

# سنتز نانوحامل‌های جدید کندرشی روی (ZnO/SiO<sub>2</sub> و ZnO/CDs): راهکاری نوین در بهبود کارایی بازیافت روی در گندم نان در خاک‌های آهکی

## چکیده

مطالعه حاضر با هدف سنتز دو نانوحامل جدید روی، کربن‌داتی (ZnO/CDs) و مزوپوروسیلیس (ZnO/SiO<sub>2</sub>) به‌عنوان کودهای کندرشی روی و مقایسه تاثیر آن‌ها و کود ZnSO<sub>4</sub> بر غلظت روی و عملکرد در دانه و شاخساره، همچنین بر کارایی بازیافت روی چهار رقم گندم نان در شرایط خاک‌های آهکی انجام شد. پس از سنتز نانوحامل‌ها، اندازه، ساختار سطحی و درصد عناصر نانوذرات ZnO شناسایی شدند. یک آزمایش گلخانه‌ای در قالب طرح فاکتوریل با هفت تیمار شامل سه منبع کودی (ZnO/CDs و ZnO/SiO<sub>2</sub> و ZnSO<sub>4</sub>) با دو شیوه مصرف؛ خاکی (۵ میلی‌گرم روی بر کیلوگرم خاک) و محلول‌پاشی (۰.۲/۱۰۰ درصد وزنی/حجمی) و چهار رقم گندم (حیدری، پیشگام، میهن و حیران) در سال ۱۴۰۲ انجام شد. نتایج نشان داد محلول‌پاشی ZnO/SiO<sub>2</sub> منجر به بالاترین غلظت روی دانه (۳۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و غلظت روی شاخساره (۵۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در هر دو رقم حیران و حیدری شد. بیشترین عملکرد دانه و شاخساره نیز با همین تیمار در ارقام مزبور مشاهده شد. نتایج آنکوباسیون خاک نشان داد رهایش روی از نانوکودهای ZnO/SiO<sub>2</sub> و ZnO/CDs به‌صورت تدریجی بود، به‌طوری‌که طی ۳۰ روز، به‌ترتیب حدود ۲۸ و ۴۲ درصد Zn<sup>2+</sup> از غلظت اولیه منابع کودی مصرفی (۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در خاک فراهم بود. درحالی‌که تمامی Zn<sup>2+</sup> موجود در کود ZnSO<sub>4</sub> در این مدت آزاد شد. کارایی بازیافت روی در پاسخ به مصرف‌خاکی منابع روی در ارقام، به‌طور معنی‌داری متفاوت و تحت تاثیر نوع کود و ژنوتیپ‌های گندم قرار گرفت. بیشترین بازیافت روی با ZnO/SiO<sub>2</sub> در ارقام حیران و حیدری و کمترین آن با ZnSO<sub>4</sub> مربوط به ارقام پیشگام و میهن بود.

کلید واژه‌ها: رهایش روی، ژنوتیپ‌های گندم، کودهای کندرشی، نانوذرات اکسیدروی

## Synthesis of New Slow-Release Nanocarriers (ZnO/SiO<sub>2</sub> and ZnO/CDs): An Innovative Approach to Enhance Zinc Recovery Efficiency in Bread Wheat Cultivation in Calcareous Soils

### Abstract

This study aimed to synthesize two novel zinc nanocarriers, carbon-dots (ZnO/CDs) and mesoporous silica (ZnO/SiO<sub>2</sub>), as slow-release zinc fertilizers and to compare their effects with ZnSO<sub>4</sub> on Zn concentration and yield of grain and shoot, as well as the zinc recovery efficiency across four bread wheat varieties under calcareous soil conditions. After synthesis, their size, surface structure, and elemental composition were characterized. A greenhouse experiment was carried out in a factorial arrangement with seven treatments, including three zinc fertilizer sources (ZnO/CDs, ZnO/SiO<sub>2</sub>, and ZnSO<sub>4</sub>), two application methods (soil application at 5 mg kg<sup>-1</sup> and foliar-spraying at 0.02% w/v), and four wheat cultivars (Heidary, Pishgam, Mihan, and Heyran) during 2023. The results showed that foliar-spraying of ZnO/SiO<sub>2</sub> resulted in the highest grain zinc concentration (38 mg kg<sup>-1</sup>) and shoot zinc concentration (56 mg kg<sup>-1</sup>) in both Heyran and Heidary. The highest grain and shoot yields were also observed under this treatment in the same cultivars. Soil incubation results indicated that zinc release from ZnO/SiO<sub>2</sub> and ZnO/CDs occurred gradually. Within 20 days, approximately 28% and 42%, respectively, of the initial Zn<sup>2+</sup> concentration (2 mg kg<sup>-1</sup>) was released, whereas 100% of Zn<sup>2+</sup> from ZnSO<sub>4</sub> was released during this period. Zinc recovery efficiency in response to zinc sources varied significantly among genotypes and was affected by fertilizer type, and wheat genotype. The highest zinc recovery efficiency was obtained with foliar-spraying of ZnO/SiO<sub>2</sub> in Heyran and Heidary cultivars, while the lowest efficiency was associated with soil application of ZnSO<sub>4</sub> in Pishgam and Mihan cultivars.

Keywords: Nano zinc oxide, Slow-release fertilizers, Wheat genotypes, Zinc Release

افزایش جهانی جمعیت و گسترش سیستم‌های کشت فشرده همراه با مصرف نامتعادل کودهای شیمیایی، به یکی از چالش‌های اصلی امنیت غذایی تبدیل شده است (Jalal et al., 2023). بنابراین توسعه راهکارهای نوین ضمن افزایش کارایی مصرف نهاده‌ها و کاهش اثرات زیست‌محیطی، ضرورتی اجتناب‌ناپذیر به‌شمار می‌آید (Yaseen et al., 2020). در این راستا، نانوتکنولوژی به‌عنوان رویکردی نوین در کشاورزی، پتانسیل بالایی در دستیابی به کشاورزی پایدار با تمرکز بر بهبود کارایی کودها و افزایش بهره‌وری محصولات دارد (Ahmad et al., 2020). نانوکودها با بهبود مدیریت مواد مغذی بخصوص ریزمغذی‌ها و افزایش کارایی آن‌ها، راهکاری مؤثر جهت کاهش تلفات و دفعات مصرف کودها ارائه داده‌اند (Munir et al., 2018; Kah et al., 2019). در بین ریزمغذی‌ها، کمبود روی مشکلات تغذیه‌ای عمده‌ای در مساحت قابل‌توجهی از زمین‌های زراعی جهان (تقریباً یک‌سوم) ایجاد کرده است (Cakmak, 2008). برآوردها نشان می‌دهد که کمبود روی و سوءتغذیه ناشی از آن، حدود ۱۷/۵ درصد از جمعیت جهان را تحت تأثیر قرار داده است (Maxfield et al., 2023). به‌ویژه در مناطقی که الگوی غذایی غالب‌شان مبتنی بر غلاتی مانند گندم است (Singh et al., 2023). چراکه گندم در مقایسه با سایر گونه‌های غلات؛ مانند چاودار، تریتیکاله و جو از کارایی پایینی در جذب روی برخوردار است (Cakmak et al., 1997; Zou et al., 2012). روی در بسیاری از فرآیندهای فیزیولوژیکی و بیوشیمیایی گیاه؛ سنتز پروتئین، متابولیسم کربوهیدرات و متابولیسم اکسین نقش دارد (Rehman et al., 2021). عواملی نظیر برهم‌کنش‌های کاتیونی مانند غلظت‌های بالای کلسیم (Deng et al., 2014)، پی‌اچ بالای خاک، حضور بی‌کربنات‌ها و اکسیدها، عدم تعادل در غلظت ماکرومغذی‌ها و تحرک پایین عنصر روی در محلول خاک، موجب کاهش کارایی جذب این عنصر برای گیاه می‌شوند (Cakmak, 2008). پیامد این شرایط، تجمع ناکافی روی در بافت‌های گیاهی و در نهایت افزایش خطر بروز سوءتغذیه انسانی است (Zulfiqar et al., 2021). امروزه در بیشتر نقاط جهان، کشت گندم به‌منظور دستیابی به امنیت غذایی در مقایسه با هر محصول تجاری دیگری افزایش یافته است (FAO, 2019; Galindo et al., 2022). برنامه HarvestPlus که در سال ۲۰۰۳ به‌عنوان یک تحقیقات جهانی و مشارکتی با هدف ارتقا امنیت غذایی آغاز به کار کرد، بر تولید محصولات غذایی اصلی غنی از ریزمغذی‌ها به منظور مقابله با کمبود آن‌ها طراحی شد (Bouis and Saltzman 2017). این ابتکار، «زیست‌غنی‌سازی» را به‌عنوان استراتژی ترجیحی برای غنی‌سازی ریزمغذی غلات معرفی می‌کند. زیست‌غنی‌سازی با استفاده از کود روی (تقویت زراعی) به‌عنوان روشی انتخابی برای افزایش محتوای روی دانه و احتمالاً بهبود عملکرد آن مطرح شده است (Dapkekar et al., 2018) و دستیابی به ژنوتیپ‌هایی با محتوای بالای روی دانه جهت کشت در خاک‌های فقیر از روی، در آینده زیست‌غنی‌سازی کشاورزی را به یک ضرورت تبدیل خواهد کرد. در برنامه‌های زیست‌غنی‌سازی غلات، انتخاب ارقام دارای کارایی بالاتر جذب روی به‌رغم تنوع ژنتیکی موجود میان آن‌ها، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (Rengel, 2001; Velu et al., 2014). نیل به این رویکرد عمدتاً از طریق غنی‌سازی مزرعه‌ای و شناسایی ارقام کارآمد امکان‌پذیر است (Gupta et al., 2022). باوجودیکه کودهای شیمیایی حاوی ریزمغذی‌ها، یکی از راهکارهای متداول برای افزایش جذب این عناصر در غلات هستند، به‌دلیل کارایی پایین جذب گیاهان (حدود ۴ تا ۸ درصد از مقدار مصرف‌شده)، پاسخگوی تقاضای تغذیه‌ای گیاه نیستند (Hussain et al., 2015). اخیراً انتقال هوشمند عناصر غذایی از طریق حامل‌های نانومقیاس به‌عنوان رویکردی نوین در کشاورزی مطرح شده است. نانوکودها بسیار کارآمد بوده و باوجود سطح وسیع خود، قادر به جذب بسیاری از ریزمغذی‌ها می‌باشند که با آزادسازی مداوم، تدریجی و متناسب با نیاز گیاه، منجر به افزایش کارایی استفاده از مواد مغذی می‌شوند (Mahmood et al., 2024). این کودها عمدتاً از طریق کپسوله‌سازی عناصر غذایی در ساختارهای نانومتخلخل یا پوشش‌های پلیمری نازک به‌شکل نانوذرات یا امولسیون تولید شده (Panpatte et al., 2016) و از نظر عملکردی در گروه کودهای کندرها قرار می‌گیرند (Chhowalla,

<sup>1</sup> Biofortification

<sup>2</sup> Nano fertilizers

<sup>3</sup> Slow Release Fertilizers

(2017). در سال‌های اخیر درخصوص تاثیر مثبت نانوکودهای روی بر افزایش ۳۰ درصدی عملکرد و بهبود محتوای ویتامین C و آنتی‌اکسیدان‌ها در گوجه‌فرنگی (Khodakovskaya et al., 2013)، افزایش ۲۵ درصدی عملکرد و محتوای پروتئین پیاز (Laware and Raskar, 2014) و افزایش ۲۳ و ۱۸ درصدی عملکرد و محتوای پروتئین دانه‌های سویا (Jalal et al., 2023) و بهبود کیفیت تغذیه‌ای، میزان کلروفیل و ویتامین C برگ‌های اسفناج (Kisan et al., 2021) نیز تحقیقات متعددی صورت گرفته است. با وجود پیشرفت‌های اخیر در توسعه نانوکودهای روی، نقش نانوحامل‌ها در تعدیل پاسخ‌های فیزیولوژیک و ژنوتیپی گیاهان کمتر مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به غلظت کم روی قابل‌دسترس (۰/۱ تا ۰/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در خاک‌های آهکی (Gupta, 2005)، یافتن روش‌های اقتصادی مناسب تولید، ضمن ارتقای کمی و کیفی عملکرد گندم در مزارع ایران (به دلیل ماهیت آهکی خاک‌ها)، نیازمند راهبردهای نوینی است که کارایی استفاده از روی را با بهره‌گیری از فناوری نانو افزایش دهد. اگرچه گندم بطور کلی کارایی پایینی در جذب و انتقال روی به دانه دارد، اما تفاوت‌های مهمی در روی کارایی میان ارقام، به‌ویژه میان گندم‌های نان وجود دارد (Dapkekar et al., 2018). با وجود ویژگی‌های شیمیایی و ساختاری متفاوت نانوحامل‌ها (بسترهای سیلیکایی در مقایسه با حامل‌های کربنی) که می‌توانند الگوهای متمایزی از رهایش، جذب و نهایتاً بازیافت روی در ژنوتیپ‌های مختلف گندم نان ایجاد کنند، ضرورت بررسی هم‌زمان اثر نانوحامل‌ها، شیوه کاربرد آن‌ها و زمینه ژنتیکی گیاه، برجسته می‌گردد. مطالعه حاضر با بکارگیری نانوحامل‌های مبتنی بر کربن و سیلیس با علم بر تنوع ژنتیکی بین ارقام گندم نان، به‌منظور دسته‌بندی ژنوتیپ‌های کارایی روی با استفاده از معیارهای عملکرد بالاتر و کارایی جذب در شرایط کمبود روی انجام شد.

## روش‌شناسی پژوهش

موادشیمیایی مورد استفاده در این مطالعه از شرکت Sigma-Aldrich، انگلستان تأمین شده‌اند که شامل تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، هیدروکسید سدیم (NaOH)، استات روی دی‌هیدرات  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  و D-فروکتوز می‌باشد.

## سنتز نانوذرات دی‌اکسید سیلیسیم ( $\text{SiO}_2$ ) و تهیه نانوکود $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$

برای سنتز نانوذرات دی‌اکسید سیلیسیم ( $\text{SiO}_2$ ) از روش کلاسیک استوبر استفاده شد (Stöber et al., 1968). بدین منظور، ۷۴ میلی‌لیتر اتانول ۹۶ درصد، ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و ۳/۱۴ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۷۵ درصد در یک بالن ریخته و مخلوط حاصل در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه بصورت یکنواخت همزده شد. سپس ۶ میلی‌لیتر تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) سریع به مخلوط افزوده شد. واکنش در همان دما به مدت ۱ ساعت تحت همزدن ادامه یافت تا تشکیل نانوذرات  $\text{SiO}_2$  انجام شد. پس از پایان واکنش، سوسپانسیون حاصل در سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. رسوب جمع‌آوری شده چندین بار با اتانول ۹۶ درصد شستشو داده شد و در نهایت در آن ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. برای تهیه این نانوکود از روش سنتز حالت جامد استفاده شد. ۰/۳ گرم استات روی دی‌هیدرات  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  با ۰/۷ گرم نانوذرات  $\text{SiO}_2$  سنتز شده به‌طور کامل مخلوط و یکنواخت گردید. سپس مخلوط تهیه‌شده در یک بوته مناسب قرار داده شد و در کوره الکتریکی در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تکلیس شد. پس از سرد شدن نمونه در دمای محیط، جهت جلوگیری از جذب رطوبت، محصول نهایی در دسیکاتور حاوی ۵۰ گرم فسفر پنتوکسید ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) به‌عنوان خشک‌کننده نگهداری شد.

## تهیه نانوکود $\text{ZnO}/\text{CDs}$

برای تهیه محلول آبی نقاط کربنی (CDs)، مخلوطی از ۵ میلی‌لیتر D-فروکتوز (۵۰۰ میلی‌مولار) و ۵ میلی‌لیتر NaOH (۵۰۰ میلی‌مولار) ترکیب و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سنتز نانوساختارهای هیبرید ZnO/CDs با استفاده از روش هیدروترمال در دمای پایین انجام شد. در این فرآیند، ۰/۲۷۴ گرم (۱۲۵ میلی‌مولار)  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  در محلول CDs در دمای اتاق حل شد. سپس pH آن با اضافه کردن تدریجی محلول NaOH ۸ مولار، در حالی که به شدت هم زده می‌شد، روی ۱۰ تنظیم شد. مخلوط حاصل به یک راکتور هیدروترمال (اتوکلاو) ۲۰ میلی‌لیتری منتقل شده و به مدت ۳ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. پس از واکنش، محصول از طریق سانتریفیوژ جمع‌آوری شده، چندین بار با آب دیونیزه شسته شده تا ناخالصی‌ها حذف شوند و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد (Bozetine et al., 2016).

### شناسایی نانوکودهای سنتز شده (ZnO/CDs و ZnO/SiO<sub>2</sub>)

برای بررسی ساختار شیمیایی نمونه‌ها، آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) با مشخصات دستگاه (Scientific Thermo، PerkinElmer، ساخت آمریکا) انجام شد. مقدار مناسبی از نمونه‌های ZnO/CDs و ZnO/SiO<sub>2</sub> تهیه شده با پتاسیم برمید خشک (KBr) آسیاب شده و فرص KBr به روش فشاری تهیه گردید. طیف‌های FT-IR در محدوده عدد موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ سانتیمتر معکوس ( $cm^{-1}$ ) ثبت شدند. به منظور بررسی مورفولوژی سطحی کودهای ZnO/CDs و ZnO/SiO<sub>2</sub>، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدایی (FESEM) مدل MIRA3، ساخت شرکت TESCAN، جمهوری چک استفاده شد. نمونه‌ها پس از قرارگیری روی نوار کربنی رسانا در شرایط خلا تصویربرداری شدند. این روش تصویربرداری با وضوح بالا امکان مشاهده دقیق ساختار، شکل ذرات و ویژگی‌های سطحی نمونه‌ها را فراهم می‌کند. تصویربرداری در ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۰ کیلوولت انجام شد. همچنین به منظور تعیین ترکیب عنصری و انجام آنالیز نیمه کمی عناصر موجود در نمونه‌های کود تهیه‌شده، از طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) متصل به میکروسکوپ FESEM استفاده شد. طیف‌های EDS از چندین ناحیه و نقطه منتخب بر روی سطح نمونه‌ها ثبت گردید. اندازه هیدرودینامیکی ذرات و توزیع اندازه از نمونه‌های ZnO/CDs و ZnO/SiO<sub>2</sub> با روش پراکندگی نور دینامیک (DLS) اندازه‌گیری شد. برای این منظور، مقدار مشخصی از هر نمونه در آب دیونیزه (یا حلال مورد استفاده) پراکنده گردید و جهت دستیابی به سوسپانسیون یکنواخت، پیش از اندازه‌گیری تحت فراصوت قرار گرفت. سپس محلول بهیبه‌شده درون کووت‌های مخصوص تریبک و اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق انجام شد. نتایج به صورت میانگین قطر هیدرودینامیکی گزارش گردید. به منظور ارزیابی بار سطحی و پایداری کلئیدی از نمونه‌های ZnO/CDs و ZnO/SiO<sub>2</sub>، پتانسیل زتا نیز اندازه‌گیری شد. در این آزمون، سوسپانسیون آماده‌شده در سل زتا ریخته شد و اندازه‌گیری‌ها پس از تنظیم شرایط پایدار انجام گرفت. کلیه اندازه‌گیری‌های DLS با دستگاه Zetasizer Nano ZS-90 ساخت شرکت Malvern انگلستان انجام شد. برای کمی‌سازی مقدار عنصر روی در نمونه‌های ZnO/CDs و ZnO/SiO<sub>2</sub> از روش طیف‌سنجی نشر نوری پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-OES)، مدل Spectro Arcos، ساخت آلمان استفاده شد. جهت آماده‌سازی نمونه‌ها، حدود ۲ میلی‌گرم از هر نمونه در ۵ میلی‌لیتر از اسید کلریدریک ۲ مولار حل شد و سپس با آب دیونیزه به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رسید و برای اندازه‌گیری ICP-OES مورد استفاده قرار گرفت.

### خواص شیمیایی خاک

نمونه‌های خاک از عمق ۰-۳۰ سانتی‌متری منطقه انزل ارومیه-ایران با کمبود شدید روی (جدول ۱)، به منظور بررسی تاثیر منابع کودی روی بر برخی ویژگی‌های ارقام گندم طرح، جمع‌آوری شدند. نمونه‌ها پس از خشک شدن در هوای آزاد، با استفاده از الک ۲ میلی‌متری الک شد و خواص فیزیکوشیمیایی خاک در آزمایشگاه طبق جدول ۱ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

جدول ۱. خواص فیزیکوشیمیایی نمونه خاک

ویژگی	مقدار	ارجاعات به روش اندازه گیری
EC (dS m <sup>-1</sup> )	0.91	(Rhoades, 1996)
pH	7.69	(Thomas, 1996)
K <sub>ava</sub> (mgkg <sup>-1</sup> )	166	
P <sub>ava</sub> (mgkg <sup>-1</sup> )	1.55	(Olsen, 1954)
Texture	S-C-L	(Bouyoucos, 1962)
CaCO <sub>3</sub> (%)	14.63	(Loeppert and Suarez, 1996)
DTPA-Zn (mgkg <sup>-1</sup> )	0.2	(Lindsay and Norvell, 1978)
DTPA-Fe (mgkg <sup>-1</sup> )	4.37	"
DTPA-Mn (mgkg <sup>-1</sup> )	2.71	"
DTPA-Cu (mgkg <sup>-1</sup> )	0.56	"
Organic carbon (%)	0.53	(Walkley and Black, 1934)
Total nitrogen (%)	0.07	(Bremner, 1965)

### بررسی آزادسازی روی از نانوجاملها در خاک

آزمایش انکوباسیون خاک (مشخصات خاک در جدول ۱) برای ارزیابی ویژگی آزادسازی آهسته Zn<sup>2+</sup> از منابع کودی طرح با تیمارهای: ZnSO<sub>4</sub>, ZnO/SiO<sub>2</sub> و ZnO/CDs در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار اجرا شد. در این آزمایش، ۰/۲ میلی گرم از منابع مختلف کودی روی به ۱۰۰ گرم خاک (۲ میلی گرم بر کیلوگرم) موجود در لیوان‌های پلاستیکی افزوده شد. رطوبت خاک در طول دوره آزمایش، در سطح ۷۰ درصد ظرفیت رطوبتی با استفاده از آب مقطر حفظ شد. نمونه‌ها در شرایط تاریکی و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. نمونه‌برداری از خاک در فواصل زمانی ۰، ۳، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ روز پس از آغاز انکوباسیون انجام شد. نمونه‌ها پس از برداشت، در هوای آزاد خشک شدند. غلظت روی قابل دسترس با استفاده محلول استخراج کننده DTPA-TEA تعیین و سپس مقدار روی استخراج شده به وسیله طیفسنجی جذب اتمی (Lindsay and Norvell, 1978) اندازه‌گیری شد.

### مطالعات کشت گلخانه‌ای

این تحقیق در گلخانه تحقیقاتی دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه، در ۱۱ کیلومتری شمال غربی ارومیه به طول جغرافیایی: 0497924 و عرض جغرافیایی: 4167778، با ارتفاع ۱۳۲۰ متر از سطح دریا، در پاییز و زمستان سال ۱۴۰۲ اجرا شد. آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی به منظور ارزیابی تاثیر سه منبع کود روی ZnO/SiO<sub>2</sub> و ZnO/CDs و ZnSO<sub>4</sub> با دو شیوه کاربرد (خاکی و محلول پاشی) بر برخی ویژگی‌های کیفی چهار رقم گندم بومی منطقه (حیدری، پیشگام، مبین و حیران؛ تهیه شده از مرکز تحقیقات کشاورزی استان آذربایجان غربی) با هفت تیمار و سه تکرار انجام شد. هر گلدان با ۸ کیلوگرم خاک با کمبود شدید روی (ماهیت آهکی خاک استان) پر شد. قبل از کاشت بذرهای N-P-K مورد نیاز خاک طبق توصیه کودی برای هر گلدان؛ از منابع اوره، سوپرفسفات تریپل و سولفات پتاسیم به ترتیب به غلظت ۱۰۰، ۳۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک رسید. تیمار اول؛ نمونه کنترلی (عدم استفاده از روی)؛ تیمار دوم؛ مصرف خاکی روی از منبع ZnSO<sub>4</sub> قبل از کاشت؛ تیمار سوم؛ برگ پاشی روی از منبع ZnSO<sub>4</sub>؛ تیمار چهارم؛ مصرف خاکی روی از منبع ZnO/CDs قبل از کاشت؛ تیمار پنجم؛ برگ پاشی روی از منبع ZnO/CDs؛ تیمار ششم؛ مصرف خاکی روی از منبع ZnO/SiO<sub>2</sub> قبل از کاشت؛ تیمار هفتم؛ برگ پاشی روی از منبع ZnO/SiO<sub>2</sub>. میزان روی مصرفی در کاربرد خاکی ۵ میلی گرم روی بر کیلوگرم خاک بود و برای محلول پاشی غلظت ۰/۰۲ درصد وزنی/حجمی، در مراحل (۱) ساقه روی، (۲) قبل از ظهور سنبله و (۳) حین پرشدن دانه، (هر مرحله ۳۰ میلی لیتر) در نظر گرفته شد. ریزمغذی‌ها نیز با محلول هوگلند طی مراحل رشد در سه مرحله تأمین شدند (Hoagland et al., 1938). سپس ۱۰ بذر استریل در هر گلدان کاشته شد. پس از جوانه زنی،

تعداد گیاهان در هر گلدان، با تنک‌سازی نهال‌های اضافی به هفت کاهش یافت. در طول فصل رشد، آبیاری با استفاده از آب مقطر در حد ظرفیت زراعی انجام شد. همه گندم‌ها پس از رشد نهایی (۱۷۰ روز پس از کشت) به‌منظور تعیین پارامترهای موردنظر؛ عملکرد و غلظت روی دانه و اندام‌هوایی برداشت شدند. پارامتر بازیافت روی تعیین گردید. در نمونه‌های گیاهی، غلظت‌های روی به روش هضم خشک (Chapman and Pratt, 1961) و با استفاده از طیف‌سنج جذب اتمی تعیین شد.

## کارایی بازیافت روی

بازیابی روی (Zinc recovery) مقدار افزایش جذب روی به ازاء واحد مصرف کود روی را نشان می‌دهد و تحت تأثیر نرخ، منبع و روش کاربرد روی قرار دارد (Montoya et al., 2020). کارایی بازیافت روی شاخصی مهم در ارزیابی توانایی گیاه برای جذب، انتقال و استفاده مؤثر از روی تأمین‌شده از منابع کودی است (Marschner, 2012; Cakmak, 2008). توانایی ارقام مختلف گندم در تجمع روی در دو حالت تغذیه با و بدون روی، متفاوت است و مقادیر کل روی جذب شده در اندام‌هوایی بهتر از غلظت روی می‌تواند اختلاف بین ژنوتیپ‌ها را نشان دهد (Khoshgoftar et al., 2006). بر این اساس شاخص‌های مختلفی برای برآورد روی کارایی توسط پژوهشگران استفاده شده است؛ از جمله تفاوت جذب نمونه تیمار شده و کنترلی تقسیم بر میزان روی مصرفی (Montoya et al., 2012; 2020) در این تحقیق برای تعیین کارایی بازیافت روی با شیوه کاربرد خاکی از رابطه زیر استفاده گردید:

$$\text{معادله (۱)} \quad \text{ZnRE} = \frac{\text{Zn Ut} - \text{Zn Uc}}{\text{Zn rate}} \times 100$$

مقدار ZnRE کارایی بازیافت روی در اندام‌هوایی (مجموع دانه و شاخساره)، Zn Ut و Zn Uc مقدار روی جذب شده در اندام‌هوایی (میلی‌گرم بر گلدان) به ترتیب در شرایط کاربرد منابع کودی روی و شرایط کنترلی و Zn rate میزان مصرف روی (۴۰ میلی‌گرم بر گلدان در مصرف خاکی) می‌باشد. مقدار جذب روی براساس غلظت روی (میلی‌گرم بر کیلوگرم) و وزن خشک اندام‌هوایی (گرم در گلدان) محاسبه شد.

## تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

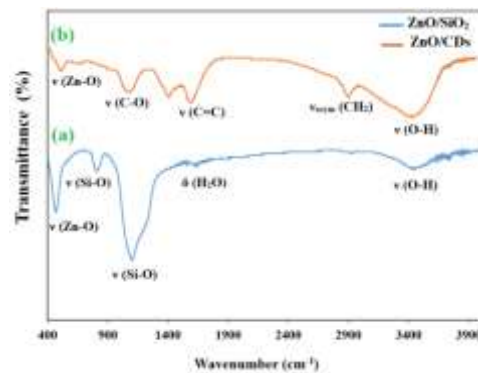
نرم‌افزار SAS برای تجزیه و تحلیل‌های آماری و مدل‌های خطی عمومی (GLM) برای تجزیه و تحلیل واریانس اثرات اصلی (منابع کودی و ارقام گندم) و تعاملات آن‌ها استفاده شد. میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح معنی‌داری  $P < 0.01$  مقایسه شدند.

## یافته‌های پژوهش

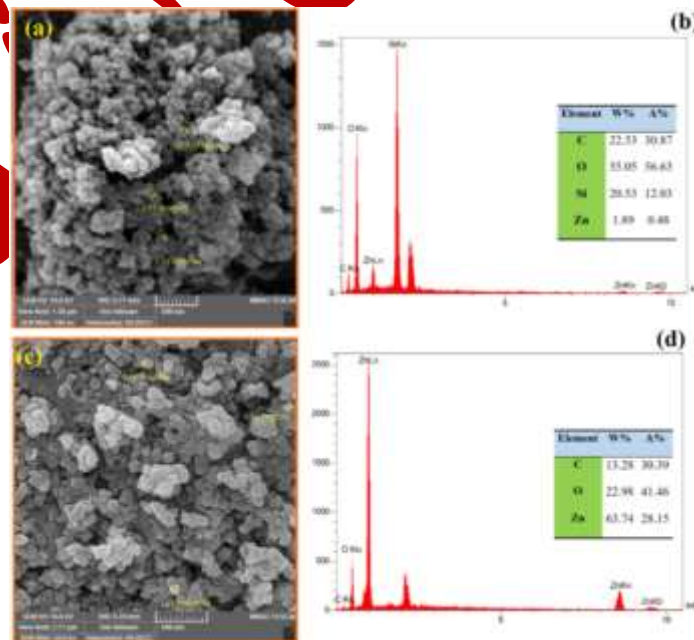
### ویژگی‌های ساختاری نانوکودهای سنتز شده

در شکل ۱ طیف FT-IR نانوکودهای ZnO/CDs و ZnO/SiO<sub>2</sub> ارائه شده است. باند پهن مشاهده شده در ناحیه عدد موجی  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۴۸ به ارتعاش کششی گروه OH مولکول آب مربوط بوده و ارتعاش خمشی مولکول آب در محدوده عدد موجی  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۴۷ مشاهده شد. ارتعاشاتی که در گستره  $\text{cm}^{-1}$  ۸۱۲ و  $\text{cm}^{-1}$  ۴۷۰ ظاهر شد، به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی Si-O و Zn-O می‌باشد که تشکیل ساختار نانوکامپوزیتی ZnO/SiO<sub>2</sub> را تأیید می‌کنند. شکل ۲ و طیف EDS حضور عناصر Zn, Si, O را در ترکیب نانوکود ZnO/SiO<sub>2</sub> تأیید می‌کند. افزون بر این، به‌منظور تعیین دقیق‌تر مقدار عنصر روی، آنالیز ICP-OES انجام شد که نتایج آن

نشان داد نانوکود سنتز شده حاوی حدود ۱۶ درصد وزنی عنصر روی بود. به منظور بررسی مورفولوژی نانوکود ZnO/SiO<sub>2</sub> تصاویر FESEM مورد تحلیل قرار گرفت. تصاویر نشان داد که ذرات عمدتاً کروی بوده و مقدار کمی تجمع ذرات در آنها مشاهده شده است (شکل ۲-a). براساس نتایج DLS نیز، اندازه ذرات در نانوکود ZnO/SiO<sub>2</sub> حدود ۱۲۰ نانومتر به دست آمد. در نانوکود ZnO/CDs، ارتعاش کششی OH مولکول آب به صورت نواری پهن در محدوده‌ی عدد موجی ۳۴۲۴ cm<sup>-1</sup> و باند مشاهده شده در عدد موجی ۲۹۲۹ cm<sup>-1</sup> به ارتعاش کششی نامتقارن گروه متیلن (CH<sub>2</sub>) مربوط است. ارتعاشات کششی پیوند کربن-کربن (C=C) و کربن-اکسیژن (C-O) و روی-اکسیژن (Zn-O) به ترتیب در عددهای موجی ۱۵۹۰ cm<sup>-1</sup>، ۱۰۸۱ cm<sup>-1</sup> و ۴۷۴ cm<sup>-1</sup> ظاهر شدند. حضور این باندها تشکیل موفق ساختار نانوکامپوزیتی ZnO/CDs را تأیید می‌کند. طیف EDS نشان داد که نانوکود ZnO/CDs از عناصر C، Zn و O تشکیل شده است. علاوه بر این، به منظور تعیین دقیق‌تر میزان روی در ساختار نانوکود ZnO/CD، آنالیز ICP-OES انجام شد که نتایج، حاکی از وجود حدود ۱۴ درصد وزنی عنصر روی در نمونه سنتز شده بود. بررسی مورفولوژی نانوکود ZnO/CDs با تصاویر FESEM مطابق شکل ۲-c، نشان داد ذرات عمدتاً دارای مورفولوژی خوشه‌ای بوده و میزان اندکی تجمع ذرات وجود داشت. براساس نتایج DLS، اندازه ذرات در نانوکود ZnO/CDs حدود ۱۱۴ نانومتر به دست آمد.

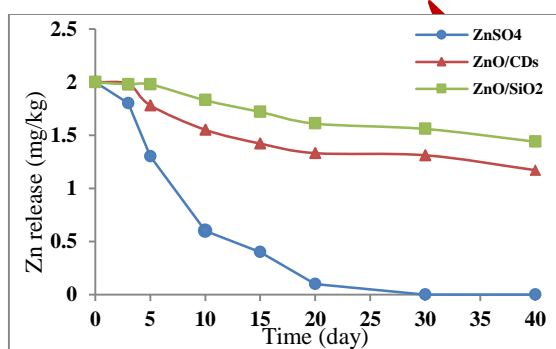


شکل ۱. طیف‌های FT-IR مربوط به (a) نانوذرات ZnO/SiO<sub>2</sub> و (b) نانوذرات ZnO/CDs



### بررسی فراهمی روی در کاربرد ترکیبات کودی سنتز شده طی زمان

الگوی تغییرات فراهمی روی از کودهای ZnSO<sub>4</sub>، ZnO/SiO<sub>2</sub> و ZnO/CDs در خاک، در شکل ۳ ارائه شده است. مطابق شکل، منابع کودی مورد بررسی، الگوی متفاوتی از فراهمی روی در خاک نشان دادند. غلظت اولیه روی در تیمارها، ۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم در نظر گرفته شده بود. براساس نتایج، تمام فراهمی روی از منبع ZnSO<sub>4</sub> طی ۳۰ تقریباً به صفر رسید. در حالی که فراهمی Zn<sup>2+</sup> از منابع ZnO/CDs و ZnO/SiO<sub>2</sub> به صورت کاملاً تدریجی و تا روز ۴۰ بصورت کاهشی ادامه داشت تا به ترتیب به غلظت‌های ۱/۴۴ و ۱/۱۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید. این نتایج نشان داد که استفاده از نانوحامل‌هایی نظیر مزوپور سیلیکا و نقاط کربنی می‌تواند منجر به رهایش کنترل شده یون Zn<sup>2+</sup> گشته و پتانسیل بالایی در بهبود کارایی مصرف کودهای روی در خاک را فراهم آورند.



شکل ۳. الگوهای فراهمی روی از منابع مختلف کود روی ZnO/CDs و ZnO/SiO<sub>2</sub> و ZnSO<sub>4</sub>. نتایج نشان دهنده میانگین مقادیر سه تکرار است.

### پاسخ‌های گیاهی ژنوتیپ‌های مختلف گندم به مصرف منابع روی

#### اثر نانوحامل و ژنوتیپ بر غلظت روی دانه

اثر منابع کودی و شیوه مصرف آن‌ها بر غلظت روی دانه، در جدول ۲ ارائه شده است. بر اساس نتایج تجزیه واریانس (جدول ۳) اثرات اصلی منبع کودی، رقم گندم و همچنین اثر متقابل آن‌ها بر غلظت روی دانه در سطح یک درصد معنی‌دار بود ( $p < 0.01$ ). در شرایط کمبود روی، غلظت روی دانه در ارقام تقریباً مشابه بوده و در دامنه ۸ تا ۹/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار داشت. کاربرد منابع مختلف روی موجب افزایش معنی‌دار غلظت روی دانه‌ها نسبت به تیمار کنترلی شد. افزایش غلظت روی دانه‌ها در مصرف خاکی نسبت به شاهد بین ۳۴ تا ۲۵۰ درصد و در محلول‌پاشی بین ۷۴ تا ۲۹۳ درصد بود. محلول‌پاشی در مقایسه با مصرف خاکی اثربخشی بیشتری در بهبود غلظت روی دانه ارقام گندم نشان داد. این تفاوت در اثرگذاری می‌تواند ناشی از دسترسی مستقیم‌تر عنصر روی در روش محلول‌پاشی باشد که منجر به جذب مؤثرتر از طریق برگ‌ها و انتقال سریع‌تر به اندام‌های زایشی می‌شود. هرچند تفاوت اثرگذاری محلول‌پاشی با مصرف خاکی در نانوکودها، فاحش نبود که احتمالاً به آزادسازی تدریجی و جذب پایدارتر عنصر روی مربوط شده و نشان‌دهنده بهبود کارایی نانوکودها به دلیل آزادسازی کنترل‌شده عنصر روی بود. نانوکودهای مبتنی بر ZnO، به‌ویژه در بستر SiO<sub>2</sub>، موجب افزایش معنی‌دار شاخص مورد بررسی در تمامی ارقام گندم شدند. این افزایش تا حدود چهار برابر نسبت به نمونه‌های کنترلی و بیش از دو برابر نسبت به ZnSO<sub>4</sub> بود. بیشترین غلظت روی دانه‌ها با محلول‌پاشی و سپس مصرف خاکی نانوکود

ZnO/SiO<sub>2</sub> در ارقام حیران و حیدری (هر دو به یک میزان) به ترتیب ۳۸ و ۳۵ میلی گرم بر کیلوگرم مشاهده شد. طبق نتایج در همه تیمارها، غلظت روی دانه‌های ارقام حیران و حیدری به‌طور معناداری بیشتر از ارقام میهن و پیشگام بود (جدول ۲). پاسخ متفاوت ارقام بیانگر وجود تعامل ژنوتیپ × منبع کودی بود، عبارتی این تفاوت‌ها ممکن است ناشی از اختلافات ژنوتیپی در جذب و استفاده از عناصر غذایی باشد. مطالعات پیشین نیز بر وجود تفاوت در غلظت روی دانه در ژنوتیپ‌های گندم تاکید داشتند ( Kalayci et al., 1999; Singh et al., 2017). افزایش غلظت روی دانه در تمامی ارقام، با تیمارهای نانوکودی، با نتایج حاصل از تحقیق Alikhani و همکاران (۲۰۲۳) در استفاده از نانوکربن‌دات‌ها و Adhikary و همکاران (۲۰۲۰) در کاربرد نانواکسیدروی همخوانی داشت.

جدول ۲. تاثیر منابع مختلف کودی (ZnO/SiO<sub>2</sub>, ZnO/CDs, ZnSO<sub>4</sub>) با دو شیوه مصرف بر غلظت روی و عملکرد در دانه چهار رقم گندم

ژنوتیپ	منبع کودی	شیوه مصرف	غلظت روی ( میلی گرم بر کیلوگرم)		عملکرد (گرم بر گلدان)			
			دانه	شاخساره	دانه	شاخساره		
حیدری	ZnSO <sub>4</sub>	کنترلی	۹/۹ im	۱۸ n	۱۱/۱۳ ijk	۹/۵۹ mn		
		مصرف خاکی	۱۳ j	۲۶/۱ l	۱۱/۸۳ hi	۱۰/۷۸ l		
		محلولپاشی	۱۹/۹ h	۳۶/۵ j	۱۵/۴ g	۱۱/۹۷ j		
		ZnO/CDs	مصرف خاکی	۲۸/۸ e	۴۴/۲ e	۱۷/۲۹ de	۱۴/۰۷ efg	
			محلولپاشی	۳۲/۵ c	۴۵/۶ d	۱۸/۶۲ c	۱۴/۱۴ ef	
		ZnO/SiO <sub>2</sub>	مصرف خاکی	۳۵/۱ b	۵۳ b	۲۱/۲۱ a	۱۵/۸۹ b	
	محلولپاشی		۳۷/۶ a	۵۶/۱ a	۲۱/۷۷ a	۱۶/۵۲ a		
	پیشگام	ZnSO <sub>4</sub>	کنترلی	۸ n	۱۶ o	۷/۷۳ m	۸/۴۷ o	
			مصرف خاکی	۱۰/۸ l	۱۹/۱ n	۱۰/۵۷ kl	۹/۶۶ mn	
			محلولپاشی	۱۶/۴ j	۲۷/۷ k	۱۳/۴۴ h	۱۱/۰۶ kl	
			ZnO/CDs	مصرف خاکی	۲۲/۹ g	۳۴/۵ j	۱۵/۳۳ f	۱۲/۶ i
				محلولپاشی	۲۵/۶ f	۳۵/۸ i	۱۶/۶۶ e	۱۳/۵۱ gh
ZnO/SiO <sub>2</sub>			مصرف خاکی	۲۷ e	۴۱/۲۲ g	۱۸/۷۶ c	۱۴/۶۳ de	
		محلولپاشی	۳۲/۱ c	۴۲/۴ fg	۱۷/۹۷ bc	۱۵/۲۶ c		
میهن		ZnSO <sub>4</sub>	کنترلی	۸/۵ n	۱۶/۵ o	۱۰/۲۹ lm	۹/۱ n	
			مصرف خاکی	۱۱/۸ k	۲۰/۷ m	۱۱/۱۳ ijk	۹/۹۴ m	
			محلولپاشی	۱۸/۸ i	۲۸/۱ k	۱۲/۷۹ h	۱۱/۴۱ k	
			ZnO/CDs	مصرف خاکی	۲۴/۸ f	۳۶ i	۱۵/۸۹ f	۱۳/۴۴ h
				محلولپاشی	۲۷/۷ e	۳۸/۷ h	۱۷/۵۷ d	۱۴ e fgh
	ZnO/SiO <sub>2</sub>		مصرف خاکی	۲۹/۴ d	۴۲/۸ f	۱۹/۶ b	۱۵/۱۲ cd	
محلولپاشی		۳۲/۶ c	۴۳/۴ ef	۲۱/۱۴ a	۱۵/۸۲ b			
حیران	ZnSO <sub>4</sub>	کنترلی	۹/۷ m	۱۸ n	۱۰/۹۹ jk	۱۰/۰۱ m		
		مصرف خاکی	۱۳ j	۲۳/۲ l	۱۱/۶۹ hij	۱۰/۶۴ l		
		محلولپاشی	۲۱/۳ h	۳۳/۵ j	۱۵/۶۱ g	۱۲/۳۲ ij		
		ZnO/CDs	مصرف خاکی	۲۷ e	۴۴/۳ e	۱۷/۵۷ d	۱۳/۹۳ fgh	
			محلولپاشی	۳۲/۹ c	۴۷/۱ c	۱۸/۹ bc	۱۴/۴۹ ef	
		ZnO/SiO <sub>2</sub>	مصرف خاکی	۳۵/۲ b	۵۳ b	۲۱/۱۴ a	۱۵/۹۶ b	
محلولپاشی	۳۷/۷ a		۵۶/۲ a	۲۱/۷ a	۱۶/۵۲ a			

جدول ۳. جدول تجزیه واریانس اثر منابع کودی (با کاربرد خاکی و محلولپاشی) و ارقام گندم بر برخی ویژگی‌ها و کارایی بازیافت روی چهار رقم گندم

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات				درجه آزادی	منابع تغییرات
		غلظت روی	غلظت روی دانه	عملکرد دانه	وزن خشک اندام‌هوایی		
رقم	۳	۱۱۹/۳**	۳۲۱/۸**	۰/۴**	۰/۱۴۴**	رقم	۳
تیمار کودی	۶	۱۳۷۴/۷**	۱۸۲۸/۰**	۴/۳۵**	۱/۶۱**	تیمار کودی	۲
رقم × تیمار کودی	۱۸	۴/۹**	۱۸/۰**	۰/۰۰۸*	۰/۰۰۱ <sup>ns</sup>	رقم × تیمار کودی	۶
خطا	۵۴	۰/۳	۰/۷	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	خطا	۲۴

### اثر نانوحامل و ژنوتیپ بر غلظت روی شاخساره

تأثیر نوع کود با روش مصرف آن‌ها و رقم گندم بر غلظت روی شاخساره در جدول ۳ ارائه شده است ( $p < 0.01$ ). در شرایط کمبود روی، اختلاف غلظت روی شاخساره ارقام مختلف گندم، هم‌راستا با تحقیق Cakmak و همکاران (۱۹۹۸)، کم و میزان آن در محدوده ۱۶ تا ۱۷/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. پتانسیل متفاوت منابع روی مصرفی و اختلافات ژنوتیپی بین ارقام گندم، دامنه متفاوتی از افزایش غلظت روی در شاخساره را رقم زد. در این راستا، استفاده از نانوکودها منجر به افزایش قابل توجه غلظت روی شاخساره همه ارقام گندم نسبت به نمونه‌های کنترلی شد و محلول‌پاشی  $ZnO/SiO_2$ ، غلظت روی شاخساره ارقام گندم را به بیشترین میزان در بازه ۴۲/۴ تا ۵۶/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم رساند. ولیکن در همه تیمارها، غلظت روی در شاخساره ارقام حیران و حیدری بیشتر از ارقام میهن و پیشگام بود (جدول ۲). این تفاوت‌ها می‌تواند به ویژگی‌های فیزیولوژیکی و ریشه‌ای ارقام، از جمله فعالیت ناقل‌های عناصر کم‌مصرف و کارایی انتقال در آن‌دها، مرتبط باشد. این شاخص با محلول‌پاشی، سپس کاربرد خاکی  $ZnO/SiO_2$  برای ارقام حیران و حیدری، به ترتیب ۵۶ و ۵۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم (هر دو به یک میزان) مشاهده شد که در مقایسه با نمونه کنترلی، افزایش ۲۱۱ و ۱۹۴ درصدی نشان داد که خود حاکی از توان جذب بالای روی، در این ارقام بود. پاسخ قوی‌تر این ارقام به نانوکودها نشان داد اثر متقابل رقم × نوع کود نقش مهمی در بهینه‌سازی مدیریت تغذیه روی دارد. افزایش غلظت روی شاخساره، با نتایج Jalal و همکاران (۲۰۲۳) در محلول‌پاشی با نانوکودهای روی (۲۹/۳ تا ۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، تحقیق Mazhar و همکاران (۲۰۲۳) در استفاده نانواکسید روی (۴۶/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و Singh و همکاران (۲۰۲۲) در استفاده از N+P+K به همراه نانو روی (۳/۳۴ میلی‌گرم بر ۱۰۰ گرم) همسو بود. روش مصرف نانوکودها تفاوت معنی‌داری در غلظت روی شاخساره ایجاد نکرد. ولیکن در مورد  $ZnSO_4$ ، روش مصرف، تعیین‌کننده بود. محلول‌پاشی  $ZnSO_4$  در افزایش غلظت روی شاخساره، کارآمدتر از مصرف خاکی آن عمل کرد، که بیانگر محدودیت جذب روی از خاک به دلیل تثبیت شیمیایی آن بود. در مقابل، اختلاف بین اثر بخشی محلول‌پاشی و مصرف خاکی در نانوکودها اندک بود که نشان داد این کودها حتی در مصرف خاکی نیز از کارایی بالایی برخوردارند و توانستند بر محدودیت‌های رایج جذب روی در خاک‌های آهکی غلبه کنند.

### اثر نانوحامل و ژنوتیپ بر عملکرد دانه

مطابق نتایج ارائه‌شده در جدول ۲، منابع مختلف تأمین روی تأثیر معنی‌داری بر عملکرد دانه گندم در تمامی ارقام مورد بررسی داشتند. این افزایش عملکرد، هم‌راستا با افزایش جذب روی مشاهده شد. محلول‌پاشی  $ZnO/SiO_2$  و  $ZnO/CDs$ ، منجر به افزایش ۱/۷۴ و ۱/۵۱ برابری عملکرد دانه نسبت به نمونه‌های کنترلی شد. با وجود تنوع ژنوتیپی، ارقام حیران و حیدری بهترین پاسخ به

منابع کودی و بالاترین پتانسیل عملکرد دانه را نشان دادند. رقم میهن، گرچه بالاترین افزایش عملکرد دانه را نداشت، ولی بالاترین شدت پاسخ به تیمارها و دامنه افزایش عملکرد نسبت به نمونه کنترلی را در میان ارقام با منابع کودی بخود اختصاص داد که نشان‌دهنده پاسخ‌دهی بیشتر این رقم به رفع کمبود روی بود. این، در حالی‌ست که عملکرد مطلق بالای رقم حیدری، بیانگر پتانسیل ژنتیکی بالاتر این رقم در تولید دانه بود. این نتایج بر اهمیت اثر متقابل رقم  $\times$  نوع کود در دستیابی به حداکثر عملکرد دانه تأکید دارد. نانوکود ZnO/SiO<sub>2</sub> اثر افزایشی بیشتری نسبت به ZnO/CDS بر عملکرد دانه نشان داد که می‌تواند ناشی از حضور SiO<sub>2</sub> در ساختار این نانوکود و نقش آن در بهبود کارایی مصرف عناصر غذایی و افزایش تحمل گیاه به تنش‌های فیزیولوژیک باشد. این افزایش با نتایج Azam و همکاران (۲۰۲۲)، Mahmood و همکاران (۲۰۲۴) و یافته‌های Singh و همکاران (۲۰۲۱) که با مصرف خاکی نانوذرات اکسیدروی با دوز ۵ میلی‌گرم روی بر کیلوگرم خاک در زمان کاشت بهبود قابل‌توجهی در عملکرد دانه گزارش کردند، همخوانی داشت. تغییر در شیوه کاربرد نانوکودها تأثیر معنی‌داری بر عملکرد دانه ارقام نداشت، در حالی‌که در ZnSO<sub>4</sub> محلول‌پاشی نسبت به مصرف خاکی کارآمدتر بود.

### اثر نانوحامل و ژنوتیپ بر وزن خشک شاخساره

نتایج نشان داد که اثرات اصلی منابع کود و ارقام گندم بر وزن خشک شاخساره ارقام گندم معنادار بود ( $p < 0.01$ )، ولی اثرات متقابل آن‌ها بر هم معنی‌دار نبود (جدول ۳). در شرایط کمبود روی، وزن خشک شاخساره تمامی ارقام بسیار کم و دامنه آن از ۸/۴۷ تا ۱۰/۰۱ گرم بر گلدان متغیر بود. ماده خشک شاخساره در پاسخ به کاربرد روی، به‌طور معنی‌داری افزایش یافت. سهم نانوکود ZnO/SiO<sub>2</sub> در این افزایش، بیشترین بود (جدول ۲) که نشان‌دهنده نقش مؤثر این نانوکود در ارتقای زیست‌توده گیاه بود. ارقام حیدری و حیران با تولید ۱۶/۵۲ گرم بر گلدان (هر دو به یک میزان) بیشترین ماده خشک شاخساره را با محلول‌پاشی ZnO/SiO<sub>2</sub> تولید کردند. این افزایش در مقایسه با نمونه کنترلی برای رقم حیدری ۷۲ درصد و برای رقم حیران ۶۵ درصد بود. واکنش متفاوت ارقام گندم به تیمارهای کودی می‌تواند نشان‌دهنده وجود تنوع ژنتیکی در ظرفیت تولید زیست‌توده و بهره‌وری فتوسنتزی ارقام در پاسخ به کاربرد روی باشد. افزایش وزن خشک شاخساره در تیمارهای نانوکودی را می‌توان به بهبود وضعیت تغذیه‌ای روی و به تبع آن، افزایش کارایی فتوسنتز و تحریک تقسیم و طول‌شدن سلولی نسبت داد. با توجه به نقش کلیدی روی در تنظیم هورمون‌های رشدی، تقسیم سلولی و سنتز مواد و تأمین پایدار آن از طریق نانوکودها، افزایش تجمع ماده خشک شاخساره دور از انتظار نبود. همچنین اثر هم‌افزایی SiO<sub>2</sub> در افزایش رشد ساقه، باعث بهبود استحکام بافت‌ها ضمن افزایش کارایی مصرف عناصر غذایی شد. وجود سیلیس جرم واحد طول ساقه را افزایش داده و این افزایش سبب مقاومت گیاه به ورس می‌شود (Murillo-Amador et al., 2006). تأثیر مثبت نانوذرات سیلیکا بر افزایش عملکرد اندام‌هوایی با تحقیقات Adil و همکاران (۲۰۲۲) و Abd-Elzاهر و همکاران (۲۰۲۵) هم‌راستا بود. کود ZnO/CDS نیز نتایج قابل‌قبولی ارائه داد با این ویژگی که تغییر در شیوه مصرف نانوکودها، در عملکرد شاخساره تفاوت چندانی ایجاد نکرد و کارایی مصرف خاکی تقریباً معادل محلول‌پاشی بود. این موضوع نشان‌دهنده جذب پایدار و تدریجی روی از نانوکودها بود. کود مرسوم ZnSO<sub>4</sub> وزن خشک کمتری نسبت به دو کود دیگر به‌ویژه در شیوه مصرف خاکی (به دلیل تثبیت روی در خاک و ایجاد محدودیت جذب) تولید کرد. محلول‌پاشی ZnSO<sub>4</sub> نسبت به مصرف خاکی در افزایش این شاخص مؤثرتر بود.

### تعامل نانوحامل $\times$ ژنوتیپ بر کارایی باز یافت روی

نتایج جدول ۳ نشان داد کارایی بازیافت روی در مصرف حاکی منابع کودی طرح به‌طور معنی‌داری تحت تأثیر ژنوتیپ و نوع کود آن قرار داشت. مصرف  $ZnSO_4$  منجر به کمترین مقدار کارایی بازیافت روی در اندام‌هوایی و  $ZnO/SiO_2$  مؤثرترین تیمار در افزایش این شاخص در تمامی ارقام بود. بدین معنی که هر چهار رقم طرح، با مصرف  $ZnO/SiO_2$  بالاترین کارایی بازیافت روی را نشان دادند. بازیافت روی از منابع کود اعمالی به خاک متفاوت بود. بر این اساس نانوکودهای  $ZnO/CDs$  و  $ZnO/SiO_2$  با تداوم آزادسازی روی و فراهمی شرایط دسترسی پایدار گیاه به این عنصر در مقایسه با شرایط تثبیت آن در خاک با کود  $ZnSO_4$ ، افزایش چند برابری کارایی را نشان دادند (جدول ۴). در تحقیق Zulfiqar و همکاران (۲۰۲۰) نیز کارایی بازیافت برای  $ZnSO_4$ ،  $1/26 - 1/39\%$  و Kumar و همکاران (۲۰۱۸) مقدار آن  $2/25 - 2/3\%$  گزارش شد. انتخاب ژنوتیپ‌های کارآمد گیاه در مقایسه‌های روی کارایی مهم است. اگرچه گندم ذاتا روی کارایی پایینی دارد، اما تفاوت‌های مهمی در روی کارایی میان ارقام گندم‌های نان وجود دارد (Dapkekar et al., 2018). به‌طور کلی، ارقام حیدری و حیران با داشتن کارایی بهتر در جذب روی، به‌عنوان ژنوتیپ‌های با کارایی بازیافت بیشتر روی نسبت به ارقام پیشگام و میهن شناسایی شدند. برتری این ارقام در کارایی بازیافت، احتمالاً به ویژگی‌های ژنتیکی و توانایی متفاوت آن‌ها در جذب و استفاده از روی توسط ریشه‌ها و ناقل‌های این ارقام، کارایی بالاتر در انتقال آوندی و تخصیص بهتر این عنصر به اندام‌های زایشی باز می‌گردد. بر این اساس کارایی جذب و استفاده از روی صرفاً تابع فراهمی عنصر در خاک نبوده، بلکه به ظرفیت ژنتیکی گیاه برای جذب، انتقال و تخصیص روی نیز وابسته است. کارایی بالاتر نانوکودها می‌تواند با رهایش تدریجی و زیست‌فراهمی بالاتر روی متناسب با نیاز گیاه در حال رشد، جذب پایدارتر و کنترل‌شده‌تری برای گیاه مرتبط باشد. مطالعه حاضر به‌منظور دسته‌بندی ژنوتیپ‌های با کارایی بازیافت روی بیشتر با استفاده از معیارهای عملکرد بالاتر و کارایی جذب بیشتر در شرایط کمبود روی ضمن بررسی کارایی منابع کودی طرح انجام شد. این یافته‌ها اهمیت تلفیق اصلاح نباتات با راهبردهای نوین کوددهی را برای بهینه‌سازی استفاده از منابع غذایی در گیاهان برجسته می‌سازد.

جدول ۴. مقادیر درصد کارایی بازیافت روی (Zinc recovery efficiency) در اندام‌هوایی ارقام گندم از منابع کودی در شیوه کاربرد حاکی

ارقام گندم	منابع کودی روی		
	$ZnSO_4$	$ZnO/CDs$	$ZnO/SiO_2$
حیدری	۰/۳۰ <sup>f</sup>	۲/۱ <sup>c</sup>	۳/۲۶ <sup>a</sup>
پیشگام	۰/۲۱ <sup>h</sup>	۱/۴۳ <sup>e</sup>	۲/۲۴ <sup>bc</sup>
میهن	۰/۲۶ <sup>g</sup>	۱/۶۱ <sup>d</sup>	۲/۴۷ <sup>b</sup>
حیران	۰/۲۹ <sup>g</sup>	۲/۰۱ <sup>c</sup>	۳/۲۵ <sup>a</sup>

## بحث

تعامل میان ترکیبات مختلف مبتنی بر فلز و خاک بینش‌های ارزشمندی را در کاربردهای احتمالی آن‌ها در کشاورزی ارائه می‌دهد (Marrugo-Negrete et al., 2017). به بیان Ghasemi و همکاران (۲۰۱۳) کمپلکس‌سازی، قابلیت تجزیه ترکیبات را کاهش داده و مدت زمان ماندگاری آن‌ها در خاک را افزایش می‌دهد. در این مطالعه، پتانسیل نانوکودهای  $ZnO/SiO_2$  و  $ZnO/CDs$  به‌عنوان راه‌حلی نوآورانه در بهبود کارایی بازیافت روی در ارقام مختلف گندم بررسی شد. آزمایش آنکوباسیون منابع روی طرح، نرخ‌های متفاوتی از فراهمی روی در خاک، طی زمان نشان دادند. سطح ویژه بالای سیلیکا (تقریباً ۱۰۰ مترمربع بر گرم) و حجم حفره‌ها (۰/۱۵ میرمکعب بر گرم) محیط مناسبی برای محبوس کردن نانوذرات ZnO فراهم کرده است و گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل در کربن‌دات‌ها با یون‌های روی تشکیل کمپلکس‌های پایدار می‌دهند (Khayal et al., 2021; Yuvaraj & Subramanian, 2021)

که بر حاملیت این نانو ذرات اشاره دارد. فراهمی اولیه روی از حامل‌های نانو ( $ZnO/CDs$  و  $ZnO/SiO_2$ ) در خاک برای ۱۰ روز اول سریع، اما پس از آن به صورت آهسته و تدریجی بود. بطوریکه فراهمی روی خاک از غلظت ۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم در نانوحامل‌های  $SiO_2$  و  $CDs$  پس از ۴۰ روز، به ترتیب به ۰/۵۶ و ۰/۸۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید، درحالی‌که برای  $ZnSO_4$  صفر شد. پیش از این، مطالعات Kumar و همکاران (۲۰۱۸) نیز بر فراهمی تدریجی روی از نانوالیاف کربنی در خاک تأکید داشتند. Yuvaraj و Subramanian (۲۰۲۱) در مطالعه خود با استفاده از نانوکودهای کربنی حاوی سولفات‌روی، فراهمی ۲/۵ میلی‌گرم روی پس از ۲۵ روز در خاک را مشاهده کردند. ویژگی‌های خاص نانوحامل‌ها باعث کاهش اتلاف کود و افزایش قابلیت جذب روی گیاه، حتی در خاک‌های با محدودیت جذب روی (آهکی) و با شیوه مصرف خاکی گردید. از مراحل فیزیولوژیکی انتقال و انباشت روی به دانه، جذب ریشه‌ای و انتقال از ساقه به دانه می‌باشد و بیشتر روی تخصیص یافته به دانه گندم ناشی از ورود روی به ساقه‌ها پس از گلدهی است (Garnett and Graham, 2005). در این حالت، انتقال روی از طریق آوندهای چوبی و از طریق پروتئین‌های پیوندی با فلز شیره انجام می‌شود (Page et al., 2006). رهش کُند روی در نانوکودها (براساس آزمایشات انکوباسیون) همزمان با مراحل نیاز گیاه و کارایی بالای جذب و انتقال موادمغذی، غنی‌سازی زراعی دانه را به همراه دارد (Adhikary et al., 2020; Umar et al., 2021; Mazhar et al., 2023). همچنین، بار منفی سطح آن‌ها (میلی‌ولت  $-24/88$   $ZnO/CDs$  و  $-18/69$   $ZnO/SiO_2$ ) به دلیل گروه‌های عاملی مانند  $Si-O$  و  $OH^-$  می‌تواند حمل و نقل روی از ریشه به شاخساره گیاهان را تقویت کند (Alikhani et al., 2023). استفاده از نانوکودها در مراحل اولیه و انتهایی رشد محصولات، می‌تواند تأثیرگذاری بهتری در غنی‌سازی بیولوژیکی محصولات داشته باشد، عبارتی کاربرد نانوکود روی در مراحل رشد، خوشه‌دهی و پرشش دانه‌های گندم می‌تواند توسعه دانه و غلظت روی دانه را بهبود بخشد (Jalal et al., 2022). نانوکودها در بهبود عملکرد دانه نیز از تیمارهای  $ZnSO_4$  کارآمدتر بودند. معنی‌داری اثر تیمار کودی بیانگر نقش تعیین‌کننده منبع و روش تأمین روی در پربس‌دگی دانه بود. کمبود روی منجر به عقیم شدن خوشه‌ها، توسعه ضعیف اندام‌های زایشی، کاهش فتوسنتز و در نهایت کاهش عملکرد محصول می‌شود (Azam et al., 2022). عملکرد شاخساره در خاک‌های با کمبود روی، نسبت به عملکرد دانه‌های گندم به کوددهی روی حساس‌تر است (Kutman et al., 2010) که احتمالاً به دلیل عدم تعادل ناشی از کمبود روی در توسعه ارگان‌های زایشی است (Cakmak and Engels, 1999). با توجه به بررسی‌های انجام شده ورس عامل مهمی در کاهش عملکرد گندم می‌باشد. سیلیس موجود در  $ZnO/SiO_2$  با ته‌نشین شدن در دیواره سلولی آوندچوبی؛ از فرو ریختن آوندها در شرایط تعرق زیاد جلوگیری و با استحکام ساقه موجب کاهش ورس بوته و تحمل گیاه در برابر خمیدگی می‌شود (Rajput et al., 2021; Verma et al., 2022). علی‌رغم کاربرد نرخ کمتر روی در محلول‌پاشی نسبت به کاربرد خاکی، موادمغذی به راحتی به گیاه منتقل می‌شوند (Hanwate et al., 2018). اندازه بسیار کوچک، سطح بسیار زیاد و وجود چندین سایت اتصال نانوذرات را به عنوان نانوحامل‌هایی برای مولکول‌های فعال زیستی و غیرزیستی مطرح کرده است که می‌توانند به راحتی از سلول‌ها عبور کنند (Kwak et al., 2019) و در انتقال فلز روی از آوندهای چوبی به اندام‌هوایی موثر باشند (Kulikov et al., 2014). کاربرد نانوکودهای روی می‌تواند به افزایش تحرک روی در فلوئم و افزایش دسترسی زیستی آن در آندوسپرم گیاهان زراعی کمک کند (Ahmad et al., 2020). براساس تحقیق Doolette و همکاران (۲۰۱۸)، روی می‌تواند در ۶ تا ۱۲ ساعت اول پس از محلول‌پاشی، به سرعت جذب و منتقل شود. این موضوع، در شرایطی که ریشه‌های گیاه به دلیل ویژگی‌های آهکی خاک دچار مشکل در جذب عنصر می‌گردند، اهمیت بیشتری پیدا می‌کند (Voogt et al., 2013). کارایی بازیافت روی عمدتاً توانایی جذب روی گیاه، در شرایط کمبود آن در خاک و تحت تأثیر نوع کود و تفاوت‌های ژنوتیپی گیاه در مقاومت به کمبود روی قرار دارد (Genc et al., 2006; Singh et al., 2020). براساس نتایج بیشترین سطح بازیافت روی اندام‌هوایی ارقام، با نانوکودها، بالاخص کود  $ZnO/SiO_2$  مشاهده شد. کارایی بالای نانوآکسیدهای روی ( $ZnO/CDs$  و  $ZnO/SiO_2$ ) به اندازه کوچک، افزایش سطح، خواص منحصربه‌فرد (Azam et al., 2022) و آزادسازی پایدار و متناسب با نیاز گیاه روی نسبت داده شده است (Doolette et al., 2020). Danesh-Shahraki و Naderi (۲۰۱۸) اهمیت نانوکودها را در افزایش کارایی استفاده از موادمغذی تأیید کرده‌اند. کارایی بازیافت بالای روی در ژنوتیپ‌های حیدری

و حیران، نیز می‌تواند به تفاوت در جذب روی ناشی از تغییرات در مورفولوژی ریشه، آزادسازی اسیدهای آلی متصل به روی و تفاوت‌ها در الگوی جذب و انتقال روی مربوط باشد (Rengel, 1999; Singh et al., 2019; Moretti et al., 2020). پیش از این نیز، مطالعات Peleg و همکاران (۲۰۰۸) با ۲۴ ژنوتیپ، Singh و همکاران (۲۰۱۷) با چهار ژنوتیپ و Singh و همکاران (۲۰۲۰) با ۲۵ ژنوتیپ، پتانسل شاخص کارایی روی برای غربالگری ارقام گندم در خاک‌های در مواجهه با کمبود روی را نشان داده‌اند.

## نتیجه‌گیری و پیشنهادها

بر اساس نتایج، فراهمی کنترل‌شده روی از نانوکودهای ZnO/SiO<sub>2</sub> و ZnO/CDs در خاک، تأثیر مثبتی بر تداوم دسترسی روی گیاه و بهبود کارایی بازیافت روی در گندم داشت. تفاوت‌های مشاهده شده در کارایی بازیافت روی بین ارقام مختلف گندم، پتانسیل متفاوت ارقام در پاسخ به شرایط کمبود روی را نشان داد. ارقام حیدری و حیران بالاترین کارایی بازیافت روی و بیشترین غلظت روی و عملکرد در دانه و شاخساره را با محلول‌پاشی ZnO/SiO<sub>2</sub> نشان دادند. لزوم استفاده از شیوه‌های نوین در کشاورزی و توجه به فناوری‌های نانو، وابستگی به کودهای شیمیایی و تبعات آن (آلودگی زیست محیطی) را کاهش داده و توسعه کشت گیاهان روی‌کارا، به افزایش بهره‌وری محصولات و سطح سلامت جامعه کمک می‌کند. با این حال، انجام آزمایش‌های بیشتر در شرایط گلخانه‌ای و مزرعه‌ای برای بهینه‌سازی عملکرد این نانوحامل‌ها، همچنین بررسی ژنوتیپ‌های گندم دیم با توجه به شرایط کم‌آبی حاکم بر کشور، ضروری است. انتخاب نوع و شیوه کاربرد کود باید بر اساس شرایط خاک و با در نظر گرفتن ژنوتیپ‌ها انجام شود تا بهترین نتیجه حاصل گردد. همچنین یافته‌های این مطالعه تأکید دارد که طراحی نانوکودهای روی نباید صرفاً بر افزایش فراهمی عنصر متمرکز باشد، بلکه ماهیت نانوحامل و زمینه ژنتیکی محصول نیز باید به‌طور هم‌زمان در نظر گرفته شود.

## Synthesis of New Slow-Release Nanocarriers (ZnO/SiO<sub>2</sub> and ZnO/CDs): An Innovative Approach to Enhance Zinc Recovery Efficiency in Bread Wheat Cultivation in Calcareous Soils

### EXTENDED ABSTRACT

**Introduction:** The unbalanced use of chemical fertilizers in intensive cropping systems has disrupted food security due to the increasing global population. Nanotechnology has emerged as a novel approach to enhance fertilizer efficiency and improve the productivity of agricultural products. Given that zinc deficiency in agricultural soils leads to significant nutritional problems, slow-release nanofertilizers can reduce nutrient losses and assist in better nutrient management. This study aims to identify zinc-efficient genotypes in bread wheat using newly synthesized carbon- and silica-based nanocarriers.

**Materials and Methods:** This study was conducted at the Greenhouse Research Center of Urmia University in 2023 to evaluate the effects of three Zn sources (ZnO/SiO<sub>2</sub>, ZnO/CDs, and ZnSO<sub>4</sub>) using two application methods (soil<sub>App</sub> and foliar<sub>Spry</sub>) on four wheat varieties (Heidary, Pishgam, Miham, and Heyran). The experiment utilized a factorial design with complete random blocks, consisting of seven treatments and three replicates. Each pot contained 8 kg of severely Zn-deficient soil. Before planting, necessary N-P-K nutrients were applied. In the soil<sub>App</sub> method, 5 mg/kg was applied before planting, and in the foliar<sub>Spry</sub>, Zn-containing fertilizer solution 0.02% w/v for the desired treatments was sprayed on wheat leaves in Three stages. The concentration

and yield of the grain and shoot, as well as their effect on Zn recovery efficiency, were determined. Additionally, soil incubation experiment for evaluating the  $Zn^{2+}$  slow-release characteristics of ZnO/SiO<sub>2</sub> and ZnO/CDs nanocarriers was conducted.

**Results and Discussion:** The study identifies ZnO/SiO<sub>2</sub> and ZnO/CDs nanocomposites, confirming key elements through EDS analysis. ZnO/SiO<sub>2</sub> has about 16% Zn content and a surface area of ~100 m<sup>2</sup>/g, while ZnO/CDs has ~14% Zn and an average diameter of 114 nm. These nanocomposites show potential for scientific research. Complexation can increase the residence time of compounds in the soil and has a significant impact on the movement and availability of Zn in the soil ecosystem. The soil incubation results showed that all Zn present in ZnSO<sub>4</sub> was released within 20 days, while the release of  $Zn^{2+}$  from ZnO/SiO<sub>2</sub> and ZnO/CDs continued gradually and in a controlled manner for up to 40 days, reaching concentrations of 1.44 and 1.17 mg/kg, respectively. Therefore, they can be introduced as slow-release sources of zinc. The effects of fertilizer sources, wheat varieties, and their interactions on the Zn concentration and grain yield were significant. Overall, compared to ZnSO<sub>4</sub>, nanofertilizers, especially ZnO/SiO<sub>2</sub>, not only increased the Zn concentration in the grains and shoots, but also significantly improved their yield. The varieties Hayran and Heidary showed the best response to these fertilizer sources across all varieties. Although ZnO/CDs showed positive results similar to ZnO/SiO<sub>2</sub>, its overall effect was less than that of ZnO/SiO<sub>2</sub>. This difference may be due to the positive effect of silicon in ZnO/SiO<sub>2</sub>, which helps enhance photosynthetic activities and plant growth. The Zn recovery efficiency in wheat genotypes is significantly influenced by the source and application method of Zn fertilizers, the genotypes Heidary and Hayran demonstrated superior performance with nanofertilizers ZnO/SiO<sub>2</sub>, and achieved increases in zinc recovery efficiency compared to ZnSO<sub>4</sub>.

**Conclusion:** This study demonstrated that the nanofertilizers ZnO/SiO<sub>2</sub> and ZnO/CDs significantly increased zinc recovery efficiency and improved the continuous availability of zinc to plants. Additionally, selecting the type and application method of fertilizers based on soil conditions and genotypes is essential to enhance productivity and reduce dependence on chemical fertilizers. Further under greenhouse and field conditions are necessary to optimize the performance of these nanocarriers, as well as to investigate drought-resistant wheat genotypes, considering the prevailing water scarcity in the country.

## References

- Abd-Elzaher, M. A., El-Desoky, M. A., Khalil, F. A., Eissa, M. A., & Amin, A. E. E. A. (2025). Exogenously applied proline with silicon and zinc nanoparticles to mitigate salt stress in wheat plants grown on saline soil. *Journal of Plant Nutrition*, 48(9), 1559-1576.
- Adhikary, S., Mandal, N., Rakshit, R., Das, A., Kumar, V., Kumari, N., ... & Homa, F. (2020). Field evaluation of Zincated nanoclay polymer composite (ZNCPC): Impact on DTPA-extractable Zn, sequential Zn fractions and apparent Zn recovery under rice rhizosphere. *Soil and Tillage Research*, 201, 104607.
- Adil, M., Bashir, S., Bashir, S., Aslam, Z., Ahmad, N., Younas, T., ... & Elshikh, M. S. (2022). Zinc oxide nanoparticles improved chlorophyll contents, physical parameters, and wheat yield under salt stress. *Frontiers in plant science*, 13, 932861.

- Ahmad, P., Alyemeni, M. N., Al-Huqail, A. A., Alqahtani, M. A., Wijaya, L., Ashraf, M., ... & Bajguz, A. (2020). Zinc oxide nanoparticles application alleviates arsenic (As) toxicity in soybean plants by restricting the uptake of as and modulating key biochemical attributes, antioxidant enzymes, ascorbate-glutathione cycle and glyoxalase system. *Plants*, 9(7), 825.
- Ali, M., Sharif, M., Ahmad, W., & Ahmed, I. (2023). Assessing potent zinc solubilizing bacteria to augment wheat yield and zinc biofortification. *Gesunde Pflanzen*, 75(4), 1061-1073.
- Alikhani, M., Mirbolook, A., Sadeghi, J., & Lakzian, A. (2023). Effect of a new slow-release zinc fertilizer based on carbon dots on the zinc concentration, growth indices, and yield in wheat (*Triticum aestivum*). *Plant Physiology and Biochemistry*, 200, 107783.
- Azam, M., Bhatti, H. N., Khan, A., Zafar, L., & Iqbal, M. (2022). Zinc oxide nano-fertilizer application (foliar and soil) effect on the growth, photosynthetic pigments and antioxidant system of maize cultivar. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 42, 102343.
- Bouis, H. E., & Saltzman, A. (2017). Improving nutrition through biofortification: a review of evidence from HarvestPlus, 2003 through 2016. *Global food security*, 12, 49-58.
- Bouyoucos, G. J. (1962). Hydrometer method improved for making particle size analyses of soils 1. *Agronomy journal*, 54(5), 464-465.
- Bozetine, H., Wang, Q., Barras, A., Li, M., Hadjersi, T., Szunerits, S., & Boukherroub, R. (2016). Green chemistry approach for the synthesis of ZnO-carbon dots nanocomposites with good photocatalytic properties under visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*, 465, 286-294.
- Bremner, J. M., & Mulvaney, C. S. (1982). Nitrogen—total. *Methods of soil analysis: part 2 chemical and microbiological properties*, 9, 595-624.
- Cakmak, I., Ekiz, H., Yilmaz, A., Torun, B., Köleli, N., Gültekin, I., ... & Eker, S. E. L. İ. M. (1997). Differential response of rye, triticale, bread and durum wheats to zinc deficiency in calcareous soils. *Plant and Soil*, 188, 1-10.
- Cakmak, I., Torun, B., Erenoglu, B., Öztürk, L., Marschner, H., Kalayci, M., ... & Yilmaz, A. (1998). Morphological and physiological differences in the response of cereals to zinc deficiency. *Euphytica*, 100(1), 349-357.
- Cakmak, I. (2008). Enrichment of cereal grains with zinc: agronomic or genetic biofortification? *Plant and soil*, 302, 1-17
- Cakmak, I., & Engels, C. (2024). Role of mineral nutrients in photosynthesis and yield formation. *In Mineral nutrition of crops* 141-168. CRC Press.
- Chapman, H. D., & Pratt, P. F. (1962). Methods of analysis for soils, plants and waters. *Soil Science*, 93(1), 68.
- Chhowalla, M. (2017). Slow release nanofertilizers for bumper crops.
- Dapkekar, A., Deshpande, P., Oak, M. D., Paknikar, K. M., & Rajwade, J. M. (2018). Zinc use efficiency is enhanced in wheat through nanofertilization. *Scientific reports*, 8(1), 6832.
- Deng, T. H. B., Cloquet, C., Tang, Y. T., Sterckeman, T., Echevarria, G., Estrade, N., ... & Qiu, R. L. (2014). Nickel and zinc isotope fractionation in hyperaccumulating and nonaccumulating plants. *Environmental science & technology*, 48(20), 11926-11933.

- Doolette, C. L., Read, T. L., Li, C., Scheckel, K. G., Donner, E., Kopittke, P. M., ... & Lombi, E. (2018). Foliar application of zinc sulphate and zinc EDTA to wheat leaves: differences in mobility, distribution, and speciation. *Journal of experimental botany*, 69(18), 4469-4481.
- Doolette, C. L., Read, T. L., Howell, N. R., Cresswell, T., & Lombi, E. (2020). Zinc from foliar-applied nanoparticle fertiliser is translocated to wheat grain: a <sup>65</sup>Zn radiolabelled translocation study comparing conventional and novel foliar fertilisers. *Science of The Total Environment*, 749, 142369.
- FAO. United Nations Food and Agricultural Organization. (2019). Wheat yields global by country. Available at: <http://www.fao.org/faostat/en/#data> (Accessed 20 Oct 2022).
- Galindo, F. S., Pagliari, P. H., Fernandes, G. C., Rodrigues, W. L., Boleta, E. H. M., Jalal, A., ... & Teixeira Filho, M. C. M. (2022). Improving sustainable field-grown wheat production with *Azospirillum brasilense* under tropical conditions: a potential tool for improving nitrogen management. *Frontiers in Environmental Science*, 10, 821628.
- Garnett, T. P., & Graham, R. D. (2005). Distribution and remobilization of iron and copper in wheat. *Annals of botany*, 95(5), 817-826.
- Genc, Y., McDonald, G. K., & Graham, R. D. (2006). Contribution of different mechanisms to zinc efficiency in bread wheat during early vegetative stage. *Plant and soil*, 281(1), 353-367.
- Guo, H., White, J. C., Wang, Z., & Xing, B. (2018). Nano-enabled fertilizers to control the release and use efficiency of nutrients. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 6, 77-83.
- Gupta, A. P. (2005). Micronutrient status and fertilizer use scenario in India. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 18(4), 325-331.
- Gupta, S., Zaman, M., Fatima, S., Shahzad, B., Brazier, A. K., Moran, V. H., ... & Lowe, N. M. (2022). The impact of consuming zinc-biofortified wheat flour on haematological indices of zinc and iron status in adolescent girls in rural Pakistan: a cluster-randomised, double-blind, controlled effectiveness trial. *Nutrients*, 14(8), 1657.
- Hanwate, G. R., Giri, S. N., & Yelvikar, N. V. (2018). Effect of foliar application of micronutrients on nutrient uptake by soybean crop. *Int. J. Pure App. Biosci*, 6(5), 261-265.
- Hoagland, D. R., & Arnon, D. I. (1938). The water-culture method for growing plants without soil.
- Holloway, R. E., Graham, R. D., McBeath, T. M., & Brace, D. M. (2010). The use of a zinc-efficient wheat cultivar as an adaptation to calcareous subsoil: a glasshouse study. *Plant and soil*, 336(1), 15-24.
- Hussain, A., Arshad, M., Zahir, Z. A., & Asghar, M. (2015). Prospects of zinc solubilizing bacteria for enhancing growth of maize. *Pakistan journal of agricultural sciences*, 52(4).
- Jalal, A., Galindo, F. S., Freitas, L. A., da Silva Oliveira, C. E., de Lima, B. H., Pereira, Í. T., ... & Teixeira Filho, M. C. M. (2022). Yield, zinc efficiencies and biofortification of wheat with zinc sulfate application in soil and foliar nanozinc fertilisation. *Crop and Pasture Science*.
- Jalal, A., Oliveira, C. E. D. S., Fernandes, G. C., da Silva, E. C., da Costa, K. N., ... & Teixeira Filho, M. C. M. (2023). Integrated use of plant growth-promoting bacteria and nano-zinc foliar spray is a sustainable approach for wheat biofortification, yield, and zinc use efficiency. *Frontiers in Plant Science*, 14, 1146808.

- Kah, M., Tufenkji, N., & White, J. C. (2019). Nano-enabled strategies to enhance crop nutrition and protection. *Nature nanotechnology*, 14(6), 532-540.
- Khayal, A., Dawane, V., Amin, M. A., Tirth, V., Yadav, V. K., Algahtani, A., ... & Jeon, B. H. (2021). Advances in the methods for the synthesis of carbon dots and their emerging applications. *Polymers*, 13(18), 3190.
- Kisan, B., Shruthi, H., Sharanagouda, H., Revanappa, S. B., & Pramod, N. K. (2015). Effect of nano-zinc oxide on the leaf physical and nutritional quality of spinach. *Agrotechnology*, 5(1), 135.
- Khodakovskaya, M. V., Kim, B. S., Kim, J. N., Alimohammadi, M., Dervishi, E., Mustafa, T., & Cernigla, C. E. (2013). Carbon nanotubes as plant growth regulators: effects on tomato growth, reproductive system, and soil microbial community. *Small*, 9(1), 115-123.
- Khoshgoftar, A. H., H. Shariatmadari, N. Karimian and M. R. Khajehpour. (2006). Responses of wheat genotypes to zinc fertilization under saline soil conditions. *Journal of Plant Nutrition*. 29,1543-1556.
- Kalayci, M., Torun, B., Eker, S. E. L. İ. M., Aydin, M., Ozturk, L., & Cakmak, I. (1999). Grain yield, zinc efficiency and zinc concentration of wheat cultivars grown in a zinc-deficient calcareous soil in field and greenhouse. *Field Crops Research*, 63(1), 87-98.
- Kulikov, S. N., Lisovskaya, S. A., Zelenikhin, P. V., Bezrodnykh, E. A., Shakirova, D. R., Blagodatskikh, I. V., & 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.
- Kumar, A., Denre, M., & Prasad, R. (2018). Agronomic biofortification of zinc in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Current Science*, 115(5), 944-948.
- Kutman, U. B., Yildiz, B., Ozturk, L., & Cakmak, I. (2010). Biofortification of durum wheat with zinc through soil and foliar applications of nitrogen. *Cereal Chemistry*, 87(1), 1-9.
- Kwak, S. Y., Lew, T. T. S., Sweeney, C. J., Koman, V. B., Wong, M. H., Bohmert-Tatarev, K., ... & Strano, M. S. (2019). Chloroplast-selective gene delivery and expression in planta using chitosan-complexed single-walled carbon nanotube carriers. *Nature nanotechnology*, 14(5), 447-455.
- Laware, S. L., and Raskar, S. (2014). Influence of zinc oxide Nanoparticles on growth, flowering and seed productivity in onion. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* 3(7):874-88.
- Lindsay, W. L., & Norvell, W. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil science society of America journal*, 42(3), 421-428.
- Loeppert, R. H., & Suarez, D. L. (1996). Carbonate and gypsum. *Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods*, 5, 437-474.
- Lu, X., Cui, J., Tian, X., Ogunniyi, J. E., Gale, W. J., & Zhao, A. (2012). Effects of zinc fertilization on zinc dynamics in potentially zinc-deficient calcareous soil. *Agronomy Journal*, 104(4), 963-969.
- Mahmood, I., Sami, A., Asad, S. A., Shah, G. A., Rana, R. M., Raja, N. I., ... & Awan, T. H. (2024). Zinc-Oxide-Nanoparticles in Conjugation with Zn-Solubilizing Bacteria Improve Zn Biofortification and Nitrogen Use Efficiency in Wheat. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 24(3), 5565-5585.
- Marschner, H. (2012). Mineral nutrition of higher plants, (Vol. 672, 3rd ed.). London: Academic Press.

- Matichenkov, V. V., & Kosobrukhov, A. A. (2004). Si effect on the plant resistance to salt toxicity. *Proceedings of the ISCO, 13*.
- Maxfield, L., Shukla, S., & Crane, J. S. (2023). Zinc deficiency.[Updated 2022 Nov 21]. *StatPearls*
- Mazhar, Z., Akhtar, J., Alhodaib, A., Naz, T., Zafar, M. I., Iqbal, M. M., ... & Naz, I. (2023). Efficacy of ZnO nanoparticles in Zn fortification and partitioning of wheat and rice grains under salt stress. *Scientific reports, 13*(1).
- Marrugo-Negrete, J., Pinedo-Hernández, J., & Díez, S. (2017). Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. *Environmental research, 154*, 380-388.
- Montoya, M., Vallejo, A., Recio, J., Guardia, G., & Alvarez, J. M. (2020). Zinc–nitrogen interaction effect on wheat biofortification and nutrient use efficiency. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 183*(2), 169-179.
- Munir, T., Rizwan, M., Kashif, M., Shahzad, A., Ali, S., Amin, N., ... & Imran, M. (2018). EFFECT OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES ON THE GROWTH AND Zn UPTAKE IN WHEAT (TRITICUM AESTIVUM L.) BY SEED PRIMING METHOD. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB), 13*(1).
- Moretti, L. G., Crusciol, C. A., Kuramae, E. E., Bossolani, J. W., Moreira, A., Costa, N. R., ... & Hungria, M. (2020). Effects of growth-promoting bacteria on soybean root activity, plant development, and yield. *Agronomy Journal, 112*(1), 418-428.
- Page, V., Weisskopf, L., & Feller, U. (2006). Heavy metals in white lupin: uptake, root-to-shoot transfer and redistribution within the plant. *New Phytologist, 171*(2), 329-341.
- Panpatte, D. G., Jhala, Y. K., Shelat, H. N., & Vyas, R. V. (2016). Nanoparticles: the next generation technology for sustainable agriculture. In *Microbial inoculants in sustainable agricultural productivity: Vol. 2: Functional applications* (pp. 289-300). New Delhi: Springer India.
- Peleg, Z., Saranga, Y., Yazici, A., Fahima, T., Ozturk, L., & Cakmak, I. (2008). Grain zinc, iron and protein concentrations and zinc-efficiency in wild emmer wheat under contrasting irrigation regimes. *Plant and Soil, 306*, 57-67.
- Rajput, V. D., Minkina, T., Kumari, A., Harish, Singh, V.K., Verma, K. K.,...&Keswani, C. (2021). Coping with the challenges of abiotic stress in plants:New dimensions in the field application of nanoparticles. *Plants, 10*(6),1221
- Rehman, A., Farooq, M., Asif, M., & Ozturk, L. (2019). Supra-optimal growth temperature exacerbates adverse effects of low Zn supply in wheat. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 182*(4), 656-666.
- Rengel, Z. (2001). Genotypic differences in micronutrient use efficiency in crops. *Communications in Soil Science and Plant Analysis, 32*(7-8), 1163-1186.
- Rhoades, J. D. (1996). Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods, 5*, 417-435.
- Rokbani, H., Daigle, F., & Ajji, A. (2018). Combined effect of ultrasound stimulations and autoclaving on the enhancement of antibacterial activity of ZnO and SiO<sub>2</sub>/ZnO nanoparticles. *Nanomaterials, 8*(3), 129.
- Shukla, A. K., Behera, S. K., Pakhre, A., & Chaudhari, S. K. (2018). Micronutrients in soils, plants, animals and humans. *Indian Journal of Fertilisers, 14*(3), 30-54.

- Singh, D., Rajawat, M. V. S., Kaushik, R., Prasanna, R., & Saxena, A. K. (2017). Beneficial role of endophytes in biofortification of Zn in wheat genotypes varying in nutrient use efficiency grown in soils sufficient and deficient in Zn. *Plant and Soil*, 416, 107-116.
- Singh, P., Shukla, A. K., Behera, S. K., Tiwari, P. K., Das, S., & Tripathi, A. (2020). Categorization of diverse wheat genotypes for zinc efficiency based on higher yield and uptake efficiency. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 20(2), 648-656.
- Singh, K., Madhusudanan, M., Verma, A. K., Kumar, C., & Ramawat, N. (2021). Engineered zinc oxide nanoparticles: an alternative to conventional zinc sulphate in neutral and alkaline soils for sustainable wheat production. *3 Biotech*, 11(7), 322.
- Singh, B. V., Singh, S., Verma, S., Yadav, S. K., Mishra, J., Mohapatra, S., & Gupta, S. P. (2022). Effect of Nano-nutrient on growth attributes, yield, Zn content, and uptake in wheat (*Triticum aestivum* L.). *International Journal of Environment and Climate Change*, 12(11), 2028-2036.
- Singh, S., Kaur, J., Ram, H., Singh, J., & Kaur, S. (2023). Agronomic bio-fortification of wheat (*Triticum aestivum* L.) to alleviate zinc deficiency in human being. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 22(2), 505-526.
- Stöber, W., Fink, A., & Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, 26(1), 62-69.
- Thomas, G. W. (1996). Soil pH and soil acidity. *Methods of soil analysis: part 3 chemical methods*, 5, 475-490.
- Umar, W., Hameed, M. K., Aziz, T., Maqsood, M. A., Bilal, H. M., & Rasheed, N. (2021). Synthesis, characterization and application of ZnO nanoparticles for improved growth and Zn biofortification in maize. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 67(9), 1164-1176.
- Velu, G., Ortiz-Monasterio, I., Cakmak, I., Hao, Y., & Singh, R. Á. (2014). Biofortification strategies to increase grain zinc and iron concentrations in wheat. *Journal of cereal science*, 59(3), 365-372.
- Verma, K. K., Song, X. P., Lin, B., Guo, D. J., Singh, M., Rajput, V. D., ... & Li, Y. R. (2022). Silicon induced drought tolerance in crop plants: physiological adaptation strategies.
- Voogt, W., Blok, C., Eveleens, B., Marcelis, L., & Bindraban, P. S. (2013). Foliar fertilizer application—Preliminary review. VFRC report, 2, 43.
- Walkley, A., & Black, J. A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil science*, 37(1), 29-38.
- Yaseen, R., Ahmed, A. I., Omer, A. M., Agha, M. K., & Emam, T. M. (2020). Nano-fertilizers: Bio-fabrication, application and biosafety. *Novel Research in Microbiology Journal*, 4(4), 884-900.
- Yuvaraj, M., & Subramanian, K. S. (2021). Carbon sphere-zinc sulphate nanohybrids for smart delivery of zinc in rice (*Oryza sativa* L.). *Scientific Reports*, 11(1), 9508.
- Zou, C. Q., Zhang, Y. Q., Rashid, A., Ram, H., Savasli, E., Arisoy, R. Z., ... & Cakmak, I. (2012). Biofortification of wheat with zinc through zinc fertilization in seven countries. *Plant and soil*, 361, 119-130.
- Zulfiqar, U., Hussain, S., Maqsood, M., Ishfaq, M., & Ali, N. (2021). Zinc nutrition to enhance rice productivity, zinc use efficiency, and grain biofortification under different production systems. *Crop Science*, 61(1), 739-749.