15th
Iranian Soil Science Congress

پانزدهمین کنگره علوم خاک ایران

Certification

گواهی ارائه مقاله

This is to certify that:

به این وسیله گواهی می شود مقاله:

H. Hatami, A. Fotovat and A. Halajnia

"اثر هیدروکسید مضاعف لایه ای به عنوان یک کود کندرهای فسفره"

Presented the following Oral presentation:

توسط حدیث حاتمی، امیر فتوت و اکرم حلاج نیا

"Effect of layered double hydroxide as a slow release phosphorus fertilizer"

At the 15th Iranian Soil Science Congress held by the Iranian Soil Science Society (ISSS) and Isfahan University of Technology on 28-30 August, 2017.

در پانزدهمین کنگره علوم خاک ایران به صورت شفاهی پذیرفته و ارائه گردیده است. این کنگره در تاریخ ۶ تا ۸ شهریور ۱۳۹۶ با همکاری انجمن علوم خاک ایران و دانشگاه صنعتی اصفهان برگزار شد. توفیق روزافزون پژوهشگران گرامی شرکت کننده در کنگره را از درگاه خداوند متعال خواستار است.

Congress Chairman

Dr. M.A. Hajabbasi

ISSS Head

Dr. M. Gorji

رئیس انجمن علوم خاک ایران

دکتر منوچهر گرجی

دبیر پانزدهمین کنگره

دکتر محمدعلی حاج عباسی

اثر هیدروکسید مضاعف لایه‌ای به‌عنوان یک کود کندرهای فسفره

حدیث حاتمی، امیر فتوت، اکرم حلاج‌نیا
به‌ترتیب دانشجوی دکتری، استاد و استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

فراهمی فسفر به‌عنوان یک فاکتور محدودکننده برای تولید فرآورده‌های کشاورزی در سراسر جهان مطرح است. این پژوهش با هدف مقایسه کاربرد ترکیب سنتزی هیدروکسید مضاعف لایه‌ای[1] (LDH) و کود شیمیایی سوپر فسفات ساده (SSP) بر فسفر قابل دسترس یک خاک آهکی انجام شد. برای این منظور پس از ساخته شدن Zn-Al LDH با آنیون بین‌لایه‌ای فسفات (P-LDH)، یک آزمایش انکوباسیون در قالب طرح کاملا تصادفی با آرایش فاکتوریل طراحی شد. فسفر قابل دسترس در تیمارهای شاهد، ۱۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر از منبع SSP و ۱۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر از منبع P-LDH به‌عنوان فاکتور اول در طی زمان (۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۷۰ و ۱۰۰ روز) به‌عنوان فاکتور دوم بررسی شد. نتایج نشان داد کاربرد P-LDH و SSP منجر به افزایش معنی‌دار فسفر قابل دسترس در مقایسه با تیمار شاهد گردید اما میزان فسفر در P-LDH برخلاف SSP با گذشت زمان افزایش یافت به‌طوری‌که تفاوت میان این دو منبع در زمان‌های پایانی آزمایش معنی‌دار شد. این امر احتمالا به‌دلیل رهاسازی آهسته فسفر از ساختمان P-LDH و کاهش واکنش فسفر با ترکیبات خاک رخ داده است. بنابراین به‌نظر می‌رسد که P-LDH می‌تواند به‌عنوان یک کود کندرهای فسفره سبب افزایش کارایی فسفر گردد.

واژه های کلیدی: فسفر قابل دسترس، کود کندرها، هیدروکسید مضاعف لایه‌ای

مقدمه

به‌دلیل وارد شدن فسفر در واکنش‌های مختلف با ترکیبات موجود در خاک فراهمی این عنصر همواره به‌عنوان یک فاکتور محدودکننده برای تولید فرآورده‌های کشاورزی در سراسر جهان مطرح می‌باشد. اخیرا امکان استفاده از ترکیبات سنتزی تحت عنوان هیدروکسیدهای مضاعف لایه‌ای (LDHs) در حوزه‌های مختلف پزشکی، الکتروشیمی، فتوشیمی، پلیمریزاسیون، کاتالیزورها، جاذب‌ها، بیولوژی و کاربردهای زیست‌محیطی مطرح شده است. هیدروکسیدهای مضاعف لایه‌ای گروهی از ترکیبات غیرسیلیکاتی دارای صفحات شبه بروسایت ($Mg(OH)_2$) با بار مثبت هستند که در آن کاتیون دو ظرفیتی در هشت وجهی به‌وسیله گروه‌های هیدروکسیل هم‌آرایی شده است. بار مثبت ایجاد شده با ورود آنیون بین‌لایه‌ای خنثی می‌گردد (Goh et al., 2008). فرمول عمومی LDHs به‌صورت زیر می‌باشند:

$$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}]^{x-}.zH_2O$$

در این فرمول، M^{2+} و M^{3+} به‌ترتیب بیانگر کاتیون‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی می‌باشند و A^{n-} آنیون بین لایه‌ای با n بار منفی است. x، نیز عبارتست از نسبت $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$.

در چند سال اخیر توجه بیشتری به جنبه کاربردهای زیست‌محیطی این ترکیبات به‌ویژه رفع آلودگی در محیط‌های آبی شده است اما با این وجود به کاربردهای آن در بخش کشاورزی و به‌گونه‌ای خاص‌تر در خاک چندان پرداخته نشده است. در مطالعه Woo et al (2011) نشان داده شد که فسفات بین‌لایه‌ای موجود در ترکیب Ca-Fe-LDH در شرایط اسیدی، قادر است به آهستگی از ساختمان LDH خارج شود. این محققین پیشنهاد کردند ترکیب ذکر شده می‌تواند به‌عنوان کود کندرهای فسفاتی مناسب در خاک‌های اسیدی مورد استفاده قرار گیرد. با این وجود تاکنون هیچ تحقیقی مبنی بر استفاده از LDHs

[1]Layered Double Hydroxide

حاوی فسفات بین لایه‌ای در خاک گزارش نشده و تحقیقات انجام شده مربوط به جذب فسفات توسط LDHs مختلف در محیط آبی (Cheng et al., 2010 and 2013) و یا رهاسازی فسفر جذب شده توسط LDH در محیط آبی است (Woo et al., 2011). با توجه به مشکلات تامین فسفر در خاک و پتانسیل خوب ترکیبات LDHs در رهاسازی تدریجی عناصر موجود در ساختمانشان، این مطالعه با هدف مقایسه تاثیر Zn-Al LDH و کود شیمیایی سوپرفسفات ساده بر میزان فسفر قابل دسترس یک خاک آهکی در طی زمان انجام گردید.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش به‌منظور تهیه Zn-Al LDH با آنیون بین‌لایه‌ای فسفات، ابتدا Zn-Al LDH با آنیون بین‌لایه‌ای نیترات (N-LDH) سنتز گردید (Inayat et al., 2011) و سپس با استفاده از روش تبادل یونی، آنیون‌های نیترات با فسفات جایگزین شدند. ترکیب حاصل توسط روش طیف سنجی مادون قرمز[2] مورد مطالعه قرار گرفت. سپس به‌منظور مقایسه تاثیر P-LDH و SSP بر فسفر قابل دسترس خاک از یک آزمایش انکوباسیون در قالب طرح کاملا تصادفی با آرایش فاکتوریل دربرگیرنده تیمارهای شاهد، ۱۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر از منبع SSP و ۱۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر از منبع P-LDH به‌عنوان فاکتور اول و زمان (۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۷۰ و ۱۰۰ روز) به‌عنوان فاکتور دوم استفاده شد. بنابراین با احتساب سه تکرار، تعداد کل نمونه‌ها ۶۳ عدد بود. میزان فسفر در تیمارهای P-LDH و SSP معادل با توصیه کودی ۲۰۰ کیلوگرم بر هکتار در نظر گرفته شد. در طول دوره آزمایش رطوبت نمونه‌های خاک در محدوده ظرفیت زراعی به‌وسیله آب مقطر و با استفاده از توزین نمونه‌ها حفظ گردید. در پایان هر دوره فسفر قابل دسترس به روش بی‌کربنات سدیم عصاره‌گیری گردید و غلظت فسفر به روش رنگ سنجی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح ۵ درصد انجام شد.

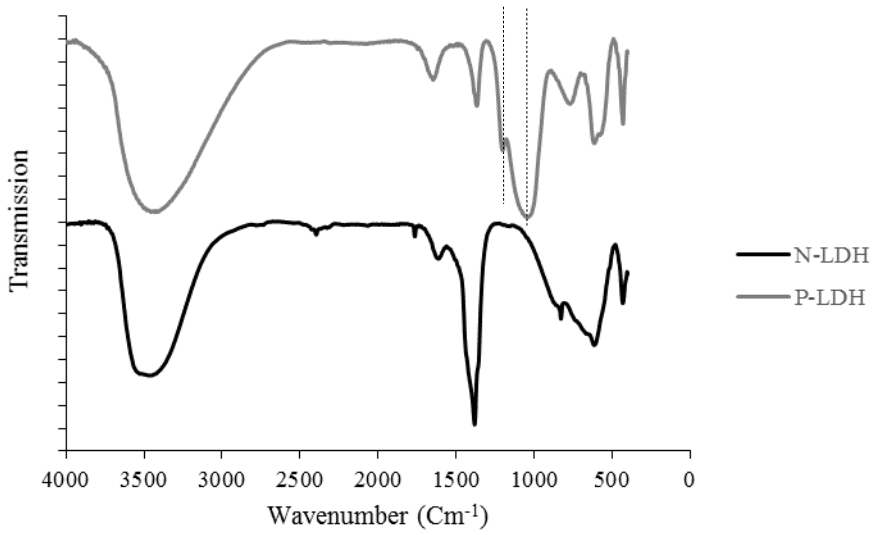
نتایج و بحث

نتایج حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز LDH سنتز شده قبل (N-LDH) و بعد (P-LDH) از جذب فسفر در شکل ۱ نشان داده شده است. در هر دو ترکیب باریکه‌های جذبی مشاهده شده در ۳۴۵۰ cm^{-1} و ۱۶۱۰ مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی[3] گروه‌های هیدروکسیل ساختمانی و مولکول‌های آب بین‌لایه‌ای می‌باشد. همچنین باریکه‌های جذبی ۱۳۸۰ cm^{-1} نشان‌دهنده حضور نیترات در فضای بین لایه‌ای است. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود پس از جذب فسفر از شدت پیک مربوط به نیترات کاسته شده و در مقابل پیک قوی و مشخص در ۱۰۴۳ cm^{-1} به همراه یک شانه در ۱۲۰۰ cm^{-1} ظاهر گردیده است. ظهور این پیک‌ها که به گروه‌های P-OH و P-O نسبت داده می‌شوند (Badreddine et al., 1999)؛ نشان‌دهنده حضور آنیون فسفات در فضای بین‌لایه‌ای ترکیب P-LDH می‌باشد. بنابراین، نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز حاکی از آن است که ترکیب P-LDH به صورت موفقیت آمیزی سنتز شده است.

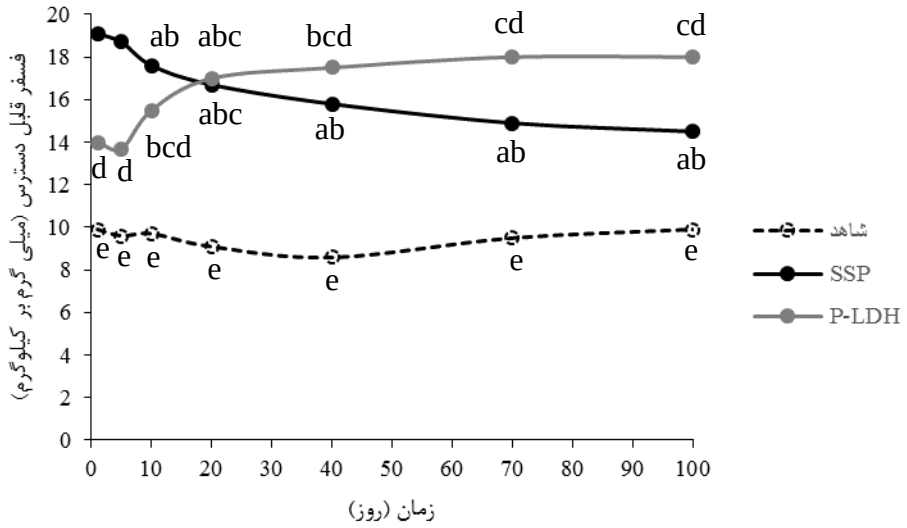
اثر تیمارهای منبع، سطح و زمان بر فسفر قابل دسترس خاک در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود هر دو منبع فسفر منجر به افزایش فسفر قابل دسترس در مقایسه با تیمار شاهد گردیده‌اند. اما با این وجود نحوه تغییرات فسفر در SSP و P-LDH متفاوت بود. در تیمار SSP در همان ابتدای آزمایش در اثر انحلال ذرات کود، رهاسازی فسفر آغاز شده که منجر به افزایش معنی‌دار فسفر قابل دسترس خاک در مقایسه با تیمار شاهد گردید. اما با گذشت زمان میزان فسفر قابل دسترس در این تیمار به‌دلیل آهکی بودن خاک مورد مطالعه و احتمالا تشکیل رسوبات فسفات کلسیم به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. در تیمار P-LDH نیز میزان فسفر قابل دسترس در همان نخستین زمان آزمایش به‌صورت معنی‌داری در مقایسه با تیمار شاهد افزایش نشان داد اما این مقدار فسفر در مقایسه با فسفر قابل دسترس در زمان هم ارز تیمار SSP

[2] FT-IR spectrometer
[3] Stretching and bending vibrations

کمتر بود. به بیان بهتر به‌نظر می‌رسد که رهاسازی آهسته فسفر از ترکیب P-LDH منجر می‌شود در ابتدای آزمایش میزان فسفر قابل دسترس P-LDH به‌طور معنی‌داری کمتر از SSP باشد اما با توجه به آهکی بودن خاک مورد مطالعه رهاسازی کند همچنین موجب کاهش تثبیت سریع و غیر قابل استفاده شدن فسفر قابل دسترس خاک می‌گردد و به‌همین دلیل افزایش معنی‌داری در فسفر قابل دسترس ترکیب P-LDH در مقایسه با SSP در زمان‌های طولانی‌تر رخ داده است. بنابراین به‌طور کلی نتایج پژوهش حاضر نشان می‌دهدکه با وجود آهکی بودن خاک مورد مطالعه، ترکیب P-LDH در طی ۱۰۰ روز انکوباسیون توانست غلظت تقریبا ثابتی از فسفر قابل دسترس در خاک تامین نماید در صورتی‌که غلظت فسفر قابل دسترس در تیمارSSP با گذشت زمان کاهش معنی‌داری نشان داد. این امر می‌تواند گواه رهاسازی آهسته فسفر از ساختمان ترکیب P-LDH باشد.



شکل ۱- طیف‌سنجی مادون قرمز ترکیبات N-LDH و P-LDH



شکل ۲- اثر تیمارهای آزمایشی بر فسفر قابل دسترس خاک ($mg\ kg^{-1}$)
(اعداد با حروف مشترک دارای اختلاف معنی‌دار ($P<0.05$) نمی‌باشند)

منابع

Badreddine M., Legrouri A., Barroug A., De Roy A. and Besse J.P. 1999. Ion exchange of different phosphate ions into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide. Materials Letters, 38: 391–395.

Cheng X., Huang X., Wang X. and Sun D. 2010. Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. Journal of Hazardous Materials, 177:516-523.

Cheng X., Wang Y., Sun Z., Sun D. and Wang A. 2013. Pathways of phosphate uptake from aqueous solution by ZnAl layered double hydroxides. Water science and technology, 67.8:1757-1763.

Goh K.-H., Lim T.T. and Dong Z. 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. Water Research, 42: 1343-1368.

Inayat A., Klumpp M. and Schwieger W. 2011. The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion. Applied Clay Science 51:452–459.

Woo M.A., Kim T.W. Paek M., Ha H., Choy J. and Hwang S. 2011. Phosphate-intercalated Ca–Fe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate. Journal of Solid State Chemistry, 184:171-176.

Effect of layered double hydroxide as a slow release phosphorus fertilizer

H. Hatami, A. Fotvvat, A. Hallajnia

Ph.D. Student, Professor and Assistant Professor respectively, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdovsi University of Mashhad

Abstract

The availability of phosphorus is a limiting factor for production of agricultural crops in the world. The objective of this study was to compare the effect of using layered double hydroxide (LDH) and simple superphosphate (SSP) as fertilizers on the available phosphorus over time in a calcareous soil. For this purpose, Zn-Al LDH with phosphate as the interlayer anion (P-LDH) was synthesized and then an incubation experiment was carried out using a completely randomized factorial design. Available phosphorus was investigated in the experimental treatments consist of control, 18 mg P kg^{-1} from SSP, 18 mg P kg^{-1} from P-LDH sources as a first factor and time (1, 5, 10, 20, 40, 70 and 100 day) as a second factor. The results showed that the use of P-LDH and SSP significantly improved available phosphorus compared to control treatment. However, available phosphorus in P-LDH treatments increased with increasing of time and significant difference was observed between the two sources after final days. This result is probably due to slow release of phosphorus from P-LDH and reduction phosphorus reactions with different soil components. Therefore, it seems that the P-LDH can be used as a slow release phosphate fertilizer to increase the phosphorus efficiency.

Keywords: Available phosphorus, slow release fertilizer, layered double hydroxide