

تأثیر نانوذرات اکسید آهن عامل دار و کود شیمیایی سولفات روی بر گونه‌بندی روی در خاک و جذب روی در گندم

علی عبدالهی^۱، مجتبی نوروزی مصیر^{۱*}، مهدی تقوی^۲ و عبدالامیر معزی^۱

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۵/۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۷/۸)

چکیده

امروزه یکی از راه‌های مقابله با کمبود عناصر غذایی کم‌مصرف کاربرد مواد نانو به منظور افزایش قابلیت دسترسی عناصری مانند روی برای گیاهان است. بنابراین، این مطالعه برای بررسی تأثیر نانوذرات اکسید آهن عامل دار و کود شیمیایی سولفات روی بر شکل‌های شیمیایی روی در فاز محلول خاک و همبستگی آن با غلظت و جذب روی در گندم صورت گرفت. این مطالعه در قالب طرح کامل تصادفی و با سه تکرار انجام شد. تیمارهای آزمایش شامل نانوذرات اکسید آهن عامل دار هیدروکسیل (OH)، کربوکسیل (COOH) و آمین (NH₂) هر کدام در سه مقدار (۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، سولفات روی (ZnSO₄) (به مقدار ۴۰ کیلوگرم در هکتار) و تیمار شاهد (بدون استفاده از نانوذرات اکسید آهن) بود. پس از اتمام دوره کشت ویژگی‌های شیمیایی خاک از جمله پ.هاش، روی قابل دسترس و کربن آلی محلول و مقدار غلظت و جذب روی در گیاه اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که پ.هاش، روی قابل دسترس و مقدار کربن آلی محلول خاک به شکل معنی‌داری تحت تأثیر تیمارهای آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل از مدل ژئوشیمیایی Visual MINTEQ نشان داد که بیشترین مقدار گونه آزاد روی در تیمار نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل دار به مقدار ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک به دست آمد. همچنین تیمارهای آزمایش به شکل معنی‌داری غلظت گونه روی ترکیب شده با ترکیبات آلی (Zn-DOM) را تحت تأثیر قرار داد. وجود ضرایب همبستگی به نسبت بالا و مثبت و معنی‌دار بین غلظت و جذب روی در گندم با گونه‌های روی آزاد و کمپلکس شده با ترکیبات آلی در محلول بیانگر این است که می‌توان این گونه‌ها را به عنوان گونه‌های قابل دسترس روی در محلول خاک در نظر گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد که کاربرد نانوذرات اکسید آهن عامل دار به بهبود شرایط خاک به افزایش قابلیت دسترسی روی کمک می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، کربن آلی محلول، کود شیمیایی، عناصر کم‌مصرف

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

۲. گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز

*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: m.norouzi@scu.ac.ir

مقدمه

گرسنگی پنهان یا کمبود مواد غذایی کم مصرف موجب به تأخیر افتادن رشد و توسعه گیاهان و انسانها می شود (۹). بیش از دو میلیارد نفر از مردم دنیا از کمبودهای عناصر غذایی کم مصرف مانند آهن و روی رنج می برند (۴۷). حتی کمبودهای کم تا متوسط از عناصر غذایی کم مصرف در انسانها منجر به بروز مشکلاتی از جمله عملکردهای متابولیکی، کاهش ایمنی و افزایش حساسیت به عفونت های گوناگون می شود (۴۱). روی از عناصر ضروری گیاه به شمار آمده که نقش های متابولیکی زیادی در چرخه زیستی گیاه دارد. از مهم ترین آنها می توان به حضور در ساختمان بسیاری از آنزیم ها مانند هیدروژنازها، پروتئینازها، پپتیدازها و فسفویدرولازها اشاره کرد (۲۷).

فراهمی زیستی مواد غذایی کم مصرف توسط فاکتورهای خاکی مختلفی (مانند پ.هاش، مقدار ماده آلی، رطوبت و تهویه خاک و همچنین برهم کنش با سایر عناصر) تحت تأثیر قرار می گیرد (۲ و ۴۵). بخش اعظمی از خاک های ایران شامل خاک های آهکی بوده و مستعد بروز علائم کمبود در محصولات رشد یافته در این مناطق است. از ویژگی های بارز خاک های آهکی کمبود عناصر کم مصرف مانند روی است. پ.هاش بالا، وجود کربنات کلسیم زیاد و پایین بودن مقدار ماده آلی در خاک های آهکی از عوامل کاهش قابلیت دسترسی عنصر روی برای گیاهان به شمار می رود. با وجود اینکه مقدار کل عنصر روی در این مناطق بالاست ولی اغلب به دلیل پایین بودن قابلیت دسترسی این عنصر در خاک های آهکی، کمبود روی مشاهده می شود (۲). از این رو، اصلاح خاک با استفاده از مواد مغذی کم مصرف به عنوان یک استراتژی پایدار برای افزایش عملکرد و کیفیت غذایی محصولات توصیه می شود (۴۲ و ۴۳).

به منظور رفع کمبودهای عناصر غذایی کم مصرف در خاک های آهکی استفاده از کودهای شیمیایی رایج مرسوم است. کودهای شیمیایی به دلیل داشتن عناصر فلزی سنگین به مرور باعث انباشت عناصری مانند سرب و کادمیم در خاک می شود (۳ و ۱۵). بنابراین به منظور جلوگیری از آلودگی های

زیست محیطی اعم از خاک و آب، به کارگیری روش های جایگزین و کارآمدتر بیش از پیش احساس می شود. در میان این روش های جایگزین، کاربرد مواد نانو توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. در حال حاضر فناوری نانو انقلابی در صنایع مختلف ایجاد کرده است اما استفاده از آن در صنعت کشاورزی مراحل اولیه خود را سپری می کند. مصرف بی رویه سموم و کودها باعث به وجود آمدن آلودگی زیست محیطی، ظهور آفات و عوامل بیماریزای کشاورزی و از دست رفتن تنوع زیستی می شود؛ فناوری نانو به واسطه داشتن ویژگی های منحصر به فرد خود، پتانسیل بالایی برای کاهش این مشکلات دارد (۱۱).

برخی محققان بیان کردند که ویژگی های فیزیکی - شیمیایی خاک مثل پ.هاش، ماده آلی و میزان رس بر جزء بندی و قابلیت دسترسی زیستی عناصر در خاک برای گیاهان مؤثرند (۲۲ و ۳۶). واکنش های اصلی نانوذرات در سیستم خاک - گیاه، شامل انحلال آنها و تشکیل یون، برهم کنش با ترشحات ریشه ای و جذب بر سطوح ریشه است (۳۰). برخی محققان در مطالعات خود دریافتند که نانوذرات به واسطه تحریک ریشه و افزایش ترشحات ریشه ای قابلیت دسترسی عناصر را برای گیاهان تحت تأثیر قرار می دهد (۳۵ و ۴۸). عبدالهی و همکاران (۱) گزارش کردند که کاربرد نانوذرات اکسید روی موجب کاهش پ.هاش خاک شد و در نهایت قابلیت دسترسی روی برای گیاه افزایش یافت. بنابراین انتظار می رود که با کاربرد مناسب و دقیق نانوذرات شرایط برای جذب عناصر کم مصرف در منطقه ریزوسفیر ریشه فراهم شود.

مقدسی و همکاران (۲۰۱۷) در مطالعه خود در بررسی تأثیر نانوذرات اکسید روی بر گیاه خیار دریافتند که توزیع اکسید روی در میان گونه های شیمیایی روی در خاک، بر اساس غلظت مصرفی روی، منبع روی و مقدار ماده آلی خاک متغیر است. آنها بیان کردند که با افزایش غلظت نانوذرات اکسید روی، روی پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز و کربناته افزایش می یابد (۲۸). بکر و همکاران (۴) بیان کردند که جذب

قرائت شد (۲۴). خاک مورد آزمایش بر اساس حد بحرانی کمبود روی در خاک (۱ میلی گرم بر کیلوگرم) دچار کمبود شدید روی قابل عصاره گیری با DTPA (اصطلاحاً قابل جذب) بود (۳۱). برخی از ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد آزمایش در جدول ۱ ارائه شده است.

این پژوهش در گلخانه تحقیقاتی دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز در قالب طرح کامل تصادفی و در سه تکرار انجام شد. در این آزمایش تأثیر نانوذرات به صورت جامد و ترکیب شده با خاک روی گندم (*Triticum aestivum* L) رقم چمران مورد بررسی قرار گرفت. مقدار کود شیمیایی سولفات روی و نیاز کودی عناصر پرمصرف نیتروژن، فسفر و پتاسیم بر اساس آزمون خاک و مدل توصیه کودی مؤسسه تحقیقاتی خاک و آب محاسبه و اعمال شد (۲۶).

تیمارهای آزمایش شامل نانوذرات اکسید آهن عامل دار هیدروکسید (OH)، کربوکسیل (COOH) و آمین (NH₂) هر کدام در سه مقدار (۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم)، سولفات روی (ZnSO₄) (به مقدار ۴۰ کیلوگرم در هکتار) و تیمار شاهد (بدون استفاده از نانوذرات اکسید آهن) بود. سنتز نانوذرات اکسید آهن عامل دار به روش هم رسوبی (Co-precipitation) انجام شد (۸).

تهیه نانوذرات اکسید آهن (Fe₃O₄- OH)

نانوذرات اکسید آهن با استفاده از روش متداول هم رسوبی تهیه شدند. ابتدا ۵/۲ گرم FeCl₃ شش آبه، ۲ گرم FeCl₂ چهار آبه و ۰/۸۵ میلی لیتر از HCl ۱۲ مولار در ۲۵ میلی لیتر آب دیونیزه، تحت گاز نیتروژن حل شدند. سپس مخلوط به دست آمده، قطره قطره به ۲۵۰ میلی لیتر محلول NaOH ۱/۵ مولار در یک بالن ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی اضافه شد. بعد از تمام شدن واکنش رسوب به دست آمده با استفاده از آهنربا جدا شد و ۳ بار با آب دیونیزه و سپس ۲ بار توسط اتانول شسته شد. در نهایت نانوذرات Fe₃O₄- OH در اتانول به غلظت ۵ گرم بر لیتر به دست آمد.

فلزات از خاک توسط گیاه به گونه کل و محلول فلز و همچنین توانایی بخش جامد خاک برای آزادسازی فلزات به درون محلول خاک بستگی دارد. از آنجایی که جذب عنصر روی توسط ریشه گیاهان به غلظت گونه آزاد روی در منطقه ریزوسفر ارتباط دارد (۱۹)، می توان گفت که غلظت و قابلیت دسترسی روی در محلول خاک برای گیاه بیشتر به واسطه روابط حلالیت و واکنش های جذب و واجذب بین فاز محلول و فاز جامد خاک کنترل می شود (۶ و ۲۵). بنابراین بررسی تأثیر نانوذرات مختلف بر شکل های شیمیایی مختلف عناصر فلزی در فاز محلول خاک اهمیت زیادی دارد. از این رو بایستی به منظور درک بهتر چگونگی اثرگذاری نانوذرات فلزی بر قابلیت دسترسی روی در خاک و افزایش جذب آن توسط گندم، توزیع شکل های شیمیایی روی در خاک مورد بررسی قرار گیرد. این مطالعه با هدف بررسی تغییرات شکل های شیمیایی روی در فاز محلول خاک تحت تأثیر نانوذرات اکسید آهن عامل دار و تعیین ارتباط غلظت روی در این شکل ها با غلظت و جذب روی در گندم انجام شد.

مواد و روش ها

به منظور انجام این مطالعه، ابتدا نمونه خاک از عمق ۳۰-۰ سانتی متری مزرعه دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز به صورت مرکب انتخاب و بعد از هوا خشک شدن و عبور از الک ۲ میلی متری برخی ویژگی های اولیه آن اندازه گیری شد. به این منظور بافت خاک به روش هیدرومتری (۱۰)، هدایت الکتریکی و پ.هاش خاک در عصاره ۱:۱ خاک به آب (۳۷)، مواد آلی به روش والکی و بلک (۴۴)، آهک به روش خشتی سازی با اسید کلریدریک و تیتراسیون برگشتی با هیدروکسید سدیم، فسفر قابل دسترس به روش اولسن (۳۳)، پتاسیم قابل دسترس با استفاده از استات آمونیوم و نیتروژن به روش کجدال تعیین شد (۱۲). برای اندازه گیری روی قابل دسترس از محلول DTPA-TEA با مولاریته ۰/۰۰۵ استفاده شد و غلظت روی در عصاره به وسیله دستگاه جذب اتمی (مدل پرکین المر آ-آنالیزت ۲۰۰)

جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

بافت خاک	ماده آلی	روی قابل دسترس	پتاسیم قابل دسترس	فسفر قابل دسترس	نیترژن	پ.هاش	هدایت الکتریکی
-	(%)	(%)	(mg.kg ⁻¹)	(%)	(%)	-	dS.m ⁻¹
لوم-رسی	۰/۷۱	۰/۵۵	۲۹۰	۷/۱	۰/۰۷	۷/۸	۳/۵

تهیه نانوذرات آهن نیتروژن‌دار (Fe₃O₄-NH₂)

نانوذرات اکسید آهن با استفاده از روش هیدروترمال تهیه شدند. ابتدا ۱ گرم FeCl₃ شش آبه، ۶ گرم اتیلن دی آمین و ۲ گرم استات سدیم بدون آب به ۴۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول در یک بالن ته‌گرد مجهز به همزن مغناطیسی و تحت گاز نیتروژن اضافه شدند. سپس مخلوط به دست آمده، با شدت زیاد هم‌زده می‌شود تا یک محلول روشن حاصل شود. سپس مخلوط به یک ظرف تفلونی منتقل شد و در اتوکلاو با دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت حرارت داده شد. بعد از تمام شدن واکنش، رسوب به دست آمده با استفاده از آهن ربا جدا شد و ۳ بار با آب دیونیزه و سپس ۲ بار توسط اتانول شسته شد. در نهایت نانوذرات Fe₃O₄-NH₂ در اتانول به دست آمد.

تهیه نانوذرات آهن کربوکسیل‌دار (Fe₃O₄-COOH) و

سولفونیک اسید (Fe₃O₄-SO₃H)

یک گرم از نانوذرات آهن تهیه شده، ۲/۵ گرم ساکاروز به یک بشر ۵۰ میلی لیتری حاوی ۳ میلی لیتر پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی ۲۰۰ اضافه شود و به مدت ۵ دقیقه در دمای اتاق تحت تابش فراصوت قرار گیرد. سپس ۲ میلی لیتر اسید سولفوریک ۹۸ درصد به مخلوط واکنش اضافه شود و با استفاده از همزن هم‌زده شود و دوباره به مدت ۵ دقیقه تحت تابش فراصوت قرار گیرد. بعد از تمام شدن واکنش، محصول نهایی به دست آمده با استفاده از آهن‌ربا جدا شد و ۶ بار با آب دیونیزه و سپس ۲ بار توسط استون شسته شد و به مدت ۴ ساعت در آن خلأ و در دمای اتاق خشک شد.

پس از اعمال تیمارها در خاک‌ها، بذر گندم ضد عفونی شده با هیپوکلریت سدیم در گلدان‌های ۶ کیلوگرمی کشت شد (۴۳).

در طول دوره رشد گیاه، با استفاده از آبیاری سطحی رطوبت خاک گلدان‌ها تقریباً در حد ۷۵ درصد (وزنی) ظرفیت زراعی (FC) حفظ شد. عمل حذف علف هرز نیز در تمام مدت کشت به صورت مکانیکی صورت گرفت. پس از اتمام دوره کشت (۱۵۰ روز)، گیاه گندم برداشت و نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۷۰ درجه آن قرار داده شد و سپس وزن خشک (عملکرد) اندام هوایی و ریشه گیاه به دقت اندازه‌گیری شد. همچنین پ.هاش و روی قابل دسترس خاک به ترتیب با استفاده از پ.هاش متر و عصاره گیر DTPA اندازه‌گیری شد. برای تعیین غلظت روی در هر یک از اجزای گندم از روش هضم خشک (هضم با اسید هیدروکلریک ۲ نرمال) و دستگاه جذب اتمی استفاده شد. میزان جذب روی نیز از حاصل ضرب وزن خشک (عملکرد) در غلظت روی به دست آمد. کربن آلی محلول خاک در سوسپانسیون ۱ به ۴ خاک و آب مقطر اندازه‌گیری شد؛ به این ترتیب که ۲۰ میلی لیتر آب مقطر به ۵ گرم خاک اضافه شد و به مدت ۱۶ ساعت در دمای اتاق تکان داده شد. سپس عصاره‌ها با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف شده و کربن آلی محلول عصاره‌ها با استفاده از دستگاه کربن آنالایزر اندازه‌گیری شد (۱۶).

برای استخراج عناصر و تعیین گونه‌های روی در در فاز محلول خاک از عصاره اشباع استفاده شد. کلسیم و منیزیم با استفاده از تیتراسیون با EDTA ۰/۰۱ مولار، سدیم و پتاسیم محلول با استفاده از دستگاه شعله‌سنج، کلر با استفاده از تیتراسیون با نترات نقره ۰/۰۱ نرمال، سولفات به روش کدورت سنجی و به وسیله دستگاه طیف‌سنج، بی‌کربنات به روش خنثی سازی ۰/۰۱ نرمال و روی محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. سپس با استفاده از نرم‌افزار

کربن آلی محلول (DOC)

نتایج حاصل از تجزیه واریانس نشان داد که تأثیر نانوذرات اکسید آهن عامل دار بر کربن آلی محلول خاک در سطح یک درصد معنی دار بود (جدول ۲). به استثنای نانوذرات اکسید آهن آمین دار، سایر تیمارها سبب افزایش مقدار کربن آلی محلول (۳۱/۶ درصد تا بیش از ۲ برابر) در مقایسه با تیمار شاهد شدند (شکل ۵). بیشترین و کمترین غلظت کربن آلی محلول به ترتیب در تیمارهای نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل دار به مقدار ۳۰۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک و شاهد مشاهده شد (شکل ۵).

روی قابل دسترس خاک

نتایج تجزیه واریانس در جدول ۲ نشان می دهد که تأثیر تیمارها روی قابل دسترس خاک در سطح یک درصد معنی دار بود. تمامی تیمارها به استثنای نانوذرات اکسید آهن آمین دار، مقدار روی قابل دسترس خاک (۵/۴ تا ۸۳/۶ درصد) را در مقایسه با تیمار شاهد افزایش دادند (شکل ۶). بیشترین غلظت روی قابل دسترس خاک در تیمار نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل دار در سطح ۳۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم به دست آمد که تفاوت معنی داری با سطح ۲۰۰ میلی گرم در کیلوگرم نداشت. کمترین غلظت روی قابل دسترس خاک در تیمار شاهد مشاهده شد (شکل ۶).

نانوذرات اکسید آهن عامل دار به دلیل داشتن گروه های عاملی منجر به تغییرات پ.هاش خاک شدند. وجود گروه های عاملی COOH و SO_3H روی نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل دار موجب کاهش پ.هاش خاک شده است. این دو گروه عاملی جزء اسیدهای قوی به شمار می روند و در مقایسه با گروه های عاملی OH و NH_2 قدرت اسیدی بیشتری دارند. گروه عاملی هیدروکسیل در مقایسه با گروه عاملی آمین الکترونگاتیوی بیشتری داشته و در نتیجه هیدروژن موجود در گروه عاملی هیدروکسیل به راحتی وارد محیط خاک شده و موجب کاهش پ.هاش خاک می شود. گروه عاملی آمین دارای

Visual MINTEQ گونه های روی در محلول خاک پیش بینی شد (۳۴). ورودی این مدل شامل پ.هاش، غلظت کاتیون ها و آنیون های موجود در محلول خاک و مقدار کربن آلی محلول خاک است. خروجی این مدل نیز شامل برآورد تمام گونه های آزاد و کمپلکس شده معدنی و آلی است.

تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از این پژوهش با استفاده از نرم افزار رایانه ای SAS نسخه ۹/۱ صورت گرفت. به منظور انجام مقایسه میانگین ها از آزمون Tukey در سطح احتمال ۵ درصد استفاده شد. رسم نمودارها نیز با استفاده از نرم افزار Excel انجام شد.

نتایج و بحث

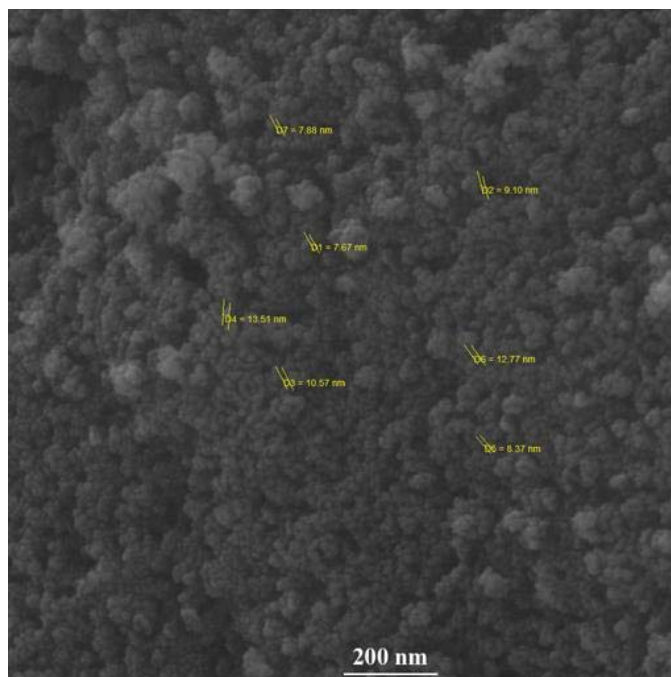
تعیین مورفولوژی نانوذرات اکسید روی

آنالیز SEM

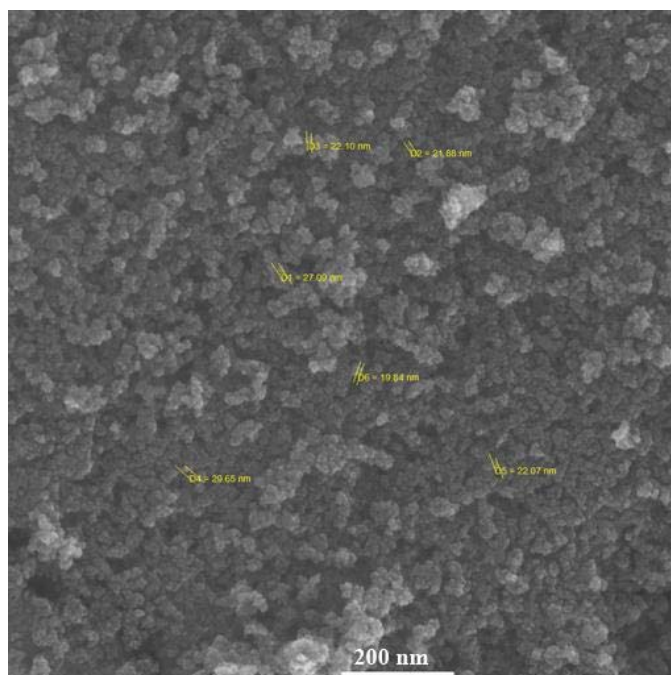
برای مطالعه نحوه پراکندگی نانوذرات اکسید روی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. شکل های ۱، ۲ و ۳، به ترتیب تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مربوط به نانوذرات اکسید آهن ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-OH}$)، که مشخص است، میانگین قطر ذرات نانوذرات اکسید آهن در محدوده ۳۰-۱۰ نانومتر و شکل ذرات نیز تقریباً کروی است.

پ.هاش

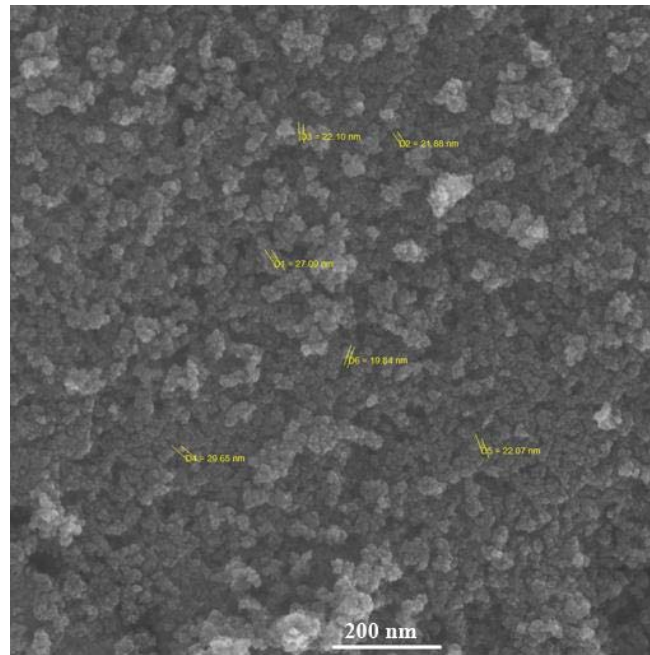
تأثیر نانوذرات اکسید آهن عامل دار بر پ.هاش خاک در سطح یک درصد معنی دار بود (جدول ۲). نتایج مقایسه میانگین داده ها نشان داد که به استثنای تیمارهای نانوذرات اکسید آهن آمین دار و کود شیمیایی سولفات روی، سایر تیمارها سبب کاهش پ.هاش خاک نسبت به تیمار شاهد شدند (شکل ۴). تیمار نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل دار به مقدار ۳۰۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک بیشترین تأثیر را بر کاهش پ.هاش خاک داشت (شکل ۴).



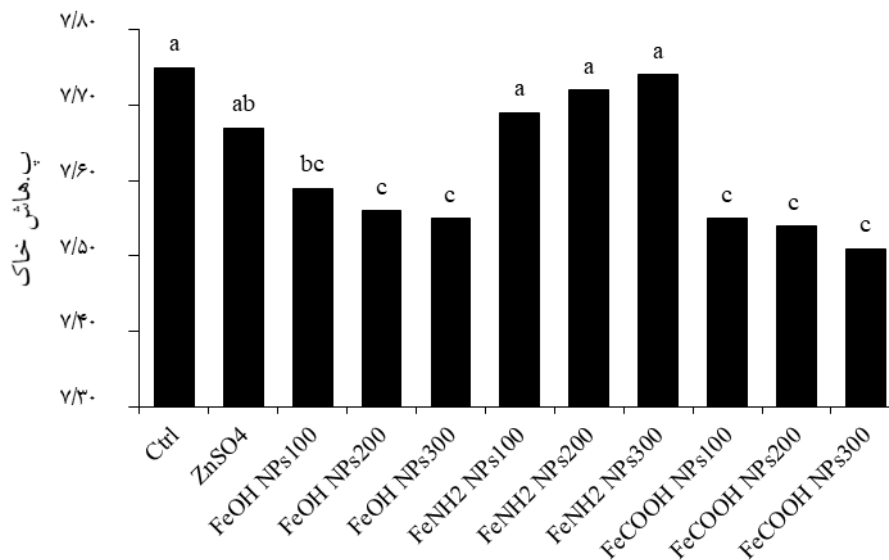
شکل ۱. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات اکسید آهن هیدروکسید دار



شکل ۲. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات اکسید آهن آمین دار



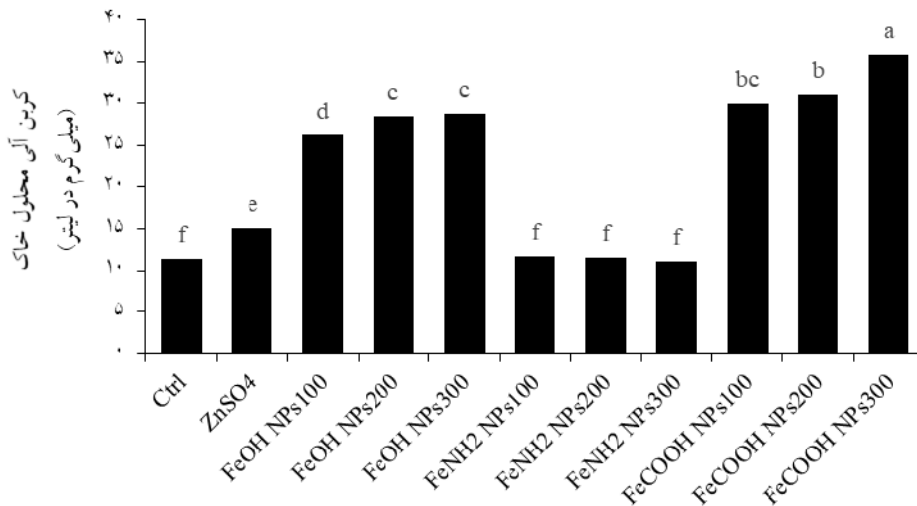
شکل ۳. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل دار



شکل ۴. مقایسه میانگین تأثیر تیمارها بر پ.هاش خاک

(حروف مشترک بیانگر عدم معنی داری بین تیمارها بر اساس آزمون توکی در سطح ۵٪ است).

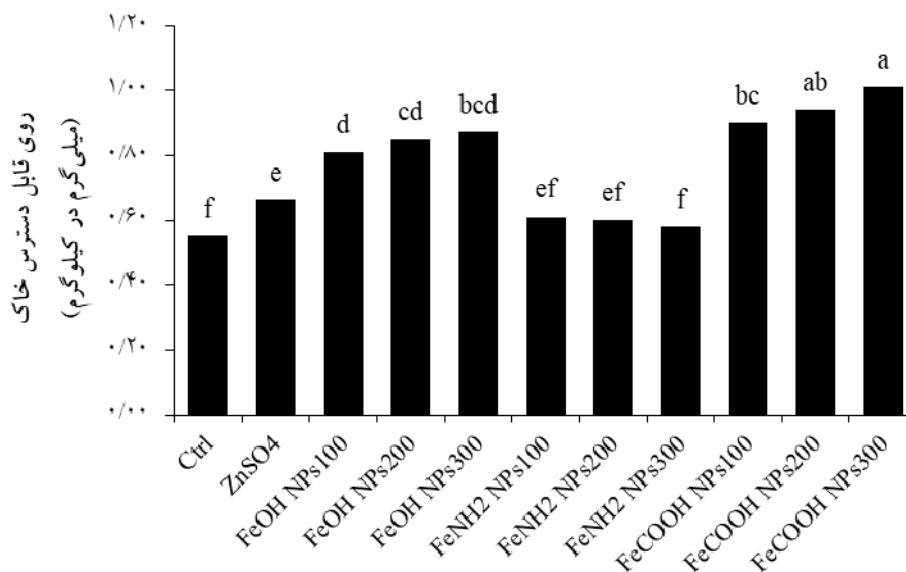
Ctrl: شاهد، ZnSO₄: سولفات روی، FeOH NPs100: نانوذرات اکسید آهن هیدروکسیل دار سطح ۱۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeOH NPs200: نانوذرات اکسید آهن هیدروکسیل دار سطح ۲۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeOH NPs300: نانوذرات اکسید آهن هیدروکسیل دار سطح ۳۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeNH₂ NPs100: نانوذرات اکسید آهن آمین دار سطح ۱۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeNH₂ NPs200: نانوذرات اکسید آهن آمین دار سطح ۲۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeNH₂ NPs300: نانوذرات اکسید آهن آمین دار سطح ۳۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeCOOH NPs100: نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل دار سطح ۱۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeCOOH NPs200: نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل دار سطح ۲۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeCOOH NPs300: نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل دار سطح ۳۰۰ میلی گرم در کیلوگرم



شکل ۵. مقایسه میانگین تأثیر تیمارها بر کربن آلی محلول خاک

(حروف مشترک بیانگر عدم معنی‌داری بین تیمارها براساس آزمون توکی در سطح ۵٪ است).

Ctrl: شاهد، ZnSO₄: سولفات روی، FeOH NPs100: نانوذرات اکسید آهن هیدروکسیل‌دار سطح ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeOH NPs200: نانوذرات اکسید آهن هیدروکسیل‌دار سطح ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeOH NPs300: نانوذرات اکسید آهن هیدروکسیل‌دار سطح ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeNH₂ NPs100: نانوذرات آمین‌دار سطح ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeNH₂ NPs200: نانوذرات آمین‌دار سطح ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeNH₂ NPs300: نانوذرات آمین‌دار سطح ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeCOOH NPs100: نانوذرات کربوکسیل‌دار سطح ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeCOOH NPs200: نانوذرات کربوکسیل‌دار سطح ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeCOOH NPs300: نانوذرات کربوکسیل‌دار سطح ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم



شکل ۶. مقایسه میانگین تأثیر تیمارها بر روی قابل دسترس خاک

(حروف مشترک بیانگر عدم معنی‌داری بین تیمارها براساس آزمون توکی در سطح ۵٪ است).

Ctrl: شاهد، ZnSO₄: سولفات روی، FeOH NPs100: نانوذرات اکسید آهن هیدروکسیل‌دار سطح ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeOH NPs200: نانوذرات اکسید آهن هیدروکسیل‌دار سطح ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeOH NPs300: نانوذرات اکسید آهن هیدروکسیل‌دار سطح ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeNH₂ NPs100: نانوذرات آمین‌دار سطح ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeNH₂ NPs200: نانوذرات آمین‌دار سطح ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeNH₂ NPs300: نانوذرات آمین‌دار سطح ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeCOOH NPs100: نانوذرات کربوکسیل‌دار سطح ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeCOOH NPs200: نانوذرات کربوکسیل‌دار سطح ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeCOOH NPs300: نانوذرات کربوکسیل‌دار سطح ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم

جدول ۲. تجزیه واریانس اثر تیمارها بر پ.هاش، کربن آلی محلول و روی قابل دسترس خاک

میانگین مربعات		پ.هاش خاک	درجه آزادی	منبع تغییرات
کربن آلی محلول خاک	روی قابل دسترس خاک			
۲۸۰/۳۳**	۰/۰۸**	۰/۰۲**	۱۰	تیمار
۰/۰۶	۰/۰۰۰۰۰۶	۰/۰۰۰۰۱۳	۲۲	خطا
۱/۱۳	۱/۰۴	۰/۱۵	-	ضریب تغییرات

** معنی داری در سطح احتمال ۱ درصد

تأثیر نانوذرات اکسید آهن عامل دار و کود شیمیایی سولفات روی بر غلظت گونه‌های شیمیایی غالب روی در این مطالعه به بررسی تأثیر تیمارها بر غلظت گونه‌های شیمیایی غالب روی در فاز محلول خاک (Zn^{2+} , $ZnSO_4$ و Zn-DOM) پرداخته شد. این سه گونه بیش از ۶۴ درصد کل روی محلول را تشکیل دادند و غلظت سایر گونه‌ها ناچیز بود.

گونه Zn^{2+}

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که تأثیر تیمارها بر غلظت Zn^{2+} در سطح یک درصد معنی دار بود (جدول ۳). به استثنای تیمار نانوذرات اکسید آهن آمین دار به مقدار ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک، سایر تیمارها غلظت گونه Zn^{2+} را به طور معنی داری (۲۹/۹۸ درصد تا بیش از ۲ برابر) در مقایسه با تیمار شاهد افزایش دادند (جدول ۴).

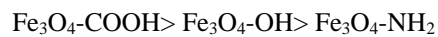
گونه $ZnSO_4$

تأثیر تیمارها بر غلظت گونه $ZnSO_4$ در سطح یک درصد معنی دار بود (جدول ۳). به استثنای نانوذرات اکسید آهن آمین دار (در هر سه سطح مورد مطالعه)، سایر تیمارها غلظت گونه $ZnSO_4$ را به طور معنی داری (۵۵/۳ درصد تا بیش از ۲/۵ برابر) در مقایسه با تیمار شاهد افزایش دادند (جدول ۴).

گونه Zn-DOM

نانوذرات اکسید آهن عامل دار و کود شیمیایی سولفات روی

زوج الکترون‌های آزاد بوده و الکترون‌گاتیوی کمتری نسبت به سایر گروه‌های عاملی دارد، بنابراین به دلیل داشتن خاصیت بازی توانایی تغییر پ.هاش خاک را ندارد (شکل ۴). ترتیب قدرت اسیدی نانوذرات مورد استفاده در این مطالعه به ترتیب زیر است:



علاوه بر این، با تحریک ریشه توسط نانوذرات و افزایش ترشحات ریشه‌ای، پ.هاش خاک کاهش می‌یابد (۲۰ و ۳۵). در واقع گیاهان می‌توانند از طریق رهاسازی پروتون و یا ترشح اسیدهای آلی قابلیت دسترسی و جذب عناصر مغذی کم مصرف منطقه ریشه را افزایش دهند (۲۷ و ۴۹). بنابراین، با توجه به تحریک ریشه توسط نانوذرات اکسید آهن عامل دار و افزایش ترشحات ریشه‌ای و مواد آلی ریز مولکولی میزان کربن آلی خاک نیز افزایش یافت.

با آزادسازی پروتون (H^+) از گروه‌های عاملی نانوذرات اکسید آهن، پ.هاش خاک کاهش یافته و به واسطه افزایش حلالیت روی به ازای کاهش پ.هاش (۲۳)، در نهایت روی قابل دسترس خاک افزایش یافت. علاوه بر این، افزایش کربن آلی محلول ناشی از ترشحات ریشه‌ای، موجب افزایش فراهمی زیستی عنصر روی می‌شود (۵ و ۲۱). به عبارتی ترشحات ریشه‌ای از طریق اسیدی کردن منطقه ریشه و به واسطه تشکیل کمپلکس‌های آلی با فلزات، موجب انحلال فلز می‌شوند (۷ و ۴۶).

جدول ۳. تجزیه واریانس تأثیر تیمارها بر غلظت گونه‌های شیمیایی غالب روی در فاز محلول خاک

میانگین مربعات			درجه آزادی	منبع تغییرات
Zn-DOM	ZnSO ₄	Zn ²⁺		
۶/۷×۱۰ ^{-۱۶**}	۲/۳×۱۰ ^{-۱۵**}	۲/۵×۱۰ ^{-۱۴**}	۱۰	تیمار
۱/۸×۱۰ ^{-۱۸}	۱/۱×۱۰ ^{-۱۷}	۱/۲×۱۰ ^{-۱۶}	۲۲	خطا
۶/۷	۵/۵۱	۴/۷۲	-	ضریب تغییرات

** معنی‌داری در سطح احتمال ۱ درصد

جدول ۴. مقایسه میانگین تأثیر تیمارها بر غلظت گونه‌های شیمیایی غالب روی (Mol/L) در فاز محلول خاک

Zn-DOM	ZnSO ₄	Zn ²⁺	تیمار
۴/۹×۱۰ ^{-۹g}	۲/۹×۱۰ ^{-۹g}	۱/۲×۱۰ ^{-۷g}	Ctrl
۹/۵×۱۰ ^{-۹f}	۴/۶×۱۰ ^{-۹f}	۱/۸×۱۰ ^{-۷e}	ZnSO ₄
۲×۱۰ ^{-۸e}	۶×۱۰ ^{-۸e}	۲/۳×۱۰ ^{-۷d}	FeOH NPs100
۲/۵×۱۰ ^{-۸d}	۷×۱۰ ^{-۸de}	۲/۵×۱۰ ^{-۷d}	FeOH NPs200
۲/۹×۱۰ ^{-۸cd}	۷/۹×۱۰ ^{-۸cd}	۲/۹×۱۰ ^{-۷c}	FeOH NPs300
۶×۱۰ ^{-۹f}	۳/۸×۱۰ ^{-۸fg}	۱/۵×۱۰ ^{-۷ef}	FeNH ₂ NPs100
۵/۳×۱۰ ^{-۹g}	۳/۵×۱۰ ^{-۸g}	۱/۴×۱۰ ^{-۷fg}	FeNH ₂ NPs200
۵/۱×۱۰ ^{-۹g}	۳/۴×۱۰ ^{-۸g}	۱/۳×۱۰ ^{-۷fg}	FeNH ₂ NPs300
۳/۲×۱۰ ^{-۸c}	۸/۶×۱۰ ^{-۸bc}	۳/۱×۱۰ ^{-۷bc}	FeCOOH NPs100
۳/۶×۱۰ ^{-۸b}	۹/۵×۱۰ ^{-۸b}	۳/۴×۱۰ ^{-۷b}	FeCOOH NPs200
۴/۷×۱۰ ^{-۸a}	۱/۱×۱۰ ^{-۷a}	۳/۹×۱۰ ^{-۷a}	FeCOOH NPs300

حروف مشترک بیانگر عدم معنی‌داری بین تیمارها براساس آزمون توکی در سطح ۵٪ هستند.

Ctrl: شاهد، ZnSO₄ سولفات روی، FeOH NPs100: نانوذرات اکسید آهن هیدروکسیل‌دار سطح ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeOH NPs200: نانوذرات اکسید آهن هیدروکسیل‌دار سطح ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeOH NPs300: نانوذرات اکسید آهن هیدروکسیل‌دار سطح ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeNH₂ NPs100: نانوذرات اکسید آهن آمین‌دار سطح ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeNH₂ NPs200: نانوذرات اکسید آهن آمین‌دار سطح ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeNH₂ NPs300: نانوذرات اکسید آهن آمین‌دار سطح ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeCOOH NPs100: نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل‌دار سطح ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeCOOH NPs200: نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل‌دار سطح ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، FeCOOH NPs300: نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل‌دار سطح ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم

با توجه به نتایج به‌دست آمده از مدل ژئوشیمیایی Visual MINTEQ، در میان سه گونه شیمیایی غالب روی، بیشترین غلظت گونه روی محلول، گونه آزاد آن بود. به‌طور کلی در این پژوهش ترتیب غلظت شکل‌های مختلف روی در فاز محلول خاک به‌صورت زیر بود:



تأثیر معنی‌داری در سطح یک درصد بر غلظت گونه Zn-DOM داشتند (جدول ۳). به‌استثنای تیمار نانوذرات اکسید آهن آمین‌دار به مقدار ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک، سایر تیمارها غلظت این گونه را به‌طور معنی‌داری (۲۳/۸ درصد تا بیش از ۸ برابر) در مقایسه با تیمار شاهد افزایش دادند (جدول ۴).

در مقایسه با تغییرات گونه روی کمپلکس شده با ترکیبات آلی می توان گفت که تقریباً افزایش غلظت کربن آلی محلول خاک با افزایش غلظت گونه روی کمپلکس شده با ترکیبات آلی همراه است. بیشترین مقدار کربن آلی محلول خاک مربوط به تیمار نانوذرات اکسید آهن با گروه عاملی کربوکسیل به مقدار ۳۰۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک بود (شکل ۲) که این موضوع سبب افزایش احتمال تشکیل کمپلکس روی- کربن آلی می شود. ترشحات ریشه ای و تشکیل کمپلکس های فلزی با اسیدهای آلی ترشح شده از ریشه گیاهان، گونه بندی عناصر در محلول خاک را تحت تأثیر قرار می دهد (۱۴). در بررسی که روی گونه بندی فلزات تحت تأثیر تغییرات پ.هاش و کربن آلی محلول خاک صورت گرفت گزارش شده است که پ.هاش و غلظت کربن آلی محلول خاک، بر گونه بندی فلزات در محلول خاک مؤثر هستند (۱۳).

غلظت و جذب روی گیاه گندم

نتایج تجزیه واریانس اثر تیمارها بر غلظت و مقدار جذب روی در ریشه، ساقه و دانه گندم در جدول ۵ ارائه شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، تیمارهای مورد مطالعه تأثیر معنی داری در سطح یک درصد بر غلظت و جذب روی ریشه، ساقه و دانه گندم داشته است (جدول ۵).

تمامی تیمارها به استثنای نانوذرات اکسید آهن آمین دار (در هر سه سطح مورد مطالعه) غلظت روی ریشه را به طور معنی داری (۱۳/۱۶ تا ۱۰۳/۶۲ درصد) در مقایسه با تیمار شاهد افزایش دادند. به استثنای نانوذرات اکسید آهن آمین دار به مقدار ۳۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم، غلظت روی ساقه به طور معنی داری (۱۷/۸۱ تا ۱۵۹/۲۶ درصد) تحت تأثیر نانوذرات اکسید آهن عامل دار و کود شیمیایی سولفات روی در مقایسه با تیمار شاهد، افزایش یافت (جدول ۶). تمامی تیمارها به استثنای نانوذرات اکسید آهن آمین دار (به مقدار ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی گرم در کیلوگرم)، غلظت روی دانه را به طور معنی داری (۴/۲ تا ۲۶/۸۷ درصد) در مقایسه با تیمار شاهد، افزایش دادند (جدول ۶).

بر اساس نتایج این آزمایش، نانوذرات اکسید آهن عامل دار باعث افزایش غلظت تمامی گونه های روی در محلول خاک شد، اما مقدار این تغییرات بسته به نوع و مقدار نانوذرات اکسید آهن عامل دار متفاوت بود. نتایج نشان داد که غلظت گونه های روی در محلول خاک در تیمارهای نانوذرات اکسید آهن عامل دار و کود شیمیایی بیشتر از شاهد بود (جدول ۴). در این مطالعه گونه Zn^{2+} حدود ۴۴/۱ تا ۵۱/۸ درصد از غلظت کل روی محلول را به خود اختصاص داده است. برخی محققان گزارش کردند که روی بیشتر به شکل گونه آزاد در محلول خاک وجود دارد (۱۷ و ۱۸). سایر محققان در بررسی های خود دریافتند که مقدار یون آزاد فلزات سنگین با افزایش مقدار پ.هاش در خاک رابطه معکوس داشته و با کاهش پ.هاش گونه آزاد فلز افزایش می یابد (۳۸ و ۳۹).

در مطالعه حاضر، با توجه به تحریک ریشه و افزایش ترشحات ریشه ای به واسطه تأثیر نانوذرات اکسید آهن و همچنین قدرت اسیدی گروه های عاملی، مقدار پ.هاش خاک در تیمارهای نانوذرات اکسید آهن با گروه عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل در مقایسه با شاهد کاهش یافت (شکل ۴). ترشح اسیدهای آلی توسط گیاهان منجر به کاهش پ.هاش شده و در نهایت بر گونه بندی و همچنین قابلیت دسترسی فلزات تأثیر می گذارد (۴۰). به نظر می رسد به واسطه کاهش پ.هاش خاک در تیمارهای نانوذرات اکسید آهن با گروه عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل در مقایسه با شاهد (شکل ۱) غلظت گونه های روی آزاد، سولفات روی و روی کمپلکس شده با ترکیبات آلی در محلول خاک افزایش یافت (جدول ۴). با توجه به افزایش غلظت گونه روی کمپلکس شده با ترکیبات آلی (جدول ۴)، به نظر می رسد که علاوه بر پ.هاش، ترشحات ریشه ای گندم نیز به واسطه ترکیب با فلز روی موجب افزایش غلظت گونه Zn-DOM شود. غلظت کربن آلی محلول خاک نیز در تیمارهای نانوذرات اکسید آهن با گروه عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل و کود شیمیایی به طور معنی داری بیشتر از شاهد بود (شکل ۵). با توجه به روند تغییرات کربن آلی محلول خاک

جدول ۵. تجزیه واریانس اثر تیمارها بر غلظت و جذب روی در گندم

منبع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات				غلظت روی در ریشه	غلظت روی در ساقه	غلظت روی در دانه	جذب ریشه	جذب ساقه	جذب دانه
		(میلی گرم بر کیلوگرم)		(میلی گرم بر گلدان)							
تیمار	۱۰	۱۲۱/۷۷۲۷۴۲**	۳۴۶/۲۸۵۶۳۶**	۱۰۰/۵۲۴۵۶۱**	۰/۰۰۰۱۶۶۶۹**	۰/۰۴۴۲۳۲۸۴**	۰/۰۴۶۲۵۸۹۵**				
خطا	۲۲	۰/۱۶۵۹۰۹	۰/۲۰۱۵۱۵	۰/۲۶۷۸۰۳	۰/۰۰۰۰۰۰۰۸۲	۰/۰۰۳۳۶۶۵۱	۰/۰۰۰۳۷۲۳۰				
ضرب تغییرات	-	۱/۷۹۳۱۶۲	۱/۵۳۲۲۵۵	۰/۷۸۴۵۷۳	۴/۰۱۳۴۷۱	۴/۱۱۸۷۴۹	۲/۶۴۲۵۷۱				

** معنی داری در سطح احتمال ۱ درصد

جدول ۶. مقایسه میانگین اثر تیمارها بر غلظت و جذب روی در گندم

تیمار	غلظت روی در ریشه (میلی گرم بر کیلوگرم)	غلظت روی در ساقه (میلی گرم بر کیلوگرم)	غلظت روی در دانه (میلی گرم بر کیلوگرم)	جذب ریشه (میلی گرم بر گلدان)	جذب ساقه (میلی گرم بر گلدان)	جذب دانه (میلی گرم بر گلدان)
Ctrl	۱۵/۸۳ ^g	۱۷/۰۶ ^g	۵۹/۴۳ ^g	۰/۰۱۳۶ ^f	۰/۱۵۳ ^e	۰/۵۳۳ ^g
ZnSO ₄	۱۷/۸ ^f	۲۰/۱ ^f	۶۱/۹۳ ^e	۰/۰۱۷۴ ^e	۰/۱۹ ^d	۰/۶۱۵ ^f
FeOH NPs100	۲۳/۹ ^e	۳۱/۳ ^e	۶۶/۳۵ ^d	۰/۰۲۴۴ ^d	۰/۳۲۵ ^c	۰/۷۰۲ ^e
FeOH NPs200	۲۵/۷۵ ^d	۳۵/۴۳ ^d	۶۸/۶۵ ^c	۰/۰۲۶۸ ^{cd}	۰/۳۸۱ ^b	۰/۷۸۶ ^d
FeOH NPs300	۲۶/۵۳ ^d	۳۸/۲۶ ^c	۶۹/۱۵ ^c	۰/۰۳۰۹ ^{ab}	۰/۴۲۸ ^a	۰/۸۰۲ ^{cd}
FeNH ₂ NPs100	۱۶/۸ ^g	۱۹/۸۳ ^f	۶۰/۹۵ ^e	۰/۰۱۵۹ ^{ef}	۰/۱۹۲ ^d	۰/۶۱۸ ^f
FeNH ₂ NPs200	۱۶/۳ ^g	۱۸/۹۳ ^f	۶۰/۷۵ ^{ef}	۰/۰۱۴۸ ^f	۰/۱۸۵ ^{de}	۰/۶۶۷ ^{ef}
FeNH ₂ NPs300	۱۵/۸۶ ^g	۱۷/۳۶ ^g	۵۹/۱۶ ^g	۰/۰۱۴۳ ^f	۰/۱۷۴ ^{de}	۰/۶۵۹ ^{ef}
FeCOOH NPs100	۲۸/۸۳ ^c	۳۷/۴ ^c	۷۱/۱۶ ^b	۰/۰۲۷۱ ^c	۰/۳۷۷ ^b	۰/۸۴۶ ^{bc}
FeCOOH NPs200	۳۰/۴۱ ^b	۴۲/۳۳ ^b	۷۲/۶ ^b	۰/۰۲۹۱ ^{bc}	۰/۴۳۵ ^a	۰/۸۷۳ ^{ab}
FeCOOH NPs300	۳۲/۰۳ ^a	۴۴/۲۳ ^a	۷۵/۴ ^a	۰/۰۳۳۳ ^a	۰/۴۵۹ ^a	۰/۹۲۴ ^a

حروف مشترک بیانگر عدم معنی داری بین تیمارها بر اساس آزمون توکی در سطح ۵٪ هستند.

(Ctrl: شاهد، ZnSO₄: سولفات روی، FeOH NPs100: نانوذرات اکسید آهن هیدروکسیل دار سطح ۱۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeOH NPs200: نانوذرات اکسید آهن هیدروکسیل دار سطح ۲۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeOH NPs300: نانوذرات اکسید آهن هیدروکسیل دار سطح ۳۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeNH₂ NPs100: نانوذرات اکسید آهن آمین دار سطح ۱۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeNH₂ NPs200: نانوذرات اکسید آهن آمین دار سطح ۲۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeNH₂ NPs300: نانوذرات اکسید آهن آمین دار سطح ۳۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeCOOH NPs100: نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل دار سطح ۱۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeCOOH NPs200: نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل دار سطح ۲۰۰ میلی گرم در کیلوگرم، FeCOOH NPs300: نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل دار سطح ۳۰۰ میلی گرم در کیلوگرم)

جدول ۷. ضرایب همبستگی بین غلظت گونه‌های غالب روی در فاز محلول خاک با روی قابل دسترس خاک، غلظت و جذب روی در گندم

رئی	رئی	رئی	رئی	رئی	رئی	رئی	رئی
دسترس خاک	ریشه	ساقه	غلظت روی	دانه	ریشه	ساقه	جذب روی
دانه	جذب روی	ساقه	جذب روی	دانه	جذب روی	ساقه	جذب روی
Zn ²⁺	۰/۹۶**	۰/۸۸**	۰/۸۶**	۰/۸۵**	۰/۷۹**	۰/۷۷**	۰/۷۴**
Zn-DOM	۰/۹۳**	۰/۸۵**	۰/۸۲**	۰/۸۳**	۰/۸۱**	۰/۷۲**	۰/۶۸**
ZnSO ₄	۰/۷۱**	ns	ns	ns	ns	ns	ns

** و ns به ترتیب معنی‌داری در سطح احتمال ۱ درصد و عدم معنی‌داری

نتایج همبستگی بین شکل‌های شیمیایی مختلف روی در فاز محلول خاک با روی قابل دسترس خاک، غلظت و جذب روی در گندم

نتایج همبستگی بین گونه‌های شیمیایی غالب روی در فاز محلول خاک با روی قابل دسترس خاک، غلظت و جذب روی در گندم تحت تأثیر تیمارهای نانوذرات اکسید آهن عامل دار و کود شیمیایی سولفات روی در جدول ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که غلظت روی قابل دسترس خاک در تیمارهای نانوذرات اکسید آهن عامل دار و کود شیمیایی سولفات روی همبستگی مثبت و معنی‌داری با غلظت گونه‌های غالب روی در محلول خاک داشت (جدول ۵). همچنین مشاهده شد که بین غلظت و جذب روی در گندم با غلظت گونه‌های روی آزاد و کمپلکس شده با ترکیبات آلی همبستگی مثبت و معنی‌داری وجود دارد (جدول ۷). درحالی که بین غلظت و جذب روی در گندم و غلظت گونه سولفات روی همبستگی معنی‌داری مشاهده نشد. وجود ضرایب همبستگی به نسبت بالا و مثبت و معنی‌دار بین غلظت و جذب روی در گندم با گونه‌های روی آزاد و کمپلکس شده با ترکیبات آلی در محلول بیانگر این است که می‌توان این گونه‌ها را به‌عنوان گونه‌های قابل دسترس روی در محلول خاک در نظر گرفت. نوری (۳۲) نیز به نتایج مشابهی دست یافت.

نتیجه‌گیری

نتایج این آزمایش نشان داد که کاربرد نانوذرات اکسید آهن عامل دار به بهبود شرایط خاک برای افزایش قابلیت دسترسی

نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل دار به مقدار ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم بیشترین تأثیر را بر افزایش غلظت روی ریشه، ساقه و دانه گندم داشت (جدول ۶). تمامی تیمارها به‌استثنای نانوذرات اکسید آهن آمین دار (در هر سه سطح مورد مطالعه)، جذب روی ریشه را به‌طور معنی‌داری (۲۷/۹۴ تا ۱۴۴/۸۵ درصد) در مقایسه با تیمار شاهد افزایش دادند (جدول ۶). بیشترین و کمترین میزان جذب روی در ساقه، به‌ترتیب در تیمارهای نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل دار به مقدار ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم و شاهد به‌دست آمد. تمامی تیمارها به‌استثنای نانوذرات اکسید آهن آمین دار (به مقدار ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم)، جذب روی در ساقه را به‌طور معنی‌داری (۲۴/۶۵ تا ۲۰۰/۵۲ درصد) در مقایسه با تیمار شاهد، افزایش دادند (جدول ۶). تمامی تیمارها جذب روی دانه را به‌طور معنی‌داری (۱۵/۳۴ تا ۷۳/۱۹ درصد) در مقایسه با تیمار شاهد افزایش دادند (جدول ۶). بیشترین میزان جذب روی ریشه، ساقه و دانه در تیمار نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل دار به مقدار ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم به‌دست آمد (جدول ۶). با توجه به نتایج به‌دست آمده در این آزمایش، به واسطه تأثیر معنی‌داری که تیمارهای آزمایش (به‌استثنای تیمار نانوذرات اکسید آهن آمین دار در سطح ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بر کاهش پ.هاش خاک داشتند، میزان روی قابل دسترس خاک افزایش یافت و در نتیجه، غلظت و جذب روی در اجزای مختلف گندم نیز، افزایش پیدا کرد. مطالعات قبل نیز نشان داد که نانوذرات می‌تواند اثر مثبتی بر رشد و توسعه گیاه داشته باشند (۲۹ و ۵۰).

گونه‌های قابل دسترس روی در محلول خاک در نظر گرفت. با این حال با توجه به بحث سلامت محیط زیست و همچنین انسان، استفاده از نانوذرات به‌عنوان کود و یا اصلاح کننده شرایط خاک در کشاورزی نیازمند مطالعات گسترده‌تری است. به این منظور، محققان بایستی با در نظر گرفتن مقدار بهینه برای رشد مناسب گیاهان و همچنین مقایسه کودهای نانو با کودهای موجود و سایر استراتژی‌های مورد استفاده در کشاورزی، به بررسی‌های بیشتری درباره مزایا و معایب ترکیبات و کودهای نانو بپردازند.

روی کمک می‌کند. نتایج حاصل از مدل ژئوشیمیایی Visual MINTEQ نشان داد که بیشترین مقدار گونه آزاد روی در تیمار نانوذرات اکسید آهن کربوکسیل‌دار به مقدار ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک به‌دست آمد. همچنین تیمارهای آزمایش به‌شکل معنی‌داری غلظت گونه روی ترکیب شده با ترکیبات آلی (Zn-DOM) را تحت تأثیر قرار داد. وجود ضرایب همبستگی به‌نسبت بالا و مثبت و معنی‌دار بین غلظت و جذب روی در گندم با گونه‌های روی آزاد و کمپلکس شده با ترکیبات آلی در محلول بیانگر این است که می‌توان این گونه‌ها را به‌عنوان

منابع مورد استفاده

1. Abdollahi, A., M. Norouzi Masir, M. Taghavi Zahedkolaei and A. A. Moezzi. 2018. The effectiveness of synthesized ZnO nanoparticles on Zn uptake and some growth indices of wheat. *Journal of Soil Management and Sustainable Production* 8(1): 125-141.
2. Alloway, B. J. 2009. Soil factors associated with zinc deficiency in crops and humans. *Journal of Environmental Geochemistry and Health* 31(5): 537-548.
3. Atafar, Z., A. Mesdaghinia, J. Nouri, M. Homae, M. Yunesian, M. Ahmadimoghaddam and A. H. Mahvi. 2010. Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. *Environmental Monitoring and Assessment* 160(1-4): 83-89.
4. Backes, C. A., R. G. McLaren, A. W. Rate and R. S. Swift. 1995. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. *Soil Science Society of America Journal* 59(3): 778-785.
5. Bais, H. P., T. L. Weir, L. G. Perry, S. Gilroy and J. M. Vivanco. 2006. The role of root exudates in rhizosphere interactions with plants and other organisms. *Annual Review of Plant Biology* 57: 233-266.
6. Catlett, K. M., D. M. Heil, W. L. Lindsay and M. H. Ebinger. 2002. Soil chemical properties controlling zinc²⁺ activity in 18 Colorado soils. *Soil Science Society of America Journal* 66(4): 1182-1189.
7. Chen, W., A. C. Chang, L. Wu, A. Page and B. Koo. 2010. Trace elements in biosolids amended soils. PP. 313-336. *In: Hooda, P. S. (Eds.), Trace Elements in Soils, First ed. Blackwell Publishing Ltd.*
8. Chen, Z., Z. Geng, Z. Zhang, L. Ren, T. Tao, R. Yang and Z. Guo. 2014. Synthesis of magnetic Fe₃O₄/C nanoparticles modified with -SO₃H and -COOH groups for fast removal of Pb²⁺, Hg²⁺, and Cd²⁺ ions. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 2014(20): 3172-3177.
9. De Valença, A. W., A. Bake, I. D. Brouwer and K. E. Giller. 2017. Agronomic biofortification of crops to fight hidden hunger in sub-Saharan Africa. *Global Food Security* 12: 8-14.
10. Gee, G. W. and J. W. Bauder. 1986. Particle size analysis. PP: 383-411. *In: Klute, A. (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 1. American Society of Agronomy, Madison, WI, USA.*
11. Ghormade, V., M. V. Deshpand and K. M. Paknikar. 2011. Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants. *Biotechnology Advances* 29(6): 792-803.
12. Gupta, P. K. 2004. Soil, Plant, Water and Fertilizer Analysis. First Ed. Agrobios (India).
13. Harter, R. D and R. Naidu. 1995. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Advances in Agronomy* 55: 219-263.
14. Hinsinger, P. 2001. Bioavailability of trace elements as related to root-induced chemical changes in the rhizosphere. PP: 25-41. *In: Hooda, P.S. (Eds.), Trace Elements in Soils. John Wiley and Sons, Publication, CRC Press, United States.*
15. Huang, S. W. and J. Y. Jin. 2008. Status of heavy metals in agricultural soils as affected by different patterns of land use. *Environmental Monitoring and Assessment* 139(1-3): 317-327.
16. Jones, D. L. 1998. Organic acids in the rhizosphere. A critical review. *Plant and Soil* 205: 25-44.
17. Kalis, E. J., E. J. Temminghoff, A. Visser and W. H. Van Riemsdijk. 2007. Metal uptake by *Lolium perenne* in contaminated soils using a four-step approach. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26(2): 335-345.

18. Khoshgoftarmanesh, A. H., H. Shariatmadari, N. Karimian, M. Kalbasi and S. E. A. T. M. Van der Zee. 2006. Cadmium and zinc in saline soil solutions and their concentrations in wheat. *Soil Science Society of America Journal* 70(2): 582-589.
19. Khoshgoftarmanesh, A. H., M. Afyuni, M. Norouzi, S. Ghiasi and R. Schulin. 2018. Fractionation and bioavailability of zinc (Zn) in the rhizosphere of two wheat cultivars with different Zn deficiency tolerance. *Geoderma* 309: 1-6.
20. Kurepa, J., T. Paunesku, S. Vogt, H. Arora, B. M. Rabatic, J. Lu and J. A. Smalle. 2010. Uptake and distribution of ultrasmall anatase TiO₂ Alizarin red S nanoconjugates in *Arabidopsis thaliana*. *Nano Letters* 10(7): 2296-2302.
21. Li, H., J. Shen, F. Zhang, M. Clairotte, J. J. Drevon, E. Le Cadre and P. Hinsinger. 2008. Dynamics of phosphorus fractions in the rhizosphere of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) grown in monocropping and intercropping systems. *Plant and Soil* 312(1-2): 139-150.
22. Li, J., Y. Lu, H. Shim, X. Deng, J. Lian, Z. Jia and J. Li. 2010. Use of the BCR sequential extraction procedure for the study of metal availability to plants. *Journal of Environmental Monitoring* 12(2): 466-471.
23. Lindsay, W. L. 1979. Chemical equilibria in soils. First Ed. John Wiley and Sons Limited.
24. Lindsay, W. L. and W. A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal* 42(3): 421-428.
25. Lindsay, W. L. 1991. Inorganic equilibria affecting micronutrients in soils. PP. 90-112. In: Mortvedt, J. J., F. R. Cox, L. M. Shuman and R. M. Welch. (Eds.), *Micronutrients in Agriculture*. Soil Science Society of America, Madison, WI.
26. Malakuti. M. J. and M. N. Gheibi. 1379. Determining Critical Limit of Effective Nutrients in Soil, Plants and Fruits to Increase the Quantitative and Qualitative Performance of Country Strategic Products. Second edition, Jihad-e Keshavarzi Publications, Karaj.
27. Marschner, H. 2012. Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants. Third Ed., Academic Press.
28. Moghaddasi, S., A. Fotovat, A. H. Khoshgoftarmanesh, F. Karimzadeh, H. R. Khazaei and R. Khorassani. 2017. Bioavailability of coated and uncoated ZnO nanoparticles to cucumber in soil with or without organic matter. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 144: 543-551.
29. Moghadam, A., H. Vattani, N. Baghaei and N. Keshavarz. 2012. Effect of different levels of fertilizer nano_iron chelates on growth and yield characteristics of two varieties of spinach (*Spinacia oleracea* L.): Varamin 88 and Viroflay. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology* 4(22): 4813-4818.
30. Monreal, C. M., M. DeRosa, S. C. Mallubhotla, P. S. Bindraban and C. Dimkpa. 2015. Nanotechnologies for increasing the crop use efficiency of fertilizer-micronutrients. *Biology and Fertility of Soils* 52(3): 423-437.
31. Mortvedt, J. J. 1985. Plant uptake of heavy metals in zinc fertilizers made from industrial by-products. *Journal of Environmental Quality* 14(3): 424-427.
32. Norouzi Masir, M. 1393. Effects of cultivation history, plant residues, organic and chemical fertilizers and rubber waste on chemical fractions of zinc and its uptake in wheat in a calcareous soil. Ph.D Thesis of Soil Science, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology.
33. Olsen, S. R., L. E. Sommers and A. L. Page. 1982. Chemical and microbiological properties of Phosphorus. PP: 403-430. In: Norman, A. G. (Eds.). *Methods of Soil Analysis. Part 2. Association of Social Anthropologists Monograph*, Academic Press, United States.
34. Parker, D. R., W. A. Norvell and R. L. Chaney. 1995. GEOCHEM-PC-A Chemical speciation program for IBM and compatible personal computers. PP. 253-269. In: Loeppert, R. H., A. P. Schwab and S. Goldberg. (Eds.), *Chemical Equilibrium and Reaction Models*, SSSA Spec. Publ. 42. SSSA and ASA, Madison, WI.
35. Peralta-Videa, J. R., J. A. Hernandez-Viezcas, L. Zhao, B. C. Diaz, Y. Ge, J. H. Priester, P. Ann Holden and J. L. Gardea-Torresdey. 2014. Cerium dioxide and zinc oxide nanoparticles alter the nutritional value of soil cultivated soybean plants. *Plant Physiology and Biochemistry* 80: 128-135.
36. Rao, C. R. M., A. Sahuquillo and J. F. Lopez-Sanchez. 2010. Comparison of single and sequential extraction procedures for the study of rare earth elements remobilisation in different types of soils. *Analytica Chimica Acta* 662 (2): 128-136.
37. Rhoades, J. D. 1996. Salinity: Electrical conductivity and total dissolved soils. PP: 417-435. In D. L. Sparks (Eds.), *Methods of Soil Analysis. Part 3. Soil Science Society of America, Madison, WI.*
38. Shahid, M., C. Dumat, M. Aslam and E. Pinelli. 2012. Assessment of lead speciation by organic ligands using speciation models. *Chemical Speciation and Bioavailability* 24(4): 248-252.
39. Tahervand, S. and M. Jalali. 2016. Sorption, desorption, and speciation of Cd, Ni, and Fe by four calcareous soils as affected by pH. *Environmental Monitoring and Assessment* 188(6): 322.
40. Tao, S., Y. J. Chen, F. L. Xu, J. Cao and B. G. Li. 2003. Changes of copper speciation in maize rhizosphere soil. *Environmental Pollution* 122(3): 447-454.

41. Tulchinsky, T. H. 2010. Micronutrient deficiency conditions: global health issues. *Public Health Reviews* 32(1): 243-255.
42. Vanlauwe, B., K. Descheemaeker, K. E. Giller, J. Huising, R. Merckx, G. Nziguheba and S. Zingore. 2015. Integrated soil fertility management in sub-Saharan Africa: unravelling local adaptation. *Soil Discussions* 1(1): 491-508.
43. Voortman, R. and P. S. Bindraban. 2015. Beyond N and P: Toward a land resource ecology perspective and impactful fertilizer interventions in sub-Saharan Africa. VFRC Report 2015/1. Virtual Fertilizer Research Center, Washington, DC.
44. Walkey, A. and A. I. Black. 1934. Examination of the degtjareff method for determining soil organic matter and organic matter and a proposed modification of the chromic and titration method. *Soil Science* 34: 29-38.
45. Wang Y. X. A. and H. Oyaizu. 2009. Evaluation of the phytoremediation potential of four plant species for dibenzofu-ran-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 168: 760-764.
46. Wang, J., C. B. Zhang and Z. X. Jin. 2009. The distribution and phytoavailability of heavy metal fractions in rhizosphere soils of *Paulownia fortunei* (seem) Hems near a Pb/Zn smelter in Guangdong, PR China. *Geoderma* 148(3-4): 299-306.
47. WHO. 2016. Vitamin and Mineral Nutrition Information System. World Health Organization.
48. Zahra, Z., M. Arshad, R. Rafique, A. Mahmood, A. Habib, I. A. Qazi and S. A. Khan. 2015. Metallic nanoparticle (TiO_2 and Fe_3O_4) application modifies rhizosphere phosphorus availability and uptake by *Lactuca sativa*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63(31): 6876-6882.
49. Zhang, F., J. Shen, J. Zhang, Y. Zuo, L. Li and X. Chen. 2010. Rhizosphere processes and management for improving nutrient use efficiency and crop productivity: implications for China. *Advances in Agronomy* 107: 1-32.
50. Zhu, H., J. Q. Han and Y. Jin. 2008. Uptake, translocation, accumulation of manufactured iron oxide nanoparticles by pumpkin plants. *Journal of Environmental Monitoring* 10: 713-717.

Effect of Functionalized Iron Oxide Nanoparticles and Zinc Sulfate Chemical Fertilizer on Zinc Speciation in Soil and Uptake of Zinc in Wheat

A. Abdolahi¹, M. Norouzi Masir^{1*}, M. Taghavi² and A. Moezzi¹

(Received: July 28-2018; Accepted: September 30-2019)

Abstract

Nowadays, one of the ways to confront with the micronutrients deficiency is application of Nano materials to increase the availability of elements such as zinc for plants. Therefore, this study was conducted to investigate the effect of functionalized iron oxide nanoparticles and zinc sulfate chemical fertilizer on the zinc chemical forms in soil solution phase and its correlation with zinc concentrations and uptake in wheat. This study was carried out in a completely randomized design with three replications. Treatment consisted of functionalized iron oxide nanoparticles of Hydroxyl (OH), Carboxyl (COOH) and Amine (NH₂), each at three levels (100, 200 and 300 mg.kg⁻¹), ZnSO₄ (40 kg.ha⁻¹) and Control (without using iron oxide nanoparticles). At the end of the cultivation period, soil chemical properties such as pH, soil available zinc and dissolved organic carbon and concentrations and the uptake of zinc in plant were measured. The results showed that pH, available zinc and dissolved organic carbon content of soil solution were significantly affected by the treatments. The results obtained from the Visual MINTEQ Geochemical model showed that the highest amount of the free form of zinc (Zn²⁺) was obtained at the level of 300 mg.kg⁻¹ of carboxyl iron oxide nanoparticles. Also, the experimental treatments significantly influenced the concentration of Zn-DOM species. The positive and significant correlation between Zn²⁺ and Zn- DOC species with the concentration and total Zn uptake of wheat indicated that these pools of Zn could be liable species in soil. The results of this study, therefore, showed that the application of functionalized iron oxide nanoparticles could help to improve soil conditions in order to increase the zinc availability for plants.

Keywords: Nanoparticles, Dissolved organic carbon, Chemical fertilizer, Micronutrients.

1. Department of soil Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

2. Department of Chemistry, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

*: Corresponding author, Email: m.norouzi@scu.ac.ir