



کارایی نانو ذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با هیومیک اسید بر ویژگی‌های رشدی گوجه فرنگی (*Lycopersicon esculentum L.*)

طاهره رئیسی اردلی^۱، لیلا مامنی^۲، مصطفی چرم^۳، عبدالامیر معزی^۴

دریافت: ۱۴۰۱/۰۳/۱۴ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۲۴

چکیده

آهن یکی از عناصر ضروری برای رشد گیاهان است. کمبود آهن قابل جذب به عنوان یکی از مشکلات خاک‌های آهکی ایران مطرح می‌باشد. به منظور بررسی تاثیر کامپوزیت نانوذرات آهن پوشش داده شده با هیومیک اسید بر ویژگی‌های زراعی گیاه گوجه فرنگی آزمایش گلخانه‌ای به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی و با سه تکرار انجام شد. فاکتورهای آزمایش شامل فاکتور اول، نوع کود آهن (سولفات آهن و نانوذرات آهن Fe_3O_4) فاکتور دوم هیومیک اسید (مصرف اسید هیومیک و عدم مصرف اسید هیومیک)، فاکتور سوم غلظت‌های آهن (۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۲۰۰) میلی‌گرم بر کیلوگرم آهن بود. نتایج طیف سنجی مادون قرمز نشان داد که نانوذرات پوشش داده شده با هیومیک اسید به دلیل ایجاد گروه‌های عاملی جدید رفتار متفاوتی را نسبت به نانوذرات آهن در رهاسازی آهن داشتند. همچنین نتایج نشان داد که نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با هیومیک اسید در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، سبب افزایش معنی‌دار ارتفاع گیاه (۳۱ درصد)، وزن تر اندام هوایی (۶۸ درصد) غلظت آهن در گیاه به میزان (۲/۴ برابر) در مقایسه با تیمار شاهد (تیمار بدون کود) شد. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که کاربرد نانو ذرات Fe_3O_4 پوشش شده با هیومیک اسید برای محصولات کشاورزی می‌تواند باعث بهبود ویژگی‌های زراعی گیاه گوجه فرنگی شود، بنابراین می‌توان این کود را به عنوان یک گزینه مناسب برای تأمین آهن مورد نیاز گیاه معرفی کرد.

واژه‌های کلیدی: نانوکود، آهن، هیومیک اسید، کامپوزیت، گوجه فرنگی

رئیس اردلی، ط. ل. مامنی، م. چرم و ع. معزی. ۱۴۰۱. بررسی کارایی نانو ذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با هیومیک اسید بر روی ویژگی‌های رشدی گیاه گوجه فرنگی. ۱۴(۸): ۳۴-۴۶.

۱- دانشجوی دکتری، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

۲- استادیار بخش نانوتکنولوژی، پژوهشگاه بیوتکنولوژی کشاورزی (ABRII)، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی (AREEO)، البرز، ایران.
مسئول مکاتبات. m.chorom@scu.ac.ir

۳- استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، اهواز، ایران.

۴- استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، اهواز، ایران

مقدمه

مختلف و کشاورزی شده است (آستام و همکاران، ۲۰۲۱؛ فرماد و همکاران، ۲۰۱۱). استفاده از فناوری نانو در کلیه عرصه‌ها از جمله کشاورزی در حال گسترش می‌باشد. عرضه کودهای شیمیایی به شکل نانوذرات اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. نتایج مطالعات موجود بیانگر واکنش متفاوت گونه‌های مختلف گیاهان به نانوکودها می‌باشد. برای مثال، نتایج آزمایش هیو و همکاران (۲۰۱۷) نشان داد که ۵۰ میلی‌گرم نانوذرات اکسید آهن به طور قابل توجهی میزان کلروفیل را 23.2% و فعالیت ریشه را 23.8% در مقایسه با شاهد در شرایط هیدروپونیک افزایش داده است. لی و همکاران (۲۰۱۸). گزارش داده اند که استفاده از $NPS^1 \gamma-Fe_2O_3$ می‌تواند مقدار کلروفیل و فعالیت ریشه‌های گریپ فروت چینی (*Citrus maxima*) را افزایش دهد. همچنین لایو و همکاران (۲۰۲۰) بیان کردند که کاربرد نانوذرات Fe_3O_4 و نانوذرات پوشش دار با پلی‌کاپرولاکتون (*polycaprolactone*) برای تیمار بذر در گوجه فرنگی در غلظت‌های ۰، ۲، ۲۵، ۵۰ میلی‌گرم بر میلی لیتر باعث افزایش رشد بذرهای گوجه فرنگی شده است.

کاربرد مواد آلی طبیعی مانند هیومیک اسید همراه با نانوذرات یکی از روش‌های موثر تأمین آهن برای گیاهان می‌باشد. مواد هیومیک به دلیل خاصیت کلات کنندگی و تمایل زیاد آنها به عناصر فلزی نقش مهمی در فراهمی زیستی یون‌های فلزی از جمله آهن، منگنز، مس و روی، بازی می‌کنند (اورلوسکا و همکاران، ۲۰۱۶) امروزه اطلاعات زیادی در مورد ظرفیت مواد هیومیکی (*HS*) برای نگهداری یون‌های فلزی در خاک، جلوگیری از رسوب آنها، به ویژه برای آهن، وجود دارد. بنی جمالی و همکاران (۲۰۱۹) بیان کردند که $Fe(III)$ همراه با اسیدهای هیومیک (*HA*) کمپلکس شده، منبع خوبی از آهن را برای گیاهان کشت شده در محلول‌های غذایی فراهم می‌کند. کالیکاوا و همکاران (۲۰۱۷) نانوکود حاوی اسید هیومیک و آهن را ارزیابی کردند و مشاهده کردند که این کود به خوبی آهن را در محیط آبکشت به برگ گیاه منتقل می‌کند.

گوجه فرنگی (*Solanum lycopersicum*) یکی از محبوب ترین سبزیجات در سراسر جهان می‌باشد همچنین منبع غذایی غنی از ریزمغذی ها و مواد معدنی از جمله لیکوپن، بتاکاروتن، پتاسیم، کلسیم، فلاونوئیدها، فولات و اسید اسکوربیک است، که نقش مهمی در سلامت انسان دارند (بولین و همکاران ۲۰۲۲). سطح کاشت گوجه فرنگی در کل کشور

کمبود آهن (*Fe*) به عنوان یکی از مشکلات تغذیه‌ای گیاهان به ویژه در شرایط خاک‌های آهنکی مطرح است. کمبود جذب ریز مغذی‌ها در خاک‌های آهنکی با *pH* بالا، مواد آلی کم، تنش شوری، خشکی مداوم و مقدار بی‌کربنات بالا، به طور گسترده‌ای وجود دارد. استفاده بی‌رویه از کودهای نیتروژن، فسفر و پتاسیم، در مناطق نیمه خشک و بیابانی، منجر به کمبود گسترده ریزمغذیها می‌شود (آلوای و همکاران، ۲۰۰۸). با وجود اینکه مقدار آهن اغلب در خاک زیاد است، اما بخش زیادی از آن به شکل نامحلول (Fe^{3+}) است که برای گیاهان قابل جذب نمی‌باشد (سوزوکی و همکاران، ۲۰۲۱). آهن (*Fe*) یک ماده غذایی ضروری برای گیاهان است که در تنفس، فتوسنتز، سنتز نیترات، تثبیت نیتروژن، تولید *DNA* و تولید هورمون نقش دارد (هل و همکاران، ۲۰۰۳؛ تافیک و همکاران ۲۰۲۱؛ لی و همکاران، ۲۰۲۱). کمبود آهن بیشتر به صورت کلروز در برگ های جوان بروز مینماید. اختلال عملکرد کلروپلاست‌ها منجر به عدم تشکیل کلروفیل میشود که باعث زرد شدن برگ به علت کاهش سطح رنگدانه‌های فتوسنتزی می‌شود (فرشچی و همکاران، ۲۰۲۱؛ برتامینی و همکاران، ۲۰۰۲). حدود ۴۰ درصد خاکهای کشور کمتر از ۴/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آهن قابل دسترس داشته و احتمال پاسخ گیاهی به کود آهن در آنها وجود دارد. مقدار آهن قابل جذب در بیش از ۳۴ درصد اراضی کشاورزی بین ۴/۵ تا ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (شهبازی و بشارتی، ۲۰۱۳). بنابراین، برای جلوگیری از کمبود آهن در گیاهان، باید راهکارها و رویکردهای جدید دارای توجیه اقتصادی و سازگار با محیط زیست ارائه شود. یکی از روش‌های موثر برای رفع کلروز آهن، استفاده از کلاتهای طبیعی و مصنوعی می‌باشد. کلات‌های آهن مانند *Fe-EDTA* و *Fe-EDDHA*، معمولاً موثرترین منابع برای رفع کمبود آهن گیاهان هستند. با این حال، کلات‌های آهن مصنوعی نه تنها گران هستند، بلکه باعث ایجاد خسارات مستقیم و غیرمستقیم مانند افزایش تحرک فلزات سنگین و افزایش فلزات رادیواکتیو می‌شوند (بنی جمالی و همکاران، ۲۰۱۹). به دلیل اینکه مواد معدنی حاوی آهن حلالیت کمی دارند، یک راه حل برای مقابله با کمبود آهن، استفاده از ذرات نانو است (عسگری و همکاران، ۲۰۱۷). نانوذرات سنتزی به علت داشتن اندازه کوچک، نسبت سطح به حجم بزرگ و انرژی سطحی فراوان، دارای خصوصیات متفاوتی از مواد توده‌ای هم ساختار و اتم‌های تشکیل دهنده خود هستند. این ویژگی‌های نانومواد، سبب کاربرد موفق آنها در صنایع

1- Nanoparticles

2- Humic substances

ویژگی‌های نانوذرات Fe_3O_4 و Fe_2O_3 پوشش داده شده با هیومیک به عنوان نانوکودهای سازگار با محیط زیست مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های نمونه نانوذرات پوشش داده شده با هیومیک اسید با استفاده از تکنیک‌های مختلف مانند طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، (مدل AVATAR ساخت شرکت Thermo)، میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی (TEM⁺ & SEM) (مدل SEM FEI Quanta 200 و TEM Philips EM 208S)، مشخص شده است. همچنین آنالیز پراکنده کننده دینامیکی نور (DLS) مدل (PARTICLEMETRIX, stabisizer 200)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل DME, DualScope/Raster Scope C26 controller, DS 95-50 scanner، توزیع اندازه ذرات (PSD) و مورفولوژی نانوکودهای سنتز شده با استفاده از TEM و SEM (شکل ۱ الف و ب) انجام شد و از DLS برای اندازه گیری قطرهای هیدرودینامیکی نانوذرات استفاده شد. یکنواختی و شکل کروی نانوذرات توسط تصاویر SEM نشان داده شد (شکل ۱- الف).

تهیه نمونه خاک و اعمال تیمارها

به منظور انجام این پژوهش نمونه خاک سطحی (عمق ۳۰ - ۰ سانتی متر) از مزرعه استان البرز واقع در کرج جمع آوری شد و پس از هوا خشک کردن و عبور از الک ۲ میلی‌متری برخی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی خاک اندازه گیری شد (جدول ۱). سپس در گلخانه مخلوط خاک و کوکوپیت با نسبت حجمی ۵۰ درصد آماده شد و در گلدانهای ۲ کیلوگرمی سه بذر گیاه گوجه فرنگی رقم چری در عمق مناسب کاشته شد (جدول ۲). با توجه به نتایج آنالیز خاک و سطح بحرانی آهن قابل استفاده (Fe-DTPA) که معادل ۵ میلی گرم بر کیلوگرم در خاک می باشد (سیم و جانسون ۱۹۹۱)، خاک مورد استفاده در این آزمایش در شرایط کمبود آهن قرار داشت.

۸۲۶۰۳ هکتار و مقدار تولید گوجه فرنگی ۳۶۱۵۸۸۷ تن در سال زراعی ۱۳۹۹-۱۴۰۰ بوده است (FAOSTAT, 2020). از آنجایی که در محیط‌های خاکی به دلیل پویایی سیستم خاکی واکنش‌های متفاوتی ممکن است رخ دهد و تاکنون مطالعات چندانی در این زمینه صورت نگرفته است، لذا این تحقیق با هدف بررسی کارایی نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با هیومیک اسید برای بهبود ویژگی‌های زراعی گیاه گوجه فرنگی در طول فصل رشد در گلخانه اجرا گردید.

مواد و روش‌ها

این آزمایش به صورت کشت گلدانی در سال ۱۳۹۸ در گلخانه تحقیقاتی پژوهشگاه بیوتکنولوژی کشاورزی ایران اجرا شد. آزمایش بصورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار انجام شد. بذر مورد استفاده گوجه فرنگی گیلاسی (رقم چری) بود. اثر سه فاکتور آزمایشی شامل فاکتور اول نوع کود آهن (سولفات آهن و نانوذرات آهن Fe_3O_4) فاکتور دوم هیومیک اسید (مصرف اسید هیومیک و عدم مصرف اسید هیومیک)، فاکتور سوم غلظت‌های آهن (۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۲۰۰) میلی‌گرم بر کیلوگرم آهن، مورد بررسی قرار گرفت.

سنتز نانوذرات Fe_3O_4 (Fe_3O_4 NPs)

برای سنتز نانوذرات Fe_3O_4 ، ۵۰ میلی‌لیتر محلول FeCl_2 (۱ مولار) و ۵۰ میلی‌لیتر محلول FeCl_3 (۲ مولار) تهیه شد و ۵ قطره HCl (۳۷٪) به آن اضافه گردید و محلول شفاف آجری رنگ تشکیل شد. سپس محلول سود (۵ مولار) به آن اضافه شد تا رسوب جامد سیاه رنگ تولید گردد، واکنش در سرعت بالا و تحت اتمسفر خنثی (تحت ازلت) انجام شد تا به $\text{pH} > 10$ برسد و به مدت دو ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد همزده شد. سپس محلول سدیم سیترات ۱ مولار اضافه شد و به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفری از گاز نیتروژن، با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس نمونه سانتریفیوژ و با آب مقطر شستشو داده شد و سپس در آون خلا خشک شد (خیری و همکاران، ۲۰۱۶). نانوذرات آهن سنتز شده در آب دیونیزه ریخته و در حمام التراسونیک قرار داده شد. هیومیک اسید در ۵۰ سی سی آب حل شد و pH با استفاده از HCl ۳۷٪ به ۳ رسانده شد. سپس هیومیک اسید به نانوذرات آهن سنتز شده اضافه شد و بهم زده شد. پس از ۲۴ ساعت نمونه سانتریفیوژ شد و با آب مقطر شستشو داده شد و نمونه در آون خلا خشک شد.

ویژگی‌های کامپوزیت نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با هیومیک اسید

- 1- Fourier transform infrared
- 2- Transmission electron microscopy
- 3- Scanning electron microscope
- 4- Dynamic light scattering
- 5- Atomic force microscopy

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه خاک مورد استفاده

pH	EC dS/m	آهن قابل جذب (mg.kg ⁻¹)	پتاسیم قابل جذب (mg.kg ⁻¹)	فسفر قابل جذب (mg.kg ⁻¹)	ازت کل (%)	OM (%)	بافت لومی‌رسی	رس (%)	سیلت (%)	شن (%)	ویژگی خاک
۷/۳	۲/۳۸	۸/۶	۱۴۷	۳/۲	۰/۰۱۲۵	۱/۶۹		۳۶/۴	۲۹/۵	۳۴/۱	مقدار

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه خاک مخلوط شده با کوکوپیت

ویژگی خاک	pH	EC dS/m	آهن قابل جذب (mg.kg ⁻¹)	آهن کل (mg.kg ⁻¹)
مقدار	۶/۸۷	۱/۸	۲/۸	۴۵/۵

فالکون ۱۵ میلی لیتری ریخته شد و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۴ درجه سانتی گراد با سرعت ۱۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. مقدار پروتئین کل محلول طبق روش (برادفورد و همکاران، ۱۹۷۶) اندازه گیری شد. جذب نمونه ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۹۵ نانومتر اندازه گیری شد. غلظت‌های مختلف پروتئین آلبومین سرم گاوی (BSA) برای رسم منحنی استاندارد استفاده شد.

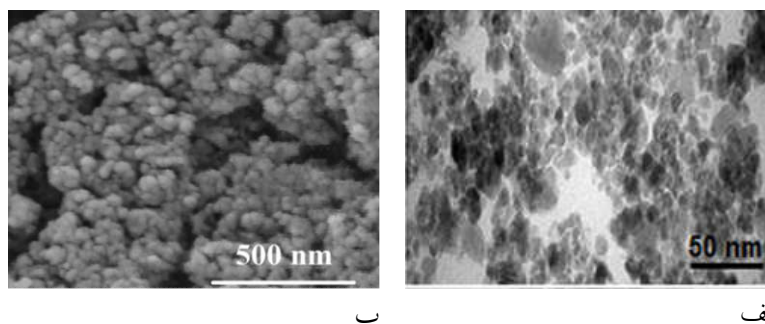
تجزیه و تحلیل آماری

به منظور تجزیه واریانس از نرم افزار SPSS VERSION 16.0 استفاده شد. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن ($p < 0.05$) در سطح احتمال پنج درصد انجام شد. و رسم شکل ها با استفاده از EXCEL انجام گردید.

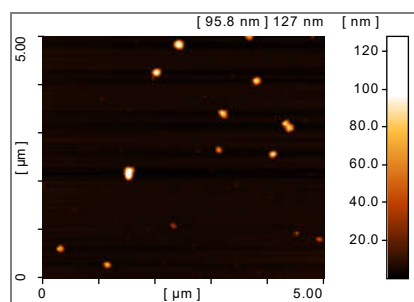
نتایج و بحث

نتایج DLS نشان داد که متوسط قطر هیدرودینامیکی نمونه‌ها شامل $Fe_3O_4@HA$ حدود ۱۶۱/۸۸ نانومتر بود. افزایش قطر DLS نانوذرات پوشش دار اسید هیومیک به دلیل افزایش یک لایه بر روی نانوذرات می‌باشد و انتظار افزایش قطر آن می‌رفت. همچنین نتایج TEM و AFM نشان داد که این ذرات حدود ۹۵/۸ نانومتر بودند (به ترتیب شکل ۱ و ۲). قطر ذرات بدست آمده توسط DLS بیشتر از قطرهای تعیین شده توسط TEM و AFM بود که می‌تواند به این دلیل باشد که اندازه گیری DLS قطر هیدرودینامیکی متوسط هیدراته را فراهم می‌کند و TEM و AFM توزیع اندازه نانوذرات خشک شده را آشکار می‌سازند (آیوتا و همکاران، ۲۰۰۴).

با توجه به نتایج آنالیز خاک مورد استفاده تیمارهای مختلف کودی بر اساس توصیه کودی و مقدار مورد نیاز گیاه محاسبه شد. ۳۵۰ کیلوگرم بر هکتار کود اوره و ۱۵۰ کیلوگرم بر هکتار سوپرفسفات تریپل و ۲۵۰ کیلوگرم بر هکتار سولفات پتاسیم به گلدانها اضافه شد (صالح و همکاران، ۱۳۹۶). کودهای آهن و فسفر و پتاسیم در ابتدای کشت با خاک مخلوط شدند و کود اوره در طی سه مرتبه به خاک اضافه شد. رطوبت گلدانها در طول دوره رشد به صورت وزنی در حدود ظرفیت زراعی FC نگه داشته شد. بعد از اتمام دوره رشد رویشی گیاهان برداشت شدند و برخی از پارامترهای رویشی آنها اندازه گیری شد. به این صورت که وزن تر اندام هوایی با ترازوی دیجیتالی و وزن خشک اندام هوایی به روش خشک کردن در آون و سطح برگ برای هر گلدان به صورت جدا گانه محاسبه شد (سلطانی و همکاران، ۱۳۸۰) و برای اندازه گیری آهن گیاه، پس از توزین و شستشو با آب معمولی و سپس با آب مقطر، نمونه‌های گیاهی در دمای ۶۵ درجه سلسیوس تا رسیدن به وزن ثابت در آون خشک شد. نمونه‌های خشک شده توزین و به وسیله آسیاب برقی پودر شدند. برای تجزیه گیاه یک گرم ماده خشک گیاه در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس خاکستر شد و سپس ۵ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک ۲ نرمال به آن افزوده شد تا نمونه حل شود سپس نمونه حل شده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد و حجم محلول صاف شده با آب مقطر به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شد و غلظت آهن کل در اندام هوایی با دستگاه جذب اتمی، اندازه گیری شد (Emame et al., 1998). برای استخراج پروتئین محلول کل، ۰/۵ گرم از بافت گیاهی درون هاون چینی در دمای ۴ درجه سانتی گراد سانیده شد و سپس ۵۰ میلی گرم پلی وینیل پیرولیدین (PVP) اضافه شد. سپس ۳ میلی لیتر بافر فسفات پتاسیم (pH=۷) به آن اضافه شد و نمونه آسیاب شد و سپس در



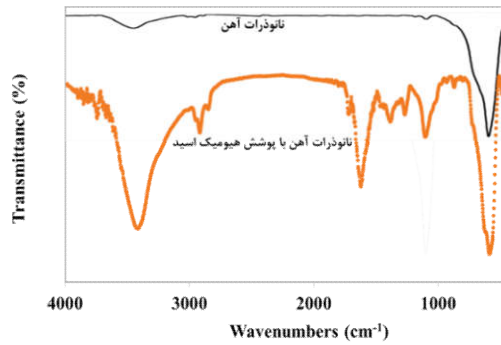
شکل ۱- الف) TEM، ب) SEM، نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با هیومیک



شکل ۲- AFM نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با هیومیک

ایجاد شده است که می‌تواند رفتار نانوکامپوزیت را تحت تاثیر قرار دهد. نانوذرات اکسیدهای آهن پوشش‌دار شده با اسید هیومیک، گروه‌های عاملی فنولی، الکلی و کربوکسیل را در سطح خود ظاهر کردند. پیک‌های بسیار شارپ مربوط به گروه‌های الکلی و فنولی آزاد می‌باشند. در نمونه نانو ذرات آهن با پوشش هیومیک اسید پیک‌های جدیدی در محدوده $2800 - 3000$ (مربوط به گروه‌های C-H آلکانهای کششی) ایجاد شد. همچنین ایجاد محدوده جدید در $1500 - 2000$ (مربوط به گروه‌های آروماتیک آلکین) می‌باشد. همچنین پیک شارپ در محدوده $1000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ در نمونه نانوذرات با پوشش هیومیک اسید، ایجاد شد که می‌تواند شواهدی بر تغییر رفتار این کامپوزیت از لحاظ گروه‌های عاملی باشد.

نمودار FTIR نانوذرات آهن و نانوذرات آهن پوشش داده شده با هیومیک در شکل ۳ نشان داده شده است. در مقایسه با نانوذرات آهن، پیک‌هایی در FTIR نانوذرات اصلاح شده با هیومیک اسید وجود دارد که نشان دهنده پوشش دهی مناسب آنها توسط نانوذرات آهن می‌باشد. در طیف FTIR $\text{Fe}_3\text{O}_4@HA$ NPs، همه نوارهای مشخصه هیومیک اسید و نانوذرات Fe_3O_4 که در بالا ذکر شد دیده می‌شود و تشکیل پیوند هیومیک را در سطح نانوذرات Fe_3O_4 تأیید می‌کند. کشش C=O در نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@HA$ در تعداد موج 1550 cm^{-1} ظاهر شد. این تغییر می‌تواند شواهدی مبنی بر تعامل آنیونهای کربوکسیلات هیومیک اسید با سطح نانوذرات Fe_3O_4 باشد. نتایج مطالعه FTIR نمونه‌های پوشش‌دار شده نشان داد که تغییرات مهمی در گروه‌های عاملی



شکل ۳- الگوهای FTIR نانوذرات Fe_3O_4 و $Fe_3O_4@HA$

ارتفاع گیاه

به تیمار شاهد با میانگین (۳۷/۸۸) گرم بود (جدول ۴). افزایش رشد گیاه گوجه فرنگی را می‌توان به دلیل جذب کارآمدتر و تحرک و رهاسازی آهن از نانوکودها به دلیل اندازه کوچک سطح وسیع و فراهمی زیستی آنها بیان کرد (ضیا الرحمن، ۲۰۱۸). التمس و همکاران (۲۰۱۲) نتایج مشابهی را برای جو (*Hordeum vulgare*)، کتان (*Linum usitatissimum*) و چچم (*Lolium perenne*) با افزایش طول ریشه و ساقه این گیاهان با نانوذرات اکسید آهن، در هر دو محیط آب و خاک به دست آوردند.

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۳) نشان داد که اثر برهمکنش نوع کود در هیومیک اسید بر ارتفاع گیاه در سطح یک درصد معنی‌دار بوده است. همچنین اثر برهم‌کنش نوع کود در غلظت کود در سطح یک درصد بر ارتفاع گیاه، معنی‌دار بوده است (جدول ۳). نتایج مقایسه میانگین برهم‌کنش نوع کود و اسید هیومیک نشان داد که بیشترین ارتفاع در بین غلظت‌های مختلف نانو ذرات آهن، مربوط به تیمار نانوکود آهن در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم با میانگین (۴۷/۵) گرم و کمترین آن مربوط

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس اثر نوع کود × هیومیک اسید × غلظت کود بر ویژگیهای گیاه گوجه فرنگی

منابع تغییرات	درجه آزادی	ارتفاع گیاه (سانتی‌متر)	طول ریشه (سانتی‌متر)	وزن تر اندام هوایی (گرم بر گلدان)	وزن خشک اندام هوایی (گرم بر گلدان)	سطح برگ گیاه (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	غلظت آهن پروتئین کل (میلی‌گرم تر گیاه)	وزن تر ریشه (گرم بر گلدان)	وزن خشک ریشه (گرم بر گلدان)
نوع کود	۱	۱۵/۴ ^{NS}	۶/۷۲۲*	۴۶/۷۲۲**	۰/۸۹۶ ^{NS}	۳/۳۱۱ ^{NS}	۲ ^{NS}	۰/۴۵۰*	۰/۰۵۴**
هیومیک اسید	۱	۷۹/۵۹۰**	۲۵/۶۸۱**	۵۶/۴۲۸*	۲/۰۱۰*	۸۸۲۰/۰۶۴**	۸۴۵۰**	۰/۸۷۳**	۰/۰۸۲**
غلظت کود	۵	۹۶/۱۹۹**	۲۶/۲۳۱**	۸۰/۴۷۲**	۳/۷۸۶**	۱۵۰۶۹/۱۸۸**	۴۹۱۵/۱۲۲**	۱/۴۶۸**	۰/۰۶۷**
نوع کود × هیومیک اسید	۱	۴۷/۲۰۷**	۱۰/۱۲۵*	۵۳/۳۲۰*	۰/۹۶۴ ^{NS}	۶۱۹۲/۸۶۰**	۹۶۸**	۰/۴۱۳ ^{NS}	۰/۰۲۲*
نوع کود × غلظت کود	۵	۶۵/۰۸۶**	۱۵/۲۶۴**	۱۲۴/۶۰۲**	۲/۹۵۰**	۷۰۶۷/۹۶۳**	۳۶۰۰/۱۰۰**	۰/۶۴۴**	۰/۰۶۳**
هیومیک اسید × غلظت	۵	۹/۹۵۲ ^{NS}	۳/۲۳۹ ^{NS}	۹/۳۱۸ ^{NS}	۰/۳۶۸ ^{NS}	۲۱۸۲/۳۱۳**	۹۷۵/۸۳۳**	۰/۲۶۴**	۰/۰۰۷ ^{NS}
نوع کود × هیومیک اسید × غلظت کود	۵	۶/۱۸۸ ^{NS}	۱/۷۵۰ ^{NS}	۹/۵۱۲ ^{NS}	۰/۳۹۸ ^{NS}	۱۴۰۳/۸۶۷**	۱۰۵۱/۸۳۳**	۰/۴۹۰**	۰/۰۰۲ ^{NS}
خطا	۴۸	۶/۳۴۵	۱/۵۰۳	۸/۱۲۳	۰/۳۰۳	۳۹۲/۱۹۵	۵۸/۱۹۴	۰/۰۷۳	۰/۰۰۵
ضریب تغییرات (%)		۵/۸۶	۵/۵۴	۱۱/۷۷	۱۵/۳۳	۸/۳۶	۹/۰۳	۱۱/۷	۶/۹۳

جدول ۴- اثرات متقابل نوع کود و اسید هیومیک بر ویژگیهای گیاه گوجه فرنگی

نوع کود	اسید هیومیک	ارتفاع گیاه (سانتی متر)	طول ریشه (سانتی متر)	وزن تر اندام هوایی (گرم بر گلدان)	وزن خشک ریشه (گرم بر گلدان)
کود سولفات آهن	بدون اسید هیومیک	۴۳/۱۹ ^{ab}	۲۲/۱۹ ^{ab}	۲۴/۹۸ ^a	۱/۰۴ ^a
کود سولفات آهن	دارای هیومیک اسید	۴۳/۶۷ ^a	۲۲/۶۳ ^a	۲۵/۰۳ ^a	۱/۰۷ ^a
نانوکود آهن	بدون اسید هیومیک	۴۰/۶۴ ^b	۲۰/۸۳ ^b	۲۱/۶۵ ^b	۰/۹۵ ^b
نانوکود آهن	دارای هیومیک اسید	۴۴/۳۷ ^a	۲۲/۷۷ ^a	۲۵/۱۴ ^a	۱/۰۵ ^a

جدول ۵- اثرات متقابل نوع کود و غلظت کود بر ویژگیهای گیاه گوجه فرنگی

نوع کود	غلظت کود	ارتفاع گیاه	طول ریشه	وزن تر اندام هوایی	وزن خشک اندام هوایی	وزن تر ریشه	وزن خشک ریشه
کود سولفات آهن	۰	۳۷/۸۸ ^d	۱۹/۵ ^d	۱۹/۴۱ ^c	۲/۶۲ ^c	۴/۷۹ ^f	۰/۹ ^{de}
	۲۵	۴۰/۸۸ ^{cd}	۲۱/۰۸ ^{cd}	۲۲/۷۱ ^{bc}	۳/۴۵ ^b	۵/۲ ^{df}	۰/۹۶ ^{ce}
	۵۰	۴۴ ^{ac}	۲۳/۱۶ ^{ab}	۲۳/۳۵ ^{bc}	۳/۷ ^b	۵/۵۸ ^{bd}	۱/۰۳ ^{bc}
	۷۵	۴۴/۶۶ ^{ab}	۲۲/۹۱ ^{ac}	۲۴/۱۷ ^b	۳/۶۷ ^b	۵/۷۱ ^{ac}	۱/۱۰ ^b
	۱۰۰	۴۷/۵۰ ^a	۲۴/۳۳ ^a	۳۱/۲۷ ^a	۴/۵۸ ^a	۶/۱۷ ^a	۱/۲۱ ^a
	۲۰۰	۴۵/۶۶ ^{ab}	۲۳/۵۰ ^{ab}	۲۹/۱۳ ^a	۴/۱۹ ^{ab}	۵/۸۴ ^{ac}	۱/۱۱ ^b
نانوکود آهن	۰	۳۷/۸۸ ^d	۱۹/۵ ^d	۱۹/۴۱ ^c	۲/۶۲ ^c	۴/۷۹ ^f	۰/۹ ^{de}
	۲۵	۴۵/۱۶ ^{ab}	۲۳/۱۶ ^{ab}	۲۵/۰۳ ^b	۳/۹۱ ^{ab}	۵/۷۱ ^{ac}	۱/۰۵ ^{bc}
	۵۰	۴۷/۵۰ ^a	۲۴/۳۳ ^a	۲۹/۳۳ ^a	۴/۵۷ ^a	۶/۰۱ ^{ab}	۱/۱۳ ^{ab}
	۷۵	۴۴ ^{ac}	۲۲/۵ ^{ac}	۲۵/۲۳ ^b	۳/۸ ^b	۵/۵۸ ^{bd}	۱/۰۳ ^{bc}
	۱۰۰	۴۲/۲۵ ^{bc}	۲۱/۶۶ ^{bc}	۲۱/۸۶ ^{bc}	۳/۵۶ ^b	۵/۳۶ ^{ce}	۰/۹۹ ^{cd}
	۲۰۰	۳۸/۲۵ ^d	۱۹/۶۶ ^d	۱۹/۵۲ ^c	۲/۴۱ ^c	۴/۸۹ ^{ef}	۰/۸۹ ^e

طول ریشه

مطابق نتایج تجزیه واریانس، اثر متقابل نوع کود در هیومیک اسید بر طول ریشه، در سطح پنج درصد معنی دار بوده است و اثر متقابل نوع کود در غلظت کود بر طول ریشه در سطح یک درصد معنی دار بوده است (جدول ۳). نتایج مقایسه میانگین برهم کنش نوع کود و غلظت کود نشان داد که بیشترین طول ریشه گیاه در بین غلظت های مختلف نانو ذرات آهن مربوط به تیمار نانوکود آهن، در غلظت ۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم با میانگین (۲۴/۳۳) گرم و کمترین آن مربوط به تیمار شاهد با میانگین (۱۹/۵) گرم بود (جدول ۵) که با نتایج یان و همکاران (۲۰۲۰) هم خوانی دارد که بیان کردند که نانو ذرات Fe3O4 در دو غلظت (۵۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم) طول ریشه ذرت را به میزان ۲۵/۳ و ۴۰/۷ درصد به طور معنی داری افزایش داد.

وزن تر و خشک اندام هوایی گیاه

نتایج تجزیه واریانس داده ها (جدول ۳) نشان داد که اثر برهمکنش نوع کود در هیومیک اسید بر وزن تر اندام هوایی در

سطح پنج درصد معنی دار بوده است. همچنین اثر برهم کنش نوع کود در غلظت کود بر وزن تر و خشک اندام هوایی گیاه، در سطح یک درصد معنی دار بوده است (جدول ۳). نتایج مقایسه میانگین برهم کنش منبع کود و غلظت کود نشان داد که بیشترین وزن تر و خشک اندام هوایی گیاه در بین غلظت های مختلف نانو ذرات آهن، مربوط به تیمار نانوکود آهن در غلظت ۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم به ترتیب با میانگین (۲۹/۳۳ و ۴/۵۷) و کمترین آن مربوط به تیمار شاهد با میانگین (۱۹/۴۱ و ۲/۶۲) بود (جدول ۵). که مشابه این نتیجه در مطالعات مختلف نشان داد که نانوذرات Fe3O4 پتانسیل بالایی برای افزایش توده تازه و خشک محصولات مختلف از جمله برنج، گندم، گوجه فرنگی، بادام زمینی، سویا و اسفناج دارد (چیترانجان و همکاران، ۲۰۱۳) همچنین چیسچی و همکاران (۲۰۱۹) بیان کردند که کاربرد نانوکودهای آهن-هیومیک باعث افزایش وزن تر ساقه در گیاهان سویا شد. در مطالعه خالد و همکاران (۲۰۲۱) نانوذرات اکسید روی (ZnO-NPs)، نانوذرات اکسید آهن (FeO-NPs) و

هیومیک می‌تواند باعث جذب و انتقال سریع نانوذرات از ریشه به ساقه ها شود. همچنین می‌تواند آهن را کلات کند و به عنوان منبع الکترون برای واکنش اکسیداسیون و احیا آهن در سلول ها عمل کند و فراهمی زیستی آهن برای گیاهان را افزایش دهد (ویون و همکاران، ۲۰۰۳؛ سیفیونتس و همکاران، ۲۰۱۰؛ ریگو و همکاران، ۲۰۱۱).

غلظت آهن اندام هوایی و پروتئین گیاه

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۳) نشان داد که اثر برهمکنش نوع کود در هیومیک اسید بر غلظت آهن اندام هوایی گیاه در سطح یک درصد معنی‌دار بوده است. همچنین اثر نوع کود در غلظت کود و اثر هیومیک اسید در غلظت کود بر غلظت آهن اندام هوایی گیاه و پروتئین کل گیاه در سطح یک درصد معنی‌دار بوده است. همچنین اثر برهمکنش نوع کود در هیومیک اسید در غلظت کود بر غلظت آهن اندام هوایی گیاه و پروتئین کل گیاه در سطح یک درصد معنی‌دار بوده است. (جدول ۳). نتایج مقایسه میانگین نشان داد که کاربرد نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با هیومیک اسید موجب افزایش غلظت آهن اندام هوایی گوجه فرنگی گردید (شکل ۳). بیشترین غلظت آهن اندام هوایی (۱۶۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در بین غلظت های مختلف نانو ذرات آهن، در تیمار نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با هیومیک و در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آهن دیده شد و کمترین آن (۴۸/۶۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) نیز در تیمار شاهد مشاهده شد.

نانوذرات اکسید منیزیم-اکساید (MgO-NPs) بر روی گیاهان دارویی ابریشم مصری (*Caesalpinia bonducella*) اعمال شده است. نتایج آنها نشان داد که پارامترهای مورفولوژیکی گیاهان به میزان ۵۰ تا ۹۳ درصد با کاربرد نانو ذرات در مقایسه با گیاهان شاهد افزایش یافت. با کاربرد کود نانو ذرات FeO -NP مقادیر بیوماس گیاهان نسبت به گیاهان شاهد افزایش یافت و به ترتیب در غلظت های محلول ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ppm به ۵۳، ۶۱ و ۶۲ درصد رسید (خالید و همکاران، ۲۰۲۱).

سطح برگ گیاه

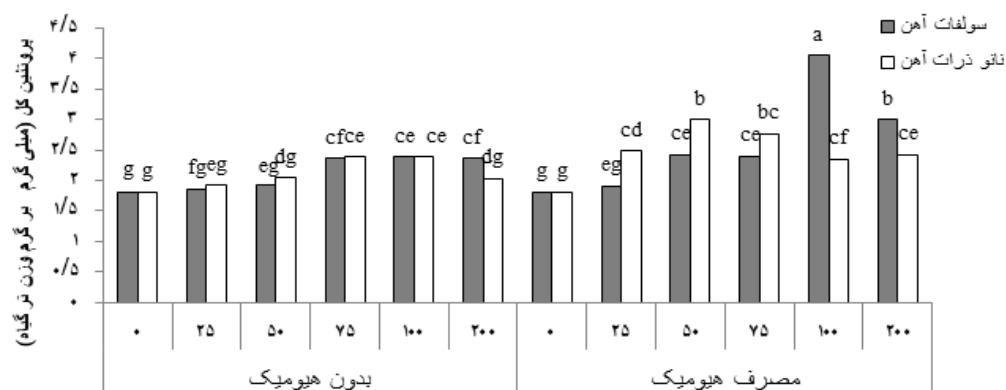
با توجه به نتایج واریانس داده‌های حاصل از آزمایش (جدول ۳)، اثر برهمکنش نوع کود در هیومیک اسید و اثر برهمکنش نوع کود در غلظت کود و همچنین اثر هیومیک اسید در غلظت کود در سطح یک درصد بر سطح برگ گیاه معنی‌دار بود. همچنین اثر برهمکنش نوع کود در هیومیک اسید در غلظت کود در سطح یک درصد بر سطح برگ گیاه معنی‌دار بود. با توجه به این نتایج به نظر می‌رسد که مطابق نتایج مقایسه میانگین، بیشترین سطح برگ (۳۵۰ سانتیمترمربع) در بین غلظت های مختلف نانو ذرات آهن، مربوط به تیمار ۵۰ نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با هیومیک اسید و کمترین مقدار (۱۶۹ سانتیمترمربع) در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم نانوکود آهن مشاهده شد. مشابه این نتایج یان و همکاران (۲۰۱۹) گزارش کرده اند که گیاهانی که در معرض نانوذرات آهن قرار گرفتند میزان سطح برگ آنها ۵۳٪ بیشتر از گروه شاهد بودند. اسید



شکل ۴- برهمکنش نوع کود در غلظت کود بر غلظت آهن اندام هوایی گیاه و پروتئین کل گیاه

کمترین آن (۱/۸ میلی‌گرم بر گرم) نیز در تیمار شاهد مشاهده شد.

همچنین نتایج نشان داد که بیشترین غلظت پروتئین کل (۳ میلی‌گرم بر گرم) در تیمار نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با هیومیک و در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آهن دیده شد و



شکل ۵- برهمکنش نوع کود در هیومیک اسید در غلظت کود بر پروتئین کل گیاه

هم کاهش رشد گیاه در غلظت های بالای نانو ذرات را گزارش کردند (هیو و همکاران، ۲۰۱۷؛ لی و همکاران، ۲۰۲۱).

وزن تر و خشک ریشه

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۳) نشان داد که اثر برهمکنش نوع کود در اسید هیومیک در سطح پنج درصد بر وزن خشک ریشه و اثر برهم کنش نوع کود در غلظت کود در سطح یک درصد بر وزن تر و خشک ریشه معنی دار بود. همچنین اثر برهمکنش اسید هیومیک در غلظت کود در سطح یک درصد بر وزن تر ریشه گیاه معنی دار بود. بر اساس نتایج مقایسه میانگین، در بین غلظت های مختلف نانو ذرات آهن، بیشترین وزن تر و خشک ریشه (به ترتیب ۶/۰۱ و ۱/۱۲ گرم) مربوط به سطح ۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم نانوذرات و کمترین وزن تر ریشه (۴/۷۹) مربوط به نمونه شاهد و کمترین وزن خشک ریشه به ترتیب (۰/۸۹ و ۰/۹) مربوط به تیمارهای شاهد و ۲۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم نانوذرات بوده است (جدول ۵). بر طبق گزارشات افزودن نانوذرات اکسید آهن باعث افزایش ارتفاع گیاه، همچنین افزایش طول ساقه و ریشه، نسبت به ترکیبات اتیلن دی آمین ترا استیک اسید می شود (شیوا و بنیتا، ۲۰۱۶). در مطالعه یان و همکاران (۲۰۲۰) تعامل بین نانوذرات Fe_3O_4 و گیاهان ذرت در غلظت های ۰، ۵۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنها نشان داد که طول ریشه گیاه ذرت به طور قابل توجهی افزایش یافت. همچنین لی و همکاران (۲۰۲۱) مشاهده کردند که کاربرد نانوذرات Fe_3O_4 در غلظت های ۲۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر به طور قابل توجهی باعث افزایش رشد، و ماده خشک عملکرد ریشه و غده ریشه در واحد سطح شد.

نانو ذرات Fe_3O_4 پوشش شده با هیومیک اسید در غلظت های ۲۵ و ۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم رشد گیاه گوجه فرنگی را افزایش دادند. نانو ذرات به علت داشتن اندازه کوچک، نسبت سطح به حجم بزرگ و انرژی سطحی فراوان دارای ویژگی های متفاوتی نسبت به ذرات معمولی هستند و می توانند با جذب کارآمدتر و سرعت جذب بالاتر آهن، فراهمی زیستی آهن را افزایش دهند. اسید هیومیک غنی از عناصر کم مصرف است و به آزداسازی و جذب بهتر عناصر تثبیت شده کمک می کند (هاکان و همکاران، ۲۰۱۱). افزایش جذب آهن توسط هیومیک اسید به دلیل خاصیت احیاکنندگی آن می باشد که در دسترس بودن و تجمع آهن در بافت گیاهی را افزایش می دهد (نیکولیک و همکاران، ۲۰۰۳). تشکیل کمپلکس اسید هیومیک با ریزمغذی ها از شسته شدن این عناصر جلوگیری میکند و باعث افزایش دسترسی زیستی این عناصر میشود (چنلاس و همکاران، ۲۰۱۳). آهن یکی از عناصر مهمی است که در متابولیسم نیتروژن و سطح برگ گیاه نقش دارد. بنابراین با کاربرد کودهای آهن در گیاهانی که کمبود آهن دارد پروتئین سازی افزایش می یابد (تواری و همکاران، ۲۰۰۵). شیوا و بنیتا (۲۰۱۶) نشان دادند که نانوذرات جذب شده توسط ریشه های زنجبیل باعث افزایش سطح پروتئین و افزایش آهن می شود. اما نانو ذرات در غلظت های بالاتر (۲۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم) می توانند باعث تولید رادیکال های سمی هیدروکسیل شوند و رشد گیاه را کاهش دهند. همچنین در غلظت های بالا نانو ذرات با تشکیل خوشه ها، مسیرهای جذب مواد غذایی را مسدود می کنند و باعث کاهش رشد گیاه میشوند (ضیا الرحمن، ۲۰۱۸؛ لی و همکاران، ۲۰۱۶). سایر پژوهشگران

نتیجه گیری

یافت. با این حال استفاده از این نانوذرات سنتز شده در غلظت‌های بالا، باعث کاهش رشد گیاه شد، به طوری که رشد گیاه در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در مقایسه با سولفات آهن کاهش یافت. با توجه به اثرات مفید مواد هیومیک بر جذب آهن توسط گیاهان و همچنین سازگاری این کود با محیط زیست، کود نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با اسید هیومیک به عنوان کود مناسب برای رفع کمبود آهن توصیه می‌شود. به طور کلی کاربرد نانو ذرات آهن نسبت به سولفات آهن بر شاخص های گیاه گوجه فرنگی مثبت ارزیابی گردید.

به طور کلی نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با اسید هیومیک تاثیر مثبتی بر شاخص های اندام هوایی (وزن تر و خشک گیاه و ارتفاع گیاه) و همچنین غلظت آهن در اندام هوایی گیاه گوجه فرنگی داشته است. کاربرد نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با اسید هیومیک (Fe_3O_4 @ HA NPs) در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم باعث افزایش رشد گیاه گوجه فرنگی شد. ارتفاع گیاه، زیست توده‌های اندام هوایی تازه، وزن خشک گیاه گوجه فرنگی و مقدار آهن گیاه به ترتیب ۳۱، ۶۸، ۹۷ و ۲۴۷ در مقایسه با شاهد افزایش

منابع

- سلطانی، ا.، ع. رضایی و م. ر. خواجه پور. ۱۳۸۰. تنوع ژنتیکی برای برخی از صفات فیزیولوژیک و زراعی در سورگوم دانه ای. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی. جلد ۵، شماره ۱: ۱۳۷-۱۲۷.
- شهبازی، ک. و ح. بشارتی. ۱۳۹۲. بررسی اجمالی وضعیت حاصلخیزی خاکهای کشاورزی ایران. نشریه مدیریت اراضی جلد ۱، شماره ۱: ۱-۱۵.
- صالح، ج.، ح. حسن زاده خانکهدانی، م. عسکری سیاهویی، م. م. مقیمی، ا. محمد پور، ی. حسینی و ع. شهریاری. ۱۳۹۶. دستورالعمل تولید گوجه فرنگی در استان هرمزگان. ۱۴ صفحه.
- Alloway, B.J. 2008. Micronutrients and crop production: an introduction. In: Alloway B.J (ed) Micronutrient deficiencies in global crop production. Springer, Dordrecht. pp 1-39.
- Askary, M., S.M. Talebi, F. Amini and A.D.B. Bangan. 2017. Effects of iron nanoparticles on *Mentha piperita* L. under salinity stress. *Biologija*. 63(1):65-75.
- Banijamali, S.M., M. Feizian, A. Alinejadian Bidabadi and E. Mehdipour. 2019. Effect of Magnetite Nanoparticles on Vegetative Growth, Physiological Parameters and Iron Uptake in *Chrysanthemum morifolium* ('Salvador'). *J. Ornament. Hort.* 9(2): 129-142.
- Bertamini, M., K. Muthuchelian and N. Nedunchezian. 2002. Iron deficiency induced changes on the donor side of PS II in field grown grapevine (*Vitis vinifera* L. cv. Pinot noir) leaves. *Plant Sci*. 162(4): 599-605 .
- Bihon, W., K. E. Ognakossan, J.B. Tignegre, P. Hanson, K. Ndiaye and R. Srinivasan. 2022. Evaluation of Different Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) Entries and Varieties for Performance and Adaptation in Mali, West Africa. *J. Hort.* 8(7):579.
- Bradford, N. A. 1976. rapid and sensitive method for the quantitation microgram quantities of a protein isolated from red cell membranes. *Anal Biochem*. 72, 248-254 .
- Canellas, L.P., F.L. Olivares, N.O. Aguiar, D.L. Jones, A. Nebbioso, P. Mazzei and A. Piccolo, , 2015. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. *Sci. Hort.* 196:15-27.
- Cifuentes, Z., L. Custardoyde, J.M. la Fuente, C. Marquina, M.R Ibarra, D. Rubiales and A. Pérez-de-Luque. 2010. Absorption and translocation to the aerial part of magnetic carbon-coated nanoparticles through the root of different crop plants. *J. Nanobiotechnol*. 8: 1-8.
- El-Temseh, Y.S and E.J. Joner. 2012. Impact of Fe and Ag nanoparticles on seed germination and differences in bioavailability during exposure in aqueous suspension and soil. *Environ. Toxicol.* 27(1): 42-49.
- Emame A. 1998. Methods of Plant Chemical Analysis. Soil and Water Research Institute. 982 p.

- FAO/STAT. 2021. Statistical Database of the Food and Agriculture of the United Nations. FAO, Rome, Italy.
- Farshchi, H.K., M. Azizi, M. Teymouri, A.R. Nikpoor and M.R. Jaafari. 2021. Synthesis and characterization of nanoliposome containing Fe²⁺ element: A superior nano-fertilizer for ferrous iron delivery to sweet basil. *Sci. Hort.* 283:110110.
- Friedly, J.C., D.B. Kent and J.A. Davis. 2002. Simulation of the mobility of metal-EDTA complexes in groundwater: The influence of contaminant metals. *Environ. Sci. Technol.* 36(3):355-363.
- Ghormade, V., M.V. Deshpande and K.M. Paknikar. 2011. Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants. *Biotechnol. Adv.* 29(6):792-803.
- Hakan, C., A. Vahap Katkat, B. Bulent Asik and M. A. Turan. 2011. Effect of Foliar Applied Humic Acid to Dry Weight and Mineral Nutrient Uptake of Maize under Calcareous Soil Conditions Communications. *J. Soil Sci.* 42(1): 29 – 38.
- Helmke, P.A and D.L. Sparks. 1996. Lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium. *Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods.* 5:551-574.
- Hu, J., H. Guo, J. Li, Q. Gan, Y. Wang and B. Xing. 2017. Comparative impacts of iron oxide nanoparticles and ferric ions on the growth of *Citrus maxima*. *Environ. Pollut.* 221:199-208.
- Ito, T., L. Sun, M.A. Bevan and R.M. Crooks. 2004. Comparison of nanoparticle size and electrophoretic mobility measurements using a carbon-nanotube-based coulter counter, dynamic light scattering, transmission electron microscopy, and phase analysis light scattering. *Langmuir.* 20(16):6940-6945.
- Khalid, U., F. Sher, S. Noreen, E.C. Lima, T. Rasheed, S. Sehar and R. Amami. 2021. Comparative effects of conventional and nano-enabled fertilizers on morphological and physiological attributes of *Caesalpinia bonducella* plants. *J. Saudi Soc. Agric. Sci.* 21(1): 61-72.
- Kheiri Manjili, H., L. Ma'mani, S. Tavaddod, M. Mashhadikhan, A. Shafiee and H. Naderi-Manesh. 2016. D, L-sulforaphane loaded Fe₃O₄@ gold core shell nanoparticles: a potential sulforaphane delivery system. *PLoS One.* 11: 0151344.
- Kulikova, N.A., A.Y. Polyakov, V.A. Lebedev, D.P. Abroskin, D.S. Volkov, D.A. Pankratov, O.I. Klein, S.V. Senik, T.A. Sorkina, A.V. Garshev and A.A. Veligzhanin. 2017. Key roles of size and crystallinity of nanosized iron hydr (oxides) stabilized by humic substances in iron bioavailability to plants *J. Agric. Food. Chem.* 65(51):11157-11169.
- Li, J., J. Hu, C. Ma, Y. Wang, C. Wu, J. Huang and B. Xing. 2016. Uptake, translocation and physiological effects of magnetic iron oxide (γ -Fe₂O₃) nanoparticles in corn (*Zea mays* L.). *Chemosphere.* 159:326-334.
- Li, J., J. Hu, L. Xiao, Y. Wang and X. Wang. 2018. Interaction mechanisms between α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanoparticles and *Citrus maxima* seedlings. *Sci. Total Environ.* 625 :677-685.
- Li, J., Y. Ma and Y. Xie. 2021. Stimulatory Effect of Fe₃O₄ Nanoparticles on the Growth and Yield of *Pseudostellaria heterophylla* via Improved Photosynthetic Performance. *HortScience.* 56(7):753-761.
- Murphy, J.A. M.E.S and J.P. Riley .1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta.* 27:31-36.
- Nikolic, M., Cesco, S., Römheld, V., Varanini, Z. and R. Pinton .2003. Uptake of iron (⁵⁹Fe) complexed to water-extractable humic substances by sunflower leaves. *J. Plant Nutr.* 26(10-11):2243-2252.
- Orlowska, E., A. Roller, M. Pignitter, F. Jirsa, R. Krachler, W. Kandioller and B.K. Keppler. 2017. Synthetic iron complexes as models for natural iron-humic compounds: synthesis, characterization and algal growth experiments. *Sci. Total Environ.* 577:94-104
- Peng, L., P. Qin, M. Lei, Q. Zeng, H. Song, J. Yang, J. Shao, B. Liao and J. Gu .2012. Modifying Fe₃O₄ nanoparticles with humic acid for removal of Rhodamine B in water. *J. Hazard. Mater.* 209:193-198.
- Rico, C.M., S. Majumdar, M. Duarte-Gardea, J.R. Peralta-Videa and J.L. Gardea-Torresdey .2011. Interaction of nanoparticles with edible plants and their possible implications in the food chain. *J. Agric. Food Chem.* 59(8):3485-3498.

- Sims, J. T. and G. V. Johnson. 1991. "Micronutrient soil tests." *Micronutrients in agriculture*. 427-476.
- Siva, G.V and L.F.J. Benita. 2016. Iron oxide nanoparticles promotes agronomic traits of ginger (*Zingiber officinale* Rosc.). *Int. J. Adv. Res. Biol. Sci.* 3(3):230-237.
- Suzuki, M., A. Urabe, S. Sasaki, R. Tsugawa, S. Nishio, H. Mukaiyama, Y. Murata, H. Masuda, M.S. Aung, A. Mera and M. Takeuchi. 2021. Development of a mugineic acid family phytosiderophore analog as an iron fertilizer. *Nat. Commun.* 12 (1) :1558.
- Tawfik, M.M., M.H. Mohamed, M.S. Sadak and A.T. Thalooh. 2021. Iron oxide nanoparticles effect on growth, physiological traits and nutritional contents of *Moringa oleifera* grown in saline environment. *Bull. Natl. Res. Cent.* 45(1):1-9.
- Tewari, R.K., P. Kumar and P.N. Sharma. 2005. Signs of oxidative stress in the chlorotic leaves of iron starved plants. *Plant Sci. J.* 169(6):1037-1045.
- Üstün, E., S.C. Önbaşı, S.K. Çelik, M.Ç. Ayvaz and N. Şahin. 2022. Green synthesis of iron oxide nanoparticles by using *Ficus carica* leaf extract and its antioxidant activity. *Biointerface Res. Appl. Chem.* 12:2108-2116.
- Vione, D., F. Merlo, V. Maurino and C. Minero. 2004. Effect of humic acids on the Fenton degradation of phenol. *Environ. Chem. Lett.* 2: 129-133.
- Yan, L., P. Li, Zhao, X. Ji. R. and L. Zhao. 2020. Physiological and metabolic responses of maize (*Zea mays*) plants to Fe_3O_4 nanoparticles. *Sci. Total Environ.* 718:137400.
- Ylivainio, K. 2010. Effects of iron (III) chelates on the solubility of heavy metals in calcareous soils. *Environ. Pollut.* 158(10):3194-3200.
- Yoon, H., Y.G. Kang, Y.S. Chang and J.H. Kim. 2019. Effects of zerovalent iron nanoparticles on photosynthesis and biochemical adaptation of soil-grown *Arabidopsis thaliana*. *J. Nanomater.* 9(11):1543.
- Zia-ur-Rehman, M., A. Naeem, H. Khalid, M. Rizwan, S. Ali and M. Azhar. 2018. Responses of plants to iron oxide nanoparticles. In *Nanomater. Plants, Algae, Microorg.* 221-238. Academic Press.

The efficiency of Fe₃O₄ nanoparticles coated with humic acid on tomato growth characteristics (*Lycopersicon esculentum L.*)

T. Raiesi Ardali^۱, L. Ma'mani^۲, M. Chorom^۳, A. Moezzi^۴

Received: 2022-06-04 Accepted: 2023-02-13

Abstract

Iron is one of the essential elements for plant growth. Iron deficiency is one of the problems of calcareous soils in Iran. In order to investigate the effect of iron nanoparticle composite coated with humic acid on the agricultural characteristics of tomato plants, a factorial greenhouse experiment was conducted in the form of a completely randomized design with three replications. The test factors include the first factor, the type of iron fertilizer (iron sulfate and iron nanoparticles Fe₃O₄), the second factor of humic acid (use of humic acid and the absence of use of humic acid), the third factor of iron concentrations (0, 25, 50, 75, 100, 200) mg/kg. Infrared spectroscopy results showed that nanoparticles coated with humic acid behaved differently than iron nanoparticles due to the creation of new functional groups. Also, the results showed that Fe₃O₄ nanoparticles coated with humic acid at a concentration of 50 mg/kg caused a significant increase in plant height (31%), shoot fresh weight (68%), and iron concentration in the plant by 2.4 times compared to the control treatment (treatment without fertilizer). The results of this research show that applying Fe₃O₄ nanoparticles coated with humic acid for agricultural products can improve the agronomic characteristics of tomatoes, so this fertilizer can be introduced as a suitable option for providing the iron needed by the plant.

Keywords: Nanofertilizer, iron, humic acid, composite, tomato

^۱ Ph.D. Student of Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

^۲ Assistant Professor Department of Nanotechnology, Agricultural Biotechnology Research Institute of Iran (ABRII), Agricultural Research, Education, and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran.

^۳ Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

^۴ Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.