

تاثیر نانو حامل جدید کربنی بعنوان کود کندرها بر جذب روی در گیاه گندم

مینا علیخانی مقدم^۱، امیر لکزیان^{۲*}، آتنا میربلوک^۳، جلال صادقی^۴

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۳/۲۲)

(تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۱۹)

چکیده

در سال‌های اخیرا نانومواد کربنی به دلیل زیست سازگاری، ارزان بودن و همچنین تأثیرات مهمی که بر رشد گیاهان دارند مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش یک کود جدید بر پایه نانومواد کربنی سنتز و اثرات آن بر رشد و بهبود غلظت روی در اندام هوایی گیاه گندم رقم سیروان در محیط آبکشت بررسی گردید. برای این منظور، ابتدا این نانومواد کربنی کایرال دوپ شده با یون روی (Zn-NCDs) توسط یک روش هیدروترمال تک مرحله‌ای آسان و با استفاده از مواد اولیه اسید سیتریک، اوره و کلرید روی تولید و سپس ویژگی‌های آن با روش‌های دستگاهی از قبیل FT-IR، CHN، EDS، DLS، PL، UV-Vis، FESEM، TEM، ICP-OES و پتانسیل زتا تعیین شد. همچنین اثرات Zn-NCDs بر رشد و بهبود غلظت روی در گیاه گندم رقم سیروان در محیط آبکشت در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار و سه غلظت ۲، ۴ و ۸ میلی‌گرم بر لیتر در مقایسه با دو کود تجاری ZnSO₄ و Zn-EDTA با غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر ارزیابی گردید. در نهایت، رفتار رهاسازی روی از Zn-NCDs در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل با سه تکرار در شرایط انکوباسیون بررسی شد. آنالیزهای دستگاهی نشان داد که نانوحامل Zn-NCDs دارای بار سطحی $-20/45$ mV، پراکندگی یکنواخت، بدون تجمع ظاهری و میانگین اندازه ذرات کمتر از ۵ نانومتر است. همچنین، حضور عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن و روی در ساختار Zn-NCDs تایید گردید. نتایج روش آبکشت نشان داد که Zn-NCDs تاثیر مشابهی با دو کود تجاری ZnSO₄ و Zn-EDTA در تامین روی در اندام هوایی گیاه گندم داشته است. همچنین، غلظت نیتروژن و پروتئین را در اندام هوایی نسبت ZnSO₄ به طور معنی‌داری افزایش داد. نتایج انکوباسیون خاک نشان داد که آزادسازی روی از نانوحامل کربنی NCDs به طور آهسته و به مدت ۳۰ روز تا غلظت ۱/۳۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم ادامه داشت.

واژه‌های کلیدی: نانومواد کربنی، کمبود روی، آبکشت، کودهای کندرها

علیخانی م^۱، لکزیان ا^۲، میربلوک م^۳، صادقی ج. ۱۴۰۲. تاثیر نانو حامل جدید کربنی بعنوان کود کندرها بر جذب روی در گیاه گندم. تحقیقات کاربردی خاک. جلد ۱۱، شماره ۳. صفحه: ۱-۱۶.

۱- پژوهشگر پسا دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲- استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد (مکاتبه کننده)

۳- دکتری شیمی و حاصلخیزی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۴- دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

* پست الکترونیک: alakzian@yahoo.com

مقدمه

روی یکی از عناصر کم مصرف است که اهمیت آن در عملکرد و فاکتورهای کیفی گیاه اثبات شده است. مقدار روی در لیتوسفر حدود ۸۰ ppm برآورد شده است. مقدار کل آن در خاکها بین ۱۰-۳۰۰ ppm است اما حضور آن در خاک مانند حضور بسیاری از عناصر غذایی دیگر مورد نیاز گیاه به هیچ وجه معیار قابل جذب بودن آن برای گیاه نیست (Mirbolook *et al.*, 2020). فلز روی به همراه مس، آهن و منگنز جزء عناصر کم مصرف ولی ضروری برای گیاه هستند. عنصر روی در خاک و گیاه اغلب بصورت کاتیون (Zn^{2+}) وجود دارد و در فعالیتهای دهیدروژناز، پروتئیناز، ساخت RAN و اکسین در گیاهان دخالت دارد. با توجه به وسعت تاثیر این آنزیمها در فعالیتهای حیاتی مشخص است که کمبود عنصر روی صدمات شدیدی به گیاه وارد می‌سازد (Abdollahi *et al.*, 2018).

کمبود این عنصر در رژیم غذایی انسان نیز می‌تواند اثر نامطلوبی بر سلامتی داشته باشد؛ که از جمله اینها می‌توان به کاهش قدرت سیستم ایمنی، کاهش رشد کودکان، کوتاهی قد، کم خونی، بیماری پوستی، عدم بلوغ جنسی، کم اشتها، اختلالات خلقی رفتاری مثل افسردگی و پرخاشگری، اختلالات حافظه و غیره اشاره نمود. بدین منظور تامین عنصر روی مورد نیاز برای گیاه می‌تواند غلظت این عنصر را در چرخه زیستی و در نهایت بدن انسان افزایش دهد (Prasad, 2013).

گندم یک غذای اصلی و مهم برای ۵۰ درصد از انسانها است که معمولا میزان عنصر روی کمی دارد. در چندین کشور در حال توسعه مثل ایران، گندم حدود نیمی از پروتئین و کالری روزانه مردم را تامین می‌کند از این رو غنی‌سازی گندم با عنصر روی ضروری به نظر می‌رسد (Palangi *et al.*, 2020).

کودی برای غنی‌سازی مناسب است که به راحتی آماده شود، تاثیر قابل قبولی در تامین عناصر برای گیاه داشته باشد، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد و همچنین از نظر زیست محیطی کمترین میزان آلودگی را به وجود بیاورد. بسیاری از کودهای رایج سنتزی مثل Zn-EDTA مشکلاتی نظیر گران بودن، عدم تهیهی آسان و آلوده کننده کردن محیط زیست را به همراه دارند. همچنین اندازه بزرگ کیلیت‌های سنتزی بر جذب آن‌ها توسط ریشه گیاه تأثیر می‌گذارد (Miran *et al.*, 2021).

در تحقیقات بسیاری از کلات‌های سنتزی روی در محیط هیدروپونیک برای تامین روی استفاده شد. با این حال، غلظت بالایی لیگاندهای آزاد به دنبال جذب روی منجر به تشکیل کمپلکس بین لیگاند و سایر عناصر غذایی موجود در محلول شد که بر این اساس، کمبود ریزمغذی‌ها، مانند مس و منگنز ممکن است در یک سیستم هیدروپونیک اتفاق بیفتد (Zhao *et al.*, 2019).

در حال حاضر بیشتر تحقیقات بر روی کودهایی با قابلیت انتشار کنترل شده و آهسته است. تعداد بسیار کمی کودهای آهسته رهش مخصوص عناصر کم مصرف به صورت تجاری در دسترس هستند و به طور کلی بر اساس اکسیدهای نامحلول ساخته می‌شوند و ترکیب آن‌ها با پلی فسفات‌ها می‌باشند. به این صورت که از یک پلی فسفات با زنجیره کوتاه، برای انتشار آهسته کودهای کم مصرف مس و روی استفاده می‌شود. اگرچه این نوع فرمولاسیون‌ها خواص مناسبی برای کودهای کند رها دارند، اشکال عمده آن‌ها هزینه بسیار زیادشان است که آن‌ها را برای کشاورزی در سطح وسیع غیر اقتصادی می‌کند (Han *et al.*, 2009).

اخیرا، استفاده از مواد کربنی به جای ترکیبات پلی فسفاتی در کودهای کند رها مورد توجه قرار گرفته است. مواد کربنی یکی از مواد پر کاربرد برای کشاورزی و محیط زیست هستند و از نظر اقتصادی و محیطی مقرون به صرفه می‌باشند (Safikhan *et al.*, 2018). بسیاری از مواد بر پایه کربن از قبیل کربن دات‌ها (CDs) (Koo *et al.*, 2015)، نانولوله‌های کربنی (Lin & Xing, 2007) و فولرن‌ها (Wang *et al.*, 2001) بر روی گیاهان بررسی شده است؛ اما از میان CDs به عنوان نسل جدیدی از مواد کربنی که دارای مزایای فراوان از قبیل سنتز و اصلاح سطح آسان، حلالیت بالا، خاصیت فلورسانس و سمیت بسیار کم هستند مورد توجه قرار گرفته‌اند. ضمنا این مواد به دلیل ماهیت بی خطر و اندازه بسیار ریزی که دارند به راحتی توسط گیاه جذب شده و در حضور نور فرابنفش می‌توان جابه جایی آن‌ها را در گیاه از طریق تصویربرداری زنده بررسی نمود (Zhang *et al.*, 2018). تأثیرات بالقوه CDs بر روی رشد گیاهان مختلف توجه هر چه بیشتر محققان در سراسر جهان را به خود جلب کرده است. تاکنون، کارکرد CDs در چندین فرآیند فیزیولوژیکی گیاهان، از جمله رشد، فتوسنتز و مقاومت در برابر تنش‌های غیر زنده / زنده اثبات شده است (Liu *et al.*, 2018; Su *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2018). علاوه بر این،

VASCO 76004555، آنالیز اندازه ذرات (PSA) با دستگاه و دستگاه جذب اتمی مدل Perkin Elmer 3030 استفاده شد.

تحلیل آماری

مقایسه میانگین و آنالیز واریانس فاکتورهای آزمایش با استفاده از نرم افزار SPSS در سه تکرار و در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد و مقایسه میانگین داده‌ها با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح معنی‌داری $P \leq 0.05$ بررسی و نمودارها با استفاده از نرم افزار Excel رسم شدند.

تهیه نانو مواد کربنی Zn-NCDs

این کود با استفاده از روش گزارش شده توسط چنگ و همکاران تهیه شد (Cheng et al., 2016). به منظور تهیه‌ی Zn-NCDs با درصد مناسب روی نسبت‌های مولی مختلف از روی با کربن دات طبق روش زیر واکنش داده شد. برای تهیه Zn-NCDs، اسید سیتریک (۱ میلی‌مول)، اوره (۲ میلی‌مول) و کلرید روی با نسبت‌های مولی مختلف (۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ میلی‌مول) در آب دی‌یونیزه (۱۰ میلی‌لیتر) حل شد. سپس این محلول به یک محفظه اتوکلاو تفلون (۲۵ میلی‌لیتری) منتقل و در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت حرارت داده شد. پس از اتمام زمان واکنش، اتوکلاو به طور طبیعی تا دمای اتاق خنک شد. محلول زرد رنگ به دست آمده با سرعت ۱۲۰۰ rpm به مدت ۲۰ دقیقه به منظور حذف ذرات درشت سانتریفیوژ و مایع رویی جمع‌آوری شد. در نهایت، نمونه‌ی جامد Zn-NCDs که در آب حلالیت بالایی داشت با تبخیر حلال به دست آمد.

طراحی کشت هیدروپونیک

در این تحقیق، از گیاه گندم (*Triticum aestivum*) رقم سیروان استفاده شد. دانه‌های گیاه گندم در محیطی شامل کوکو پیت و پرلیت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۷۰ درصد و در تاریکی جوانه زدند. سپس به هر ظرف پلاستیکی ۲ لیتری حاوی محلول‌های غذایی (طبق جدول ۱) سه گیاهچه منتقل شد (Hoagland & Arnon, 1950). در این مرحله، روی توسط سه منبع مختلف $ZnSO_4$ ، Zn-EDTA و Zn-NCDs (با سه غلظت مختلف ۲، ۴ و ۸ میلی‌گرم در لیتر) تامین شد. در همه تیمارها، غلظت روی در محلول‌های غذایی ۲ میلی‌گرم بر لیتر بود، به استثنای تیمار Zn-NCDs₂، Zn-NCDs₃ و کنترل که به ترتیب

تیمارهای CDs اثرات بیشتری نسبت به تثبیت بیولوژیکی نیتروژن توسط ازتوباکتر نشان داده‌اند (Wang et al., 2018). با این وجود، بررسی‌های کمی در مورد کارکردهای CDs در رشد و توسعه محصولات وجود دارد و استفاده از CDs بعنوان حامل‌های مواد مغذی از جمله روی یک موضوع جدید در زمینه کشاورزی است.

در این تحقیق، نانومواد کربنی کایرال بعنوان حاملی برای انتقال آهسته و کنترل شده عنصر روی در گیاه گندم توسط یک روش هیدروترمال تک‌مرحله‌ای، آسان و با استفاده از مواد اولیه اسید سیتریک، اوره و کلرید روی تولید و با روش‌های دستگاهی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی آن تعیین شد. سپس اثرات آن بر بهبود غلظت روی در اندام هوایی و رشد گیاه گندم رقم سیروان با روش آبکشت در قالب طرح تصادفی با سه تکرار و سه غلظت ۲، ۴ و ۸ میلی‌گرم بر لیتر در مقایسه با دو کود تجاری $ZnSO_4$ و Zn-EDTA ارزیابی شد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی

کلیه مواد بکار رفته در این پژوهش با خلوص بالا و از شرکت سیگما الدریج تهیه شدند و برای ساخت تمامی محلول‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شد. مواد اولیه مورد استفاده برای تهیه Zn-NCDs در این پژوهش عبارت‌اند از اسید سیتریک ($C_6H_8O_7$)، اوره (CH_4N_2O)، کلرید روی ($ZnCl_2$) و آب دو بار تقطیر می‌باشد.

دستگاه‌های مورد استفاده

جهت تهیه، بررسی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی نانومواد کربنی کایرال Zn-NCDs و ارزیابی جذب و انتقال آن توسط گیاه از اتوکلاو، آون، سانتریفیوژ، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) مدل SHIMADZU، دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) مدل Shimadzu Varian 8400، دستگاه تجزیه عنصری (CHN) مدل Thermo Finnigan FlashEA 1112 EA، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مجهز به EDS شرکت MIRA3 مدل TESCAN، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss، دستگاه فلورسانس (PL: Photoluminescence) مدل SCINCO FS-2، طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) مدل Spectro Arcoes-

شدت جذب فلورسانس آن‌ها اندازه‌گیری شد. همچنین نتایج محلول Zn-NCDs بدون آنکوباسیون با گندم به عنوان شاهد تحت شرایط مشابه بررسی شد.

خصوصیات مورفولوژیکی و تعیین غلظت روی در گیاه
گیاهان بعد از گذشت ۳۰ روز برداشت شدند. طول و وزن اندام هوایی و ریشه‌ها به طور جداگانه اندازه‌گیری شدند. سپس ریشه و اندام‌های هوایی جدا شده در آون در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند. وزن نمونه‌های خشک ریشه و اندام هوایی با ترازوی دیجیتال اندازه‌گیری شد.

اندازه‌گیری غلظت روی در اندام هوایی گیاهان با دستگاه جذب اتمی و به روش هضم خشک انجام شد (Chapman & Pratt, 1961). نمونه‌های خشک شده گیاهان پودر شدند و در کوره الکتریکی و دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت قرار داده و خاکستر شدند. خاکستر گیاهان در اسید کلریدریک ۲ مولار و با کمک حرارت هضم و پس از رساندن به حجم ۵۰ میلی‌لیتر، مقادیر روی در اندام هوایی گیاهان با استفاده از دستگاه جذب اتمی تعیین شد.

تعیین غلظت نیتروژن و پروتئین در اندام هوایی گیاه
ابتدا غلظت نیتروژن در اندام هوایی با استفاده از کج‌دال اتوماتیک انجام شد (Bremner, 1982). برای تبدیل غلظت نیتروژن به غلظت پروتئین از فاکتور ۶/۲۵ استفاده و غلظت پروتئین بر اساس وزن خشک بیان شد.

رها سازی عنصر روی از Zn-NCDs

آماده سازی خاک

نمونه‌ی خاک از منطقه مطالعاتی دانشگاه فردوسی مشهد، خراسان رضوی، ایران (36°18'36.2"N 59°31'48.1"E) برداشت شد و برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی به آزمایشگاه منتقل گردید. پس از عبور از الک ۲ میلی-متری، برخی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی در نمونه خاک اندازه‌گیری شد. EC عصاره اشباع خاک با کمک EC متر Metrohm (مدل Ohm-644, Switzerland) و pH به کمک دستگاه pH متر Metrohm (مدل 691, Switzerland) با نسبت ۱ به ۵ خاک به آب اندازه‌گیری شدند. بافت خاک با روش هیدرومتری (Karkanis et al., 1991) و نیتروژن کل خاک با استفاده از هضم به روش کج‌دال (Bremner, 1982) تعیین گردید. میزان کربن آلی به روش هضم

غلظت روی در محلول‌های غذایی ۴، ۸ و صفر میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. جمعاً ۶ تیمار و ۱۸ واحد آزمایشی مورد مطالعه قرار گرفتند. بعد از اعمال تیمارها، گلدان‌ها در گلخانه و در شرایط ثابت و کنترل شده، با نور طبیعی روز و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۶۵ تا ۷۵ درصد و اکسیژن دهی مناسب (با استفاده از پمپ اکواریوم) قرار گرفتند. برای کاهش تغییرات در غلظت عناصر غذایی، هر هفته محلول‌های غذایی تعویض و بعد از ۳۰ روز گیاهان برای اندازه‌گیری پارامترهای مورفولوژیکی و غلظت روی برداشت شدند.

جدول ۱- ترکیب محلول غذایی در محیط آبکشت

Table 1. Composition of hydroponic nutrient solutions

Compound	Concentration (mg L ⁻¹)
Ca(NO ₃) ₂	521
K ₂ SO ₄	291
MgSO ₄ .7H ₂ O	203
KNO ₃	180
NH ₄ H ₂ PO ₄	120
Fe-EDTA	23
MnCl ₂	2.83
H ₃ BO ₃	1.67
Cu(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0.33
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0.17
ZnSO ₄ .H ₂ O	2
Zn-EDTA	2
Zn-NCDs1	2
Zn-NCDs2	4
Zn-NCDs3	8

بررسی مدت زمان جذب Zn-NCDs در گیاه

به منظور اثبات مدت زمان جذب Zn-NCDs از محلول توسط گیاه گندم، اندازه‌گیری فوتولومینسانس (PL) صورت گرفت. برای این منظور، بذرهای گندم تقریباً یکسان انتخاب و با استفاده از محلول هیپوکلریت سدیم ۱۰ درصد (NaClO) استریل و سپس چند مرتبه با آب دی‌یونیزه شستشو داده شدند. سپس بذرها در ظروف مخصوص با مخلوطی از کوکوپیت، ورمی کمپوست و پرلیت در دمای ۲۸ درجه سانتی‌گراد برای جوانه زنی و رشد اولیه قرار گرفتند. در نهایت، سه گیاهیچه به گلدان پلاستیکی ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی محلول Zn-NCDs (با غلظت ۸ میلی‌گرم بر لیتر) منتقل شدند و در طول یک هفته (طی روزهای ۳، ۵ و ۷)، هر روز مقدار ۳ میلی‌لیتر محلول Zn-NCDs3 جمع‌آوری و توسط دستگاه اسپکتروفتومتر فلورسانس،

اوره (۲ میلی مول) به منظور تهیه Zn-NCDs واکنش داده و برای یافتن نسبت مولی مناسب آنالیزهای عنصری (CHN) و ICP از نمونه‌های Zn-NCDs تهیه شده گرفته شد. به منظور مشخص شدن درصد دقیق عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن از دستگاه CHN و برای درصد عنصر روی از دستگاه ICP استفاده شد. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود با افزایش نسبت مولی عنصر روی درصد عنصر کربن کاهش یافته به طوری که در نمونه تهیه شده با نسبت مولی ۳ از عنصر روی تقریباً ۶ درصد عنصر کربن در ساختار نمونه مشاهده شد و از آنجایی که کربن دات‌ها نانومواد مبتنی بر کربن هستند علاوه بر درصد عنصر روی درصد کربن نیز حائز اهمیت است، ما از کربن دات دوپ شده با عنصر روی با نسبت‌های مولی ۱:۲:۱ (روی: اوره: اسید سیتریک) برای تهیه Zn-NCDs استفاده کرده‌ایم. بنابراین، بقیه آنالیزها هم بر روی نمونه Zn-NCDs تهیه شده با نسبت مولی ۱ از عنصر روی صورت گرفت.

ویژگی‌های Zn-NCDs

برای مطالعه ساختار مولکولی، گروه‌های عاملی و نوع پیوندها، طیف FT-IR نمونه Zn-NCDs در محدوده $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ گرفته شد (شکل ۳-۱). پیک‌های مشاهده شده در 3429 ، 3216 و 2958 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل ($\nu(\text{OH})$)، ارتعاشات کششی نامتقارن آمین ($\nu_{\text{asym}} \text{NH}_2$) و ارتعاشات کششی نامتقارن ($\nu_{\text{asym}} \text{CH}_2$) هستند (Atchudan et al., 2020). علاوه بر این پیک‌های ثبت شده در 1765 ، 1622 و 1378 cm^{-1} به ترتیب وجود گروه‌های عاملی $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}=\text{N}$ و $\text{C}-\text{N}$ را تایید می‌کنند (Wang et al., 2019). در طیف FT-IR نمونه Zn-NCDs پیک مشاهده شده در ناحیه 690 cm^{-1} نشان دهنده‌ی اتصال فلز روی بر سطح NCDs از طریق پیوند با گروه‌های هیدروکسیل (OH) و کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) و تشکیل پیوند Zn-O است (Tammina et al., 2020). همچنین وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل در سطح Zn-NCDs به دلیل برقراری پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب باعث افزایش حلالیت آن‌ها در آب می‌شود (Mansuriya & Altintas, 2021). مجموعه‌ای از خصوصیات نوری Zn-NCDs در شکل ۲ نشان داده شده است.

(Nelson & Sommers, 1983) و روی قابل دسترس خاک به روش عصاره‌گیری خاک با روش DTPA-TEA تعیین شد (Black, 1965). نتایج آنالیز خاک در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- ویژگی‌های نمونه خاک مورد استفاده در آزمایش

Table 2: Characteristics of the experiment's soil sample

Properties	Unit
EC* (dS m^{-1})	0.7
pH	7.8
Sand (%)	76
Clay (%)	12
Silt (%)	12
CaCO ₃ (%)	14
DTPA-Zn (mg kg^{-1})	0.65
DTPA-Fe (mg kg^{-1})	1.1
Organic carbon (%)	2.1
Total nitrogen (%)	0.06

*Electrical conductivity

طراحی آزمایش انکوباسیون خاک

برای مطالعه قابلیت دسترسی فلز روی در ساختار کود جدید آزمایشی در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل و به صورت انکوباسیون خاک انجام شد. ظروف پلی اتیلن کوچک برای نگهداری خاک تهیه و کود سنتزی جدید روی به همراه کودهای Zn-EDTA و ZnSO₄ با غلظت ۲ میلی-گرم روی بر کیلوگرم خاک به ۱۰۰ گرم خاک (که ویژگی-های آن در جدول ۲ آمده است) در سه تکرار اضافه شد. نمونه‌های خاک برای ۸ دوره زمانی (۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ روز) در شرایط یکسان در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت ثابت FC (5/30 W/W) نگهداری شد. رطوبت نمونه‌های خاک با وزن کردن مرتب هر سه روز یکبار و اضافه کردن میزان آب لازم ثابت نگه داشته شد. در هر دوره زمانی نمونه‌های خاک جدا شده و پس از خشک شدن در هوا و عصاره‌گیری با روش DTPA-TEA، میزان روی قابل دسترس در همه نمونه‌ها و در هر دوره به طور جداگانه با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و غلظت عناصر بر حسب میلی‌گرم فلز در کیلوگرم خاک تعیین گردید.

نتایج و بحث

بهینه‌سازی نسبت مولی روی در تهیه Zn-NCDs

در این کار تحقیقاتی نسبت‌های مولی مختلف از روی (۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ میلی مول) با اسید سیتریک (۱ میلی مول)،

جدول ۳- نتایج CHN و ICP برای نمونه‌های Zn-NCDs تهیه شده

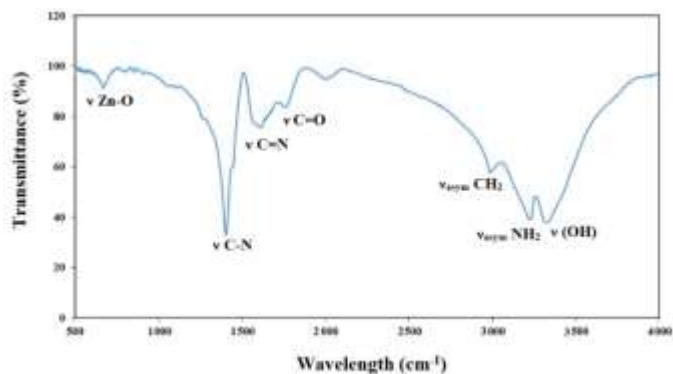
Table 2: CHN and ICP results for Zn-NCDs samples

(CA: UR: Zn)	C%	H%	N%	Zn%
(1: 2: 1)	16.59	5.94	13.59	5.75
(1: 2: 1.5)	6.43	6.79	16.32	7.82
(1: 2: 2)	4.93	5.51	13.41	8.23
(1: 2: 2.5)	4.62	4.35	12.69	8.87
(1: 2: 3)	3.75	4.55	11.21	9.74

Note: CA: citric acid and UR: urea

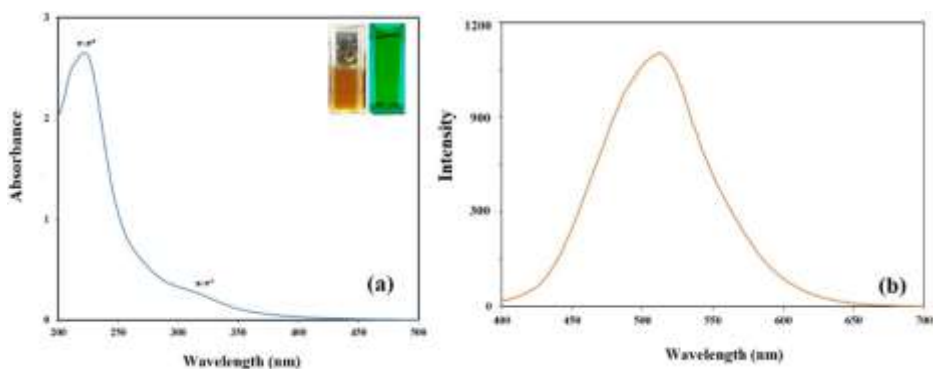
ایکس (EDS)، عنصری (CHN) و اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) انجام شد. طیف سنجی EDS حضور عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن و روی را در ساختار Zn-NCDs تایید می‌کند (شکل ۴). حضور قله طلا در طیف EDS ناشی از لایه نانومتری طلا نشاندهنده شده برای بررسی‌های FESEM می‌باشد. در نهایت نیز به منظور مشخص شدن درصد دقیق عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن از آنالیز عنصری و برای درصد عنصر روی از آنالیز-ICP استفاده شد (جدول ۲). تمام بررسی‌های انجام شده ثابت می‌کنند که عنصر روی با موفقیت به نقاط کربنی NCDs متصل و نانوحامل کربنی سنتز شده است. پس از تجزیه و تحلیل TEM، اندازه ذرات Zn-NCDs با استفاده از تکنیک DLS در یک محیط آبی مورد مطالعه قرار گرفت. میانگین قطر هیدرودینامیکی (۱۷/۳۵ نانومتر) بزرگتر از اندازه متوسط Zn-NCDs بدست آمده از تصویر TEM بود (شکل ۵a). به طور کلی قطر هیدرودینامیکی یک ذره در حلال بزرگتر از اندازه ذراتی است که در حلال اندازه‌گیری می‌شوند. تشکیل یک لایه هیدراته روی سطوح Zn-NCDs در یک محیط آبی نیز منجر به افزایش اندازه ذرات می‌شود (Yao et al., 2018). حامل کربنی Zn-NCDs تهیه شده دارای پتانسیل زتا $20/4 \Delta mV$ در $pH=7$ است (شکل ۵b). این مقدار منفی احتمالاً به دلیل حضور برخی از گروه‌های عاملی کربوکسیلات (COO^-) و کلرید (Cl^-) روی سطح آن است. پایداری کوتاه یا بلندمدت نقاط کربنی به مقدار پتانسیل زتا بستگی دارد. نقاط کربنی با پتانسیل زتا بالا (منفی یا مثبت) از نظر الکترواستاتیک پایدار در نظر گرفته می‌شوند، درحالی‌که ذرات با پتانسیل زتا پایین تمایل به انعقاد یا تجمع در یک دوره زمانی کوتاه دارند (Li et al., 2017).

محصول، NCDs دوپ شده با Zn^{2+} ، دارای فلورسانس بالا است. تصویر درج شده در داخل شکل ۲a انتشار سبز رنگ محلول‌های آبی Zn-NCDs را تحت نور UV (۳۶۵ نانومتر) نشان می‌دهد که دلالت بر خواص نوری بالای این محصول است (Jia et al., 2012). طیف UV-Vis مربوط به Zn-NCDs تهیه شده در شکل ۲a نشان داده شده است. در این طیف، یک پیک اصلی در ۲۸۰ نانومتر و یک شانه ضعیف در ۳۷۰ نانومتر ظاهر شد که به ترتیب به انتقالات $\pi^*-\pi$ کربن‌های آروماتیک sp^2 و انتقالات $n-\pi^*$ گروه‌های نیتروژن یا کربونیل در NCDs مربوط است (Atchudan et al., 2020). در طیف فوتولومینسانس (PL) یک قله با توزیع باریک و شدت بالا در طول موج تهییج ۳۸۰ نانومتر با طول موج انتشار ۵۱۴ نانومتر مشاهده شد (شکل ۲b). از خاصیت فلورسانس بالای این ترکیبات می‌توان بعنوان ابزاری برای ردیابی مسیر آن‌ها پس از جذب توسط گیاهان و ارزیابی مکانیسم عمل آن‌ها استفاده کرد (Li et al., 2016). مورفولوژی Zn-NCDs با بررسی تصاویر میکروسکوپ-های الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و الکترونی عبوری (TEM) تایید شد. تصویر FESEM نمایانگر این است که روی کلرید (ذرات سفید رنگ) به خوبی به نانوذرات کربنی NCDs (بخش متخلخل تصویر) متصل شده است (شکل ۳a) که این اتصال همانطور که در تفسیر طیف FT-IR مطرح شد از طریق پیوند با گروه‌های هیدروکسیل (OH) و کربونیل (C=O) موجود در سطح کربن دات است. همچنین تصویر TEM از Zn-NCDs نشان دهنده‌ی ذرات کروی شکل با پراکندگی یکنواخت و بدون تجمع ظاهری است (شکل ۳b). میانگین اندازه ذرات با رسم هیستوگرام اندازه ذرات تقریباً ۴ نانومتر بدست آمد (شکل ۳c). به منظور اطمینان از ترکیب شیمیایی و اتصال Zn بر روی نقاط کربنی NCDs آنالیزهای طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو

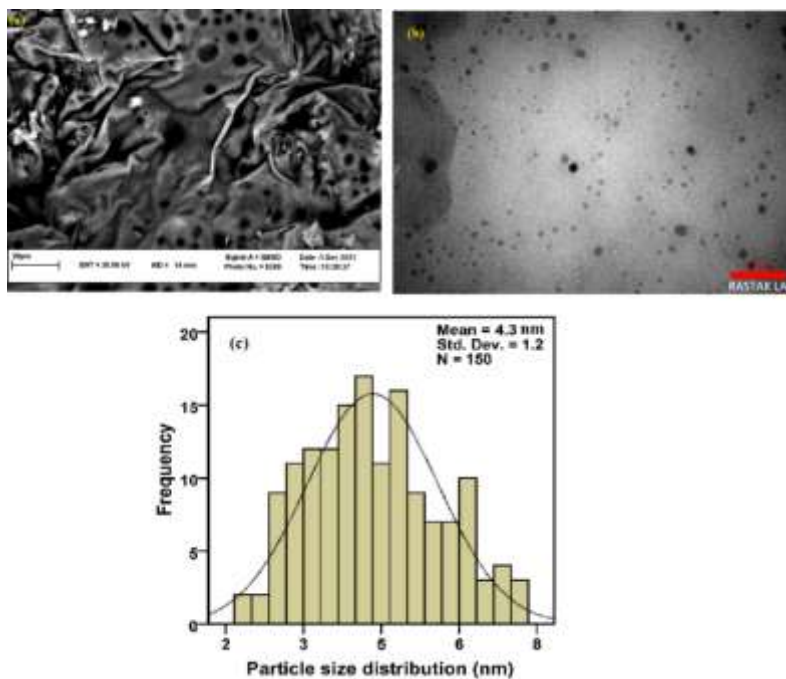


شکل ۱- طیف FT-IR برای Zn-NCDs تهیه شده

Figure 1. FT-IR spectrum for Zn-NCDs

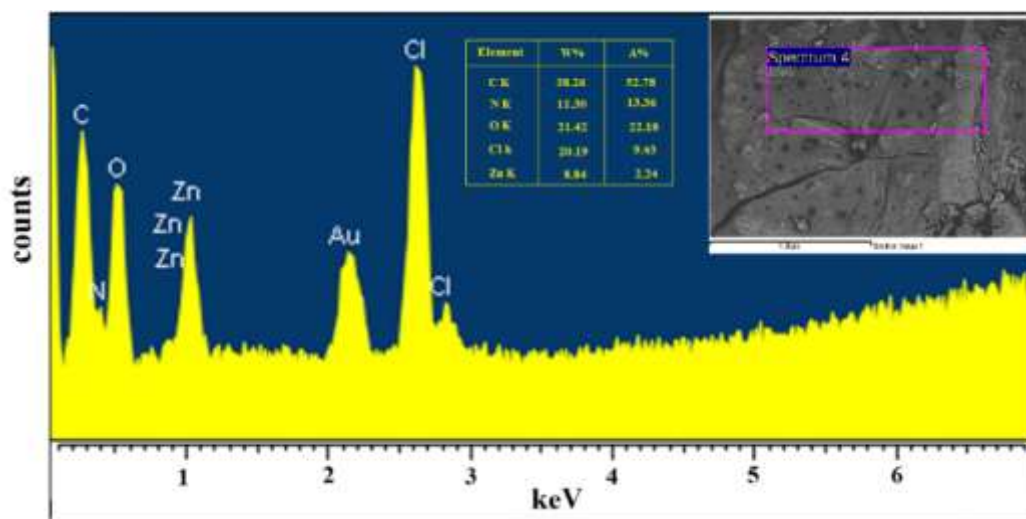


شکل ۲- (a) طیف UV-Vis و تصویر رنگ محلول Zn-NCDs تهیه شده به رنگ زرد تحت نور مرئی و رنگ سبز روشن تحت نور UV (b)

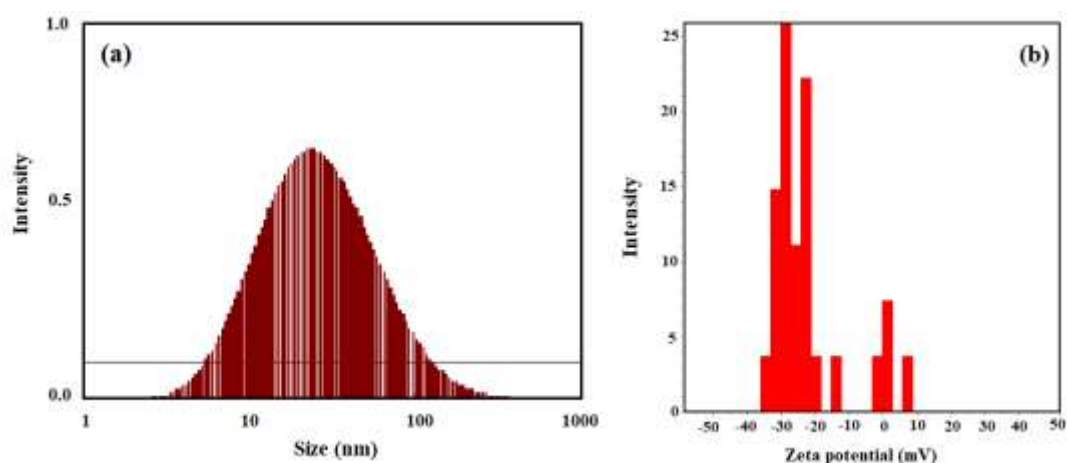
طیف فوتولومینسانس Zn-NCDs ($\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$)Figure 2. (a) UV-Vis spectrum of Zn-NCDs solution. Inset: Photograph of the obtained Zn-NCDs under illumination of visible light (yellow) and UV light (green), (b) PL emission spectra of Zn-NCDs ($\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$)

شکل ۳- تصاویر (a) FESEM، (b) TEM و (c) هیستوگرام اندازه ذرات

Figure 3. Images of (a) FESEM, (b) TEM and (c) particle size histogram



شکل ۴- طیف EDS نانوحامل Zn-NCDs
Figure 4. EDS spectrum of Zn-NCDs

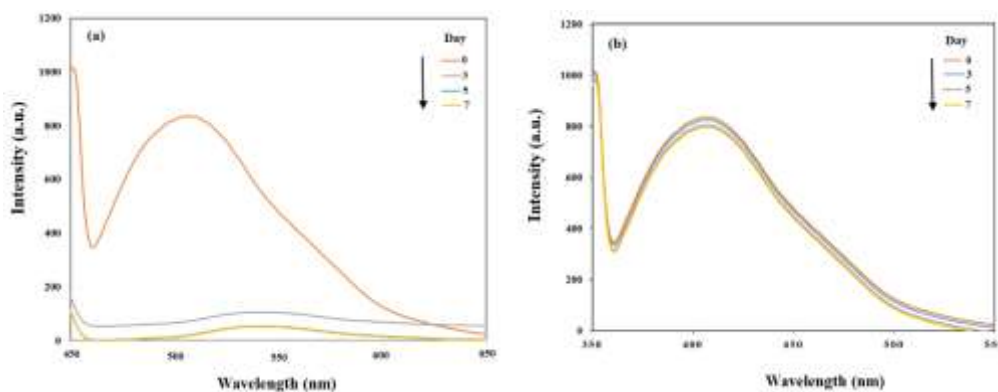


شکل ۵- (a) DLS و (b) پتانسیل زتا مربوط به Zn-NCDs تهیه شده
Figure 5. (a) DLS and (b) zeta potential for Zn-NCDs

انکوبه شده با گیاه گندم را در طی ۷ روز نشان می‌دهد و شدت فلورسانس Zn-NCDs با گذشت زمان کاهش می‌یابد و این نشان دهنده جذب مداوم Zn-NCDs توسط گیاه گندم است. همانطور که در شکل ۶a مشاهده می‌شود بیشترین جذب توسط گیاه طی سه روز اول رخ داده است و عملاً بعد از گذشت سه روز شدت فلورسانس ثابت و تقریباً صفر شده است.

زمان جذب Zn-NCDs در گیاه گندم

از آنجایی که Zn-NCDs خاصیت فلورسانس بالایی دارند در این مرحله، اندازه‌گیری فوتولومینسانس (PL) به منظور اثبات مدت زمان جذب Zn-NCDs از محلول توسط گیاه گندم صورت گرفت. همانطور که در شکل ۶b مشاهده می‌شود، Zn-NCDs های پراکنده در آب دارای ثبات فلورسانسی هستند و شدت نشر فلورسانس آن‌ها در آب به سختی تغییر می‌کند. اما شکل ۶a جذب Zn-NCDs



شکل ۶- (a) طیف فلورسانس محلول Zn-NCDs پس از انکوباسیون با گندم ($\lambda_{ex}=380\text{ nm}$) (b) طیف فلورسانس محلول Zn-NCDs بدون انکوباسیون با گندم ($\lambda_{ex}=380\text{ nm}$)

Figure 6. (a) Fluorescence spectrum of Zn-NCDs solution after incubation by wheat ($\lambda_{ex} = 380\text{ nm}$) (b) Fluorescence spectrum of Zn-NCDs solution without incubation by wheat ($\lambda_{ex} = 380\text{ nm}$)

ریشه و اندام هوایی گندم در همه تیمارهای حاوی روی تنها نسبت به شاهد تفاوت معنی داری داشتند. افزایش شاخص-های رشد گیاه گندم مثل طول اندام هوایی، وزن خشک اندام هوایی، طول ریشه‌ها و وزن خشک ریشه‌ها در کاربرد کودهای روی می‌تواند به دلیل نقش عنصر روی در سنتز تریپتوفان به عنوان پیش ماده‌ی ساخت ایندول استیک اسید، نقش آن در فرایندهای متابولیکی و کاتالیستی گیاه و تاثیر همزمان عناصر روی و نیتروژن باشد (Aguila-*et al.*, 2019).

تاثیر Zn-NCDs بر طول و وزن خشک ریشه و اندام هوایی گیاه گندم

در روش آבקشت تیمار Zn-NCDs1 به طور معنی دار طول اندام هوایی را نسبت به تیمار Zn-EDTA افزایش داد اما در مورد طول ریشه تفاوت معنی داری نسبت به تیمارهای Zn-EDTA و ZnSO₄ مشاهده نشد. استفاده از Zn-NCDs2 و Zn-NCDs3 به طور معنی داری طول ریشه را در مقایسه با همه تیمارها و طول اندام هوایی را در مقایسه با تیمار Zn-EDTA افزایش دادند (جدول ۴ و شکل ۷). وزن خشک

جدول ۴- مقایسه میانگین وزن خشک و طول در ریشه و اندام هوایی در گیاه گندم پس از گذشت ۳۰ روز در روش آבקشت

Table 4. Comparison of the mean of root and shoot dry weight and length in wheat plants grown in a hydroponic medium after 30 days

Tissue	Treatment	Length (cm)	Dry weight (g pot ⁻¹)
Root	Control	26.50 ± 1.50 ^c	0.12 ± 0.02 ^b
	ZnSO ₄	38.00 ± 3.60 ^b	0.17 ± 0.02 ^a
	Zn-EDTA	35.40 ± 1.01 ^b	0.16 ± 0.02 ^a
	Zn-NCDs1	37.33 ± 1.53 ^b	0.17 ± 0.02 ^a
	Zn-NCDs2	41.33 ± 1.06 ^a	0.19 ± 0.04 ^a
	Zn-NCDs3	42.17 ± 0.76 ^a	0.20 ± 0.01 ^a
Shoot	Control	36.00 ± 1.00 ^d	0.35 ± 0.11 ^b
	ZnSO ₄	46.10 ± 1.01 ^{ab}	0.53 ± 0.03 ^a
	Zn-EDTA	41.33 ± 2.08 ^c	0.49 ± 0.09 ^a
	Zn-NCDs1	46.00 ± 0.50 ^{ab}	0.52 ± 0.05 ^a
	Zn-NCDs2	43.67 ± 1.76 ^{bc}	0.50 ± 0.07 ^a
	Zn-NCDs3	47.50 ± 1.32 ^a	0.56 ± 0.04 ^a

مقادیر، میانگین سه تکرار هستند. حروف غیر مشترک تفاوت را در سطح معنی داری ($P \leq 0.05$) بر اساس آزمون دانکن برای هر تیمار را نشان می‌دهند

Control Zn-EDTA ZnSO₄ Zn-NCDs1 Zn-NCDs2 Zn-NCDs3

شکل ۷- مقایسه تاثیر کودهای مختلف حاوی روی بر طول ساقه و ریشه در روش آبکشت (روز ۳۰)

Figure 7. Comparison of the effect of different zinc fertilizers on shoot and root length in a hydroponic method (after 30 day)

Zn-NCDs (تقریباً ۴ نانومتر) نسبت به منافذ ریشه (حدود ۵ نانومتر) باعث می‌شود که Zn-NCDs به راحتی از غشاء سلول‌های ریشه عبور نمایند و توسط ناقلین اختصاصی که در غشاء سلول‌های ریشه قرار دارد، جذب و به اندام هوایی گیاهان برسند (Svennerstam *et al.*, 2008). همچنین، وجود گروه‌های عاملی به ایجاد پیوند قوی بین فلز روی و NCDs کمک می‌کند، بنابراین در انتقال فلز روی در آوندهای چوبی و رساندن آن به اندام هوایی نیز ممکن است موثر باشد (Kulikova *et al.*, 2014). با توجه به این ویژگی‌ها انتظار می‌رفت که غلظت روی در تیمار Zn-NCDs1 نسبت به تیمار ZnSO₄ افزایش می‌یافت همانطور که در نتایج داپکار و همکارانش (Dapkekar *et al.*, 2018) مشاهده شد. آن‌ها از نانوذرات کیتوسان بعنوان نانوحامل روی استفاده کردند. در این تحقیق از نانوحامل کیتوسان-روی- (Zn-CNP) به منظور غنی‌سازی گندم دوروم در سطح مزرعه استفاده شد. کارایی Zn-CNP (با غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر) در مقابل ZnSO₄ (با غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در دو ژنوتیپ گندم دوروم ارزیابی شد. با وجود استفاده از نانوحامل Zn-CNP در غلظت ۱۰ برابر کمتر نسبت به ZnSO₄ غنی‌سازی با عنصر روی در دانه تیمار شده با Zn-CNP و ZnSO₄ به ترتیب ۳۶٪ و ۵۰٪ بدست آمد. همچنین، کاربرد نانو کود باعث افزایش غلظت روی در دانه بدون تأثیر بر عملکرد دانه، محتوای پروتئین، سنبلچه در سنبله و وزن هزار دانه شد (Dapkekar *et al.*, 2018). آن‌ها

تأثیر Zn-NCDs بر غلظت عنصر روی در اندام هوایی گیاه گندم

میانگین غلظت روی در اندام هوایی گیاه گندم در شکل ۸ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که گیاه می‌تواند میزان کافی از عنصر روی را از ترکیب Zn NCDs جذب کند. در روش آبکشت همه کودهای استفاده شده غلظت عنصر روی را در اندام هوایی گیاه نسبت به شاهد افزایش دادند و بیشترین غلظت عنصر روی در اندام هوایی گیاهانی مشاهده شد که برای تامین عنصر روی با کودهای Zn-NCDs و ZnSO₄ تغذیه شده بودند. در مقابل با کاربرد Zn-EDTA کمترین غلظت روی در اندام هوایی گیاه گندم مشاهده شد البته نسبت به شاهد تفاوت معنی داری داشت و تقریباً ۷۶٪ غلظت عنصر روی را در اندام هوایی گیاه افزایش داد (شکل ۸). در تیمار Zn-NCDs3 در مقایسه با بقیه تیمارهای بالاترین غلظت عنصر روی در اندام هوایی گیاه مشاهده شد، احتمالاً به این دلیل است که با افزایش غلظت عنصر روی میزان دسترسی گیاه به این عنصر بیشتر شده و مقدار آن در اندام هوایی گیاه افزایش یافته است. کاربرد Zn-NCDs3 منجر به افزایش تقریباً ۱۳٪ و ۴۳٪ غلظت عنصر روی در اندام‌های هوایی گیاه نسبت به کاربرد ZnSO₄ و Zn-EDTA گردید. حامل کربنی جدید نسبت به Zn-EDTA و ZnSO₄ که مولکول‌های بزرگی هستند بسیار کوچکتر و کاملاً محلول در آب است. اندازه کوچک نانوحامل کربنی

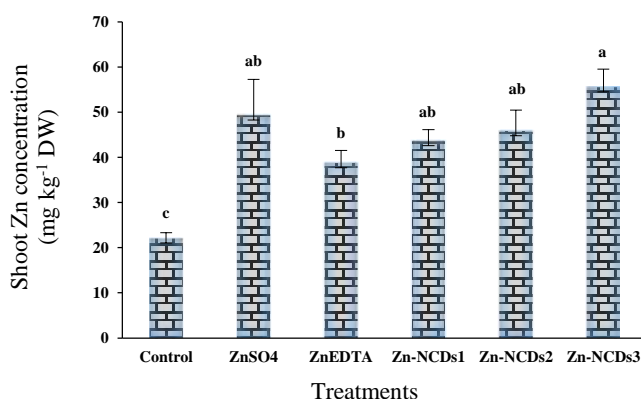
تاثیر Zn-NCDs بر غلظت نیتروژن و پروتئین در اندام هوایی

درصد نیتروژن کل در اندام هوایی بعد از گذشت ۳۰ روز در کشت هیدروپونیک تحت تاثیر کاربرد کودهای Zn-EDTA و Zn-NCDs افزایش معنی داری را نشان داد (جدول ۵). بیشترین میزان پروتئین در اندام هوایی در کاربرد کودهای Zn-EDTA و Zn-NCDs1 مشاهده شد که به ترتیب پروتئین اندام هوایی را تقریباً ۵۰ و ۵۹ درصد نسبت به کاربرد ZnSO₄ افزایش دادند (جدول ۵). علاوه بر این، تغییر غلظت Zn-NCDs منجر به تفاوت معنی داری بین تیمارهای مختلف این کود در افزایش مقدار نیتروژن و پروتئین اندام هوایی نشد.

افزایش غلظت نیتروژن و پروتئین در اندام هوایی گیاه تغذیه شده با کودهای Zn-EDTA و Zn-NCDs در مقایسه با کاربرد ZnSO₄ ممکن است بخشی به دلیل بهبود تغذیه نیتروژنی به دلیل وجود گروه‌های نیتروژنی در ساختار این کودها باشد. گیاهان از نیتروژن برای تولید پروتوپلاسم‌ها و اسیدهای آمینه لازم برای ساخت بافت گیاهی و پروتئین‌های گیاهی استفاده می‌کنند. نیتروژن همچنین برای تولید آنزیم‌های لازم برای پشتیبانی از فرآیندهای مختلف بیوشیمیایی در طول عمر گیاه مورد نیاز است (Novoa & Loomis, 1981).

نتیجه گرفتند که سایز کوچک نانوحامل Zn-CNP مهمترین عامل در بدست آوردن این نتایج است.

احتمالاً عدم مشاهده این نتیجه در استفاده از نانوحامل Zn-NCDs به دلیل شرایط محیطی ساده‌تر و قابل کنترل کشت هیدروپونیک بوده است و برای تصمیم‌گیری در مورد این کود جدید نیاز به ارزیابی این کود در شرایط کشت خاکی داریم که در تحقیقات بعدی صورت خواهد گرفت. از طرفی از مقایسه نتایج تیمارهای مختلف Zn-NCDs مشخص شد که تفاوت معنی داری بین غلظت‌های مختلف Zn-NCDs در افزایش غلظت روی در اندام هوایی گیاه گندم وجود ندارد. همچنین Zn-NCDs توانست با حداقل غلظت کود منجر به افزایش قابل قبولی از غلظت عنصر روی در اندام هوایی گیاه گندم شود که احتمالاً به دلیل ویژگی‌های خاص آن از قبیل سایز کوچک (تقریباً ۴ نانومتر)، حلالیت بالا در آب و وجود گروه‌های عاملی فعال (-OH، -COOH، -NH₂ و غیره) روی سطح NCDs است که منجر به پیوند قوی بین فلز روی و NCDs می‌شود و در دسترس بودن Zn-NCDs را برای گیاه حتی در غلظت‌های پایین افزایش داده است. از طرفی استفاده از کودها با اثر مناسب در غلظت‌های کم به دلیل مقرون به صرفه بودن و کاهش هزینه‌ها در کاربردهای کشاورزی بسیار توصیه می‌شود.



شکل ۸- مقایسه میانگین غلظت عنصر روی در اندام هوایی گیاه گندم (بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک اندام هوایی) پس از کاربرد کودهای روی در روش آبکشت پس از گذشت ۳۰ روز

(مقادیر میانگین سه تکرار هستند و حروف غیر مشترک تفاوت را در سطح معنی داری ($P \leq 0.05$) بر اساس آزمون دانکن نشان می‌دهند)

Figure 8. Comparison of the mean of shoot Zn concentration (mg kg⁻¹ dry weight) in a hydroponic method after 30 day

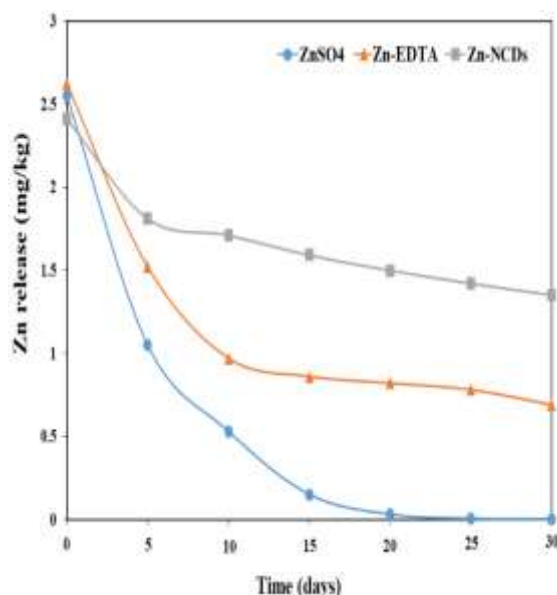
جدول ۵- اثر انواع کودهای روی بر غلظت نیتروژن و پروتئین در اندام هوایی گیاه گندم در روش آبکشت بعد از گذشت ۳۰ روز
Table 5. The effect of different zinc fertilizers on the concentration of nitrogen and protein in shoot of wheat plants grown in a hydroponic medium after 30 days

Treatment	% Nitrogen	% Protein
Control	3.00 ± 0.12 ^c	18.77 ± 0.34 ^c
ZnSO ₄	3.27 ± 0.53 ^c	20.44 ± 3.34 ^c
Zn-EDTA	5.22 ± 0.53 ^a	32.63 ± 3.34 ^a
Zn-NCDs1	4.91 ± 0.61 ^a	30.68 ± 3.87 ^{ab}
Zn-NCDs2	4.55 ± 0.22 ^{ab}	28.43 ± 1.4 ^{ab}
Zn-NCDs3	4.17 ± 1.02 ^{abc}	26.08 ± 3.37 ^{ab}

کمپلکس با فلزات پایداری بیشتری را نسبت به فرم آزاد نشان می‌دهند و هرچه ترکیب پایداریتر باشد سرعت رها شدن فلز به درون خاک کمتر است (Ghasemi *et al.*, 2013)، بنابراین سرعت آزادسازی فلز روی از Zn-NCDs و Zn-EDTA نسبت به ZnSO₄ بسیار آهسته‌تر و این روند به صورت Zn-NCDs < Zn-EDTA < ZnSO₄ بود. حضور مکان‌های فعال مانند کربوکسیل، آمین و گروه‌های هیدروکسیل در ساختار NCDs منجر به ایجاد ترکیب پایدار با یون روی می‌شود و علاوه بر این نانوحامل‌های NCDs به دلیل مساحت سطح بالایی که دارند به عنوان یک بستر بزرگ‌تر عمل می‌کند و منجر به افزایش ظرفیت نگهداری مواد مغذی می‌شود که تلفات کود را به حداقل می‌رساند (Yuvaraj & Subramanian, 2021). نتایج این بررسی کاملاً دلگرم کننده و موید این است که نانوکود Zn-NCDs می‌تواند بعنوان کودهای با رهش کنترل شده برای آزادسازی مواد مغذی به صورت تدریجی و مطابق با نیاز گیاه مورد استفاده قرار گیرد و آنجایی که در این نوع کودها مواد مغذی برای مدت زمان طولانی آزاد می‌شوند، راندمان بیشتر است و تلفات شستشو در آنها (کودهای آهسته رهش) کمتر از کودهای معمولی است (Mondal *et al.*, 2021).

بررسی رهاسازی روی از Zn-NCDs

نمودارهای رهاسازی فلز روی از کودهای Zn-EDTA و ZnSO₄ در خاک در شکل ۹ ارائه شده است. داده‌ها نشان داد که کل روی موجود در کود ZnSO₄ پس از ۱۵ روز آزاد شد به طوری که پس از آن غلظت روی به کمتر از حد قابل تشخیص رسید. آزادسازی فلز روی از کود Zn-EDTA در ۱۰ روز اول بسیار سریع بود و پس از آن ثابت و به غلظت ۰/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید. رهاسازی روی از Zn-NCDs در طول ۵ روز اولیه سریع، سپس انتشار آن کند شد و حتی پس از ۳۰ روز، تا غلظت ۱/۳۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم ادامه یافت. بنابراین، داده‌ها به وضوح نشان می‌دهد که استفاده از نانوحامل کربنی NCDs به کند کردن رهاسازی فلز روی در خاک کمک می‌کند. رابطه‌ی متقابل بین ترکیبات مختلف حاوی فلزات با خاک اطلاعات بیشتری را در مورد پتانسیل آنها در کاربرد خاکی نشان می‌دهد. از این رو در این مطالعه به بررسی روند آزادسازی روی از کودهای ZnSO₄، Zn-EDTA و Zn-NCDs در خاک پرداخته شد. کاهش در غلظت فلزات در محلول خاک با زمان می‌تواند به دلیل جذب کودها روی سطح ذرات خاک، جایگزینی فلزات از درون آنها با فرایند رسوب و یا تخریب و زیست تجزیه پذیری باشد. از آنجایی که ترکیبات در



شکل ۹- الگوی رهاسازی روی در مدت زمان‌های مختلف تحت تأثیر کاربرد کودهای روی

Figure 9. Zinc release patterns from different zinc fertilizers during 30 days of soil incubation

ادامه داشت. با توجه به نتایج این پژوهش توصیه می‌شود که اثر کود آهسته رهش Zn-NCDs در کشت خاکی نیز در مقایسه با دو کود تجاری ZnSO₄ و Zn-EDTA ارزیابی شود.

سپاسگزاری

این مقاله مستخرج از طرح پژوهشی دوره‌ی پسادکتری صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور است که در دانشگاه فردوسی مشهد اجرا شده است. بدین وسیله از حمایت‌های صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور و دانشگاه فردوسی مشهد تشکر می‌شود.

حمایت مالی

این کار توسط صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) با شماره کمک مالی ۹۹۰۲۲۳۸۷ حمایت شده است.

نتیجه‌گیری کلی

این پژوهش با هدف بررسی اثر نانوحامل Zn-NCDs بر غلظت روی در اندام هوایی گیاه گندم صورت گرفت. نتایج روش آبکشت نشان داد که رفتار مشابهی را در بهبود غلظت روی در اندام هوایی گیاه گندم در مقایسه با دو کود تجاری ZnSO₄ و Zn-EDTA داشت. همچنین، غلظت نیترژن و پروتئین را در اندام هوایی نسبت ZnSO₄ به طور معنی‌داری افزایش داد. تیمار Zn-NCDs₁ به طور معنی‌دار طول اندام هوایی را نسبت به تیمار Zn-EDTA افزایش داد اما در مورد طول ریشه تفاوت معنی‌داری نسبت به تیمارهای ZnSO₄ و Zn-EDTA مشاهده نشد. در نهایت نتایج آنکوباسیون خاک نشان داد که Zn-NCDs به عنوان کود آهسته رهش روی عمل کرد و آزادسازی روی از نانوحامل کربنی NCDs به طور آهسته و به مدت ۳۰ روز

References

- Abdollahi A., Norouzi masir M., Taghavi M., and Moezzi A. 2019. Effect of zinc oxide nanoparticles on zinc chemical forms in soil solution phase and its correlation with concentration and uptake of zinc in wheat. *Applied Soil Research*, 7(4):35-46.
- Aguila-Almanza E., Salgado-Delgado R., Vargas-Galarza Z., García-Hernández E., and Hernández-Cocolezzi H. 2019. Enzymatic depolymerization of chitosan for the preparation of functional membranes. *Journal of Chemistry*, 2019:5416297.
- Atchudan R., Edison T.N., Mani S., Perumal S., Vinodh R., Thirunavukkarasu S., and Lee Y.R. 2020. Facile synthesis of a novel nitrogen-doped carbon dot adorned zinc oxide composite for photodegradation of methylene blue. *Dalton Transactions*, 49 (48):17725-17736.

- Black C. 1965. Methods of soil analysis Part, American Society of Agronomy, Wisconsin, USA. Density, water contents and microbial population of soil. *Journal of Indian Society of soil science*, 40:553-555.
- Bremner J. 1982. Total nitrogen. *Methods of soil analysis Am Soc Agron Mongrn 10*, 2:594-624.
- Chapman H., and Pratt P. 1961. Methods of Analysis for Soils, Plants and Waters. Priced Publication 4034. Division of Agriculture Sciences. *University of California, Berkeley*, 5-350.
- Cheng J., Wang C-F., Zhang Y., Yang S., and Chen S. 2016. Zinc ion-doped carbon dots with strong yellow photoluminescence. *RSC advances*, 6 (43):37189-37194.
- Dapkekar A., Deshpande P., Oak M.D., Paknikar K.M., and Rajwade J.M. 2018. Zinc use efficiency is enhanced in wheat through nanofertilization. *Scientific reports*, 8 (1):1-7.
- Ghasemi S., Khoshgoftarmansh A.H., Afyuni M., Hadadzadeh H., and Schulin R. 2013. Zinc–amino acid complexes are more stable than free amino acids in saline and washed soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 63:73-79.
- Han X., Chen S., and Hu X. 2009. Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating. *Desalination*, 240 (1-3):21-26.
- Hoagland D.R., and Arnon D.I. 1950. The water-culture method for growing plants without soil. *Circular California agricultural experiment station*, 347 (2nd edit).
- Jia X., Li J., and Wang E. 2012. One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with upconversion luminescence. *Nanoscale*, 4 (18):5572-5575.
- Karkanis P., Au K., and Schaalje G. 1991. Comparison of four measurement schedules for determination of soil particle-size distribution by the hydrometer method. *Canadian Agricultural Engineering*, 33 (2):211-216.
- Koo Y., Wang J., Zhang Q., Zhu H., Chehab E.W., Colvin V.L., Alvarez P.J.J., and Braam J. 2015. Fluorescence Reports Intact Quantum Dot Uptake into Roots and Translocation to Leaves of Arabidopsis thaliana and Subsequent Ingestion by Insect Herbivores. *Environmental Science & Technology*, 49 (1):626-632.
- Kulikov S.N., Lisovskaya S.A., Zelenikhin P.V., Bezrodnikh E.A., Shakirova D.R., Blagodatskikh I.V., and Tikhonov V.E. 2014. Antifungal activity of oligochitosans (short chain chitosans) against some Candida species and clinical isolates of Candida albicans: Molecular weight–activity relationship. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 74:169-178.
- Li H., Huang J., Lu F., Liu Y., Song Y., Sun Y., Zhong J., Huang H., Wang Y., and Li S. 2018. Impacts of carbon dots on rice plants: boosting the growth and improving the disease resistance. *ACS Applied Bio Materials*, 1 (3):663-672.
- Li W., Wang S., Li Y., Ma C., Huang Z., Wang C., Li J., Chen Z., and Liu S. 2017. One-step hydrothermal synthesis of fluorescent nanocrystalline cellulose/carbon dot hydrogels. *Carbohydrate polymers*, 175:7-17.
- Li W., Zheng Y., Zhang H., Liu Z., Su W., Chen S., Liu Y., Zhuang J., and Lei B. 2016. Phytotoxicity, uptake, and translocation of fluorescent carbon dots in mung bean plants. *ACS applied materials & interfaces*, 8 (31):19939-19945.
- Lin D., and Xing B. 2007. Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth. *Environmental pollution*, 150 (2):243-250.
- Liu D., Zhou J., Wang J., Tian R., Li X., Nie E., Piao X., and Sun Z. 2018. Enhanced visible light photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants by F and Sn co-doped TiO₂ photoelectrode. *Chemical Engineering Journal*, 344:332-341.
- Mansuriya B.D., and Altintas Z. 2021. Carbon Dots: Classification, Properties, Synthesis, Characterization, and Applications in Health Care—An Updated Review (2018–2021). *Nanomaterials*, 11 (10):2525.
- Miran N., Rasouli-Sadaghiani M. H., Feiziasl V., Sepehr E., Rahmati M. and Mirzaee S. 2021. The performance of Nutrient Index Value (NIV) in evaluation of dry land. *Applied Soil Research*, 9(1): 57-71.
- Mirbolook A., Lakzian A., Rasouli Sadaghiani M., Sepehr E., and Hakimi M. 2020. Fortification of Bread Wheat Using Synthesized Zn-Glycine and Zn-Alanine Chelates in Comparison with ZnSO₄ in a Calcareous Soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 51 (8):1048-1064.

- Mondal M., Biswas B., Garai S., Sarkar S., Banerjee H., Brahmachari K., Bandyopadhyay P.K., Maitra S., Brestic M., and Skalicky M. 2021. Zeolites enhance soil health, crop productivity and environmental safety. *Agronomy*, 11 (3):448.
- Nelson Da., and Sommers L.E. 1983. Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis: Part 2 chemical and microbiological properties*, 9:539-579.
- Novoa R., and Loomis R. 1981. Nitrogen and plant production. *Plant and soil*, 58 (1):177-204.
- Palangi S. Bahmani O. Atlasi-pak V. 2020. Comparison of different biochar and fertilizer levels on yield and yield components of wheat and water use efficiency. *Applied Soil Research*, 8(3): 160-171
- Prasad A.S. 2013. Discovery of human zinc deficiency: its impact on human health and disease. *Advances in nutrition*, 4 (2):176-190.
- Safikhani S., Chaichi M.R., Khoshbakht K., Amini A., and Moteszarehadeh B. 2018. Application of nanomaterial graphene oxide on biochemical traits of milk thistle (*Silybum marianum L.*) under salinity stress. *Australian Journal of Crop Science*, 12 (6):931-936.
- Su L-X., Ma X-L., Zhao K-K., Shen C-L., Lou Q., Yin D-M., and Shan C-X. 2018. Carbon nanodots for enhancing the stress resistance of peanut plants. *Acs Omega*, 3 (12):17770-17777.
- Svennerstam H., Ganeteg U., and Näsholm T. 2008. Root uptake of cationic amino acids by Arabidopsis depends on functional expression of amino acid permease 5. *New Phytologist*, 180 (3):620-630.
- Tamina S.K., Wan Y., Li Y., and Yang Y. 2020. Synthesis of N, Zn-doped carbon dots for the detection of Fe³⁺ ions and bactericidal activity against Escherichia coli and Staphylococcus aureus. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 202:111734.
- Wang B-C., Wang H-W., Chang J-C., Tso H-C., and Chou Y-M. 2001. More spherical large fullerenes and multi-layer fullerene cages. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 540 (1-3):171-176.
- Wang H., Li H., Zhang M., Song Y., Huang J., Huang H., Shao M., Liu Y., and Kang Z. 2018. Carbon dots enhance the nitrogen fixation activity of Azotobacter Chroococcum. *ACS applied materials & interfaces*, 10 (19):16308-16314.
- Wang X., Feng Y., Dong P., and Huang J. 2019. A mini review on carbon quantum dots: preparation, properties, and electrocatalytic application. *Frontiers in Chemistry*, 7:671.
- Yao K., Lv X., Zheng G., Chen Z., Jiang Y., Zhu X., Wang Z., and Cai Z. 2018. Effects of carbon quantum dots on aquatic environments: comparison of toxicity to organisms at different trophic levels. *Environmental science & technology*, 52 (24):14445-14451.
- Yuvaraj M., and Subramanian K.S. 2021. Carbon sphere-zinc sulphate nanohybrids for smart delivery of zinc in rice (*Oryza sativa L.*). *Scientific Reports*, 11 (1):1-13.
- Zhang M., Hu L., Wang H., Song Y., Liu Y., Li H., Shao M., Huang H., and Kang Z. 2018. One-step hydrothermal synthesis of chiral carbon dots and their effects on mung bean plant growth. *Nanoscale*, 10 (26):12734-12742.
- Zhao A., Yang S., Wang B., and Tian X. 2019. Effects of ZnSO₄ and Zn-EDTA applied by broadcasting or by banding on soil Zn fractions and Zn uptake by wheat (*Triticum aestivum L.*) under greenhouse conditions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 182 (2):307-317.

The Effect of a New Carbon Nanocarrier as a Slow Release Fertilizer on the Absorption of Zinc in Wheat Plant

Mina Alikhani¹, Amir Lakzian^{2*}, Atena Mirbolook³, Jalal Sadeghi⁴

(Received: June 2022 Accepted: December 2022)

Abstract

In recent years, carbon-based nanomaterials have been widely applied in agriculture due to their higher biocompatibility, cheapness, and important effects on the growth and production of plants. In this research work, a new fertilizer based on carbon nanomaterials (Zn-NCDs) was synthesized using citric acid, urea, and zinc chloride as the precursors via a one-pot simple hydrothermal method and characterized by FT-IR, CHN, EDS, DLS, PL, UV-Vis, FESEM, TEM, ICP-OES, and zeta potential. Then, the effects of the Zn-NCDs as a zinc source were evaluated on the growth and the improvement of zinc uptake in the shoot of wheat (*Triticum aestivum*, Sirvan) under a hydroponic condition using a completely randomized design, with three replications and three concentrations of 2, 4, and 8 mg L⁻¹ compared to ZnSO₄, and Zn-EDTA (with a concentration of 2 mg L⁻¹). Instrumental analysis showed that Zn-NCDs nanocarriers have uniform dispersion, no apparent aggregation, and an average particle size of less than 5 nm. Also, the presence of carbon, nitrogen, oxygen, and zinc in the structure of Zn-NCDs was confirmed. The hydroponic culture revealed that Zn-NCDs was as effective as two commercial fertilizers, ZnSO₄ and Zn-EDTA, in providing zinc in the shoot of wheat plants. Also, Zn-NCDs significantly increased the percentage of nitrogen and protein in shoot compared to ZnSO₄. The results of the soil incubation demonstrated that the zinc release from NCDs nanocarrier continued for 30 days.

Keywords: Carbon nanomaterials, Zinc deficiency, Hydroponic, Slow release fertilizer

Alikhani M., Lakzian A., Mirbolook M. and Sadeghi J. 2023. The effect of a new carbon nanocarrier as a slow release fertilizer on the absorption of zinc in wheat plant. *Applied Soil Research*, 11(3): 1-16.

1. Postdoctoral researcher, Department of Soil Sciences, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad

2. Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad

3. PhD in Soil Chemistry and Plant Nutrition, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad

4. PhD student, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad

* Corresponding Author Email: alakzian@yahoo.com