

تأثیر پرایمینگ بذر با آمینوکلات روی و کود سولفات روی بر شکل‌های شیمیایی روی در فاز محلول خاک و همبستگی آن با غلظت روی در آفتابگردان

چکیده

اختلال در جذب روی (Zn) توسط گیاه، یک تنش تغذیه‌ای رایج در خاک‌های آهکی است. اتخاذ روش‌های نوین کوددهی، به منظور افزایش جذب روی توسط گیاه، غنی‌سازی و عرضه بیشتر روی در چرخه غذایی انسان، امری ضروری است. این آزمایش با هدف بررسی اثربخشی پرایمینگ بذر با آمینوکلات‌های روی بر غلظت روی در دانه آفتابگردان و نیز تعیین شکل‌های شیمیایی مختلف روی در محلول خاک، در قالب طرح بلوک‌های کامل تصادفی و با سه تکرار طی دوره کشت زمستان تا بهار سال ۱۴۰۰-۱۴۰۱ در مزرعه تحقیقاتی دانشگاه شهید چمران اهواز انجام شد. تیمارهای آزمایش شامل پرایمینگ بذر با محلول‌هایی با غلظت معادل دو درصد روی از آمینوکلات‌های گلیسین- روی $[Zn(Gly)_2]$ و متیونین- روی $[Zn(Met)_2]$ ، کود شیمیایی سولفات روی و تیمار شاهد (بدون پرایمینگ) بود. به منظور تعیین گونه‌های شیمیایی غالب روی در فاز محلول خاک، از نرم افزار ژئوشیمیایی Visual MINTEQ استفاده شد. نتایج نشان داد که پرایمینگ بذر با آمینوکلات‌های روی به ویژه آمینوکلات متیونین- روی به طور معنی‌داری pH خاک را کاهش داده و موجب افزایش معنی‌دار کربن آلی محلول (۴۱/۸ درصد)، روی محلول خاک (۴۶/۹ درصد)، روی قابل دسترس خاک (۳۰/۳ درصد) و نیز غلظت روی در برگ (۶۵/۷ درصد) و دانه (۸/۱۸ درصد) نسبت به تیمار سولفات روی شد. پرایمینگ بذر با آمینوکلات‌های روی و کود شیمیایی سولفات روی، به طور معنی‌داری درصد توزیع گونه‌های شیمیایی روی را در محلول خاک تحت تاثیر قرار داد. بیشترین افزایش غلظت گونه آزاد بوی (Zn^{2+}) ، گونه روی پیوند یافته با ماده آلی محلول (Zn-DOM) و گونه $ZnSO_4$ به عنوان گونه‌های غالب روی در فاز محلول خاک، با کاربرد تیمار پرایمینگ آمینوکلات متیونین- روی بدست آمد. همچنین نتایج حاکی از وجود همبستگی مثبت و معنی‌دار بین غلظت گونه‌های Zn^{2+} و Zn-DOM به عنوان گونه‌های قابل دسترس روی، با غلظت روی در برگ و دانه آفتابگردان بود. بر اساس نتایج آزمایش حاضر، پرایمینگ بذر با آمینوکلات‌های روی، به ویژه آمینوکلات متیونین- روی، می‌تواند به عنوان یک راهکار کارآمد برای بهبود تغذیه گیاه، غنی‌سازی دانه و در نهایت ارتقای کیفیت تغذیه‌ای محصول آفتابگردان در شرایط خاک‌های آهکی در نظر گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: آفتابگردان، آمینوکلات، پرایمینگ، روی محلول، گونه‌های

The effect of seed priming with zinc aminochelate and $ZnSO_4$ fertilizer on the chemical forms of zinc in the soil solution phase and its correlation with zinc concentration in sunflower

Abstract

Disordered plant zinc (Zn) uptake is a common nutritional stress in calcareous soils. Adopting modern fertilization techniques is essential to increase plant Zn uptake, fortification and supply more Zn in the human food chain. This experiment was conducted to evaluate the effectiveness of seed priming with zinc aminochelates on the zinc concentration in sunflower seeds and to determine the different chemical forms of zinc in the soil solution. The study was arranged in a randomized complete block design (RCBD) with three replications during the cultivation period from winter 2021 to spring 2022 at the research farm of Shahid Chamran University of Ahvaz. The experimental treatments consisted of seed priming with solutions containing a 2% zinc concentration from zinc glycine $[Zn(Gly)_2]$ and zinc methionine $[Zn(Met)_2]$ aminochelates (2%), $ZnSO_4$ (2%) fertilizer, and a control treatment (without priming). Visual MINTEQ geochemical software was utilized to determine the dominant Zn species in the soil solution phase. The results revealed that seed priming with Zn aminochelates, especially $[Zn(Met)_2]$, significantly reduced soil pH and significantly increased DOC (41.8%), soil soluble Zn (46.9%), soil available Zn (30.3%), and Zn concentrations in both leaves (65.7%) and seeds (8.18%) compared to the $ZnSO_4$ treatment. Seed priming with Zn aminochelates and $ZnSO_4$ fertilizer significantly affected the distribution percentage of Zn chemical species in the soil solution. The highest increase in concentration of free Zn (Zn^{2+}), Zn bound to dissolved organic matter (Zn-DOM), and $ZnSO_4$ species as the dominant Zn species in the soil solution phase was obtained by the priming treatment with $[Zn(Met)_2]$ aminochelate. The results also indicated a strong positive correlation between the concentrations of Zn^{2+} and Zn-DOM species, as Zn-available species, and Zn concentrations in leaves and seeds. Based on the results of the present study, seed priming with Zn aminochelates, particularly $[Zn(Met)_2]$, can be considered an effective strategy for enhancing plant nutrition, seed biofortification, and ultimately improving the nutritional quality of sunflower crops in calcareous soils.

Keywords: Aminochelate; Priming; Soluble Zn; Speciation; Sunflower

- روی یک عنصر کمیاب حیاتی است که نقش مهمی در فیزیولوژی و بیوشیمی گیاهان و فرایندهای متابولیک از جمله فعال سازی آنزیم ها، سنتز پروتئین، یکپارچگی غشای سلولی و تنظیم هورمون ایفا می کند (Mousavi et al., 2024). علیرغم نقش حیاتی آن، کمبود روی یک مشکل گسترده در خاک های کشاورزی به ویژه در شرایط قلیایی و آهکی است که به واسطه pH بالا، مواد آلی کم و محتوای قابل توجه کربنات کلسیم، حلالیت روی و زیست فراهمی آن را برای گیاه محدود می کند (Galindo et al., 2021). این کمبود نه تنها بر بهره وری محصول تأثیر می گذارد، بلکه منجر به کاهش غلظت روی در قسمت های خوراکی گیاه شده و منجر به سوء تغذیه در انسان و حیوانات می شود (Assunção et al., 2022).
- ایران با داشتن مساحت قابل توجهی از اراضی کشاورزی دارای خاک آهکی، با چالش های مهمی در رابطه با کمبود روی مواجه است که بر عملکرد محصول و کیفیت چرخه غذایی تأثیر منفی می گذارد (Sadeghzadeh, 2013).
- استفاده از کودهای شیمیایی ساده نظیر سولفات روی، جهت رفع کمبود روی در خاک های آهکی، یک راهبرد رایج بوده که سبب گسترش آلودگی در منابع آب و خاک و نیز چرخه غذایی می گردد. در این میان، استفاده از کودهای نوین نظیر آمینوکلات های روی می توانند موثرتر از کودهای معمول در خاک های آهکی با pH بالا عمل کنند (Zhao et al., 2019; Mahmoud Soltani et al., 2024a). آمینوکلات های روی به دلیل اثربخشی در افزایش زیست فراهمی روی برای گیاه مورد توجه قرار گرفته اند. این کلات ها کمپلکس های پایدار با روی تشکیل داده و از آن در برابر فرایندهای شیمیایی نظیر رسوب، جذب سطحی، بی تحرکی و آبشویی در خاک های آهکی محافظت می کنند (Souri and Aslani, 2018). علاوه بر این، اسیدهای آمینه به عنوان عوامل کلات کننده طبیعی عمل کرده و جذب روی و انتقال روی را در گیاهان بهبود می بخشند و در عین حال به عنوان جایگزین های سمادها با محیط زیست و کارآمد برای کودهای سنتی روی، به کشاورزی پایدار کمک می کنند (Ghasemi et al., 2013). Tabesh et al. (2020) گزارش دادند که پرایمینگ بذرها با آمینوکلات های روی، به ویژه هیستیدین- روی و متیونین- روی باعث بهبود عملکرد و کیفیت تغذیه ای گیاه لوبیا کشت شده در خاک آهکی و کاهش اثرات ناشی از کمبود روی شد، به طوری که پرایمینگ بذرها مؤثرتر از کاربرد محلول پاشی بود. Seddigh et al. (2015) نیز طی مطالعه دیگری دریافتند که پرایمینگ بذرها با آمینوکلات های روی به ویژه گلوتامین- روی و گلايسین- روی باعث بهبود عملکرد دانه و نیز افزایش میزان روی در دانه گندم در مقایسه با کاربرد خاکی کود سولفات روی شد.
- زیست فراهمی و تحرک روی در خاک به گونه های شیمیایی مختلف آن در فاز محلول خاک بستگی دارد که تحت تأثیر عواملی نظیر pH خاک، پتانسیل اکسیداسیون و احیا، میزان ماده آلی و حضور یون های رقیب قرار دارد (McBride, 1994; Jacquat et al., 2009). بررسی اشکال شیمیایی مختلف روی در محلول های خاک، امکان تمایز بین یون های آزاد، گونه های کمپلکس و رسوبات را فراهم می کند که به نوعی حلالیت، دسترسی و سمیت آن را کنترل می کنند (Alloway and Trevors, 2013). طی مطالعه ای Mousavi et al. (2018) دریافتند که توزیع اشکال شیمیایی روی و تحرک آن در منطقه ریزوسفر گیاه آفتابگردان در یک خاک آهکی به طور قابل توجهی تحت تأثیر تغییرات ناشی از ریشه گیاه قرار داشته؛ به طوریکه بیشترین مقدار روی در بخش های باقیمانده و متصل به اکسیدها و در مقابل، کمترین مقدار آن در بخش قابل تبادل یافت شد. تعادل بین روی در فاز جامد خاک و روی موجود در محلول خاک، میزان دسترسی آن برای جذب توسط گیاه را تعیین می کند. روی قابل تبادل به راحتی یون Zn^{2+} را در محلول خاک تأمین کرده و دسترسی آن را برای گیاه حفظ می کند. همچنین روی متصل به اکسیدها و مواد آلی ممکن است به تدریج در محلول خاک آزاد شود و به عنوان یک منبع ذخیره عمل کند. pH بالای خاک در خاک های آهکی، تشکیل رسوبات روی به شکل $Zn(OH)_2$ یا $ZnCO_3$ را تسهیل کرده و در نتیجه، میزان دسترسی Zn^{2+} را کاهش می دهد. مواد آلی می توانند با تشکیل کمپلکس های محلول، دسترسی روی را افزایش دهند یا بسته به ترکیب آن، موجب تثبیت و کاهش تحرک روی شوند (McBride, 1994; Mousavi et al. 2018).
- پویایی و قابلیت دسترسی روی بواسطه گونه های شیمیایی روی موجود در محلول خاک، و نه مقدار کل روی در خاک، کنترل می شود (Veena and Puthur, 2022). بنابراین، تعیین گونه های شیمیایی روی و شناخت مکانیسم هایی که گونه های روی را در خاک های دچار کمبود کنترل می کنند، حائز اهمیت است. مدل سازی دقیق گونه های شیمیایی روی در فاز محلول خاک برای درک رفتار آن در سیستم های کشاورزی و طبیعی و نیز طراحی استراتژی های مدیریت مواد مغذی موثر ضروری است. Visual MINTEQ، یک نرم افزار مدل سازی گونه بندی ژئوشیمیایی، به ابزاری پرکاربرد برای شبیه سازی توزیع گونه های شیمیایی فلزات کمیاب مانند روی در سیستم های آبی تبدیل شده است. این پایگاه داده ها و

الگوریتم‌های ترمودینامیکی قوی را برای مدل سازی تعادلات پیچیده در سیستم‌های چند جزئی ارائه می‌دهد (Jebri et al., 2021). این نرم افزار می‌تواند با ترکیب ورودی‌هایی مانند قدرت یونی، pH، میزان کربن آلی محلول و غلظت آنیون‌های اصلی، کاتیون‌ها و لیگاند‌های آلی، به طور دقیق توزیع گونه‌های روی، از جمله تشکیل یون‌های آزاد (Zn^{2+})، کمپلکس‌های معدنی محلول، رسوب‌ها و کمپلکس‌های آلی-فلزی را تخمین بزند. همچنین این نرم افزار با مدل سازی تعادلات بر اساس داده‌های تجربی، به عنوان یک رویکرد آماری برای تجزیه و تحلیل توزیع گونه‌های روی در فازهای مختلف محلول خاک و شناسایی الگوهای گونه‌های غالب در شرایط خاص کاربرد دارند (Smith et al., 2002). ترکیب قابلیت‌های پیش‌بینی گونه‌های شیمیایی با استفاده از نرم افزار Visual MINTEQ، با قدرت آماری مدل‌های کاربردی آن، امکان درک جامع‌تری از تعاملات روی با اجزای خاک، که دینامیک روی را در خاک کنترل می‌کنند و ارزیابی میزان زیست‌فراهمی و خطرات بالقوه آلودگی روی را در سیستم‌های کشاورزی و طبیعی فراهم می‌کند. این مطالعه با هدف بررسی اثربخشی پرایمینگ بذر با آمینوکلات‌های روی و مقایسه آن با کود شیمیایی سولفات روی بر غلظت گونه‌های شیمیایی مختلف روی در محلول خاک، غلظت روی در برگ و دانه آفتابگردان و نیز ارزیابی تغییرات pH خاک و کربن آلی محلول انجام شد. هدف دیگر این مطالعه بررسی ارتباط بین گونه‌های شیمیایی روی در محلول خاک و جذب آن توسط گیاه آفتابگردان بود.

مواد و روش‌ها

با وجود مطالعات صورت گرفته پیرامون شکل‌های شیمیایی مختلف روی در خاک، تاکنون مطالعه‌ای در زمینه تأثیر پرایمینگ بذر با آمینوکلات‌های روی بر توزیع گونه‌بندی روی در فاز محلول خاک انجام نشده است. بنابراین این مطالعه با هدف بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی روی در فاز محلول خاک با استفاده از مدل Visual MINTEQ و همبستگی آنها با غلظت و جذب روی در گیاه آفتابگردان تحت تأثیر پرایمینگ آمینوکلات-های روی در خاک آهکی انجام شد. این پژوهش طی دوره کشت زمستان تا بهار سال ۱۴۰۰-۱۴۰۱ در مزرعه تحقیقاتی دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز با موقعیت جغرافیایی $32^{\circ}22'$ درجه شمالی و $48^{\circ}07'$ درجه شرقی، ارتفاع ۲۲ متر از سطح دریا و میانگین بارش سالیانه ۲۱۳ میلی متر صورت گرفت. بذر گیاه آفتابگردان (*Helianthus annuus* L.) رقم اسکار از موسسه تحقیقات اصلاح و تهیه نهال و بذر کرج تهیه شد. در این آزمایش تأثیر پرایمینگ آمینوکلات‌های روی و سولفات روی بر گیاه در شرایط مزرعه در قالب طرح بلوک‌های کامل تصادفی و در سه تکرار مورد بررسی قرار گرفت. عامل‌های آزمایشی شامل تیمار شاهد (بدون پرایمینگ بذر) و پرایمینگ بذر با محلول‌هایی با غلظت معادل دو درصد روی از آمینوکلات‌های گلايسين- روی و متيونين- روی و کود سولفات روی بود.

نمونه برداری خاک و اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن

جهت تعیین ویژگی‌های خاک مورد مطالعه، ابتدا نمونه خاک از عمق ۰-۳۰ سانتیمتری به صورت مرکب انتخاب و پس از هوا خشک شدن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. بافت خاک به روش هیدرومتری (Rhoades, 1996)، هدایت الکتریکی و pH در سوسپانسیون ۲:۱/۵ خاک: آب، کربن آلی به روش اکسیداسیون تر (Walkey, 1947)، کربنات کلسیم به روش خنثی سازی با اسید کلریدریک و تیتراسیون برگشتی با هیدروکسید سدیم (Elfaki, 2016)، فسفر قابل دسترس به روش اولسن (Olsen, 1982)، پتاسیم قابل تبادل با استفاده از استات آمونیوم و نیتروژن به روش کج‌دال (Bremner and Mulvaney, 1982) تعیین شد. برای اندازه‌گیری روی قابل دسترس از محلول DTPA-TEA (۵ میلی مولار) استفاده ۱۰۴ شد و غلظت روی در عصاره به وسیله دستگاه جذب اتمی PerkinElmer مجهز به کوره گرافیتی (مدل Analyst 800) تعیین شد (Lindsay and Norvell, 1978). با توجه به اینکه غلظت روی قابل استخراج با DTPA در خاک کمتر از حد بحرانی روی است، خاک مورد مطالعه دچار کمبود روی بوده است. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد آزمایش در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه.

ویژگی	بافت	pH	قابلیت هدایت الکتریکی (EC)	کربن آلی	کربنات کلسیم	نیتروژن کل	فسفر قابل دسترس	پتاسیم قابل تبادل	روی قابل دسترس
واحد	-	-	dS m ⁻¹	%	%	%	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
مقدار	کلی لوم	۷/۷	۳/۸	۰/۳۵	۳۷/۵	۰/۰۶	۱۶	۲۷۵	۰/۴۴

۱۱۰

۱۱۱

تهیه و مشخصه‌یابی آمینوکلات‌های روی

آمینوکلات‌ها با استفاده از اسیدهای آمینه گلیسین (Glycine) و متیونین (Methionine) (Merck, Germany)، بر اساس روش اصلاح‌شده ۱۱۲ *Ashmead et al.* (2000) تهیه شدند. به طور خلاصه، برای تشکیل کمپلکس‌های اسید آمینه-روی با نسبت مولی لیگاند به فلز ۱:۲، یک محلول ۱۱۳ آبی حاوی اسید آمینه مربوطه، کربنات کلسیم و سولفات روی ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) تهیه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰ درجه ۱۱۴ سانتی‌گراد روی صفحه داغ قرار گرفت و به شدت هم زده شد تا کمپلکس‌سازی کامل یون‌ها انجام شود. کلات‌های اسید آمینه-روی، سولفات ۱۱۵ کلسیم و آب با حداقل تداخل سایر یون‌ها به عنوان محصول نهایی واکنش، تشکیل شدند. سپس آمینوکلات‌های گلیسین-روی $[\text{Zn}(\text{Gly})_2]$ ۱۱۶ و متیونین-روی $[\text{Zn}(\text{Met})_2]$ ۱۱۷ به فرم میکروکریستال سفید رنگ پس از شستشو با اتانول ۹۵ درصد و هوا خشک شدن، بدست آمد.

به منظور تعیین ویژگی‌های ساختاری آمینوکلات‌های روی و تایید تشکیل کمپلکس بین لیگاند آزاد و فلز روی، طیف سنجی مادون قرمز با ۱۱۸ استفاده از دستگاه FT-IR^۱ مدل 8400 Shimadzu در دامنه 4000 تا 400 cm^{-1} با صفحه KBr انجام شد (شکل ۱). مقدار کربن، نیتروژن و ۱۱۹ هیدروژن ترکیبات با استفاده از دستگاه elemental analyzer مدل Perkin-Elmer 2400 اندازه‌گیری شدند. داده‌های نظری مربوط به مشخصه- ۱۲۰ یابی آمینوکلات‌های گلیسین-روی و متیونین-روی در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱، طیف مادون قرمز آمینوکلات‌های ۱۲۱ گلیسین-روی و متیونین-روی با ارتعاشات غالب برای لیگاندهای اسید آمینه با $\text{vst}(\text{C}=\text{O})$ ، $\text{vst}(-\text{NH}_2)$ ، $\text{vst}(\text{C}-\text{O})$ و $\text{vst}(\text{C}-\text{N})$ ۱۲۲ همراه است که تشکیل کمپلکس‌های روی را تایید می‌کند. گروه‌های عاملی $(\text{C}=\text{O})$ با کمپلکس مجاور یا با ملکول آب شبکه پیوند هیدروژنی ۱۲۳ دارند و همچنین پیوند ضعیفی با کمپلکس مجاور حاوی فلز روی تشکیل می‌دهند. همچنین، وجود پیک‌های واضح در محدوده 3300 تا 3500 cm^{-1} ۱۲۴ برای گروه‌های NH_2 - نشان دهنده وجود پیوندهای ویریشنال در کلات‌های آلی با فلز روی بوده که به واکنش‌های بین مولکولی در ۱۲۵ حالت جامد بسیار حساس می‌باشند. ظهور پیک در محدوده 400 تا 750 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی $\text{Zn}-\text{O}$ نیز تشکیل کمپلکس اسید آمینه- ۱۲۶ روی را تایید می‌کند. داده‌های مندرج در جدول ۱ نیز نشان می‌دهد که ویژگی‌های اسپکتروسکوپی و آنالیز عنصری آمینوکلات‌های روی با هم ۱۲۷ تطابق دارند.

۱۲۸

۱۲۹

۱۳۰

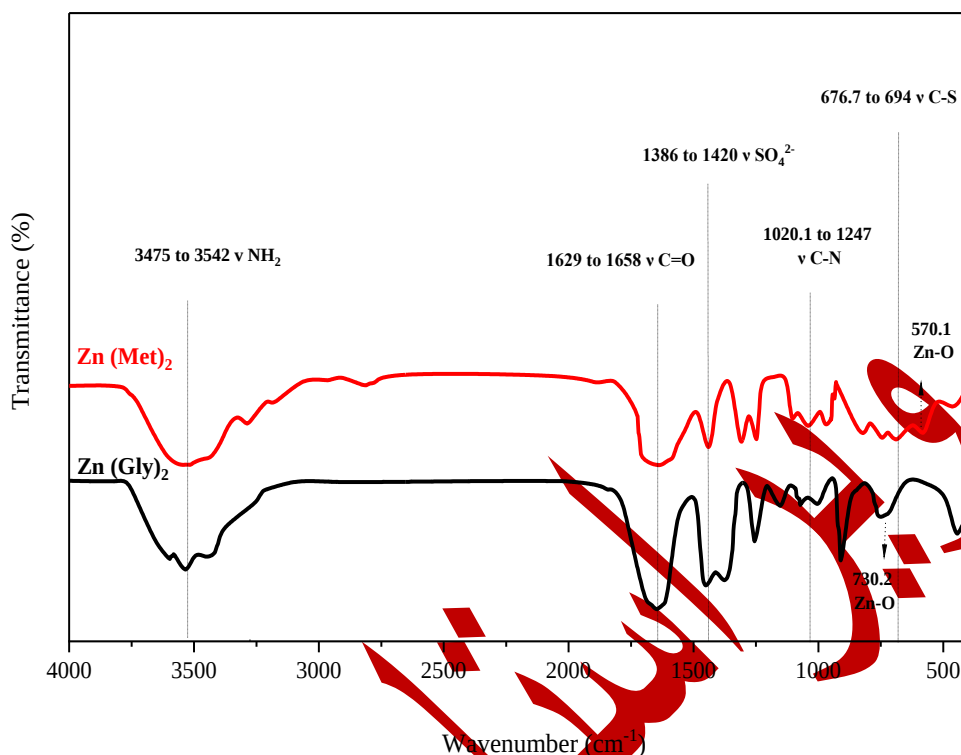
۱۳۱

جدول ۲. ویژگی‌های آمینوکلات‌های روی.

آمینوکلات	فرمول ملکولی	وزن ملکولی	میزان محاسبه شده (%)		
			کربن	هیدروژن	نیتروژن
گلیسین-روی [Zn (Gly) ₂]	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$	۲۱۳/۵۰	۲۲/۵۰	۳/۷۵	۱۳/۱۲
متیونین-روی [Zn (Met) ₂]	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Zn}$	۳۶۱/۸۰	۳۳/۱۷	۵/۵۳	۷/۷۴

۱۳۲

^۱ Fourier-transform infrared



شکل ۱. طیف‌های مادون قرمز آمینوکلات‌های گلیسین- روی $[Zn (Gly)_2]$ و متیونین- روی $[Zn (Met)_2]$.

اعمال تیمارها و کشت مزرعه‌ای

قبل از کاشت، تعداد معینی بذر بر اساس تراکم کاشت آفتابگردان، با استفاده از محلول الکل اتیلیک ۷۰ درصد و محلول هیپوکلریت سدیم ۵۰٪ در صد ضد عفونی شده و سپس سه بار با آب مقطر آبکشی شدند. برای اعمال تیمارهای پرایمینگ، بذور به مدت ۱۲ ساعت در محلول‌های پرایمینگ ۱۳۸ با غلظت ثابت دو درصد از همه تیمارهای کودی در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) خیسانده شدند. پس از اعمال تیمارهای پرایمینگ، بذور با ۱۳۹ آب مقطر شسته و با قرار گرفتن در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت، خشک شدند. تیمار شاهد بدون انجام فرآیند پرایمینگ (حتی ۱۴۰ هیدروپرایمینگ با آب خالص) در نظر گرفته شد تا اثرات اختصاصی پرایمینگ با آمینوکلات‌ها و سولفات روی بدون تداخل با اثرات هیدراتاسیون ۱۴۱ اولیه ارزیابی شود. ۱۴۲

پس از انجام عملیات خاکورزی در مزرعه، کرت‌هایی به طول ۳ متر شامل ۳ ردیف کاشت به فاصله ۶۰ سانتیمتر و فاصله بذر روی ۱۴۳ ردیف ۲۰ سانتی‌متر (تراکم بوته حدود ۸۰۰۰۰ در هکتار) در نظر گرفته شد. برای جلوگیری از اثرهای متقابل تیمارهای هم‌جوار، فاصله بین دو ۱۴۴ کرت مجاور ۱ متر در نظر گرفته شد. بر اساس نتایج آزمون خاک و بر اساس نیاز کودی گیاه، مدیریت کودی نیتروژن صورت گرفت. اولین آبیاری ۱۴۵ بلافاصله پس از کاشت دانه آفتابگردان و آبیاری‌های بعدی تا استقرار کامل مزرعه هر پنج روز یکبار به وسیله ایجاد نهرهای خاکی در کنار هر ۱۴۶ کرت انجام شد. همچنین در طول مراحل رشد دو مرحله مبارزه با علف‌های هرز به صورت دستی انجام گردید. پس از استقرار کامل گیاهچه‌ها و ۱۴۷ در مرحله چهار تا شش برگی، عملیات تنک انجام شد. پس از اتمام دوره رشد (۱۲۰ روز) و رسیدگی فیزیولوژیکی، گیاه آفتابگردان با در نظر گرفتن ۱۴۸ اثرات حاشیه‌ای ردیف‌های کناری برداشت شد. سپس نمونه‌های گیاهی در آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت قرار داده شد. ۱۴۹ سپس دانه‌های آفتابگردان به دقت از طبق جدا شده و توزین شدند. جهت تعیین غلظت کل روی در برگ و دانه گیاه از روش هضم خشک (هضم ۱۵۰

با اسید هیدروکلریک دو نرمال) و دستگاه جذب اتمی (PerkinElmer مدل Analyst 800) استفاده شد (Wolf, 1982; Campbell and Plank, 1998).

گونه بندی شیمیایی روی

جهت پیش بینی گونه‌های شیمیایی روی در فاز محلول خاک از نرم افزار Visual MINTEQ (نسخه ۴.۰) استفاده شد (Stephan et al., 2008). که از مجموعه‌ای از محاسبات تعادلی بر اساس اصول ترمودینامیکی بهره می‌برد. این مدل با استفاده از معادلات موازنه جرم، حفظ غلظت کل فلز و لیگاند را تضمین کرده و از ثابت‌های پایداری از پیش تعریف شده در پایگاه داده خود برای تعیین توزیع گونه‌ها استفاده می‌کند. همچنین اصلاحات فعالیت برای در نظر گرفتن قدرت یونی و ضرایب فعالیت اعمال شده، که دقت پیش‌بینی گونه‌بندی را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، نرم‌افزار از تکنیک‌های عددی تکراری برای حل همزمان معادلات تعادل شیمیایی استفاده کرده و ارزیابی جامعی از گونه‌بندی فلزات در سیستم ارائه می‌دهد. ورودی‌های مدل شامل اطلاعات حاصل از اندازه‌گیری عصاره اشباع خاک مانند pH، غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در محلول خاک، مقدار کربن آلی محلول و روی محلول خاک بوده و خروجی این مدل نیز شامل برآورد تمام گونه‌های آزاد و کمپلکس شده معدنی و آلی روی و ضرایب فعالیت آنها می‌باشد که تحرک و زیست‌فراهمی روی را مورد ارزیابی قرار می‌دهد. بدین منظور، پس از اعمال تیمارهای کودی مختلف و اتمام دوره رشد گیاه (پس از برداشت)، نمونه برداری خاک از منطقه اطراف ریشه انجام شد. در هر مرحله، از هر کرت سه نمونه خاک به صورت مرکب برداشت شد و میانگین نتایج برای هر تیمار محاسبه گردید. این رویکرد موجب کاهش خطاهای احتمالی و افزایش قابلیت تعمیم نتایج و اعتماد به پیش‌بینی‌های مدل در شرایط واقعی می‌شود. پس از هوا خشک شدن و عبور از الک، غلظت کلسیم و منیزیم محلول بوسیله تیتراسیون با EDTA، سدیم و پتاسیم با استفاده از دستگاه فلیم فتومتر (Sherwood 410)، کلر محلول به روش تیتراسیون با نیترات نقره ۰/۰۱ نرمال، سولفات محلول به روش افزودن کلرید باریم و تیتراسیون با EDTA و بیکرنیت محلول به روش تیتراسیون با سولفوریک اسید اندازه‌گیری شد (Rhoades, 1996). روی محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. میزان کربن آلی محلول در عصاره خاک با استفاده از دستگاه TOC Shimadzu)Analyzer (مدل TOC-VCPH) اندازه‌گیری شد. برای ارزیابی دقت و اعتبار مدل، نتایج با مطالعات پیشین مقایسه شد که تطابق پیش‌بینی‌های مدل با رفتارهای شیمیایی گزارش شده را تأیید کرد. علاوه بر این، رفتار مدل در محدوده‌های مختلفی از شرایط شیمیایی بررسی شد. عدم مشاهده نتایج غیرمنطقی یا ناپایدار نشان‌دهنده پایداری مدل و قابلیت اعتماد به پیش‌بینی‌های آن است.

آنالیز آماری داده‌ها

تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از این پژوهش با استفاده از نرم افزار RStudio (نسخه 12.1+402, 2023) صورت گرفت. به منظور انجام مقایسات میانگین از آزمون چند مرحله‌ای Tukey's HSD در سطح احتمال پنج درصد استفاده شد. ضرایب همبستگی پیرسون بین گونه‌های روی در محلول خاک با میزان غلظت روی در گیاه با استفاده از نرم افزار SPSS (نسخه 27.0.1) برآورد شد. ترسیم نمودارها نیز با استفاده از نرم افزار OriginPRO (نسخه 2024b) انجام شد. جهت ارزیابی ارتباط بین تیمارها و متغیرهای مورد مطالعه، نقشه حرارتی خوشه‌بندی سلسله مراتبی نیز با استفاده از نرم افزار RStudio (نسخه 12.1+402, 2023) ترسیم شد.

نتایج و بحث

نتایج حاصل از تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که تأثیر کاربرد آمینوکلات‌های روی و کود سولفات روی بر pH خاک، کربن آلی محلول و روی محلول در خاک معنی‌دار بود ($p \leq 0.01$) (جدول ۳).

جدول ۳. تجزیه واریانس اثر تیمارهای پرایمینگ بذر آفتابگردان بر pH، کربن آلی محلول و روی محلول در خاک.

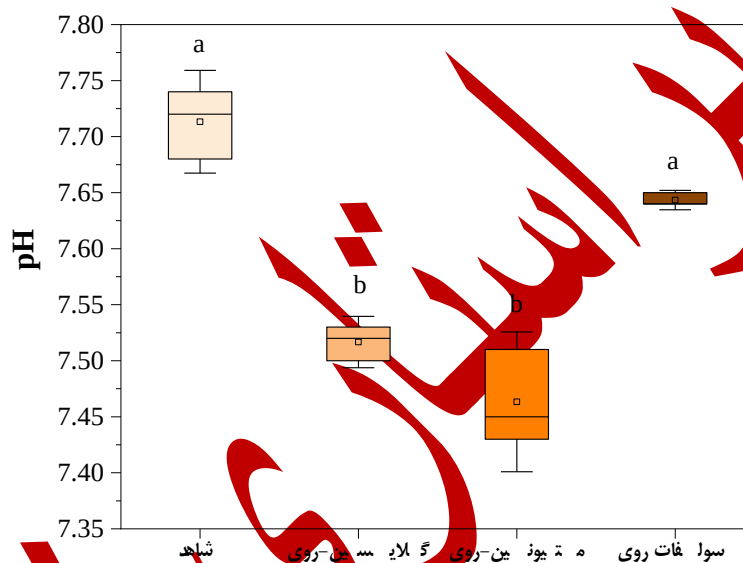
منابع تغییر	درجه آزادی	pH	کربن آلی محلول	روی محلول	روی قابل دسترس
بلوک	۲	۸/۵×۱۰ ^{-۴} ns	۳/۵ ^{ns}	۶/۱×۱۰ ^{-۶} ns	۱/۰×۱۰ ^{-۴} ns

تیمار	۳	۰/۰۳**	۳۱۴/۳**	۲/۹×۱۰ ^{-۴} **	۲/۳×۱۰ ^{-۲} **
خطا	۶	۶/۹×۱۰ ^{-۴}	۱/۴	۷/۸×۱۰ ^{-۷}	۷/۸×۱۰ ^{-۷}
ضریب تغییرات	-	۰/۳۵	۳/۳۲	۲/۷۰	۲/۰۴

^{ns} و ** به ترتیب عدم معنی داری و معنی داری در سطح احتمال ۱ درصد

pH

مطابق با نتایج مقایسه میانگین داده‌ها، اعمال پرایمینگ آمینوکلات‌های روی، سبب کاهش معنی‌دار pH خاک نسبت به تیمار شاهد (بدون پرایمینگ) شدند (شکل ۲). تیمار آمینوکلات متیونین - روی بیشترین تأثیر را بر کاهش pH خاک داشت. با این وجود، تفاوت معنی‌داری بین تیمار آمینوکلات متیونین - روی و آمینوکلات گلايسين - روی در کاهش pH خاک وجود نداشت (شکل ۲).

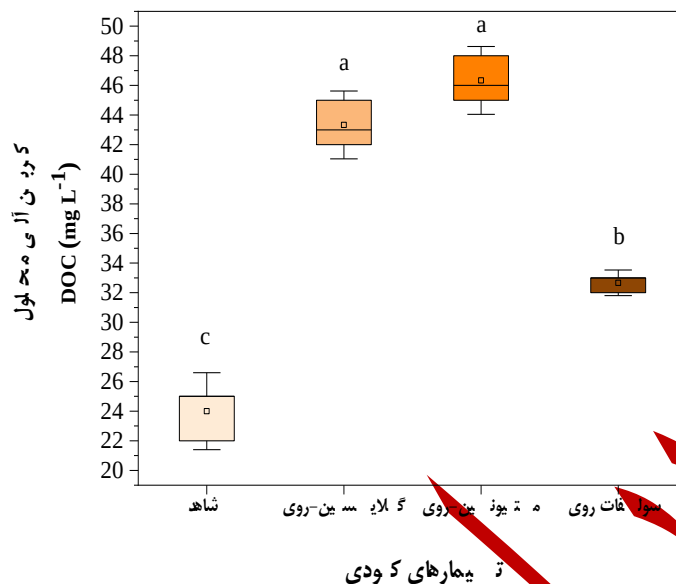


تیمارهای کودی

شکل ۲. مقایسه میانگین تأثیر تیمارهای پرایمینگ بذر آفتابگردان بر pH خاک. حروف همانند بیانگر عدم تفاوت معنی‌دار براساس آزمون توکی است ($p \leq 0.05$).

کربن آلی محلول خاک (DOC)

نتایج حاصل از مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که پرایمینگ بذر گیاه با آمینوکلات‌های روی و کود سولفات روی، سبب افزایش معنی‌دار غلظت کربن آلی محلول خاک نسبت به تیمار شاهد شد (شکل ۳). تیمارها سبب افزایش ۳۶/۱ تا ۹۳/۰ درصد میزان کربن آلی محلول خاک در مقایسه با تیمار شاهد شدند. تیمار آمینوکلات متیونین - روی و کود شیمیایی سولفات روی به ترتیب بیشترین و کمترین تأثیر را بر افزایش غلظت کربن آلی محلول داشتند. با این وجود، تفاوت معنی‌داری بین تیمار آمینوکلات متیونین - روی و آمینوکلات گلايسين - روی در افزایش کربن آلی محلول خاک وجود نداشت (شکل ۳).

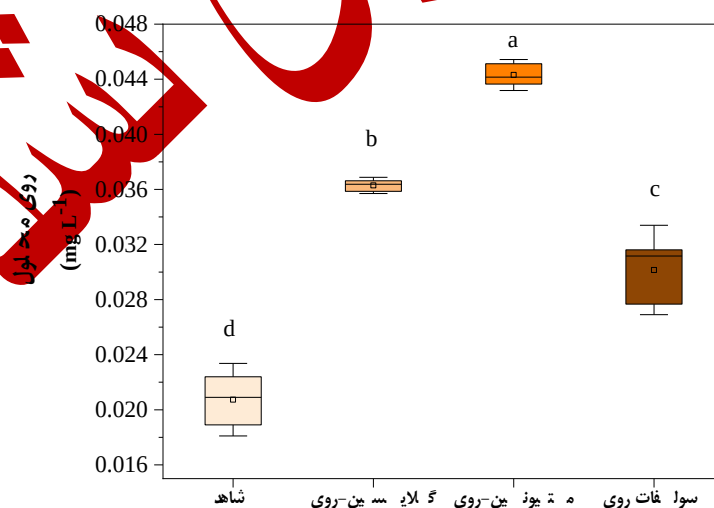


تیمارهای کودی

شکل ۳. مقایسه میانگین تأثیر تیمارهای پرایمینگ بذر آفتابگردان بر کربن آلی محلول خاک. حروف همانند بیانگر عدم تفاوت معنی دار براساس آزمون توکی است (۰/۰۵ -).
۱۹۸
۱۹۹
۲۰۰

روی محلول خاک (Soluble Zn)

نتایج حاصل از مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که کاربرد پرایمینگ آمینوکلات‌های روی و کود سولفات روی، سبب افزایش معنی دار غلظت ۲۰۲ روی محلول خاک نسبت به تیمار شاهد شد (شکل ۴). تیمارها سبب افزایش ۴۵/۴ درصد تا بیش از دو برابر (۱۱۳/۷ درصد) روی محلول خاک در ۲۰۳ مقایسه با تیمار شاهد شدند. تیمار آمینوکلات متیونین - روی و کود شیمیایی سولفات روی به ترتیب بیشترین و کمترین تأثیر را بر افزایش روی ۲۰۴ محلول خاک داشتند (شکل ۴).
۲۰۵
۲۰۶



تیمارهای کودی

شکل ۴. مقایسه میانگین تأثیر تیمارهای پرایمینگ بذر آفتابگردان بر غلظت روی محلول خاک. حروف همانند بیانگر عدم تفاوت معنی دار براساس آزمون توکی است (۰/۰۵ -).
۲۰۷
۲۰۸
۲۰۹
۲۱۰

۲۱۱

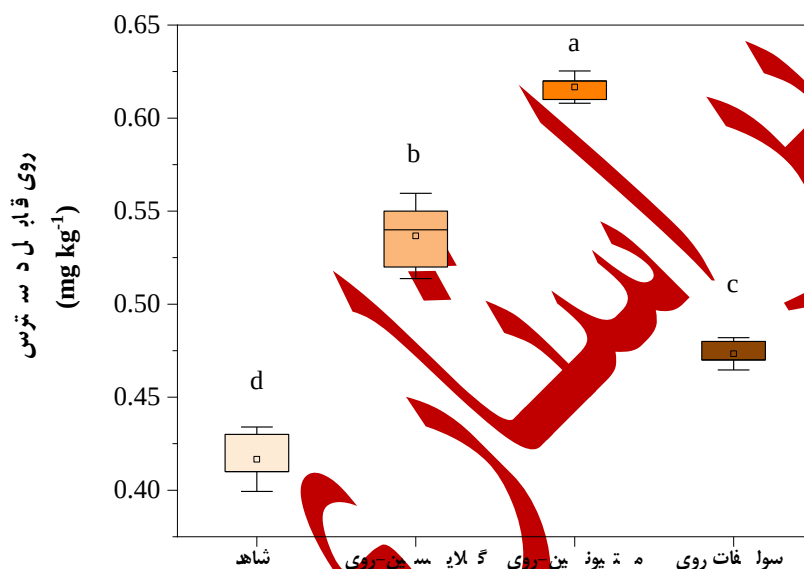
۲۱۲

روی قابل دسترس خاک (Available Zn)

نتایج حاصل از مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که کاربرد پرایمینگ آمینوکلات‌های روی و کود سولفات روی، سبب افزایش معنی‌دار غلظت ۲۱۳ روی قابل دسترس خاک نسبت به تیمار شاهد شد (شکل ۵). تیمارها سبب افزایش ۱۳/۶ تا ۴۸/۰ درصد روی قابل دسترس خاک در مقایسه با ۲۱۴ تیمار شاهد شدند. تیمار آمینوکلات متیونین- روی و کود شیمیایی سولفات روی به ترتیب بیشترین و کمترین تأثیر را بر افزایش روی قابل دسترس ۲۱۵ خاک داشتند (شکل ۵).

۲۱۶

۲۱۷



تیمارهای کودی

۲۱۸

شکل ۵. مقایسه میانگین تأثیر تیمارهای پرایمینگ بذر آفتابگردان بر غلظت روی قابل دسترس خاک. حروف همانند بیانگر عدم تفاوت معنی‌دار براساس آزمون توکی است ۲۱۹
($p \leq 0.05$) ۲۲۰

۲۲۱

آمینوکلات‌های روی از طریق تشکیل کمپلکس‌های آلی پایدار با روی، حلالیت و زیست‌فراهمی آن را در خاک افزایش می‌دهند. ۲۲۲
در این کمپلکس‌ها، یون‌های روی به اسیدهای آمینه متصل شده و روی را از واکنش‌هایی نظیر اکسیداسیون، رسوب یا جذب سطحی محافظت ۲۲۳
می‌کنند (Mirbolook et al., 2021; Kaur and Kalra, 2022). این فرآیند روی را به شکل محلول نگه داشته و جذب آن توسط ریشه ۲۲۴
گیاه را تسهیل می‌کند. پایداری این کمپلکس‌های اسید آمینه روی و حلالیت روی تحت تأثیر pH خاک است. کاهش pH خاک ممکن است ۲۲۵
اثر بخشی لیگاند‌های آلی، در افزایش دسترسی روی برای گیاه را بهبود بخشد (Saleem et al., 2022). خاک آهکی با pH بالا، غلظت روی ۲۲۶
قابل دسترس کمتری نسبت به خاک با pH پایین‌تر دارد (Sadeghzade, 2013). کربن آلی محلول (DOC) در ریزوسفر نیز نقش مهمی در ۲۲۷
تحرك روی داشته و می‌تواند به عنوان یک عامل کیلیت کننده عمل کرده و تشکیل کمپلکس‌های محلول روی-DOC را تسهیل کند ۲۲۸
(Mousavi et al., 2018).

۲۲۹

علاوه بر این، مطالعات نشان داده‌اند که کمپلکس‌های اسید آمینه روی پایداری بیشتر و سرعت رهاسازی عناصر ریز مغذی کمتری ۲۳۰
نسبت به منابع معدنی روی نظیر سولفات روی داشته که منجر به استفاده کارآمدتر از عناصر غذایی مطابق با سرعت جذب توسط گیاه می‌شوند ۲۳۱
(Niu et al., 2020). طی مطالعه‌ای (Tabesh et al., 2020) اثر پرایمینگ بذر و محلول پاشی آمینوکلات‌های هیستیدین-روی و متیونین- ۲۳۲
روی در مقایسه با کود سولفات روی بر عملکرد و کیفیت تغذیه‌ای دانه دو رقم لوبیا در شرایط کمبود شدید روی را مورد بررسی قرار دادند و ۲۳۳

دریافتند که پرایمینگ بذر با آمینوکلات‌های هیستیدین-روی و متیونین-روی منجر به افزایش ۲۴/۱ و ۱۱/۶ درصدی عملکرد دانه لوبیا در خاک آهکی شد. همچنین Bashir et al. (2021) در ارزیابی اثر پرایمینگ بذر با آمینوکلات لیزین-روی (۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد) گزارش دادند که میزان روی در بذره‌ای پرایم شده با محلول ۱/۵ درصد آمینوکلات، ۱۸/۵ درصد و وزن ۱۰۰ دانه از ۱۵/۲۷ تا ۱۴/۱۸ درصد نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت.

از سوی دیگر، برخی از مطالعات نشان می‌دهد که کودهای مبتنی بر اسید آمینه با آزاد کردن یون‌های هیدروژن (H^+) در طول فرآیند تجزیه آن‌ها و یا از طریق برهمکنش با محلول خاک، ممکن است بر pH خاک تأثیر بگذارند (Marukhlenko et al., 2022). به عنوان مثال، Zhang et al. (2022) طی مطالعه‌ای دریافتند که رقت‌های خاصی از کودهای آمینوکلات عناصر ریز مغذی، باعث کاهش pH خاک می‌شود. با این حال، این مطالعه نحوه اثربخشی آن را که به دلیل آزاد شدن یون‌های هیدروژن در طول تجزیه آمینوکلات‌ها بوده و یا سایر فعل و انفعالات درون محلول خاک، مشخص نکرد.

اسیدهای آمینه در حالت کریستالی به صورت زوئتریون هستند و در کمپلکس‌های خود با فلزات به عنوان لیگاند دوتایی، با توجه به pH محلول عمل می‌کنند (Jacob et al., 2024). بنابراین، در خاک‌های قلیایی، با تجزیه آمینوکلات‌ها در خاک، اسیدهای آلی حاوی گروه عاملی $-COO^-$ آزاد شده و با افزایش غلظت یون‌های H^+ ، pH محلول خاک اسیدی می‌شود. همچنین آمینوکلات‌ها با کلات کردن روی می‌توانند از تشکیل ترکیبات نامحلول این فلز جلوگیری کرده و سبب افزایش قابلیت دسترسی آن شوند. این فرآیند می‌تواند به‌طور غیرمستقیم بر pH تأثیر بگذارد، زیرا هیدروکسیدهای فلزی یا کربنات‌های کمتری تشکیل می‌شوند (Vodyanitskii et al., 2010; Yoon et al., 2024).

۲۴۹ کاربرد آمینوکلات‌های روی و کود سولفات روی بر غلظت گونه‌های شیمیایی غالب روی در فاز محلول خاک با استفاده از مدل ژئوشیمیایی Visual MINTEQ

در این مطالعه تأثیر تیمارها بر غلظت گونه‌های غالب روی (Zn^{2+} ، $Zn-DOM$ و $ZnSO_4$) در خاک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تجزیه واریانس داده‌ها حاکی از معنی‌دار بودن تفاوت بین اثر تیمارهای کودی مختلف بر غلظت گونه‌های غالب روی در محلول خاک بود ($p \leq 0.01$) (جدول ۴).

جدول ۴. تجزیه واریانس اثر تیمارهای پرایمینگ بذر افتابگردان بر غلظت گونه‌های شیمیایی غالب روی در فاز محلول خاک.

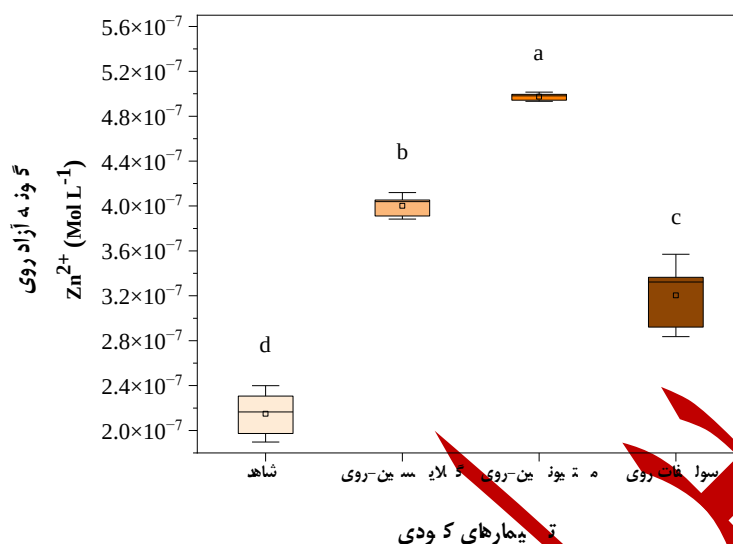
منابع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات
		$ZnSO_4$
بلوک	۲	$1/6 \times 10^{-16} ns$
تیمار	۳	$2/6 \times 10^{-15} **$
خطا	۶	$3/3 \times 10^{-15}$
ضریب تغییرات	-	۱۱/۷

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

۲۵۸ گونه آزاد روی (Zn^{2+})

نتایج حاصل از مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که کاربرد پرایمینگ آمینوکلات‌های روی و کود سولفات روی، سبب افزایش معنی‌دار غلظت گونه Zn^{2+} در محلول خاک نسبت به تیمار شاهد شد (شکل ۶). تیمارها سبب افزایش ۴۹/۰ تا ۱۳۱/۴ درصد غلظت گونه Zn^{2+} در محلول خاک (شکل ۶) در مقایسه با تیمار شاهد شدند. این افزایش در مورد تیمارهای آمینوکلات‌های روی بیشتر از سولفات روی بود (شکل ۶).

۲۶۲
۲۶۳



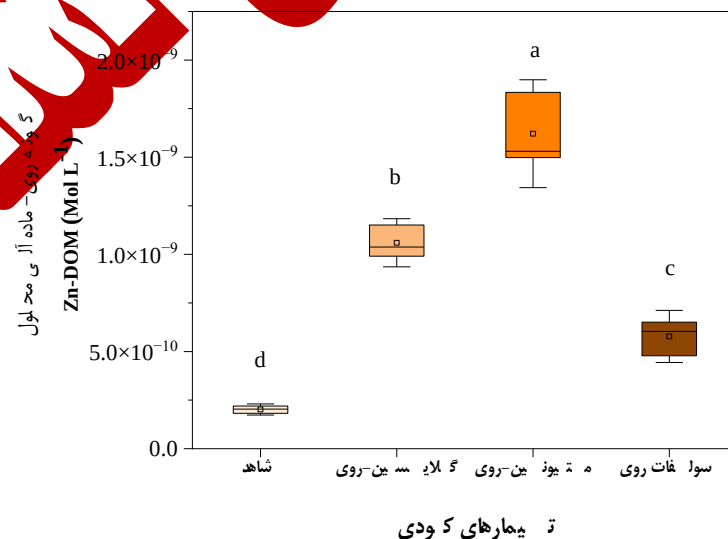
۲۶۴

۲۶۵ شکل ۶. مقایسه میانگین تأثیر تیمارهای پرایمینگ بذر آفتابگردان بر غلظت گونه آزاد روی (Zn^{2+}) در فاز محلول خاک. حروف همانند بیانگر عدم تفاوت معنی دار
۲۶۶ براساس آزمون توکی است ($p \leq 0.05$).
۲۶۷

۲۶۸

گونه کمپلکس شده با ترکیبات آلی (Zn-DOM)

۲۶۹ نتایج حاصل از مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که پرایمینگ آمینوکلات‌های روی و کود سولفات روی، سبب افزایش معنی دار غلظت گونه Zn-DOM
۲۷۰ در محلول خاک نسبت به تیمار شاهد شد (شکل ۷). تیمار آمینوکلات متیونین-روی، بیشترین تأثیر را بر افزایش غلظت گونه Zn-DOM
۲۷۱ در محلول خاک در مقایسه با تیمار شاهد داشت (شکل ۷).
۲۷۲



۲۷۳

۲۷۴ شکل ۷. مقایسه میانگین تأثیر تیمارهای پرایمینگ بذر آفتابگردان بر غلظت گونه روی کمپلکس شده با ترکیبات آلی (Zn-DOM) در فاز محلول خاک. حروف همانند

۲۷۵

بیانگر عدم تفاوت معنی‌دار براساس آزمون توکی است ($p \leq 0.05$).

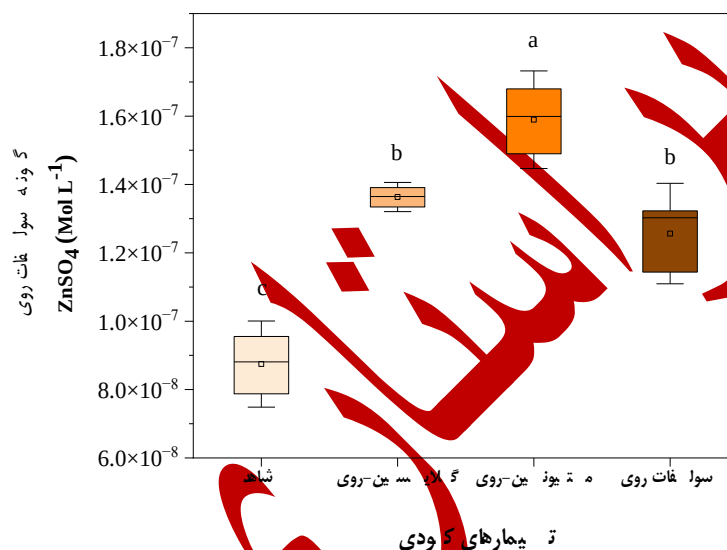
۲۷۶

گونه $ZnSO_4$

نتایج حاصل از مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که پرایمینگ آمینوکلات‌های روی و کود سولفات روی، سبب افزایش معنی‌دار غلظت گونه $ZnSO_4$ در محلول خاک نسبت به تیمار شاهد شد (شکل ۸). تیمارها سبب افزایش $43/6$ تا $81/7$ درصد غلظت گونه $ZnSO_4$ در محلول خاک 278 در مقایسه با تیمار شاهد شدند. تیمار آمینوکلات متیونین- روی و کود شیمیایی سولفات روی به ترتیب بیشترین و کمترین تاثیر را بر افزایش 279 غلظت گونه $ZnSO_4$ داشتند. تفاوت معنی داری بین تیمارهای آمینوکلات گلايسين- روی و کود شیمیایی سولفات روی در افزایش غلظت گونه 280 $ZnSO_4$ در محلول خاک وجود نداشت (شکل ۸).

۲۸۱

۲۸۲



۲۸۳

شکل ۸. مقایسه میانگین تاثیر تیمارهای پرایمینگ بدر آفتابگردان بر غلظت گونه سولفات روی ($ZnSO_4$) در فاز محلول خاک. حروف هم‌اند بیانگر عدم تفاوت معنی‌دار براساس آزمون توکی است ($p \leq 0.05$).

۲۸۵

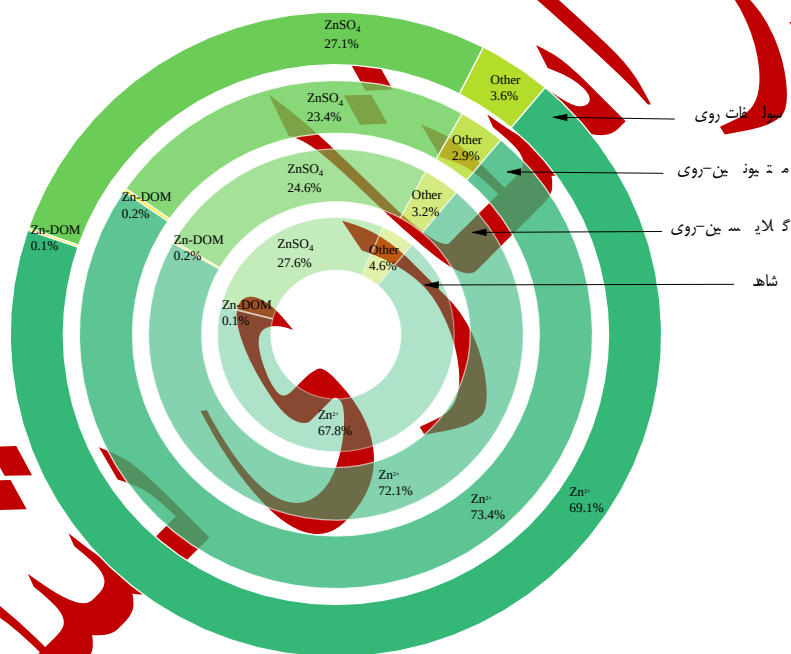
۲۸۶

با توجه به نتایج به دست آمده از مدل ژئوشیمیایی Visual MINTEQ، گونه‌های Zn^{2+} و $ZnSO_4$ و Zn-DOM به ترتیب گونه‌های 287 شیمیایی غالب روی، در محلول خاک را تشکیل دادند. به طور کلی براساس نتایج این پژوهش، کاربرد آمینوکلات‌های روی سبب افزایش غلظت 288 تمامی گونه‌های غالب روی در محلول خاک شد. گونه‌های Zn^{2+} ، $ZnSO_4$ و Zn-DOM بیش از 97 درصد کل روی محلول را تشکیل دادند و 289 غلظت سایر گونه‌ها ناچیز بود. نتایج نشان داد که حدود $67/7$ تا $73/3$ درصد از غلظت کل روی محلول را گونه Zn^{2+} به خود اختصاص داده است 290 (شکل ۹). به طور معمول، گونه Zn^{2+} شکل غالب روی در محلول خاک را تشکیل می‌دهد (Pearson et al., 2006; Khoshgoftarmanesh et al., 2006; 291 et al., 2018). غلظت گونه Zn^{2+} متأثر از غلظت روی محلول و نیز فراوانی لیگاند‌های آلی بوده و نشان دهنده ظرفیت کمپلکس‌سازی محلول 292 خاک است (Pearson et al., 2018). با توجه به نتایج این پژوهش، pH خاک و غلظت کربن آلی محلول، عوامل موثر بر الگوی توزیع گونه‌های 293 شیمیایی روی و نیز آزادسازی آن از فاز جامد به محلول خاک بود (شکل ۲ و ۳). pH خاک مهمترین عامل کنترل کننده غلظت گونه‌های شیمیایی 294 مختلف روی است (Jacquat et al., 2009). کاهش pH خاک، سبب افزایش قابلیت دسترسی فلزات و افزایش غلظت گونه آزاد فلز می‌شود 295 (Tahervand and Jalali, 2016). آمینوکلات‌ها به واسطه داشتن گروه عاملی کربوکسیل ($-COO^-$)، سبب تعدیل pH خاک به ویژه در خاک‌های 296 آهکی شده (Souri, 2016) که سبب کاهش بارهای منفی وابسته به pH سطوح اکسیدها و مواد آلی خاک می‌شود؛ بنابراین بر الگوی توزیع 297 گونه‌های شیمیایی و قابلیت دسترسی فلزات تأثیر می‌گذارند.

۲۹۸

علاوه بر این، آمینوکلات‌ها می‌توانند با مواد آلی موجود در خاک تعامل داشته باشند و به طور بالقوه منجر به تشکیل کمپلکس‌های پایدار آلی-فلزی شوند. این فعل و انفعالات ممکن است حلالیت و ترکیب کربن آلی محلول (DOC) را تغییر داده و بر نقش آن در فرآیندهای خاک تأثیر بگذارد (Yu et al., 2002; Brailsford et al., 2019). با توجه به نتایج این پژوهش، تغییرات غلظت گونه روی کمپلکس شده با ترکیبات آلی در محلول خاک، متأثر از روند تغییرات کربن آلی محلول خاک است (شکل ۳). از سوی دیگر، آمینوکلات‌ها ممکن است بر فعالیت جوامع میکروبی در خاک تأثیر بگذارند (Souri and Hatamian, 2018). میکروارگانیسم‌ها نقش مهمی در تجزیه مواد آلی داشته و تغییرات در فعالیت میکروبی می‌تواند بر گردش و ترکیب کربن آلی محلول تأثیر بگذارد. Mousavi et al. (2018) دریافتند که اکسیداسیون مواد آلی توسط میکروارگانیسم‌ها در محیط ریزوسفر گیاه آفتابگردان به طور موثری پویایی روی را در محیط خاک تحت تأثیر قرار داده؛ به طوریکه که تشکیل کمپلکس‌های محلول روی-DOC را در شرایط خاک آهکی دچار کمبود روی تسهیل می‌کنند.

بنابراین تشکیل کمپلکس‌های آمینوکلات روی ممکن است نحوه ارتباط روی با مواد آلی محلول را تغییر دهد و موجب افزایش غلظت گونه Zn-DOM در محلول خاک و به طور بالقوه بر سرنوشت محیطی آن تأثیر بگذارد. این نتایج در کاربرد نانو ذرات اکسید روی توسط عبدالهی و همکاران (۱۳۹۸) نیز تایید شده است. این پژوهشگران دریافتند که به دنبال کاهش pH خاک و افزایش آزادسازی روی از فاز جامد خاک درصد گونه Zn^{2+} و Zn-DOM در محلول خاک افزایش یافت.



شکل ۹. نمودار توزیع غلظت گونه‌های غالب روی در محلول خاک. Zn^{2+} : گونه آزاد روی، Zn-DOM: گونه روی کمپلکس شده با ترکیبات آلی، $ZnSO_4$: گونه سولفات روی، Other: سایر گونه‌ها.

اثر کاربرد تیمارهای کودی مختلف بر غلظت روی در گیاه

نتایج حاصل از تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر کاربرد تیمارهای کودی مختلف بر غلظت روی در دانه و برگ آفتابگردان معنی‌دار بود ($p \leq 0.01$) (جدول ۵).

جدول ۵. تجزیه واریانس اثر تیمارهای پرایمینگ بذر بر غلظت روی دانه و برگ گیاه آفتابگردان.

منابع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات	
		روی دانه	روی برگ
بلوک	۲	۰/۳ ^{ns}	۱/۴ ^{ns}
تیمار	۳	۱۶/۵ ^{**}	۱۲۲/۹ ^{**}
خطا	۶	۱/۶	۰/۸
ضریب تغییرات	-	۲/۳	۴/۱

^{ns} و ^{**} به ترتیب عدم معنی داری و معنی داری در سطح احتمال ۱ درصد

۳۲۱

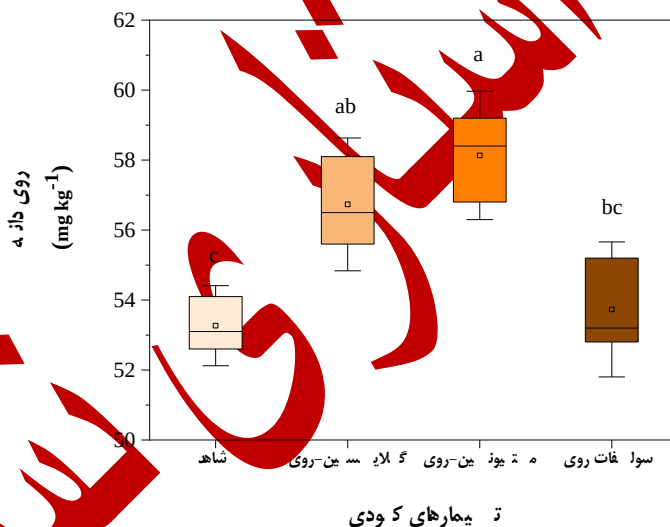
۳۲۲

۳۲۳

غلظت روی دانه آفتابگردان

نتایج حاصل از مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که پرایمینگ آمینوکلات‌های روی سبب افزایش معنی‌دار غلظت روی در دانه آفتابگردان نسبت ۳۲۴ به تیمار شاهد شد (شکل ۱۰). کاربرد کود سولفات روی تأثیر معنی‌داری بر غلظت روی دانه نسبت تیمار شاهد نداشت. در مقابل تیمارهای ۳۲۵ آمینوکلات‌های گلیسین-روی و متیونین-روی، به ترتیب سبب افزایش ۶/۵ و ۹/۱ درصدی میزان روی دانه در مقایسه با تیمار شاهد شدند ۳۲۶ (شکل ۱۰).

۳۲۷



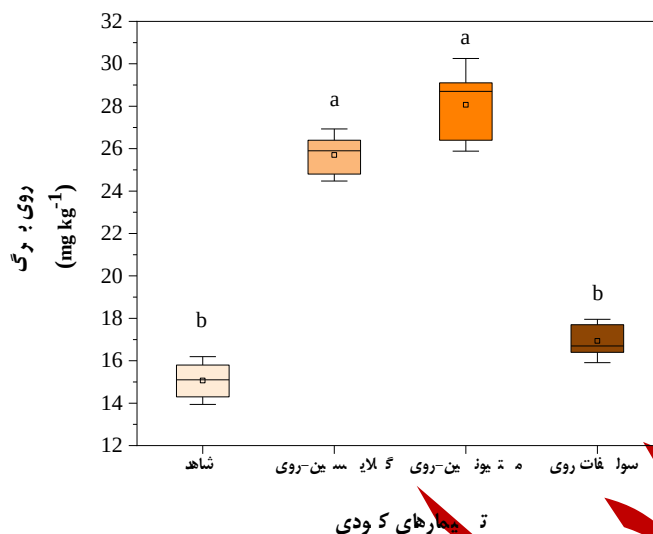
۳۲۸

شکل ۱۰. مقایسه میانگین تأثیر تیمارهای پرایمینگ بذر بر غلظت روی در دانه گیاه آفتابگردان. حروف همانند بیانگر عدم تفاوت معنی‌دار براساس آزمون توکی است ۳۲۹
۳۳۰ ($p \leq 0.05$)

۳۳۱

غلظت روی برگ آفتابگردان

نتایج حاصل از مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که پرایمینگ آمینوکلات‌های روی سبب افزایش معنی‌دار غلظت روی برگ آفتابگردان نسبت به ۳۳۲ تیمار شاهد شد (شکل ۱۱). کاربرد آمینوکلات‌های گلیسین-روی و متیونین-روی، به ترتیب سبب افزایش ۷۰/۵ و ۸۶/۲ درصدی میزان روی ۳۳۳ برگ در مقایسه با تیمار شاهد شدند. با این وجود، تفاوت معنی‌داری بین این تیمارها در افزایش غلظت روی برگ وجود نداشت (شکل ۱۱). ۳۳۴
۳۳۵



شکل ۱۱. مقایسه میانگین تأثیر بیماری‌های پرایمینگ بذر بر غلظت روی در برگ گیاه آفتابگردان. حروف همانند بیانگر عدم تفاوت معنی‌دار براساس آزمون توکی است ($p \leq 0.05$)

آمینوکلات روی با افزایش نرخ فتوسنتز، متعادل کردن اثرات هورمونی و تحریک سنتز پروتئین و قند، منجر به افزایش جذب روی توسط گیاه می‌شود (Mirbolook et al., 2021). روی به شکل یک کمپلکس در آوند چوبی حرکت می‌کند (Asadi et al., 2019). همچنین با تشکیل لیگاند با اسیدهای آمینه حاوی گوگرد مانند متیونین، در آوند آبکش به دانه گیاه منتقل می‌شود (Haydon and Cobbett, 2007). Akca et al. (2022) گزارش دادند که کاربرد آمینوکلات متیونین-روی سبب افزایش ۱۹/۹ درصدی غلظت روی در گیاه ذرت نسبت به کود سولفات روی در خاک آهکی شد.

مطالعات نشان می‌دهد که پرایمینگ بذر با آمینوکلات‌های روی، از طریق تشکیل کمپلکس‌های پایدار بین اسیدهای آمینه و یون روی سبب افزایش جذب و انتقال روی در گیاه شده و غلظت آن را در دانه افزایش می‌دهد (Seddigh et al., 2015; Tabesh et al., 2020). از سوی دیگر، آمینوکلات روی می‌تواند با افزایش طول و انشعابات ریشه، سبب افزایش سطح ریشه و توانایی گیاه برای اکتشاف و دسترسی به روی در خاک شود (Souri and Hatamian, 2018; Zaheer et al., 2020). تحقیقات نشان داده‌اند که جذب کارآمد روی با بهبود رشد ریشه مرتبط بوده و مورفولوژی و میزان ترشحات ریشه نقش مهمی در جذب روی دارد (Veena and Puthur, 2022). Rasouli- (2014) Sadaghiani et al. دریافتند که تفاوت در جذب روی از خاک با تغییرات در ترکیب ترشحات ریشه، به ویژه کربوکسیلات‌ها و اسیدهای آمینه مرتبط است.

از سوی دیگر، تحقیقات نشان داده که پرایمینگ بذر با ترکیبات روی، از طریق افزایش فعالیت آنزیم‌های آنتی اکسیدانی، غلظت روی در بذر و دسترسی آن در مراحل اولیه رشد را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد (Gajalakshmi et al., 2022; Mahmoud soltani et al., 2024b). پرایمینگ بذر با کلات‌های اسید آمینه-روی می‌تواند با تأثیر بر پروتئین‌های ناقل روی، سرعت جوانه‌زنی و رشد گیاهچه را افزایش داده و منجر به تولید سیستم ریشه قوی‌تر شود که در جذب و بهبود مکانیسم‌های انتقال روی کارآمد هستند (Mirbolook et al., 2021; Abdelkader et al., 2023). آمینوکلات روی به طور کلی موثرتر از کود شیمیایی سولفات روی در افزایش غلظت روی در بخش‌های مختلف گیاه می‌باشد.

Seddigh et al. (2015) با بررسی اثر پرایمینگ آمینوکلات‌های روی بر رشد، عملکرد و کارایی تقویت زیستی سه رقم گندم، افزایش محتوای روی دانه را گزارش کردند. آنان توصیه کردند که پرایمینگ بذر با آمینوکلات‌های روی ممکن است به عنوان یک رویکرد جایگزین برای کود سولفات روی برای غلبه بر کمبود روی در خاک‌های آهکی مورد استفاده قرار گیرد. در مطالعه دیگری (Tabesh et al., 2020) دریافتند که پرایمینگ بذر دو رقم لوبیا با آمینوکلات‌های متیونین-روی و هیستیدین-روی، غلظت روی دانه را به ترتیب ۱۶/۵ و ۳۴/۳ و ۸/۵ تا

۳۳/۸ درصد در مقایسه با پرایمینگ با کود سولفات روی افزایش داد. بنابراین، پرایمینگ آمینوکلات‌های روی می‌تواند یک راهکار نویدبخش در غنی‌سازی زیستی گیاه با هدف رفع کمبود روی در چرخه غذایی انسان باشد.

همبستگی بین گونه‌های شیمیایی روی در بخش محلول خاک با غلظت روی قابل دسترس خاک و غلظت روی در دانه و برگ گیاه

نتایج همبستگی بین گونه‌های شیمیایی غالب روی در فاز محلول خاک با غلظت روی قابل دسترس خاک و غلظت روی در بخش‌های مختلف گیاه آفتابگردان تحت تأثیر تیمارهای آمینوکلات‌های روی و کود شیمیایی سولفات روی در جدول ۶ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که غلظت روی قابل دسترس خاک و نیز غلظت روی در برگ و دانه گیاه آفتابگردان پرایم شده با آمینوکلات روی و کود سولفات روی، دارای همبستگی مثبت قوی با گونه‌های شیمیایی غالب روی در محلول خاک می‌باشند. غلظت روی قابل دسترس خاک همبستگی مثبت و معنی‌دار با گونه کمپلکس شده با ترکیبات آلی ($0/96^{**}$)، گونه روی آزاد ($0/89^{**}$) و گونه سولفات روی ($0/85^{**}$) نشان داد. غلظت روی در برگ و دانه گیاه نیز همبستگی مثبت و معنی‌دار قوی با تمامی گونه‌های شیمیایی غالب روی در محلول خاک به ویژه گونه کمپلکس شده با ترکیبات آلی (به ترتیب $0/91^{**}$ و $0/79^{**}$) نشان دادند (جدول ۶). عبدالهی و همکاران (۱۳۹۹) نیز با بررسی اثر کاربرد نانوذرات اکسید آهن حامل روی و کود شیمیایی سولفات روی بر گونه‌بندی روی در خاک و جذب روی در گندم، به نتایج مشابهی دست یافتند. وجود همبستگی بالا و مثبت بین غلظت روی در برگ و دانه آفتابگردان با گونه‌های روی آزاد و کمپلکس شده با ترکیبات آلی در محلول خاک، حاکی از افزایش غلظت شکل‌های شیمیایی زیست فراهم روی برای جذب گیاه، به دنبال کاربرد آمینوکلات‌های روی می‌باشد. به عبارت دیگر، این همبستگی حاکی از افزایش دسترسی زیستی و انتقال موثر روی از خاک به بخش‌های مختلف گیاه است که اهمیت گونه‌های روی آزاد و کمپلکس‌های آلی لیگاند- روی را در مسیرهای تغذیه‌ای گیاه برجسته می‌کند.

جدول ۶. ضرایب همبستگی پیرسون بین غلظت گونه‌های غالب روی (Zn^{2+} ، $Zn-DOM$ ، Zn^{2+} و $ZnSO_4$) در فاز محلول خاک با غلظت روی قابل دسترس خاک (Soil available Zn) و غلظت روی در دانه (Seed Zn) و برگ (Leaf Zn) گیاه آفتابگردان ($p \leq 0/05$).

متغیرها	Zn^{2+}	$Zn-DOM$	$ZnSO_4$	Soil available Zn	Seed Zn	Leaf Zn
Zn^{2+}	۱					
$Zn-DOM$	$0/97^{**}$	۱				
$ZnSO_4$	$0/99^{**}$	$0/93^{**}$	۱			
Soil available Zn	$0/89^{**}$	$0/96^{**}$	$0/85^{**}$	۱		
Seed Zn	$0/79^{**}$	$0/79^{**}$	$0/67^{**}$	$0/71^{**}$	۱	
Leaf Zn	$0/81^{**}$	$0/91^{**}$	$0/81^{**}$	$0/89^{**}$	$0/69^{**}$	۱

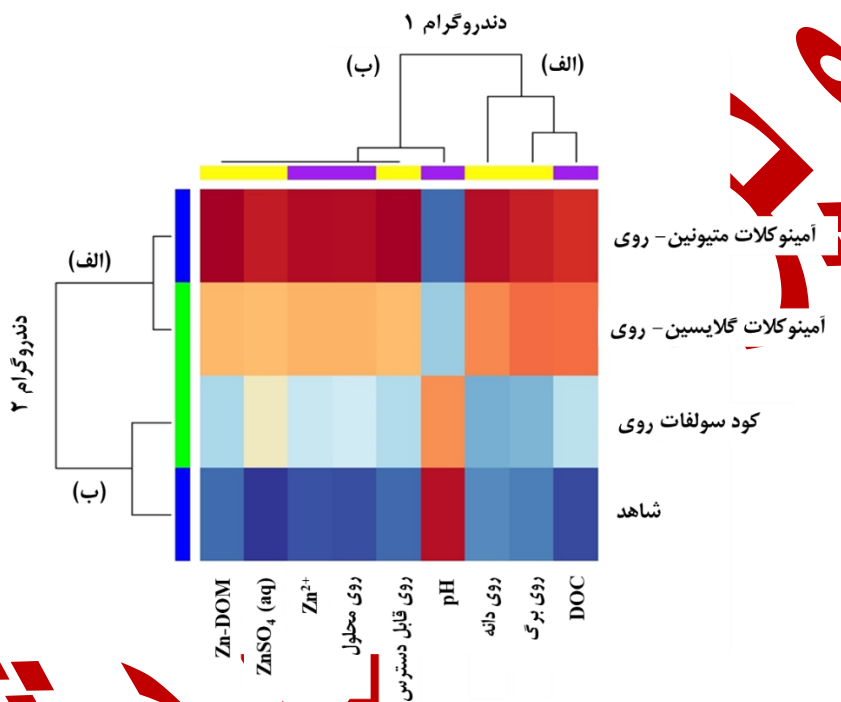
** و * به ترتیب معنی داری در سطح احتمال ۱ درصد و ۵ درصد

تجزیه و تحلیل نقشه حرارتی خوشه‌ای سلسله مراتبی (دندروگرام دوگانه)

جهت ارزیابی ارتباط بین تیمارها و متغیرهای مورد مطالعه، نقشه حرارتی خوشه‌ای ترسیم شد (شکل ۱۲). نقشه حرارتی دو دندروگرام را نشان می‌دهد: دندروگرام اول در جهت عمودی نشان دهنده غلظت گونه‌های شیمیایی غالب روی در محلول خاک، غلظت روی در برگ و دانه گیاه آفتابگردان، میزان روی محلول و قابل دسترس خاک، کربن آلی محلول و نیز pH خاک بوده و دندروگرام دوم در جهت افقی نشان دهنده تیمارهای کودی مختلف است. دندروگرام ۱ دو گروه اصلی را نشان می‌دهد، گروه (الف) که از دو زیر خوشه تشکیل شده است: اولین زیر خوشه در سمت راست دندروگرام ۱، مرتبط با میزان کربن آلی محلول خاک و غلظت روی در برگ بوده و زیر خوشه دیگر مربوط به میزان روی در دانه گیاه است. گروه (ب) نیز شامل دو زیر خوشه است: زیر خوشه اول مربوط به pH خاک، و زیر خوشه دوم گروه (ب) مرتبط با روی محلول خاک، روی قابل دسترس خاک و گونه‌های روی آزاد، سولفات روی و روی کمپلکس شده با ترکیبات آلی در محلول خاک است (شکل

۱۲).

نقشه حرارتی دو گروه عمده تیمار کودی را در دندروگرام ۲ (افقی) نشان می‌دهد. گروه اول مرتبط با آمینوکلات‌های گلايسين-روی و متيونين-روی در خوشه (الف) دندروگرام ۲ بوده که دارای مقادير بالاتري از متغيرهاي مورد مطالعه به جز pH خاک بوده بطوريكه به ترتيب بيشتري غلظت گونه روي كمپلكس شده با تركيبات آلي، روي قابل دسترس خاک و غلظت روي دانه براي آمينوكلات متيونين-روی ظاهر شده است. گروه دوم در خوشه (ب) دندروگرام ۲، مربوط به کود سولفات روي و تیمار شاهد بوده که در مقابل، با کمترین مقادير کربن آلي محلول، گونه سولفات روي، روي محلول خاک و ساير متغيرهاي مورد مطالعه و نيز بيشتري ميزان pH خاک مشخص شده‌اند (شکل ۱۲).



شکل ۱۲. نقشه حرارتی خوشه‌بندی سلسله مراتبی (دندروگرام دوگانه) مؤلفه‌های مورد مطالعه. نمودار نقشه حرارتی مقدار متغيرها (ستون‌ها) را در هر نوع تیمار کودی (ردیف) توصیف می‌کند. Zn-DOM: گونه روي كمپلكس شده با تركيبات آلي، $ZnSO_4(aq)$: گونه سولفات روي، Zn^{2+} : گونه آزاد روي و DOC: کربن آلي محلول. رنگ قرمز تیره و آبی روشن به ترتيب نشان دهنده مقادير زياد و کم بوده و طول شاخه‌های دندروگرام نشان دهنده فاصله بين متغيرها يا خوشه‌های متغيرها است که از طريق همبستگی پيرسون دو متغير محاسبه می‌شود.

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که پرایمینگ آمینوکلات‌های متيونين-روی و گلايسين-روی تاثیر مثبتی بر افزایش توانایی گیاه آفتابگردان در جذب روي از محلول خاک در شرایط کمبود روي داشت. کارایی آمینوکلات‌های روي در مقایسه با کود شیمیایی سولفات روي، بیشتر بوده و به طور قابل توجهی غلظت گونه‌های زیست فراهم روي در محلول خاک و به دنبال آن غلظت روي در برگ و دانه گیاه را افزایش داد. پرایمینگ بذر با آمینوکلات‌های روي به ویژه آمینوکلات متيونين-روی با تاثیر بر کاهش pH خاک، افزایش غلظت روي محلول، روي قابل دسترس و افزایش میزان کربن آلي محلول در خاک، سبب افزایش غلظت گونه‌های Zn^{2+} و Zn-DOM و $ZnSO_4$ در فاز محلول خاک آهکی شد. همچنین نتایج نشان داد که بین گونه‌های Zn^{2+} و Zn-DOM با غلظت روي در دانه و برگ گیاه آفتابگردان همبستگی مثبت و معنی‌داری وجود داشت. بنابراین، غلظت روي در گیاه نه تنها به مقدار کل غلظت روي در خاک، بلکه به گونه‌های حاضر در محلول خاک نیز بستگی دارد. نتایج این پژوهش، بر لزوم درک دینامیک عناصر ریز مغذی نظیر روي در سیستم خاک-گیاه و بهینه‌سازی شیوه‌های کوددهی روي

جهت بهبود کیفیت تغذیه‌ای گیاه آفتابگردان در اراضی دچار کمبود روی تأکید می‌کند. ۴۱۲

"هیچگونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد" ۴۱۳

منابع ۴۱۴

عبدالهی، علی؛ نوروزی مصیر، مجتبی؛ تقوی زاهدکلانی، مهدی و معزی، عبدالامیر (۱۳۹۸). تأثیر نانو ذرات اکسید روی و سولفات روی بر گونه‌های شیمیایی روی در فاز ۴۱۵
محلول خاک و همبستگی آن با غلظت و جذب روی در گندم. *مجله تحقیقات کاربردی خاک*، ۴(۴)، ۳۵-۴۶. ۴۱۶

عبدالهی، علی؛ نوروزی مصیر، مجتبی؛ تقوی زاهدکلانی، مهدی و معزی، عبدالامیر (۱۳۹۹). تأثیر نانوذرات اکسید آهن عامل‌دار و کود شیمیایی سولفات روی بر ۴۱۷
گونه‌بندی روی در خاک و جذب روی در گندم. *نشریه علوم آب و خاک*، ۲۴(۲)، ۸۷-۱۰۳. ۴۱۸

محمود سلطانی، شهرام؛ حسینی چالستری، مریم؛ نظری، شهرام و شکوری کتیگری، مریم (۱۴۰۳). تأثیر کاربرد همزمان پیش‌تیمار و محلول‌پاشی با عنصر روی، بر بهبود ۴۱۹
عملکرد برنج رقم هاشمی و غنی‌سازی زیستی دانه. *تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۵(۹)، ۱۴۵۱-۱۴۷۰. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.377502.669727> ۴۲۰

Abdelkader, M., Voronina, L., Puchkov, M., Shcherbakova, N., Pakina, E., Zargar, M., & Lyashko, M. (2023). Seed Priming with ۴۲۱
Exogenous Amino Acids Improves Germination Rates and Enhances Photosynthetic Pigments of Onion Seedlings ۴۲۲
(*Allium cepa* L.). *Horticulturae*, 9(1), 80. <https://doi.org/10.3390/horticulturae9010080> ۴۲۳
۴۲۴

Abdollahi, A., Masir, M.N., Taghavi, M., & Moezzi, A. (2020). Effect of Zinc Oxide Nanoparticles on Zinc Chemical Forms ۴۲۵
Species in Soil Solution Phase and its Correlation with Concentration and Uptake of Zinc in Wheat. *Applied Soil ۴۲۶
Research*, 7(4), 35-46. (In Persian) ۴۲۷

Abdollahi, A., Norouzi Masir, M., Taghavi Zahedkolaei, M. & Moezzi, A. A. (2020). Effect of functionalized iron oxide ۴۲۸
nanoparticles and zinc sulfate chemical fertilizer on zinc speciation in soil and uptake of zinc in wheat. *Journal of Water ۴۲۹
and Soil Science*, 24(2), 87-103. (In Persian) ۴۳۰

Akça, H., Danish, S., Younis, U., Babar, S. K., & Taban, S. (2022). Soil and foliar application of zinc-methionine and zinc sulfate ۴۳۱
effects on growth and micronutrients enrichment in maize cultivated in lime-rich and poor soils. *Journal of Plant ۴۳۲
Nutrition*, 45(14), 2158-2169. <https://doi.org/10.1080/01904167.2022.2046077> ۴۳۳

Asadi, E., Ghehsareh, A.M., Maghadam, E.G., Hoodaji, M., & Zabihi, H.R. (2019). Improvement of pomegranate colorless arils ۴۳۴
using iron and zinc fertilization. *Journal of Cleaner Production*, 234, 392-399. ۴۳۵
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.129> ۴۳۶

Ashmead, S. D., Wheelwright, D. C., Ericson, C., & Pedersen, M. (2000). A composition and method for preparing amino acid ۴۳۷
chelates free of interfering ions (U.S. Patent No. WO2002030948A3). Google Patents. ۴۳۸
<https://patents.google.com/patent/WO2002030948A3> ۴۳۹

Assunção, A. G. L., Cakmak, I., Clemens, S., González-Guerrero, M., Nawrocki, A., & Thomine, S. (2022). Micronutrient ۴۴۰
homeostasis in plants for more sustainable agriculture and healthier human nutrition. *Journal of experimental botany*, ۴۴۱
73(6), 1789-1799. <https://doi.org/10.1093/jxb/erac014> ۴۴۲

Bashir, S., Basit, A., Abbas, R. N., Naeem, S., Bashir, S., Ahmed, N., Ahmed, M. S., Ilyas, M. Z., Aslam, Z., Alotaibi, S. S., El- ۴۴۳
Shehawi, A. M., & Li, Y. (2021). Combined application of zinc-lysine chelate and zinc-solubilizing bacteria improves ۴۴۴
yield and grain biofortification of maize (*Zea mays* L.). *PloS one*, 16(7), e0254647. ۴۴۵
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0254647> ۴۴۶

Brailsford, F. L., Glanville, H. C., Golyshin, P. N., Johnes, P. J., Yates, C. A., & Jones, D. L. (2019). Microbial uptake kinetics of ۴۴۷
dissolved organic carbon (DOC) compound groups from river water and sediments. *Scientific reports*, 9(1), 11229. ۴۴۸
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-47749-6> ۴۴۹

Bremner, J. M., & Mulvaney, C. S. (1982). Nitrogen-Total. In A. L. Page, R. H. Miller, & D. R. Keeney (Eds.), *Methods of soil ۴۵۰
analysis: Part 2. Chemical and microbiological properties* (pp. 595-624). American Society of Agronomy. ۴۵۱

Campbell, C. R., & Plank, C. O. (1998). Preparation of plant tissue for laboratory analysis. In Y. P. Kalra (Ed.), *Handbook of ۴۵۲
reference methods for plant analysis* (pp. 37-50). CRC Press. ۴۵۳

- Elfaki, J.T., Gafer, M.O., Sulieman, M.M., & Ali, M.E. (2016). Assessment of Calcimetric and Titrimetric Methods for Calcium Carbonate Estimation of Five Soil Types in Central Sudan. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 04, 120-127.
- Gajalakshmi, R., Chitdeshwari, T., Maragatham, S., & Ravikesavan, R. (2022). Seed priming with different levels and sources of zinc on the seed germination and seedling growth of barnyard millet (*Echinocola frumentacea*). *Journal of Applied and Natural Science*, 14(3), 876–884. <https://doi.org/10.31018/jans.v14i3.3548>
- Galindo, F.S., Bellotte, J.L., Santini, J.M., Buzetti, S., Rosa, P.A., Jalal, A., & Teixeira Filho, M.C. (2021). Zinc use efficiency of maize-wheat cropping after inoculation with *Azospirillum brasilense*. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 120, 205 - 221. <https://doi.org/10.1007/s10705-021-10149-2>
- Haydon, M. J., & Cobbett, C. S. (2007). Transporters of ligands for essential metal ions in plants. *New Phytologist*, 174(3), 499–506. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2007.02051.x>
- Jacob, R. H., Afify, A. S., Shanab, S. M., & Shalaby, E. A. (2022). Chelated amino acids: biomass sources, preparation, properties, and biological activities. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(3), 2907–2921. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02333-3>
- Jacquat, O., Voegelin, A., & Kretschmar, R. (2009). Soil Properties Controlling Zn Speciation and Fractionation in Contaminated Soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 5256–5272.
- Jebri, N., Boden, R., & Braungardt, C. (2021). The effect of pH, calcium, phosphate and humic acid on cadmium availability and speciation in artificial groundwater. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1879, No. 2, p. 022020). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1879/2/022020>
- Kaur, S. & Kalra, A.K. (2022). Amino Chelate Fertilizers as the Latest Novelties in Plant Nutrition: A Review. *International Journal of Trend in Scientific Research and Development*, 6 (2), 1389-1392. URL: www.ijtsrd.com/papers/ijtsrd49432.pdf
- Khoshgoftarmanesh, A.H., Shariatmadari, H., Karimian, N., Kalbasi, M., & Zee, S.V. (2006). Cadmium and zinc in saline soil solutions and their concentrations in wheat. *Soil Science Society of America Journal*, 70, 582-589.
- Lindsay, W.L., & Norvell, W.A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42, 421-428.
- Mahmoud Soltani, S., Ebadi, A. A., Tajadoditab Rashti, K., Sartipi, S., & Shakouri Katigari, M. (2024a). Foliar spray of glycine-chelated zinc (Zn) and iron (Fe) lowered the effect of macronutrient deficiencies and enhanced rice yield components, yield, and grain biofortification. *Journal of Plant Nutrition*, 1–17. <https://doi:10.1080/01904167.2024.2378923>.
- Mahmoud Soltani, Sh., Hoseini Chaleshtori, M., Nazari, Sh., & Shakouri Katigari, M. (2024b). Co-application of Seed Priming and Foliar Spraying by Zinc, a Solution to Enhance Rice Yield and Grain Bio-fortification, *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 55 (9), 1451-1470. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.377502.669727>. (In Persian)
- Marukhlenko, A. V., Morozova, M. A., Mbarga, A. M. J., Antipova, N. V., Syroeshkin, A. V., Podoprigora, I. V., & Maksimova, T. V. (2022). Chelation of Zinc with Biogenic Amino Acids: Description of Properties Using Balaban Index, Assessment of Biological Activity on *Spirostomum Ambiguum* Cellular Biosensor, Influence on Biofilms and Direct Antibacterial Action. *Pharmaceuticals*, 15(8), 979. <https://doi.org/10.3390/ph15080979>
- McBride, M.B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, Inc., New York.
- Mirbolook, A., Rasouli-Sadaghiani, M.H., Sepehr, E., Lakzian, A. & Hakimi, M. (2021). Synthesized Zn(II)-Amino Acid and-Chitosan chelates to increase Zn uptake by Bean (*Phaseolus vulgaris*) Plants. *Journal of Plant Growth Regulation*, 40, 831–847. <https://doi.org/10.1007/s00344-020-10151-y>
- Mousavi, S. M., Sedaghat, A., & Esmaeili, M. (2024). Zinc in Plants: Biochemical Functions and Dependent Signaling. *Signaling and Communication in Plants*, 241–263. https://doi.org/10.1007/978-3-031-59024-5_12
- Mousavi, S.M., Motesharezadeh, B., Mirseyed Hosseini, H., Alikhani, H., & Zolfaghari, A.A. (2018). Root-induced changes of Zn and Pb dynamics in the rhizosphere of sunflower with different plant growth promoting treatments in a heavily contaminated soil. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.045>
- Niu, J., Liu, C., Huang, M., Liu, K., & Yan, D. (2020). Effects of Foliar Fertilization: A Review of Current Status and Future Perspectives. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 21, 104 - 118.

- .○.○ Olsen, S. R., & Sommers, L. E. (1982). Phosphorus. In A. L. Page (Ed.), *Methods of soil analysis: Part 2—Chemical and microbiological properties* (pp. 403–430). American Society of Agronomy.
- .○.○ Pearson, H. B. C., Comber, S. D. W., Braungardt, C. B., Worsfold, P., Stockdale, A., & Lofts, S. (2018). Determination and Prediction of Zinc Speciation in Estuaries. *Environmental Science & Technology*, 52, 14245–14255. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04372>
- .○.○ Rasouli-Sadaghiani, M., Sadeghzadeh, B., Sepehr, E., & Rengel, Z. (2011). Root exudation and zinc uptake by barley genotypes differing in zn efficiency. *Journal of Plant Nutrition*, 34(8), 1120–1132. <https://doi.org/10.1080/01904167.2011.558156>
- .○.○ Rhoades, J. D. (1996). Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. In D. L. Sparks (Ed.), *Methods of soil analysis: Part 3. Chemical methods* (pp. 417–435). Soil Science Society of America. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c14>
- .○.○ Sadeghzadeh, B. (2013). A review of zinc nutrition and plant breeding. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 13 (4), 905–927. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162013005000072>
- .○.○ Saleem, M. H., Usman, K., Rizwan, M., Jabri, H. A., & Alsafran, M. (2022). Functions and strategies for enhancing zinc availability in plants for sustainable agriculture. *Frontiers in Plant Science*, 13. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1033092>
- .○.○ Seddigh, M., Khoshgoftarmansh, A. H., & Ghasemi, S. (2015). The effectiveness of seed priming with synthetic zinc-amino acid chelates in comparison with soil-applied ZnSO₄ in improving yield and zinc availability of wheat grain. *Journal of Plant Nutrition*, 39(3), 417–427. <https://doi.org/10.1080/01904167.2015.1063340>
- .○.○ Smith, D. S., Bell, R. A., & Kramer, J. R. (2002). Metal speciation in natural waters with emphasis on reduced sulfur groups as strong metal binding sites. *Comparative biochemistry and physiology. Toxicology & pharmacology: CBP*, 133(1-2), 65–74. [https://doi.org/10.1016/s1532-0456\(02\)00108-4](https://doi.org/10.1016/s1532-0456(02)00108-4)
- .○.○ Souri, M. K., & Aslani M. (2018). Beneficial effects of foliar application of organic chelate fertilizers on French bean production under field conditions in a calcareous soil. *Advances in Horticultural Science*, 32(2): 265-272. <https://doi.org/10.13128/ahs-21988>
- .○.○ Souri, M. K., & Hatamian, M. (2018). Aminochelates in plant nutrition: a review. *Journal of Plant Nutrition*, 42(1), 67–78. <https://doi.org/10.1080/01904167.2018.1549671>
- .○.○ Stephan, C. H., Courchesne, F., Hendershot, W. H., McGrath, S. P., Chaudri, A. M., Sappin-Didier, V., & Sauvé, S. (2008). Speciation of zinc in contaminated soils. *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)*, 155(2), 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.12.006>
- .○.○ Tabesh, M., Kiani, S., & Khoshgoftarmansh, A. H. (2020). The effectiveness of seed priming and foliar application of zinc- amino acid chelates in comparison with zinc sulfate on yield and grain nutritional quality of common bean. *Journal of Plant Nutrition*, 43(14), 2106–2116. <https://doi.org/10.1080/01904167.2020.1771579>
- .○.○ Tahervand, S. & Jalali, M. (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.
- .○.○ Trevors, J.T., & Alloway, B.J. (2013). Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. *Heavy Metals in Soils*.
- .○.○ Veena, M., & Puthur, J. T. (2022). Seed nutrimpriming with zinc is an apt tool to alleviate malnutrition. *Environmental geochemistry and health*, 44(8), 2355–2373. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-01054-2>
- .○.○ Vodyanitskii, Y. N. (2010). Zinc forms in soils (Review of publications). *Eurasian Soil Science*, 43(3), 269–277. <https://doi.org/10.1134/s106422931003004x>
- .○.○ Walkley, A. (1947). A Critical Examination of a Rapid Method for Determining Organic Carbon in Soils: Effect of Variations in Digestion Conditions and of Inorganic Soil Constituents. *Soil Science*, 63, 251-264. <http://dx.doi.org/10.1097/00010694-194704000-00001>
- .○.○ Wolf, B. (1982). A comprehensive system of leaf analyses and its use for diagnosing crop nutrient status. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 13(12), 1035–1059. <https://doi.org/10.1080/00103628209367332>.
- .○.○ Yoon, U., Kim, J., Kim, S. H., & Jeong, K. (2024). Optimal density-functional theory method for zinc–amino acid complexes determined by analyzing structural and Fourier-transform infrared spectroscopy data. *RSC Advances*, 14(2), 1051–1055. <https://doi.org/10.1039/d3ra07172c>

- Yu, Z., Zhang, Q., Kraus, T. E. C., Dahlgren, R. A., Anastasio, C., & Zasoski, R. J. (2002). Contribution of Amino Compounds to Dissolved Organic Nitrogen in Forest Soils. *Biogeochemistry*, 61(2), 173–198. <http://www.jstor.org/stable/1469810>
- Zaheer, I. E., Ali, S., Saleem, M. H., Arslan Ashraf, M., Ali, Q., Abbas, Z., Rizwan, M., El-Sheikh, M. A., Alyemeni, M. N., & Wijaya, L. (2020). Zinc-lysine Supplementation Mitigates Oxidative Stress in Rapeseed (*Brassica napus* L.) by Preventing Phytotoxicity of Chromium, When Irrigated with Tannery Wastewater. *Plants (Basel, Switzerland)*, 9(9), 1145. <https://doi.org/10.3390/plants9091145>
- Zhang, R., Liu, Q., Xu, X., Liao, M., Lin, L., Hu, R., Luo, X., Wang, Z., Wang, J., Deng, Q., Liang, D., Xia, H., Lv, X., Tang, Y., & Wang, X. (2022). An amino acid fertilizer improves the emergent accumulator plant *Nasturtium officinale* R. Br. phytoremediation capability for cadmium-contaminated paddy soils. *Frontiers in Plant Science*, 13. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1003743>
- Zhao, A., Yang, S., Wang, B., & 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, 307–317.

06.

The effect of seed priming with zinc aminochelate and ZnSO₄ fertilizer on the chemical forms of zinc in the soil solution phase and its correlation with zinc concentration in sunflower

063

EXTENDED ABSTRACT

Background:

Zinc (Zn) is a critical micronutrient for plant growth and development. Despite its importance, Zn availability in calcareous soils is frequently restricted due to high pH levels and elevated carbonate content, which reduce Zn solubility and hinder plant uptake. Addressing this challenge requires innovative solutions, such as utilizing Zn aminochelates. These chelated forms of Zn exhibit high bioavailability, enhancing nutrient absorption and improving plant resilience under adverse soil conditions. Seed priming with Zn aminochelates represents an effective strategy to increase Zn uptake, boost crop yield, and improve the nutritional quality of plants. The speciation of Zn in soil plays a pivotal role in its interaction with soil components, affecting its availability and uptake by plants. Consequently, understanding the chemical forms of Zn under various conditions is vital. Visual MINTEQ, a geochemical modeling software, offers a robust method for simulating intricate interactions and predicting the dominant Zn species in the soil solution phase. Such simulations are instrumental in optimizing Zn fertilizer management under resource-constrained conditions.

Objective(s):

This study evaluated the efficacy of seed priming with Zn aminochelates in influencing the distribution of Zn chemical species within the soil solution and examined their correlation with Zn concentrations in various plant organs.

Materials and Methods:

This study employed a randomized complete block design (RCBD) with three replications during the 2021-2022 growing season (winter to spring) at the Research Field of Shahid Chamran University of Ahvaz, using sunflower (*Helianthus annuus* L. cv. Oscar) as the test crop. The experimental treatments consisted of seed priming with zinc glycine [Zn(Gly)₂] and zinc methionine [Zn(Met)₂] aminochelates (2%), ZnSO₄ (2%) fertilizer, and a control treatment (without priming). Following the cultivation period, key soil chemical properties were analyzed, including pH, dissolved organic carbon (DOC), cations and anions, and soil-soluble, Zn soil-available Zn, and Zn concentrations in plant leaves and seeds. The dominant Zn species in the soil solution phase were predicted using Visual MINTEQ, a geochemical modeling software.

Results and Discussion:

The findings demonstrated that Zn aminochelates significantly reduced soil pH. The application of [Zn(Gly)₂] and [Zn(Met)₂] aminochelates markedly increased DOC, soil-soluble Zn, soil-available Zn, and Zn concentrations in both leaves and seeds compared to the control treatment. Among the treatments, Zn aminochelates outperformed ZnSO₄ fertilizer in enhancing Zn solubility and availability in the soil. Seed priming with Zn aminochelates and ZnSO₄ fertilizer significantly influenced the distribution of Zn chemical species in the soil solution. The concentrations of free Zn ions (Zn²⁺), Zn bound to dissolved organic matter (Zn-DOM), and ZnSO₄ species, identified as the dominant Zn species in the soil solution phase, increased significantly compared to the control. Notably, the priming treatment with [Zn(Met)₂] aminochelate resulted in the highest concentration of Zn-

۵۹۴ DOM. A strong, positive correlation was observed between seed Zn concentration and the concentrations of Zn^{2+} ($r = 0.737^{**}$) and
۵۹۵ Zn-DOM ($r = 0.788^{**}$), recognized as Zn's bioavailable forms.

۵۹۶ **Conclusions:**

۵۹۷ Priming with Zn aminochelates effectively mitigates Zn deficiency by improving nutrient acquisition during critical stages of plant
۵۹۸ growth. This method addresses Zn deficiency and enhances sustainable agricultural practices by increasing nutrient use efficiency
۵۹۹ and crop yield in difficult soil conditions. Visual MINTEQ for Zn speciation offers a deeper understanding of Zn chemical
۶۰۰ dynamics, enabling better decision-making for sustainable resource utilization.

۶۰۱ **Author Contributions**

۶۰۲ Mina Alipour Babadi and Mojtaba Norouzi Masir conceived of the presented idea, developed the theory and performed the
۶۰۳ computations. Mehdi Taghavi Zahedkolaei verified analytical methods and performed the computations. Mina Alipour Babadi
۶۰۴ carried out the experiment. Mojtaba Norouzi Masir investigated software analysis and data validation and also supervised the
۶۰۵ findings of this work. Abdolamir Moezi and Afrasyab Rahnama Ghahfarokhi provided resources and investigated the laboratory
۶۰۶ soil and plant tissues analysis. Mina Alipour Babadi wrote the final version of manuscript. All authors have read and agreed to the
۶۰۷ published version of the manuscript. All authors contributed according their name place to the conceptualization of the article and
۶۰۸ writing of the original and subsequent drafts.

۶۰۹ **Data Availability Statement**

۶۱۰ Data is available on request from the authors.

۶۱۱ **Acknowledgements**

۶۱۲ The authors would like to thank the Research council of Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran for the financial
۶۱۳ support of this research (grant number: SCU.AS1401.26962).

۶۱۴ **Ethical considerations**

۶۱۵ The authors avoided data fabrication, falsification, plagiarism, and misconduct.

۶۱۶ **Conflict of interest**

۶۱۷ The author declares no conflict of interest.