

الفصل الاول

الأسمدة ذات التحرر البطيء والمسيطر عليه

Slow and Controlled Release Fertilizers

المقدمة:-

الأسمدة ذات التحرر البطيء والمسيطر عليها هي تلك الأسمدة التي تحتوي على عناصر غذائية نباتية يمكن تحريرها على شكلين ، الشكل الأول تتأخر إضافة السماد للنبات ويستخدمه النبات مباشرة بعد الإضافة إما في الشكل الثاني فتتكون المادة الغذائية في السماد متوفرة للنبات لفترة طويلة مقارنة مع أسمدة اخرى توفر المواد الغذائية مباشرة عند وضعها مثل نترات الامونيوم Amonium nitrate

او اليوريا Urea او فوسفات الامونيوم Amonium phosphate او كلوريد البوتاسيوم botassium chlorid .

أنواع الأسمدة التي يتحرر النيتروجين والمواد الغذائية منها عن طريق التحلل المايكروبي "الجرثومي" مثل اليوريا – فورمالديهايد يشار لها تجارياً عادة كأسمدة ذات التحرر البطيء Encapsulated Slow release fertilizers إما الأسمدة التي تكون مغطاة Coated او محفوظة في كبسولة Encapsulated فتعرف عادة بالأسمدة ذات التحرر المسيطر عليه Controlled release fertilizers بالأمكان تعريف التحرر Release على انه انتقال المواد الكيماوية إلى النبات بشكل مواد مغذية عن طريق الإذابة والتحلل المائي او الانحلال ، إما التحرر البطيء Slow Release فهو معدل تحرر المواد الكيماوية إلى النبات بشكل مواد مغذية والتي تكون بشكل اقل مما هو عليه في حالة إضافة المواد المغذية مباشرة إلى النبات ، كما يحصل عند إضافة اليوريا Urea او الامونيوم Ammonium او محلول النترات Nitrate Solution.

وفقاً لذلك فإن الأسمدة ممكن ان توصف على أنها بطيئة التحرر
Slow release fertilizers إذا كانت المواد الغذائية تتحرر بشكل بطيء تحت ظروف محددة تتمثل بدرجة
حرارة 25C^o وفقاً للمقاييس التالية:-

❖ لا يتحرر أكثر من 15% خلال 24 ساعة.

❖ لا يتحرر أكثر من 75% خلال 28 يوم.

❖ يتحرر 75% على الأقل خلال الزمن المحدد للتحرر.

إن الأسمدة ذات التحرر البطيء والأسمدة ذات التحرر المسيطر عليه تحاول توفير المادة الغذائية للنبات لمدة
أطول وبشكل مستمر من خلال ميكانيكيات عدة:-

١- السيطرة على الإذابة المائية للمواد والمكونات وذلك من خلال استخدام الاغطية شبه النفاذة Semi permeable
. Coating

٢- تحصل من خلال الاستفادة من عدم ذوبانية البوليمرات في الماء واستخدامها كأغطية وكذلك استخدام المواد
العضوية النيتروجينية الطبيعية والمواد البروتينية او الأشكال الكيميائية الأخرى او بواسطة التحلل المائي البطيء
للمركبات الذائبة في الماء ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة.

خلال عملية إنتاج الأسمدة ذات التحرر البطيء والأسمدة ذات التحرر المسيطر عليه فإن فعل التحرر البطيء ممكن أن نحصل عليه عن طريق عمليات تصنيعية مختلفة ومثال ذلك من خلال تحويل الأسمدة الذائبة التقليدية بواسطة غلاف واقى او حافظ يمتلك الصفات التالية:

❖ غير ذائب في الماء.

❖ شبه نفاذ.

❖ عديم النفاذية ولكن يحتوي ثقب.

وبذلك يتم السيطرة على اختراق الماء ومن خلاله على معدل الإذابة وبذلك يكون تحرر المواد الغذائية متوافقاً مع احتياج النبات.

الفصل الثاني

أنواع الأسمدة ذات التحرر البطيء والمسيطر عليه

Type of slow and controlled release fertilizer

يوجد نوعان رئيسيان للأسمدة ذات التحرر البطيء والمسيطر عليه وهي:-

- ❖ منتجات تكثف اليوريا واليوريا-الديهيد. وهي من نوع الأسمدة ذات التحرر البطيء.
- ❖ الأسمدة المغطاة والمحفوطة في كبسول. وهي من نوع الأسمدة ذات التحرر المسيطر عليه.
- ❖ وهناك نوع ذو أهمية قليلة واستخدام محدود وهو الحبيبات فائقة الدقة Super granules وأنواع أخرى.

1-2. نواتج تكثيف اليوريا - الديهيد

Condensation production of Urea Aldehyde

هنالك ثلاثة أنواع مهمة جداً من نواتج تكثيف اليوريا مع الالديهيدات ، اكتسبت أهمية كبيرة كأسمدة ذات التحرر

البطيء Slow release fertilizers وهي:

١- يوريا - فورمالديهيد UF.

٢- يوريا - ايزوبيو ترالديهيد IBDU.

٣- يوريا - كروتونالديهيد CDU.

أذ تعد نواتج تفاعل اليوريا - فورمالديهيد صاحبة الحظ الأوفر في أسواق الأسمدة ذات التحرر البطيء إما نواتج

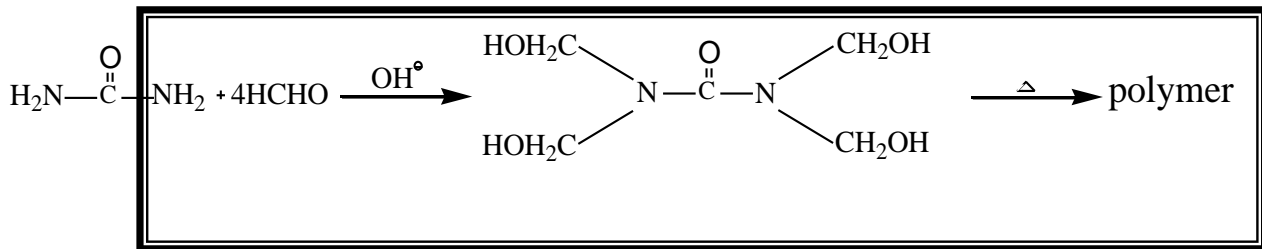
يوريا - ايزوبيوترالديهيد IBDU ويوريا - كروتونالديهيد CDU فتعد أقل استخداماً بسبب الكلفة العالية المستخدمة

في إنتاجها.

1-1-2. نواتج اليوريا فورمالديهايد 38% N Urea – Formaldehyde

من بين الأسمدة ذات التحرر البطيء المصنعة فان منتجات اليوريا – فورمالديهايد تبقى صاحبة الحظ الأوفر في الانتشار على صعيد الأسواق العالمية كما انه النوع الأول الذي أجريت عليه البحوث المتعلقة بالتحرر البطيء للنتروجين وقد تم تسجيل أول براءة اختراع في هذا المجال في ألمانيا.

- بدأ الإنتاج التجاري لهذا السماد عام 1955 وفي ذلك الوقت تم تصنيع خمسة أنواع من أسمدة اليوريا – فورمالديهايد على أشكال صلبة وسائلة "محاليل مائية ومعلق مائي Suspension" تحضر أسمدة اليوريا – فورمالديهايد بواسطة تفاعل الفورمالديهايد مع زيادة من اليوريا تحت ظروف مسيطر عليها "الدالة الحامضية pH ودرجة الحرارة والنسب المولارية وزمن التفاعل " حيث يؤدي هذا التفاعل إلى إنتاج مزيج من Methylene Ureas مع سلاسل بوليمرية طويلة مختلفة



تقاس كفاءة السماد بصورة عامة من خلال معامل الفعالية

Activity Index AI حيث إن معامل الفعالية Ai يحسب على أساس معامل الذوبانية للسماد وتحت ظروف

مختلفة :

$$AI = \frac{II}{II + III} * 100$$

$$AI = \frac{\text{The HWS Part of The CWI}}{\text{CWI}}$$

$$AI = \frac{CWI - HWI}{CWI} = \frac{(\%NCWI - \%NHWI)}{\%NCWI} * 100$$

حيث إن CWI : تمثل النتروجين غير الذائب في الماء البارد

Nitrogen in soluble in cold water

- **الجزء الأول (I) Fraction** :- الجزء الذائب في الماء البارد "CWS" Cold water soluble في 25°C يحتوي

بقايا اليوريا والمثلين ثنائي يوريا MDU Methylene diurea وثنائي مثلين ثلاثي اليوريا DMTU dim

ethylene tri urea ونواتج التفاعل الذائبة الأخرى ، إن نايتروجين الجزء الأول يتوفر بشكل بطيء اعتماداً على

درجة حرارة التربة.

- **الجزء الثاني (II) Fraction** :- الجزء الذائب في الماء الحار "HWS"

Hot water soluble في 100°C يحتوي على المثلين يوريز Methylene Urease ذي سلسلة متوسطة

الطول، النيتروجين هنا بطيء الفعالية.

• **الجزء الثالث (III) Fraction** :- الجزء غير الذائب في الماء الحار "HWI"

Hot water insoluble يحتوي على المثليين يوريز ذي سلاسل اكثر طولاً من السابق غير ذائبة في الماء البارد او الحار ويكون النيتروجين غير متوفر او بطيء الفعالية إلى أقصى درجة.

في الماضي كان معامل الفعالية AI لسماذ اليوريا - فورمالديهايد UF هو 40-50 وقد تم التوصل إلى تركيب يكون فيه معامل الفعالية مساوي إلى 40 على اقل تقدير ونسبة لا تقل عن 60% من نايتروجينه على شكل CWIN نيتروجين غير ذائب في الماء البارد والمحتوى الكلي للنيتروجين على الأقل 35% والتحسينات التي أدخلت على سماذ اليوريا - فورمالديهايد حديثاً جعلت معامل الفعالية يصل إلى قيم تقع بين 55-65.

يكون محتوى نايتروجين اليوريا غير المتفاعل اقل من 15% من النيتروجين الكلي. ان النموذج المتحرر للنيتروجين من أسمدة اليوريا - فورمالديهايد يكون في عمليات ذات خطوات متعددة" إذابة وانحلال " بشكل عام هنالك نسب من النيتروجين بطيء التحرر Fraction يتبع بتحرر أسرع تتابعاً خلال فترة تتراوح بين 3-4 أشهر اعتماداً على نوع المنتج على الرغم من ذلك فان النموذج المتحرر من النيتروجين يتأثر أيضاً بدرجة الحرارة والرطوبة كما يتأثر بالأحياء المجهرية للتربة وفعاليتها وبصورة عامة فان أسمدة اليوريا - فورمالديهايد تظهر تحرر بطيء للنيتروجين فضلاً عن ملاءمتها لأغلب المحاصيل وبسبب ذوبانيتها القليلة فأنها سوف لن تؤدي إلى إحراق او أتلانف النبات وبسبب كونها تظهر فعالية اكثر في درجات الحرارة العالية فقد استخدمت بشكل واسع في الأقاليم الحارة. أن النيتروجين الموجود في سماذ اليوريا- فورمالديهايد يحرق تدريجياً بواسطة النشاط الجرثومي في التربة لان الفعالية الجرثومية تتأثر بشكل كبير بدرجة حرارة التربة والأس الهيدروجيني وتهوية التربة وقوامها هذه المتغيرات يمكن أن تؤثر على تحرر النيتروجين من سماذ اليوريا - فورمالديهايد ، مثال على ذلك يكون هنالك تحلل قليل للسماذ في التربة الحامضية ذات التهوية القليلة والتي تعد بيئة غير مفضلة للإحياء المجهرية في التربة.

Iso butylidene diurea (IBDU) 32% -N

تحضر IBDU على شكل نواتج تكثيفية عن طريق تفاعل الايزوبيوترايديهايد Isobutyra dehyde مع اليوريا وبالمقارنة مع تكثيف اليوريا مع الفورماليديهايد والذي يؤدي إلى عدد من السلاسل البوليمرية مختلفة الأطوال فان تفاعل اليوريا مع الايزوبيوترايديهايد يؤدي إلى إنتاج اوليكومير مفرد Single oligomer على الرغم من ذلك ولغرض الحصول على النسبة المثلى لـ IBDU فمن المهم أن يوقف التفاعل بواسطة التعادل عند النقطة التي يكون فيها اغلب المنتج هو IBDU.

نظرياً فان المحتوى النيتروجيني هو 32.18% ان ميكانيكية التحرر تكون عن طريق التحلل المائي المتتابع لـ IBDU الذائب جزئياً في الماء الى اليوريا والتي تتحول بدورها الى ايون الامونيوم وبعد ذلك الى نترات Nitrate (بواسطة بكتريا التربة).

ان معدل تحرر النيتروجين في IBDU هو دالة لحجم الجزيئات وعلى الرغم من ان IBDU اقل اعتماداً على النشاط الجرثومي من UF فان النيتروجين يتحرر عندما تكون رطوبة التربة كافية او مناسبة ويزداد التحلل في التربة الحامضية كون معدل التحرر يتأثر بالأس الهيدروجيني PH ودرجة الحرارة أيضاً.

2-1-3. نواتج اليوريا – كروتونالديهايد

Crotonylidene diurea (CDU) 32.5% - N

يحضر CDU عن طريق تفاعل محفز حامضياً Acid Catalyzed reaction لليوريا والكروتونالديهايد Crotonoldehyde عندما يضاف الماء فانه يتحلل تدريجياً الى يوريا وكروتونالديهايد وكما في IBDU فان حجم الجزيئات يؤثر بشكل كبير على معدل تحرر النيتروجين في CDU إذ يتأخر التحلل بشكل كبير عندما يكون حجم الجزيئات اكبر .

CDU يتحلل بواسطة كلا من التحلل المائي والعمليات البكتيرية في التربة كما تؤثر الحرارة ورطوبة التربة والنشاطات الجرثومية على معدل التحرر .

2- 2. الأسمدة المغلفة والمحفوظة في كبسولة ((الأسمدة ذات التحرر المسيطر عليه))

Coated / encapsulated fertilizers ((controlled release fertilizers))

ان الأسمدة التقليدية الذائبة في الماء والتي تحرر العناصر الغذائية بسرعة بمجرد إضافتها للنبات تحاط بعد عملية تحويلها الى كريات او بلورات بأغطية واقية protective coating غير ذائبة في الماء للسيطرة على نفوذية الماء ومن خلاله على معدل الاذابه وتحرر المواد الغذائية

هناك ثلاث أنواع رئيسية من الأسمدة ذات التحرر المسيطر عليه صنفت حسب نوع المادة المستخدمة كغطاء

للسماد:-

sulphur

١- الكبريت

polymeric / poly olefin materials

٢- المواد البوليمرية

٣- الكبريت والمواد البوليمرية

sulphur plus polymeric, including wax polymeric materials

1-2-2. اليوريا المغطاة بالكبريت (sulphur coated urea (scu)

تعد اليوريا المغلفة بالكبريت SCU من بين الأسمدة المغلفة ذات الأهمية كبرى حيث ان غلاف الكبريت قد يعتبر غشاء غير نفاذ يتحلل ببطء بواسطة عمليات فيزيائية وكيميائية وبكتيرية.

ان تركيز النتروجين والعناصر الغذائية الأخرى وتحررها يختلف مع اختلاف سمك الغلاف بالنسبة الى حجم الكريه او الحبيبية وهي أيضا تتأثر بدرجة نقاء اليوريا المستخدمة. هناك عدة أسباب تدعو الى اعتبار SCU مفضل على الأسمدة المغلفة الأخرى وهي:-

١- اليوريا مع %46 نايتروجين يعتبر تركيز عالي لذلك فأن التغليف بالكبريت يعطي نتائج افضل لنسب نايتروجين تتراوح بين %30-40 .

٢- اليوريا تكون قابلة للترشيح او التصفية leaching و/ او الى فقدان الامونيا عن طريق التبخير وتبعاً لذلك فأن احاطة حبيبات اليوريا بغشاء كبريتي غير نفاذ سوف يؤدي بالتأكد الى تقليل هذا الفقدان.

٣- الكبريت يعد منتج ذا تكلفة منخفضة.

٤- يعد الكبريت مادة غذائية ثانوية للنبات ذات قيمة عالية

ان تحرر المواد الغذائية من SCU يتأثر بشكل كبير ومباشر بسماكة ونوعية الغلاف وذلك لان عملية تحرر اليوريا من SCU الى سوائل ألتربه تنتج عن التحلل البكتيري والإذابة المائية لغلاف الكبريت الواقي كما ان النتروجين الموجود في SCU يتحرر بشكل اكبر بدرجات الحرارة العالية والتربة الجافة.

2-3. البوليمرات المغلفة/المحفوطة ((أسمدة ذات تحرر مسيطر عليه))

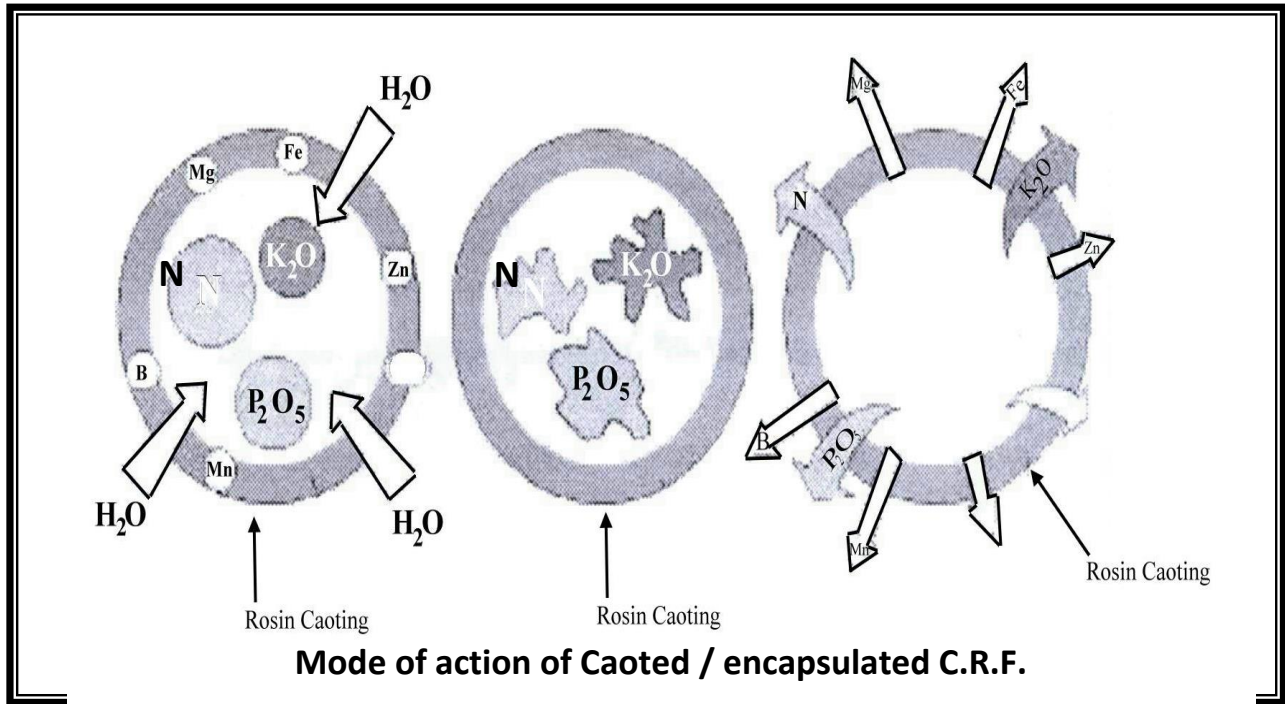
Polymers-coated / encapsulated ((controlled release fertilizers))

أنتشر SCU القياسي في الأسواق لسنوات عدة على الرغم من ان أسواق أسمدة المراعي والحدائق كانت تحتاج الى نوعيه سماد مسيطر على تحرير العناصر الغذائية منه بشكل اكبر مما هو عليه في SCU ، لذلك بدأت أشكال اخرى من الأسمدة ذات التحرر المسيطر عليه بالظهور ولذلك فان طرق محورة وجديدة للتغليف coating بدأت بالتطور

ان المشكلة الاساسيه في إنتاج الأسمدة البوليمرية المغلفة هو اختيار مادة الغلاف وتقنية التغليف ان الغلاف البوليمري قد يكون على شكل غشاء شبه نفاذ او غير نفاذ مع ثقوب صغيرة.

ان تحرير المواد الغذائية من خلال الأغشية البوليمرية الحافظة Polymeric membranes /Capsul للسماد ذي التحرر المسيطر عليه لا يتأثر بشكل أساسي بمواصفات التربة مثل قيمة الأس الهيدروجيني pH وقوام التربة وملوحتها والنشاط المايكروبي وقوة ايونات سوائل التربة لكن يعتمد على درجة الحرارة ونفاذية الرطوبة خلال الغلاف البوليمري.

تدخل في صناعة الغلاف البوليمري مواد معينة مثل poly poly (ethylene vinyl acetate) ethylene ان نفاذية الرطوبة للحافظة Capsul ممكن ان يكون مسيطر عليها من خلال تغيير التركيب للمواد المستخدمة في صناعة الغطاء البوليمري، ان النسبة بين ethylene vinyl acetat ((نفاذية عالية للرطوبة)) الى poly ethylene ((نفاذية منخفضة للرطوبة)) ممكن ان تتغير وبذلك تتم السيطرة على نفاذية الرطوبة للحافظة Capsul .



1-3-2. البوليمرات المغلفة او المحفوظة بالكبريت والبوليمر ((أسمدة ذات تحرر مسيطر عليه))

Sulphur coated / polymer-encapsulated controlled release fertilizers

ان منتجات polymer/sulphur coated fertilizers يرمز لها pscu او pscFs تم استخدامها واستهلاكها في الأسواق حديثاً حيث تحتوي هذه الأسمدة على نسبة نيتروجين تتراوح بين 38.5-42% وكبريت 11-15% واقل من 2% ختم بوليمري polymer sealant تحتوي على غطاء أولي من الكبريت وغطاء ثانوي من مواد بوليمرية بسبب هذا الغلاف المشترك او الهجين (الثنائي) هو لغرض دمج فعل التحرر المسيطر عليه للأسمدة ذات التحرر المسيطر عليه في الأسمدة ذات الاغلفة البوليمرية مع الأسمدة ذات الاغلفة الكبريتية منخفضة التكلفة .

2-3-2. الحبيبات فائقة الدقة *Super granules*

هذا النوع الخاص من منتجات الأسمدة أخذ اهتماماً خاصاً وخاصة في المناطق الاستوائية وشبه الاستوائية حيث ان الأسمدة التقليدية الذائبة تصنع على شكل مضغوط بحيث تمتلك نسبة (سطح/حجم) قليلة Small surface-to-volume ratio ، هذا يؤدي إلى تحرر بطيء للعناصر الغذائية او تحرر أبطأ نسبياً الى سوائل التربة، ان بعض هذه التراكيب الخاصة تحتوي أيضا على IBDU,UF

الفصل الثالث

فوائد ومحددات الأسمدة ذات التحرر البطيء

Advantges and dis advantages of slow release fertilizers

3-1. فوائد الأسمدة ذات التحرر البطيء

Advantges of slow release fertilizers

١- تقلل السمية التي تحصل من خلال التركيز العالي لأيونات الناتجة عن التحلل المائي السريع للأسمدة الذائبة التقليدية ((وفي بعض الأحيان تنتج أيضا من الامونيا المتحررة بعد إضافة اليوريا)) وبذلك تشارك في زيادة نسب الأمان عند استخدامها في الزراعة وتقليل الخطورات المترتبة على استعمال الأسمدة التقليدية.

٢- يقلل من تكرار إضافة الأسمدة بالمقارنة مع الأسمدة الذائبة التقليدية مما يؤدي الى توفير في الوقت والجهد والطاقة بالإضافة الى جعل عملية استخدام السماد اكثر ملائمة حيث ان هذا العامل يعد الأكثر فائدة بالنسبة الى مستخدمي الأسمدة ذات التحرر البطيء

slow release fewrtilizers في الوقت الحاضر.

٣- تشارك في تحسين برامج إدارة الأسمدة وابتكار أنظمة زراعية

٤- تسمح بتوفير كل المتطلبات الغذائية اللازمة لنمو المحصول تحت الغطاء البلاستيكي ((المستخدم لحماية المحصول)) وأجراء حصدات متكررة للمحصول الذي أضيف له السماد مرة واحدة.

٥- تقلل من احتمالية فقدان المواد والعناصر الغذائية وخاصةً فقدان نايتروجين النترات nitrate nitrogen بين إضافة السماد وامتصاص النبات له من خلال عمليات التحرير التدريجي للأغذية أيضا يقلل من فقدان الامونيا بالتبخير وبذلك يقلل من مخاطر التلوث البيئي.

٦- تشارك أيضا في تقليل انبعاث الغاز (N₂O)

3-2. محددات استخدام الأسمدة ذات التحرر البطيء

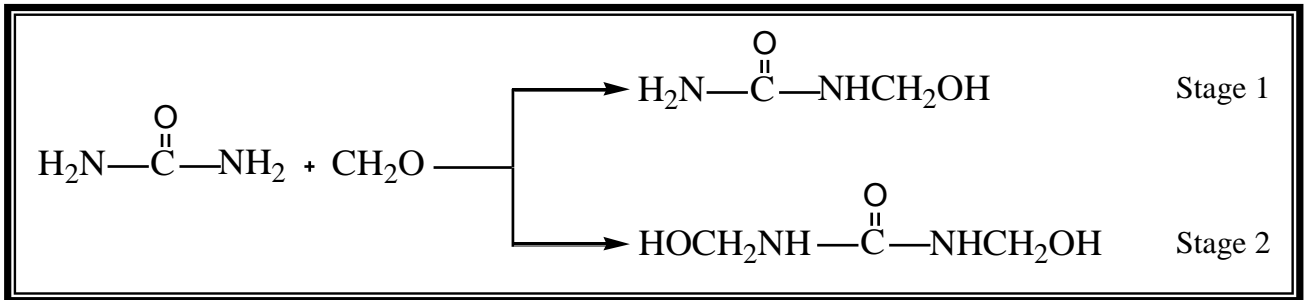
Disadvantages of slow release fertilizers

- 1- لا توجد لحد الآن طريقة قياسية موثوقة لقياس نموذج تحرر المادة الغذائية من السماد.
- 2- نواتج التفاعل الكيميائي مثل أسمدة اليوريا- فورمالديهايد تظهر ان نسب المحتوى النيتروجيني تتحرر الى سوائل التربة بشكل بطيء للغاية .

4. راتنجات اليوريا- فورمالديهايد Urea- formaldehyde resin

تخوض اليوريا تفاعلات مع الفورمالديهايد تتميز بها عن الاميدات الأخرى لان اليوريا تمتلك صفات قاعدية وان مجموعة الكاربونيل فيها قادرة على معادلة تأثير مجموعتي الامين لهذا السبب تعاني اليوريا تفاعلات إضافة نيوكليوفيله لتعطي مشتقات المثلول

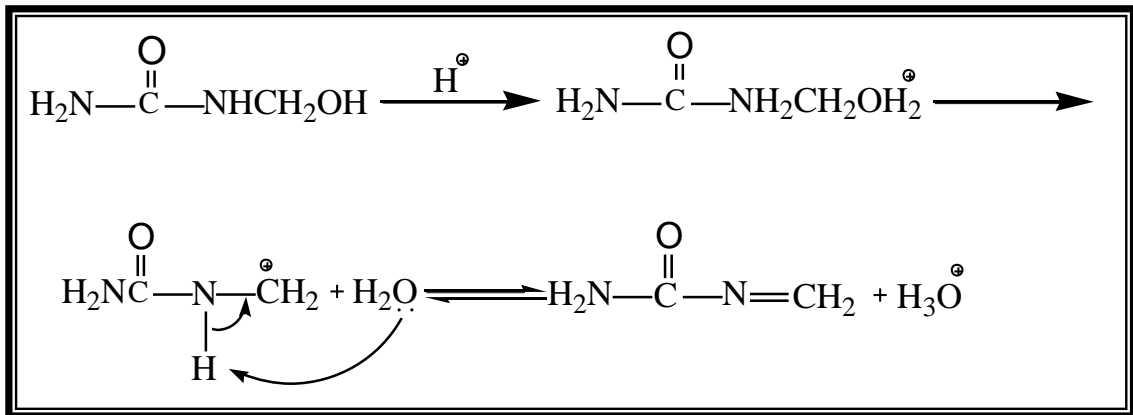
في المرحلة الأولى من التفاعل بين اليوريا والفورمالديهايد تتكون مجاميع المثلول الأحادية والثنائية وكما في المعادلات التالية :



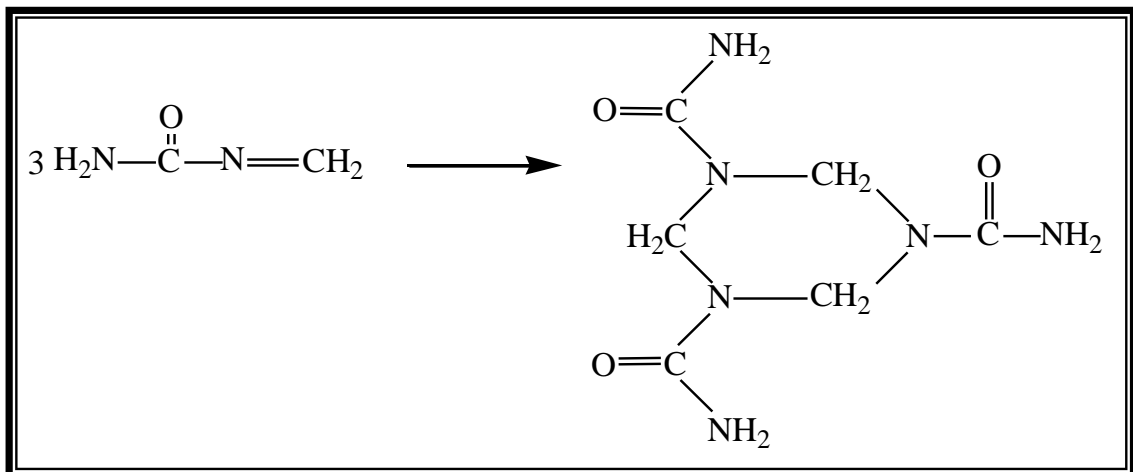
ان مجاميع المثلول تتكون في ظروف قاعدية متوسطة ويجب المحافظة على المحلول قاعدياً وذلك بالسيطرة على الدالة الحامضية PH وذلك لان مشتقات المثلول تتكشف بسرعة تحت الظروف الحامضية ويمكن عزل مشتقات المثلول المتكونة وتنقيتها فهي مركبات بلورية درجة الانصهار لأحادي مثلول يوريا 111C° وثنائي مثلول يوريا 126C° وهي تذوب في الماء والكحول ومستقرة تحت الظروف المعتدلة.

ان تكوين بوليمرات شبكية يتم بواسطة التكتيف الإضافي حيث تتكون حالة وسطية حلقية بواسطة عملية إزالة

الماء الابتدائية لمشتقات المثلول الأحادية لتعطي الایمینیات Imines وكالتالي:



ان هذه الایمینیات Imines تتبلر ثلاثياً لتعطي المركب الحلقي⁽¹²¹⁾ وكالآتي:



References:

1. H.S.Yang , D.J.Kim , **Bioresour Technol.**, **86(2)** , 171 , (2003)
2. Diane Relf,Extension specialist,**Environmental Horticulture**Available Online "http://www.Virginia Cooperative Extension" (1996).
3. T.Jahns , R.Schepp , **Biodegradation** **12,(5)** , 317, (2001).
4. F.Ramirez , A.Ramos , O.Faix,D.Meier ,V.Gonazalez,V.Zuniga , **Bioresour-Technol****76(1)** , 71 , (2001).
5. R.Xu , J.Obbart , **J. Environ-Qual** , **32(4)** , 1234 , (2003).
6. J.Detrick,U.S patent 5,599,374 (1997).
7. S.Shoji,A.Gandeza , "controlled Release fertilizers with polyolefin coating" , Kanno printing CO.Ltd.,Sendai,Japan.(1999).
8. D.Delille , B.Delille , E.Pelletier , **Microb-Ecol**,**44(2)** ; 118 (2002) .
9. Y.S.Oh , D.S.Sin , S.J.Kim, **Mar-pollut-Bull** ,**42(12)**; 1367, (2001).
10. M.P.Stevent, “ polymer chemistry an introduction “ , Oxford University , Press Oxford , U.S.A.(1999).
- 11.S.A.Kareem , M.S.C. Thesis , University of Baghdad , Iraq (2003).
12. A.Ariffin , R.S.A.Shafat , A.R.Norulaini and A.K.Mohel **J. Appl. Sciences** , **4(3)** , 393 , (2004).