شرایط هوموسی شدن منابع آلی و تاثیر آن بر مقدار استخراج مواد هیومیکی (اسید هیومیک و اسید فولویک)

امید شعبانی مقدم [۱]، آرش همتی [۲]، سید احمد عطایی [۳]
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۲- استادیار بخش مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۳- دانشجوی دکتری بیولوژی و بیوتکنولوژی خاک دانشگاه تبریز

چکیده
بسترهای هیومیکی در ابتدا ترکیباتی هستند که آسان تجزیه می‌شوند و بعد از آن طی فرآیندهای تراکم-پلیمر شدن و واکنش‌های اکسید شدن نهایی به ساختمان‌های با ثبات بالاتر می‌رسند. این مراحل مطابق با پیشرفت در درجه هیومیکی شدن باعث تشکیل مقادیر متفاوتی از انواع مواد هیومیک (اسید هیومیک و اسید فولویک) می گردد. در این تحقیق تاثیر بسترهای مختلف استخراج مواد هیومیک بر شاخص های هوموسی شدن و میزان استخراج هر یک از انواع مواد هیومیک مورد بررسی قرار گرفت. منابع مورد استفاده جهت استخراج مواد هیومیکی ذغال کرمان، ورمی کمپوست، لئوناردیت ترکیه ایی و چینی بودند. بررسی نتایج نشان داد، که منبع ذغال کرمان بیشترین نسبت پلیمریزاسیون و کمترین مقدار اسید فولویک را داشت. منبع لئوناردیت ترکیه بیشترین مقدار اسید فولویک و کمترین مقدار اسید هیومیک و نسبت پلیمریزاسیون را دارا بود. همچنین بیشترین مقدار اسید هیومیک در منبع لئوناردیت چینی مشاهده گردید .
واژه های کلیدی: اسید هیومیک، اسید فولویک، پلیمریزاسیون و لئوناردیت.

مقدمه
حفظ کارایی خاک ارجح ترین مساله در کشاورزی است. کاهش کارایی خاک به علت عواملی نظیر خوردگی، کمبود عناصر مغذی و عدم توازن خاک می باشد. که همه این عوامل به نوعی به نقصان مواد آلی خاک مربوط می شود. استفاده از اصلاح کننده آلی نظیر کمپوست، ورمی کمپوست، فضولات کشاورزی و کود های حیوانی ابزاری مناسب برای رفع این نقیصه و اصلاح ساختار خاک است (Min et al., ۲۰۰۳).

بعضی دانشمندان پیشنهاد کردند که این مواد قبل از افزودن به خاک مورد تصفیه قرار گیرند. علت این عمل بهبود فعالیت بیولوژیکیبه منظور دستیابی به محصولات آلی پایدارتر عنوان شد که خطر آسیب احتمالی عوامل پاتوژن به خاک و گیاه را کاهش می داد(Tan, ۲۰۰۳; Senesi et al., ۱۹۹۶)

مواد آلی در طی فرایندی به نام هوموسی شدن به مواد معدنی و مواد آلی جدیدی به نام ترکیبات هوموسی (مواد هیومیک) تبدیل می شوند که پایداری و کیفیت بالاتری نسبت به مواد اولیه دارند (Hemati et al., ۲۰۱۳).

هوموسیشدنموادآلیبهعنوانیکشاخصمناسببرایارزیابیپایداریمواد آلیدرنظرگرفتهشدهاست. مطالعههوموسیشدنمعمولابهمنظورارزیابیوشناختتحولاتموادآلی انجاممیشود. تغییراتهوموسیشدنوثباتمادهآلیدرخاکمعمولاتوسطنسبتهاییکهشاخص هایثبات (بهعنوانمعیارهایکیفیتبرایمحصولنهایی) نامیدهمیشود،ارزیابیمیگردد . اینشاخصها ازمقادیراسیدهیومیک،اسیدفولویک،کربنآلیوغیرهمحاسبهمیشوند(Adamtey et al., ۲۰۰۹; Ahmad et al., ۲۰۰۸; Rao et al., ۲۰۰۷).

ترکیبات هوموسی مواد آلی مختلف شامل دو نوع اسید آلی مهم به نام اسید هیومیک و اسید فولویک می باشند که در اثر تجزیه مواد آلی بویژه مواد با منشاء گیاهی بوجود می آیند.. اسیدهیومیکباوزنمولکولیبالاتر کیلودالتنو اسیدفولویکباوزنمولکولیکمتر از ۳۰کیلودالتنبهترتیبسببتشکیلکمپلکسپایدارنامحلولومحلولباعناصرکممصرفمیگردند و موجب دسترسی ریشه و برگ گیاهبه مواد مغذی می شود. اسید هیومیک دارای ساختار آروماتیک و پایدارتری نسبت به اسید فولویک می باشد (Hemati et al., ۲۰۱۲; Kumar et al., ۲۰۰۱; Busato et al., ۲۰۱۲).

اسیدفولویك و اسید هیومیکازمنابعمختلفینظیرخاك،هوموس،پیت،لیگنیتاکسیدشده،زغالسنگوغیرهاستخراج می شوندکهدراندازهمولکولیوساختارشیمیاییمتفاوتاند. ملاک کیفیت و پایداری منابع مختلف مواد هیومیک مقدار اسید هیومیک می باشد. افزایش مقدار اسید هیومیک در یک منبع نشانه پایداری و کیفیت بالاتر این منبع می باشد(Stevenson, ۱۹۹۴).

تان و همکاران در سال ۲۰۰۳ گزارش کردند که مواد هیومیک استخراج شده از منابع آلی نظیر کمپوست، لئوناردیت و غیره دارای ترکیبات آروماتیک و پایدارتری نسبت به مواد هیومیک حاصله از خاک بودند. در تحقیقات دیگری مواد هیومیک استخراج شده از لئوناردیت آمریکاییپایدارترین مواد هیومیک معرفی شدند. در حالی کهلوناردیت واقع در مناطقی از اروپا دارای مقادیر زیادی اسید فولویک و مقادیر کمی اسید هیومیک بودند که نشان دهنده وجود ترکیبات الیفاتیک و کمتر پایدار است (Tan, ۲۰۰۳).

در این تحقیق شاخص های هوموسی شدن و مقادیر اسید هیومیک و اسید فولویک منابع آلی مختلف که از نقاط مختلف جهان تهیه شده بود، بررسی شد. منابع آلی مورد استفاده در این تحقیق ذغال سنگ نارس ازمعدن زرند کرمان ۲- لئوناردیت وارداتی از ترکیه ۳- ورمی کمپوست ۴- لئوناردیت وارداتی ازچین.

مواد و روش ها

در این تحقیق چهار ماده مختلف بعنوان منابع استخراج مواد هیومیکی انتخاب شدند. منابع مورد استفاده به شرح زیر بودند:

Hz: زغال سنگ معدن زرند کرمان

Hc: لئوناردیت وارداتی از چین

Hv: ورمی کمپوست

: Htلئوناردیت وارداتی از ترکیه

نمونه های مذکور در ژل دسیکاتور خشک و در آسیاب خرد شدند. حلال استخراج کننده مورد استفاده در این تحقیق اتیلن دی آمین ترا استیک اسید (EDTA) بود. از غلظت ۱/۰ مولار برای این محلول استفاده شد.

روش استخراج

اسید هیومیک (HA) در تیمار های آزمایشی با روش کی و همکاران، (۲۰۰۴) استخراج شد. برای این منظور نمونه ها (Hz، Hc، Hv و Ht) تهیه شده به نسبت ۱:۱۰ (حجمی مایع/ وزنی جامد) با محلول EDTAمخلوط وبه مدتیکروز (زمان استخراج) در اتاق تاریک با شدت ۱۶۰ دور در دقیقه شیک شدند. فاز محلول از فاز رسوب با سانتریفیوژ(۶۰۰۰ rpm) جداسازی و با HCl شش مولار به pHکمتر از دو رسانده شد، تا اسید هیومیک رسوب کرده و از اسید فولویک جداسازی شود. اسید هیومیک جداسازی شده با HCl/HF (با غلظت ۱/۰ مولار HCL و ۳/۰ مولار HF) خالص سازی و با آب مقطر تا زمانی که pH به حدود ۵- ۴ برسد، شسته و بعد از خشک شدن در خلاء توزین شد(Hemati et al., ۲۰۱۳).

برای تعین مقدار اسید فولویک (FA) در تیمارها از روش قلیایی (کارتر و گرگوریچ، ۲۰۰۶) استفاده شدکه بصورت خلاصه در ذیل بیان شد. اسید فولویک جداسازی شده سه بار پیاپی از روی رزین تبادل کاتیونی XAD-۸ عبور داده شد و سپس از روی رزین به فرم هیدروژنی IR-۱۲۰گذرانده شد تا از نمک های اضافی جدا گردد. سپس اسید فولویک خشک و توزین شد (Yates et al., ۲۰۰۳).

اندازه گیری شاخص های هوموسی شدن

نسبت هومیفیکاسیون(HR)، شاخص هومیفیکاسیون(HI) و درجه پلیمریزاسیون (نسبت اسید هیومیک به اسید فولویک) به صورت زیر محاسبه شد(Amir et al., ۲۰۱۰).

HR = [(HA + FA)/TOC] ×۱۰۰.
HI = (HA/TOC[۱۰۱]) ×۱۰۰.
Degree of polymerization = HA/FA

نتایج و بحث

جدول ۱ نتایج مقادیر استخراج اسید هیومیک از منابع مختلف را نشان داده است. نتایج نشان داد، لئوناردیت وارداتی از چین بیشترین مقدار اسید هیومیک و لئوناردیت وارداتی از ترکیه کمترین مقدار استخراج اسید هیومیک را داشت. بیشترین مقدار اسید فولویک در منبع لئوناردیت ترکیه و کمترین آن در منبع استخراج Hz کمترین مشاهده گردید.

علت مقدار استخراج بیشتر اسید هیومیک در لئوناردیت چینی، می تواند زمان و درجه هوموسی شدن بیشتر این ماده باشد که خود نشان دهنده کیفیت بالای این منبع استخراج مواد هیومیکی است. علت مقدار استخراج بیشتر اسید فولویک در لئوناردیت ترکیه، احتمالاً به علت شرایط هوازی و عدم انجام واکنش پلیمریزاسیون (تبدیل اسید فولویک به اسید هیومیک) و درجه اکسیداسیون بالای این ماده باشد(min et al., ۲۰۰۸; Kumar et al., ۲۰۰۱).

با افزایش درجه کئوالیفیکیشن مقدار مواد هیومیکی و اسید فولویک کاهش میابد. این پدیده توجیه کننده کاهش مقدار استخراج در ذغال سنگ معدن زرند کرمان می تواند باشد ((Ghosh et al., ۲۰۱۲; Veeken et al., ۲۰۰۰).

جدول ۲: مقدار استخراج اسید هیومیک و اسید فولویک در منابع مختلف در زمان استخراج یک روز

استخراج کننده	مقدار اسید فولویک				مقدار اسید هیومیک			
	Hz	Hc	Hv	Ht	Hz	Hc	Hv	Ht
EDTA	۷/۰	۵/۱	۸/۰	۳/۶	۳/۲	۲/۷	۵/۲	۰/۲

[۱۰۱] Total organic Carbon

شاخص های هوموسی شدن

شاخص های هوموسی شدن منابع مختلف در جدول ۲ ارایه شده است.بیشترین شاخص های هوموس شدن HI و HRبه ترتیب در منبع Hzو ورمی کمپوست و کمترین این مقادیر در لئوناردیت ترکیه مشاهده گردید. بررسی مقادیر نسبت پلیمریزاسیون(HA/FA) نشان داد که منبع Hz دارای بیشترین و منبع Ht دارای کمترین مقادیر نسبت مذکور بودند.

بیان گر شکل گیری مولکول های پیچیده تر (HA) از مولکول های ساده تر (FA) که براحتی قابل تجزیه بیولوژیکی هستند، می باشد ((Zhang et al. ۲۰۰۹. افزایش این نسبت در منبع ذغال سنگ قهوه ای می تواند به علت درجه مینرالیزه شدن (معدنی شدن) زیاد این ماده آلی و وجود پلیمرهای سنگین در ساختار این منبع باشد. کاهش زمان هوموسی شدن موجب کاهش مقدار اسید هیومیک و در نتیجه کاهش نسبت پلیمریزاسیون می گردد (Campitelli et al., ۲۰۰۶; Sanchez et al., ۲۰۰۰).

شاخص HR نشان دهنده نشان دهنده درجه تجزیه و تبدیل مواد آلی ناپایدار به مواد هیومیکی در فرایند هوموسی شدن می باشد. با توجه به افزایش مواد هیومیکی و پایدار طی فرایند کمپوستینگ افزایش شاخص HR در این منبع مورد انتظار بود(Tan, ۲۰۰۳; Senesi et al., ۱۹۹۶)

نسبت HI بیان گر درجه اشباع و پایداری است. درجه اشباع مواد هیومیکی بر اساس عواملی نظیرمیزان عوامل پاتوژن، مواد محلول در آب و مواد آلی ناپایدار تعیین می گردد. هر چه عوامل مذکور بزرگتر باشند درجه پایداری و کیفیت مواد هیومیک کاهش میابد. علت افزایش این شاخص در ذغال قهوه ای وجود ترکیبات پایدار و آروماتیک در ساختارش بود(Hemati et al., ۲۰۱۳).

کاهش شاخص های هوموسی شدن در منبع لئوناردیت ترکیه می تواند به علت درجه اکسیداسیون بالای و وجود ترکیبات دارای فعالیت شیمیایی زیاد در ساختار این ماده بود که سبب ناپایداری و کاهش درجه اشباعیت این منبع گردید (Kumar et al., ۲۰۰۱; Busato et al., ۲۰۱۲).

منابع استخراج	HR				HI				HA/FA			
	Hz	Ht	Hv	Hc	Hz	Ht	Hv	Hc	Hz	Ht	Hv	Hc
EDTA	۹/۱۶	۷/۱۷	۰/۱۸	۸/۱۶	۳/۱۴	۲/۴	۵/۱۳	۹/۱۳	۹/۵	۳/۰	۰/۳	۷/۴

منابع

Adamtey, N., Co e, O., Ofosu-Budu, GK., Danso, SKA. and Forster, D., ۲۰۰۹. Production and storage of N-enriched co-compost. Waste Management. ۲۹: ۲۴۲۹-۲۴۳۶.

Ahmad, R., Khalid, A., Arshad, M., Zahir, ZA. and Mahmood, T., ۲۰۰۸. Effect of compost enriched with N and L-tryptophan on soil and maize. Agronomy for Sustainable Development, ۲۸ (۲): ۲۹۹-۳۰۵.

Amir S. Benlboukht Cancian F. Winterton N. Ha di M., ۲۰۱۰. Physico-chemical analysis of tannery solid waste and structural characterization of its isolated humic acids after composting. J Hazard Mater, ۱۶۰: ۴۴۸-۴۵۵.

Busato, JG., Lima, LS., Aguiar, NO., Canellas, LP. and Olivares, FL., ۲۰۱۲. Changes in labile phosphorus forms during maturation of vermicompost enriched with phosphorus-solubilizing and diazotrophic bacteria. Bioresource Technology. ۱۱۰, ۳۹۰-۳۹۵.

Campitelli PA, Velasco MI and Ceppi SB, ۲۰۰۶. Chemical and physicochemical characteristics ofhumic acids extracted from compost, soil and amended soil. Talanta ۶۹: ۱۲۳۴-۱۲۳۹.

Ghosh K. Das Sanyal S. K., ۲۰۱۰. Evaluationofhumic and fulvic acid extracts of compost, oilcake, and soils on Hemati A., Alikhani HA. and Bagheri Marandi G., ۲۰۱۲. Extractants and Extraction Time Effects on Physicochemical Properties of Humic Acid. Intl. J. Agric: Res & Rev. Vol., ۲ (S): ۹۷۵-۹۸۴

Hemati A., Alikhani HA., Bagheri Marandi G. and Mohammadi L., ۲۰۱۲. Assessment the possibility of humic acid extraction from vermicopost with urea. Intl. J. Agric: Res & Rev, Vol., ۲ (۶): ۷۰۵-۷۰۹.

Kumar, V. and Singh, KP., ۲۰۰۱. Enriching vermicompost by nitrogen fixing and phosphate solubilizing bacteria. Bioresource Technology. ۷۶, ۱۷۳±۱۷۵.

Min, DH., Islam, KR., Vough, LR. and Weil, RR., ۲۰۰۳. Dairy manure effects on soil quality properties and carbon sequestration in Alfalfa-Orchardgrass systems. Commun. in Soil Sci. and Plant Anal. ۳۴: ۷۸۱-۷۹۹.

Rao, JR., Watabe, M., Stewart, TA., Millar, BC. and Moore, JE., ۲۰۰۷. Pelleted organomineral fertilisers from composted pig slurry solids, animal wastes and spent mushroom compost for amenity grasslands. Waste Manage. ۲۷ (۹): ۱۱۱۷- ۱۱۲۸.

Sanchez-Monedero M.A. Roig A. Cegarra J. and Bernal MP.,۱۹۹۹. Relationships between water-soluble carbohydrate and phenol fractions and the humi cation indices of different organic wastes during composting. Biores. Technol, ۷۰: ۱۹۳-۲۰۱.

Senesi N, Miano TM, Brunetti G, ۱۹۹۶. Humic substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. in: Piccolo, A., (Ed.). Humic substances in terrestrial ecosystems; p. ۵۳۱-۵۹۳.

Stevenson, FJ., ۱۹۹۴. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions: John Wiley & Sons, New York.
Tan, KH., ۲۰۰۳. Humic matter in soil and the environment. Principles and controversies, Marcel Dekker, New York, NY, USA. ISBN ۰-۸۲۴۷-۴۲۷۲-۹ ۴۰۸ pp.
Veeken, A., Nierop, K., Wilde, Vd. and Hamelers, B., ۲۰۰۰. Characterisation of NaOH-extracted humic acids during composting of a biowaste. Biores Technol ۷۲: ۳۳-۴۱.
Yates, LM., ۱۹۹۷. Engebreston RR.and Haakenson TJ: R. Von wandruszka,Anal. Chim. Acta. ۳۵۶, ۲۹۵-۳۰۱.

Abstract

humic Substrates, Initially compounds that are easy to break down.After the condensation-polymerization processes and oxidation reactions, They reached more stable construction. The process in accordance with the progress of humification and it caused formation of different values of humic substances (humic acid and fulvic acid). In this paper examines the effects of humic Substrates on humification indices and amount of humic substances (humic acid and fulvic acid). sources of humic substance were premature coal, vermicompost, Turkish and Chinese leonardit. Result show that fulvic acid was extracted from Premature coal had the most polymerization ratio and least amount of fulvic acid.The most amount of fulvic acid and least amount of humic acid and polymerization ratio were detected inPremature coal-produced fulvic acid.