باعث می‌شود که سرعت رهاسازی نسبت به کودهای فاقد نانوذره کاهش پیدا کند. Golbashy *et al.* (2016) گزارش کردند که استفاده از رس مونتموریلونیت در ساختار کودهای کندرها سرعت رهاسازی اوره را کاهش می‌دهد. همان‌طوری که در شکل (۴) نشان داده شده است کودهای سنتز شده



شکل ۴- رهاسازی اوره از فرمولاسیون‌های کود A (حاوی نانوذره)، کود B (بدون نانوذره) در محلول‌هایی با pH اسیدی (الف)  $\text{pH}=2$ ، (ب) خنثی (ب)  $\text{pH}=6$ ، و (ج) بازی (ج)  $\text{pH}=10$

معنی‌داری را در سطح احتمال یک درصد بر میزان نیتروژن کل موجود در اندام‌هوایی داشتند در صورتی که اثر متقابل این دو تیمار تفاوت معنی‌داری را نشان ندادند (جدول ۳). از طرفی تیمار نوع کود و غلظت و اثر متقابل این دو تیمار تفاوت معنی‌داری را در سطح احتمال یک درصد بر میزان نیترات اندام‌هوایی داشتند (جدول ۴).

اثر کودهای کندرها بر خصوصیات مورفو- فیزیولوژیکی گیاه گوجه‌فرنگی

همان‌طور که جدول تجزیه واریانس نشان می‌دهد تیمار نوع کود اثر معنی‌داری در سطح احتمال یک درصد بر وزن تر و خشک و طول ساقه داشتند. در حالی که تیمار غلظت و اثر متقابل نوع کود و غلظت اثر معنی‌داری نداشتند. قطر ساقه هم اختلاف معنی‌داری نشان نداد (جدول ۳). نتایج نشان داد که نوع کود و غلظت تفاوت

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس اثر نوع کود (A، B و اوره) بر برخی خصوصیات گوجه‌فرنگی

منابع تغییرات	درجه آزادی	وزن تر اندام‌هوایی	وزن خشک اندام‌هوایی	قطر ساقه	طول ساقه
بلوک	۲	۱۱۹۶/۴۲*	۴/۴۹ <sup>ns</sup>	۰/۰۶ <sup>ns</sup>	۳۲/۰۱**
نوع کود	۳	۱۷۴۱/۳۹**	۳۴/۷۸**	۰/۲۳ <sup>ns</sup>	۲۴/۶۲**
غلظت	۱	۲۳۱/۷۵ <sup>ns</sup>	۸/۴۳ <sup>ns</sup>	۰/۰۱ <sup>ns</sup>	۱۲/۰۴ <sup>ns</sup>
نوع کود * غلظت	۳	۳۷/۳۳ <sup>ns</sup>	۱/۸۳ <sup>ns</sup>	۰/۰۹ <sup>ns</sup>	۷/۳۲ <sup>ns</sup>
خطا	۱۴	۲۹۷/۰۳	۳/۳۰	۰/۲۸	۴/۱۶
ضریب تغییرات	-	۲۳/۹۶	۲۲/۹۰	۱۱/۲۸	۸/۶۰

ns، \*\* و \* به ترتیب عدم اختلاف معنی‌دار و معنی‌دار در سطح ۱ و ۵ درصد

جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس اثر نوع کود و غلظت آن بر درصد نیتروژن کل و نیترات اندام‌هوایی گوجه‌فرنگی

منابع تغییرات	درجه آزادی	نیتروژن کل (درصد)	نیترات (میلی‌گرم/کیلوگرم)
بلوک	۲	۰/۰۳ <sup>ns</sup>	۰/۸۸ <sup>ns</sup>
نوع کود	۲	۰/۲۰**	۱۱۱۷۴/۶۶**
غلظت	۱	۰/۳۴**	۱۱۲۹۵/۰۴**
نوع کود * غلظت	۲	۰/۰۶ <sup>ns</sup>	۹۲۳/۵۸**
خطا	۱۰	۰/۰۲	۲۳/۲۴
ضریب تغییرات	-	۴/۴۳	۶/۲۴

ns، \*\* و \* به ترتیب عدم اختلاف معنی‌دار و معنی‌دار در سطح ۱ و ۵ درصد

افزایش طول ساقه و وزن اندام‌هوایی احتمالاً به دلیل خاصیت نگه‌داری طولانی‌مدت آب در خاک است. به‌طور کلی با کاربرد کامپوزیت در خاک نوسانات رطوبتی خاک کاهش یافته و رشد گیاه افزایش می‌یابد (Nasaj-Bokharaei, 2019). با توجه به نقش نیتروژن در ساخت پروتئین، با افزایش نیتروژن میزان پروتئین افزایش یافته و باعث افزایش تقسیم سلولی و طول و ارتفاع گیاه می‌شود (Tisdale and Nelson, 1975).

Saurabh (2016) نیز بیان کرد که کاربرد کود نانو کامپوزیت هیدروژلی باعث افزایش ارتفاع گیاه در مقایسه با کودهای معمولی می‌شود. و افزایش ارتفاع گیاه در مقایسه با کود اوره معمولی را همزمان بودن تقاضای گیاه و رهاسازی نیتروژن عنوان کرد. Fan and Li (2009) اثر کود کندرها را بر رشد گوجه‌فرنگی بررسی کرده و ملاحظه کردند که با کاربرد این کودها وزن خشک اندام

با توجه به مقایسه میانگین داده‌ها می‌توان دریافت که بیشترین مقدار وزن تر اندام‌هوایی در تیمار کودی اوره مشاهده شد که مقدار آن ۸۸/۶۵ گرم می‌باشد که نسبت به شاهد ۴۵/۴۸ درصد افزایش نشان می‌دهد (جدول ۵). با توجه به اینکه میزان رهاسازی نیتروژن از هیدروژل‌های موردنظر در مقایسه با کود اوره، بسیار آهسته‌تر صورت می‌گیرد، نیتروژن حاصل از اوره به-راحتی جذب گیاه شده و رشد رویشی گیاه را افزایش می‌دهد. از طرفی کود A بیشترین مقدار وزن خشک اندام‌هوایی و طول ساقه را داشت که به ترتیب مقدار آن ۹/۲۸ و ۲۶/۳۳ گرم بود که وزن خشک اندام‌هوایی به ترتیب ۴/۵۲ و ۵۳/۳۴ درصد در مقایسه با کود اوره و شاهد افزایش نشان می‌دهد و طول اندام‌هوایی به ترتیب به ۱۴/۲۴ و ۱۷/۰۹ درصد نسبت به کود اوره و شاهد افزایش یافته است (جدول ۵). با توجه به خاصیت جذب آب بالای هیدروژل‌ها،



گیاه مطابق با نیاز نیتروژن رهاسازی شده را جذب کرده است. کاهش نیتروژن کل موجود در اندام‌هوایی تیمار شده با کود A نسبت به کود B احتمالاً به دلیل حضور نانوذرات در این کود می‌باشد که سرعت رهاسازی را کاهش داده و مقدار کمتری جذب گیاه شده است که افزایش نیتروژن کل موجود در بستر گیاه مؤید این مطلب می‌باشد که رهاسازی آن آهسته‌تر صورت گرفته است. Zare abyane and Bayat varkeshi (2015) اعلام کردند که غلظت نیتروژن در برگ سیب‌زمینی در تیمار نانوکلیت به‌طور معنی‌داری بیش از اوره بود. از طرفی نتایج نشان می‌دهد که غلظت نیترات در اندام‌هوایی با افزایش غلظت در تمام تیمارها افزایش یافته است و بیشترین مقدار نیترات در تیمار کود اوره مشاهده شده که در غلظت‌های ۱۸۰ و ۴۲۰ کیلوگرم در هکتار به ترتیب ۸۹/۳۰ و ۱۵۲/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم بود که در مقایسه با تیمار کودی A که دارای نانوذره می‌باشد به ترتیب ۷۳/۴۶ و ۷۰/۳۰ درصد افزایش نشان می‌دهد (جدول ۶). نتایج حاصل با نتایج سایر محققان مطابقت دارد (zare abyane and bayat varkeshi, 2015) کاهش جذب نیترات در کودهای A و B احتمالاً به خاصیت جذب نیترات توسط سوپرجاذب‌ها مربوط است که نیترات را جذب کرده و به مقدار کمتری توسط گیاه و آبشویی از خاک خارج می‌شود. zare abyane and bayat varkeshi (2015) علت افزایش نیتروژن موجود در برگ سیب‌زمینی و کاهش نیترات در تیمار کودی نانوکلیت را ابعاد نانوکلیت بیان کردند که موجب تثبیت نیترات و آزادسازی تدریجی عناصر غذایی برای گیاه و افزایش نیتروژن گیاه و عملکرد می‌شود.

هوایی افزایش یافته و افزایش مقدار کود مصرفی تفاوت معنی‌داری بر میزان وزن خشک اندام‌هوایی داشت که نشان دهنده این موضوع است که نیتروژن مصرفی در مراحل پایانی رشد گوجه-فرنگی بیشتر از مراحل اولیه تأثیرگذار بوده است. کودهای کندرها عناصر غذایی موجود در خاک را به مدت طولانی حفظ کرده و موجب افزایش عملکرد می‌شوند (Saurbh, 2016). بررسی اثر کودهای آهسته‌رهش هیدروژلی مبتنی بر کیتوسان، بر رشد گیاه ذرت نشان داد که استفاده از این کودها به علت توانایی بالایی هیدروژل‌ها در جذب و نگهداری آب و کودها، موجب بهبود رشد گیاه می‌شود (Elbarbary and Ghobashy, 2017). Rychter *et al.* (2016) کود اوره را با نشاسته پوشش‌دهی کرده و اثر آن را بر رشد گیاه یولاف و تربچه مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند که نشاسته مورد استفاده میزان رشد گیاه را تحریک کرده و وزن تر و خشک گیاه افزایش می‌یابد. یکی از دلایل احتمالی افزایش عملکرد ناشی از تأمین مداوم و پایدار نیتروژن خاک توسط کودهای کندرها برای تأمین عناصر غذایی مورد نیاز گیاه در فرآیندهای فیزیولوژیکی می‌باشد که باعث بهبود عملکرد می‌شود. (Saurabh 2016). علاوه بر این مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که بیشترین درصد نیتروژن کل در غلظت ۱۸۰ و ۴۲۰ کیلوگرم در هکتار به ترتیب ۳/۳۸ و ۳/۶۵ درصد مربوط به تیماری کودی B بود که در مقایسه با کود اوره به ترتیب ۸/۸۷ و ۱۱/۷۸ درصد افزایش نشان می‌دهد (جدول ۶). نتایج به دست آمده منطقی به نظر می‌رسد زیرا اوره به راحتی آبشویی شده و از دسترس گیاه خارج می‌شود اما با توجه به رهاسازی آهسته کودهای سنتز شده،

جدول ۵- مقایسه میانگین اثر نوع کود A و B بر برخی خصوصیات گوجه فرنگی (بر اساس آزمون LSD در سطح ۵ درصد)

تیمار	طول ساقه (سانتی‌متر)	وزن تر اندام‌هوایی (گرم)	وزن خشک اندام‌هوایی (گرم)
شاهد	۲۱/۸۳ <sup>b</sup>	۴۸/۳۳ <sup>b</sup>	۴/۳۲ <sup>b</sup>
کود A	۲۶/۳۳ <sup>a</sup>	۷۳/۰۴ <sup>a</sup>	۹/۲۸ <sup>a</sup>
کود B	۲۴/۰۸ <sup>ab</sup>	۷۷/۶۹ <sup>a</sup>	۹/۲۵ <sup>a</sup>
اوره	۲۲/۵۸ <sup>b</sup>	۸۸/۶۵ <sup>a</sup>	۸/۸۶ <sup>a</sup>

در هر ستون میانگین‌هایی که دارای حداقل یک حرف مشترک هستند، فاقد تفاوت معنی‌دار هستند.

جدول ۶- مقایسه میانگین اثر نوع کود A و B بر برخی خصوصیات گوجه فرنگی (بر اساس آزمون LSD در سطح ۵ درصد)

تیمار	نیتروژن کل در اندام‌هوایی (درصد)	نیترات اندام‌هوایی (میلی‌گرم/کیلوگرم)
کود A	۳/۵۰ <sup>ab</sup>	۴۵/۲۰ <sup>d</sup>
کود B	۳/۶۵ <sup>a</sup>	۱۰۹/۳ <sup>b</sup>
اوره	۳/۲۲ <sup>cd</sup>	۱۵۲/۲ <sup>a</sup>
کود A	۳/۰۸ <sup>d</sup>	۲۳/۷۰ <sup>e</sup>
کود B	۳/۳۸ <sup>bc</sup>	۴۳/۴۰ <sup>d</sup>
اوره	۳/۰۸ <sup>d</sup>	۸۹/۳۰ <sup>c</sup>

در هر ستون میانگین‌هایی که دارای حداقل یک حرف مشترک هستند، فاقد تفاوت معنی‌دار هستند.

و کارایی زراعی نیتروژن داشتند در حالی که تیمار نوع کود و اثر متقابل این دو تیمار اختلاف معنی داری را نشان ندادند. از طرفی اثر تیمار نوع کود و غلظت بر بازیافت ظاهری نیتروژن در سطح ۱ درصد معنی دار شد اما اثر متقابل دو تیمار تفاوت معنی داری را نشان نداد (جدول ۷).

اثر کودهای A و B بر کارایی مصرف نیتروژن (NUE)، کارایی زراعی نیتروژن (NAE) و بازیابی ظاهری نیتروژن (NRF) در گوجه فرنگی نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که غلظت کود اثر معنی داری را در سطح احتمال ۱ و ۵ درصد بر کارایی مصرف نیتروژن

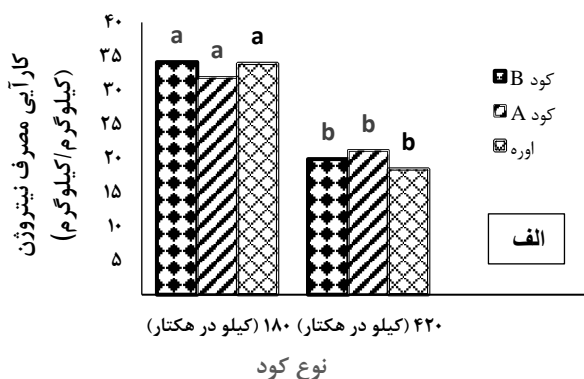
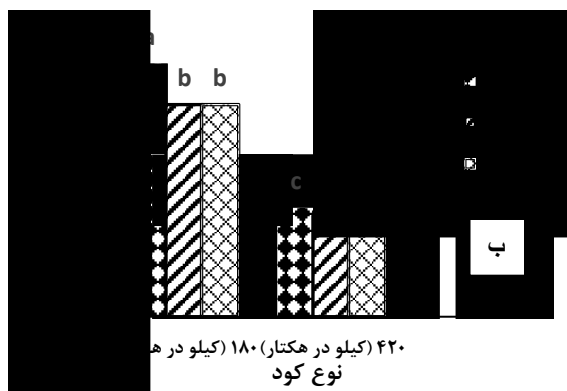
جدول ۷- نتایج تجزیه واریانس اثر نوع کود (A، B و اوره) و غلظت آن بر میزان کارایی مصرف نیتروژن، کارایی زراعی و بازیافت ظاهری نیتروژن

منابع تغییرات	درجه آزادی	کارایی مصرف نیتروژن	کارایی زراعی نیتروژن	بازیابی ظاهری نیتروژن
بلوک	۲	۱۵/۵۲	۱۵/۵۲	۷/۳۵
نوع کود	۲	۱/۰۲ <sup>ns</sup>	۱/۰۲ <sup>ns</sup>	۹۸/۳۴ <sup>**</sup>
غلظت	۱	۸۲۳/۰۹ <sup>**</sup>	۱۰۶/۴۸*	۴۳۳۹/۰۸ <sup>**</sup>
نوع کود * غلظت	۲	۹/۱۹ <sup>ns</sup>	۹/۱۹ <sup>ns</sup>	۲۴/۶۰ <sup>ns</sup>
خطا	۱۰	۱۶/۹۶	۱۶/۹۶	۹/۰۸
ضریب تغییرات	-	۱۵/۴۷	۳/۲۶	۷/۵۹

ns، \*\* و \* به ترتیب عدم اختلاف معنی دار و معنی دار در سطح ۱ و ۵ درصد

نانوکامپوزیت‌های پلیمری قادرند مقادیر زیادی آب و عناصر غذایی را ذخیره کرده و در صورت نیاز در اختیار گیاه قرار دهند. افزایش کارایی مصرف نیتروژن با مصرف نانوکامپوزیت‌های پلیمری احتمالاً به دلیل رهاسازی منظم نیتروژن باشد. افزایش قابل توجه در جذب نیتروژن با کاربرد کود نانوکامپوزیت پلیمری را می‌توان به افزایش عناصر غذایی، افزایش رطوبت قابل دسترس خاک، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک و افزایش کارایی استفاده از کود را که در نتیجه جذب بیشتر عناصر غذایی توسط ریشه‌های گیاه صورت می‌گیرد، نسبت داد (Saurbh, 2016). کاربرد نانوکامپوزیت پلیمری زیست توده قابل توجهی تولید کرده و در نتیجه بازیافت ظاهری نیتروژن بالاتری نسبت به کودهای معمولی دارد. در نتیجه نیتروژن باقیمانده در خاک با کاربرد نانوکامپوزیت پلیمری در مقایسه با کود اوره معمولی به خصوص در اواخر دوره رشد محصول افزایش می‌یابد که احتمالاً به دلیل همزمان بودن رهاسازی نیتروژن و نیاز گیاه باشد (Saurbh, 2016).

مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که بیشترین مقدار کارایی مصرف نیتروژن در گیاهان تیمار شده با ۱۸۰ کیلوگرم کود حاصل شد و با افزایش مقدار کود مورد استفاده مقدار کارایی مصرف نیتروژن نیز کاهش یافت. مقدار کارایی مصرف ازت در تیمار کودی A، B و اوره در غلظت ۱۸۰ کیلوگرم در هکتار به ترتیب ۴۳/۶۹، ۳۳/۸۵ و ۴۵/۷۰٪ بیشتر از تیمار کودی ۴۲۰ کیلوگرم در هکتار بود. همچنین با افزایش غلظت درصد بازیافت ظاهری نیتروژن نیز کاهش می‌یابد به طوری که بیشترین مقدار بازیافت ظاهری در کود B مشاهده شد و درصد بازیافت ظاهری نیتروژن در غلظت ۱۸۰ کیلوگرم در هکتار در کودهای A، B و اوره به ترتیب ۵۲/۳۸، ۵۶/۹۸ و ۵۹/۱۷٪ در مقایسه با ۴۲۰ کیلوگرم در هکتار افزایش نشان می‌دهد (شکل ۵) Rostam zadeh et al. (2012) گزارش کردند که با افزایش سطح کود مورد استفاده میزان کارایی مصرف نیتروژن و کارایی زراعی کاهش می‌یابد و از طرفی استفاده از کودهای کندرها کارایی مصرف نیتروژن و کارایی زراعی را در مقایسه با کود اوره معمولی افزایش می‌دهد.



شکل ۵- اثر غلظت کود (A، B، اوره) بر الف) کارایی مصرف نیتروژن، ب) بازیافت ظاهری نیتروژن

داد که افزایش غلظت کود، در اکثر صفات تفاوت معنی‌داری را ایجاد نکرد. درحالی‌که کودهای سنتز شده اثر معنی‌داری بر خصوصیات مورفولوژیکی گیاه داشتند. کارآیی مصرف نیتروژن و بازیابی ظاهری نیتروژن با استفاده از این کودها افزایش یافت. همچنین درصد نیتروژن کل و میزان نیترات موجود در اندام‌هوایی در گیاهان تیمار شده با کودهای کندرها در مقایسه با اوره به ترتیب افزایش و کاهش یافتند. بنابراین می‌توان از نشاسته به‌عنوان یک منبع مقرون به‌صرفه و سازگار با محیط زیست برای پوشش‌دهی کودهای شیمیایی و تولید کودهای کندرها استفاده کرد.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

## نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که نانوبیوچار به‌عنوان یک پرکننده، به‌طور کاملاً یکنواخت در ماتریس پلیمری پخش شده و موجب بهبود عملکرد پوشش مورد نظر می‌شود؛ به‌طوری‌که استفاده از نانوذرات بیوچار میزان رهاسازی اوره را از کود A (حاوی نانوذره) نسبت به کود B (فاقد نانوذره)، به میزان چشمگیری کاهش داد. علاوه بر این، میزان رهاسازی نیتروژن در کودهای کندرهاى سنتز شده، نسبت به کود اوره کاهش یافته است. بررسی اثر pH بر میزان رهاسازی نیز نشان داد که میزان رهاسازی اوره از این کودها در pH خنثی و قلیایی کمتر از PH اسیدی می‌باشد. بررسی خصوصیات مورفولوژیکی گیاه نیز نشان

## REFERENCES

- Bortolin, A., Aouada, F.A., Mattoso, L.H.C., and Ribeiro, C. (2013) Nanocomposite PAAm/Methyl Cellulose/Montmorillonite Hydrogel: Evidence of Synergistic Effects for the Slow Release of Fertilizers Agricultural and Food Chemistry, 61, 7431–7439.
- Cataldo, D.A., Haroon, M., Schrader, L.E., & Youngs, V.L. (1975) Rapid, colorimetric determination of nitrate in plant-tissue by nitration of salicylic acid. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 6 (1), 71-80.
- Chen, J., Fan, X., Zhang, L., Chen, X., Sun, S., and Sun, R. (2020). Research progress in lignin-based slow/controlled release fertilizer. ChemSusChem. doi: 10.1002/cssc.202000455.
- Chen, J., & Zhao, Y. (1999). An efficient preparation method for superabsorbent polymers. Applied Polymer Science, 74, 119–124.
- Dargie, S., Wogi, L., and Kidanu, S. (2020). Nitrogen use efficiency, yield and yield traits of wheat response to slow-releasing N fertilizer under balanced fertilization in Vertisols and Cambisols of Tigray, Ethiopia. Environmental Science, 6: 1778996.
- Elbarbary, A. M., and Ghobashy, M. M. (2017). Phosphorylation of chitosan/HEMA interpenetrating polymer network prepared by  $\gamma$ -radiation for metal ions removal from aqueous solutions. Carbohydrate Polymers, 162, 16–27.
- Fan, X., Lin, F., & Kumar, D. (2004). Fertilization with a new type of coated urea evaluation for nitrogen efficiency and yield in winter wheat. Journal of Plant Nutrition 25, 853-865.
- Fan, X. H., & Li, Y. C. (2009). Effects of Slow-Release Fertilizers on Tomato Growth and Nitrogen Leaching. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 40, 3452–3468.
- Feng, C., Lu, S., Gao, C., Wang, X., Xu, X., Bai, X., Gao, N., Liu, M., and Wu, L. (2015). "Smart" fertilizer with temperature- and pH-responsive behavior via surface-initiated polymerization for controlled release of nutrients. Sustainable Chemistry Engineering. 5, 3, 3157–3166. doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01384.
- Geng, B., Wang, Y., Li, B., and Zhong, W. (2014). Segregated polymeric nanocomposites with tunable three-dimensional network of nanoparticles by controlling the dispersion and distribution RSC Advances, 4, 51872–51877. <https://doi.org/10.1039/C4RA09491C>.
- Golbashy, M., Sabahi, H., Alahdadi, I., Nazokdast, H., and Hosseini, M. (2016). Synthesis of highly intercalated urea-clay nanocomposite via domestic montmorillonite as eco-friendly slow-release. Archives of Agronomy and Soil Science. doi:0.1080/03650340.2016.1177175.
- Gumelar, M. D., Hamzah, M., Hidayat, A.S., Saputra, D.A., and Idvan. (2020) Utilization of Chitosan as Coating Material in Making NPK Slow Release Fertilizer. Macromolecular sampoisa. 391 (1) 1900188. doi: 10.1002/masy.201900188.
- Haluschak, P., (2006). Laboratory methods of soil analysis. Canada-Manitoba soil survey, 3-133.
- Malakouti, M and Baba Akbari, M. (2005). The need to increase the efficiency of nitrogen fertilizers in the country. Technical Journal, No. 425. Soil and Water Research Institute, Sana Publications. (In Farsi).
- Motamedi, E., Motesharezadeh, B., Shirinfekr, A., & Samar, S. M. (2020). Synthesis and swelling behavior of environmentally friendly starch-based superabsorbent hydrogels reinforced with natural char nano/micro particles. Environmental Chemical Engineering, 8, 103583, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103583>.
- Nassaj-Bokharaei, S. (2019). The effect of hydrogel-nano biochar composite on the content of soil elements and nutrition response in Tomato plant (*Solanum lycopersicum* L.). Master dissertation. (In Farsi).
- Olad, A. and Gharakhani, H. (2016). Synthesis, characterization, The first seminar on applied chemistry in Iran tion and fertilizer release behavior of NaAlg-g-poly (AA-co-c-PAAm)/Silica

- silica superabsorbent nanocomposite. The first seminar on applied chemistry in Iran. 22-23, August, chemistry college. Tabriz university, Tabriz. (In Farsi).
- Pang, W., Hou, D., Wang, H., Sai, S., Wang, B., Ke, J., Wu, G., Li, Q., and Holtzapfle, M. (2018). Preparation of microcapsules of slow-release NPK compound fertilizer and the release characteristics. Brazilian Chemical Society. doi: 10.21577/0103-5053.20180117.
- Pour-esmaeil, S., Taheri, N., & Mahdavi, H. (2014). Interpenetrating polymer networks (IPN) based on gelatin / poly (ethylene glycol) dimethacrylate / clay nanocomposites: Structure e properties relationship Materials Chemistry and Physics, 143(3), 1396–1403.
- Qiao, D., Liu, H., Yu, L., Bao, X., Simon, P., Petinakis, E. and Chen, L. (2016) Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer, Carbohydr. Polymers, 147, 146–154.
- Riyajan, S., Sasithornsonti, Y and Phinyocheep, P. (2012). Green natural rubber-g-modified starch for controlling urea release. Carbohydrate Polymers, 89, 251–258.
- Rostamzadeh, A., Golchin, A and Mohammadi, J. (2012). The Effects of Different Sources and Rates of Nitrogen on Nitrogen Use Efficiency and Cucumber Yield. Water and soil Science, 23, 15–26. (In Farsi).
- Rychter, P., Kot, M., Bajer, B., Rogacz, D., Siskova, A. and Kapsniak, J. (2016). Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth. Carbohydrate Polymers, 137, 127–138.
- Salimi, M., Motamedi, E., Motesharezedeh, B., Hosseini, H. M., and Alikhani, H. A. (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: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103765>.
- Saurabh, K. (2016). Nanoclay Polymer Composites (NCPCs) with biodegradable polymers for controlled release of nitrogen in rice and wheat crops. Ph.D dissertation, New Delhi, Indian.
- Tian, C., Zhou, X., Liu, Q., Peng, J. W., Wang, W., Zhang, Z., Yangi, T., Song, H., and Ghan, C. (2016). Effects of a controlled-release fertilizer on yield, nutrient uptake, and fertilizer usage efficiency in early ripening rapeseed (*Brassica napus* L.). Zhejiang University-Science B. 17(10):775-786. doi: 10.1631/jzus.B1500216.
- Tisdale, S. and W. Nelson. (1975). Soil fertility and fertilizers. Macmillan, N.Y., P. 202. Usherwood, N.R., 1978. Phosphate fertilization and minor element nutrition, in Phosphorus for Agriculture, Potash/Phosphate Institute, (pp. 113-215), Atlanta, GA
- Trenkel, M. E. (2010). "Slow- and Controlled-release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture," IFA, International fertilizer industry association. (6th ed.) Paris: France.
- Wei, H., Wang, H., Chu, H., and Li, J. (2019). Preparation and characterization of slow-release and water-retention fertilizer based on starch and halloysite. Biological Macromolecules, 133, 1210-1218.
- Wen, P., Wu, Z., He, Y., Han, Y. and Tong, Y. (2016). Characterization of p(AA-co-AM)/ bent / urea and its swelling and slow release behavior in a simulative soil environment, Applied Polymer Science, 133, 1–11.
- Xiao, X., Yu, L., Xie, F., Bao, X., Lio, H., Ji, Z., and Chen, L. (2017). One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer. Chemical Engineering Journal, 309, 607- 616.
- Ye, H. M., Lia, H. F., Wanga, C. S., Yang, J., Guoyong Huang, G., Meng, X., and Zhou, Q. (2020). Degradable polyester/urea inclusion complex applied as a facile and environment-friendly strategy for slow-release fertilizer: Performance and mechanism. Chemical Engineering Journal. 381. 12270. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2019.12270>.
- Zareabyaneh, H., and 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.