

## تعیین بهترین روش استخراج برای افزایش کیفیت مواد هیومیک در تولید تجاری اسید هیومیک

آرش همتی<sup>۱</sup>، مزدک رساپور<sup>۲</sup>، مقصود سیفی<sup>۳</sup>  
۱- دانشجوی دکتری دانشگاه تبریز، ۲- دانشجوی دکتری دانشگاه تبریز و کارشناس بازیافت پسماند شهری آراد کوه تهران، ۳- دانش آموخته کارشناسی ارشد دانشگاه بوعلی سینا همدان

### چکیده

این تحقیق با هدف امکان تولید اسید هیومیک از کمپوست زباله شهری در مجتمع آراد کوه در مقیاس صنعتی انجام شد. در این تحقیق بیشترین مقدار استخراج اسید هیومیک و اسید فولویک در مدت زمان های استخراج ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت و شاخص های مواد هیومیک (گروه های عاملی، نسبت های اسپکتروفوتومتری، آنالیز عنصری و خاکستر) بررسی گردید. نتایج نشان داد که با افزایش زمان استخراج مقدار مواد هیومیک افزایش می یابد ولی در مقابل، افزایش زمان استخراج موجب کاهش گروه های عاملی و همچنین افزایش اندازه مولکولی می گردد. افزایش زمان استخراج موجب افزایش کربن، نیتروژن و خاکستر که به نوعی افزایش وزن ساختاری مواد هیومیک شده و از موثر بودن مواد هیومیک کاسته می شود. طبق نتایج حاصله و با توجه به اهمیت کارایی مواد هیومیک در خاک، مدت زمان ۲۴ ساعت استخراج برای تولید مواد هیومیک در مجتمع بازیافت پسماند شهری آراد کوه انتخاب گردید.

واژه های کلیدی: مواد هیومیک، زمان استخراج، کمپوست، آراد کوه

### مقدمه:

استفاده از اصلاح کننده های آلی مانند کمپوست ها، ابزار موثری برای بهبود خاکدانه سازی، ساختمان خاک، افزایش جمعیت و تنوع میکروبی، افزایش ظرفیت نگهداری آب خاک و افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی در خاک می باشد (Azarmi et al., ۲۰۰۸). یکی از جدی مشکلات را در زمینه محیط زیست آلودگی به عناصر سنگین و آلاینده های شیمیایی می باشد. انواع مواد شیمیایی و معدنی و آلی برای کاهش آلودگی در محیط زیست استفاده می شود. برای مدیریت آلودگی ها ترجیحا از اصلاح کننده هایی باید استفاده کرد که علاوه بر صرفه اقتصادی، باعث اثرات سوء در محیط زیست نشوند. یکی از اصلاح کننده هایی که امروزه در دنیا برای اصلاح خاکهای آلوده به عناصر سنگین استفاده می شود اسید هیومیک است. مواد هیومیک گسترده ترین محصولات طبیعی بر روی سطح زمین هستند که بدلیل ساختارهای شیمیایی پیچیده مقاوم به هر تجزیه زیستی می باشند (Yates et al., ۱۹۹۷). هیومیک ها همچنین با داشتن گروه های عاملی زیاد و همچنین ساختار مناسب موجب افزایش قابلیت جذب عناصر مورد نیاز گیاهان شده و خود نیز با داشتن خصوصیات شبه هورمونی و آنزیمی تاثیر مستقیمی بر رشد و افزایش فتوسنتز گیاهان می شود (Unlu et al., ۲۰۱۱). مواد هیومیک ترکیبات ناهمگن منحصر به فردی هستند که از مولکولهای آلی با اندازه بسیار کم تا ۱۰۰۰ کیلو دالتون تشکیل شده اند (Thurman ۱۹۸۵). این مواد از گروههای عاملی مختلف اسیدی (اسیدیته کل، کربوکسیلیک اسید و گروههای OH فنلی) و بازی (هیدروکسیلی...) تشکیل شده اند. در pH های مختلف با یونیزه شدن گروههای عاملی بارهای منفی و مثبت ایجاد می گردد. تفکیک گروههای اسیدی، خاصیت بافری مواد هیومیک در محدوده گسترده ای از pH را موجب می شود (Campitelli et al., ۲۰۰۶). اسید هیومیک از ترکیبات آلیفاتیک و آروماتیک تشکیل شده که دارای مقدار زیادی از بارهای منفی می باشد این بارهای موجود در اسید هیومیک می تواند تشکیل کمپلکس های بسیار پایدار با فلزات سنگین در خاک دهند و از آلودگی این عناصر بکاهند (Bouras et al., ۲۰۱۰).

کمپوست دارای مقادیر زیاد مواد هیومیکی می باشد (Elvira et al., ۱۹۹۸). کیفیت اسید هیومیک با توجه به شاخص هایی مثل نسبت های  $E_4/E_6$ ،  $E_4/E_2$ ،  $E_4/E_3$ ،  $C/N$ ،  $O/C$ ،  $H/C$ ، اسیدیته کل، گروههای عاملی و غیره ارزیابی می شود (اشنایتزر و همکاران، ۱۹۷۲) و هر چه این نسبت ها بالاتر باشد اسید هیومیک حاصله از درجه اشباع و واکنش پذیری بالاتری برخوردار است (Campitelli et al., ۲۰۰۶). این تحقیق با هدف امکان تولید اسید هیومیک از کمپوست زباله شهری در مجتمع آراد کوه در مقیاس صنعتی انجام شد. در این تحقیق بیشترین مقدار استخراج اسید هیومیک و اسید فولویک و همچنین بیشترین شاخص های مواد هیومیک نیز بررسی گردید.

### مواد و روش ها:

در این پژوهش برای استخراج مواد هیومیک از کمپوست هوا خشک، تولید شده از زباله شهری استفاده گردید. اسید هیومیک (HA) در تیمار های آزمایشی با روش کی و همکاران (۲۰۰۴) استخراج شد (Qi et al., ۲۰۰۴). برای تعیین مقدار اسید فولویک (FA) در تیمارها از روش قلیایی (Carter and Gregorich ۲۰۰۶) استفاده شد. بعد از جداسازی اسید هیومیک فاز محلول به عنوان اسید فولویک جمع آوری گردید.



## چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

برای اندازه گیری مقدار خاکستر مواد هیومیک، ۵۰ میلی گرم از نمونه ها را در کوره با دمای ۶۶۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد و برای اندازه گیری نیتروژن کل از دستگاه کج‌دال و برای کربن کل نیز از روش واکلی-بلک استفاده شد (Page ۱۹۸۲).  
**گروه‌های عاملی:** اسیدینه کل و گروه‌های کربوکسیلی طبق روش پیشنهادی پیچ، (۱۹۸۲) اندازه گیری شد و همچنین گروه‌های عاملی OH فنلی نیز از تفاضل بین اسیدینه کل و گروه‌های کربوکسیلی محاسبه گردید (Page ۱۹۸۲).  
 نسبت‌های اسپکتروفوتومتری: برای اندازه گیری نسبت‌های اسپکتروفوتومتری ابتدا ۳ میلی گرم از هر نمونه مواد هیومیک استخراج شده در ۱۰ میلی لیتر بافر بی کربنات سدیم ۰/۵/۰ مولار حل شد و سپس برای تعیین نسبت‌های  $E_{275}/E_{295}$ ،  $E_{275}/E_{260}$ ، میزان جذب در طول موج‌های ۳۵۰، ۴۶۵، ۵۵۰ و ۶۶۵ نانومتر با استفاده از دستگاه UV/VIS ۶۷۰۵ JENWAY اندازه گیری شد (Campitelli et al., ۲۰۰۳; Chen et al., ۱۹۷۷).

### نتایج و بحث:

نتایج مربوط به مقدار استخراج مواد هیومیک در جدول ۱ آورده شده است. طبق نتایج حاصله با افزایش زمان عصاره گیری، مقدار اسید هیومیک و اسید فولویک استخراج شده بیشتر شد و بیشترین مقدار مواد هیومیک استخراج شده مربوط به زمان ۷۲ ساعت شیک کردن بود. با افزایش زمان استخراج مواد هیومیک زیاد تری استخراج می شود که می تواند به علت افزایش نفوذ استخراج کننده در ساختار مواد آلی کمپوست باشد و تغییراتی در ساختار و کارایی مواد هیومیک استخراج شده را ایجاد می کند. عصاره گیرهایبایهمکناسنواکنشاکسیداسیون، هیدرولیزو غیره را در ساختار مواد هیومیک موجب شوند که مقدار این تغییرات به منبع، نوع عصاره گیر، شرایط و زمان استخراج بستگی دارد (Stevenson ۱۹۹۴).

جدول ۱- مقادیر اسید هیومیک و اسید فولویک استخراج شده از کمپوست در زمان‌های مختلف استخراج (۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت)

مقدار استخراج (%)	مقدار استخراج (%)	
	۷۲ ساعت	۲۴ ساعت
اسید هیومیک	۶/۱۰	۸/۷
اسید فولویک	۶/۳	۲/۲

بیشترین مقدار نیتروژن در مدت زمان استخراج ۷۲ ساعت و بیشترین مقدار کربن و خاکستر نیز در همین مدت زمان استخراج مشاهده شد. نسبت C/N نیز با توجه به افزایش نیتروژن و کربن با افزایش زمان استخراج تغییرات زیادی نداشت. تغییرات کربن و نیتروژن می تواند به دلیل بزرگتر شدن ساختار مواد هیومیک با افزایش زمان استخراج باشد که از کارایی این مواد در خاک می کاهد (Hemati et al., ۲۰۱۲). درصد خاکستر معیار مهم برای کیفیت و حاصلخیزی خاک محسوب می شود، این درصد گزارش شده در این تحقیق برای مدت زمان ۲۴ ساعت کمتر از زمان‌های استخراج بیشتر بود پس میتوان چنین فرض کرد که بدیل پایین بودن درصد خاکستر مواد هیومیک استخراج شده از کمپوست مدت زمان استخراج بایستی کمتر باشد تا کارایی این مواد افزایش یابد (جدول ۲) (Page ۱۹۸۲).

جدول ۲- درصد‌های آنالیز عنصری و خاکستر اسید هیومیک و اسید فولویک استخراج شده از کمپوست در زمان‌های مختلف استخراج (۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت)

خاکستر	۷۲ ساعت			۴۸ ساعت			۲۴ ساعت			اسید هیومیک		
	C/N	N	C	C/N	N	C	C/N	N	C			
اسید هیومیک	۸/۳	۷/۱۵	۱/۳	۷/۴۸	۷/۳	۹/۲	۶/۴۵	۳/۳	۸/۱۵	۸/۲	۳/۴۴	
اسید فولویک	۴/۲	۱/۱۵	۰/۳	۵/۴۵	۱/۲	۰/۱۴	۰/۳	۴/۴۲	۸/۱	۳/۱۵	۷/۲	۴/۴۱

جدول ۳- گروه‌های عاملی اسید هیومیک و اسید فولویک استخراج شده از کمپوست در زمان‌های مختلف استخراج (۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت)

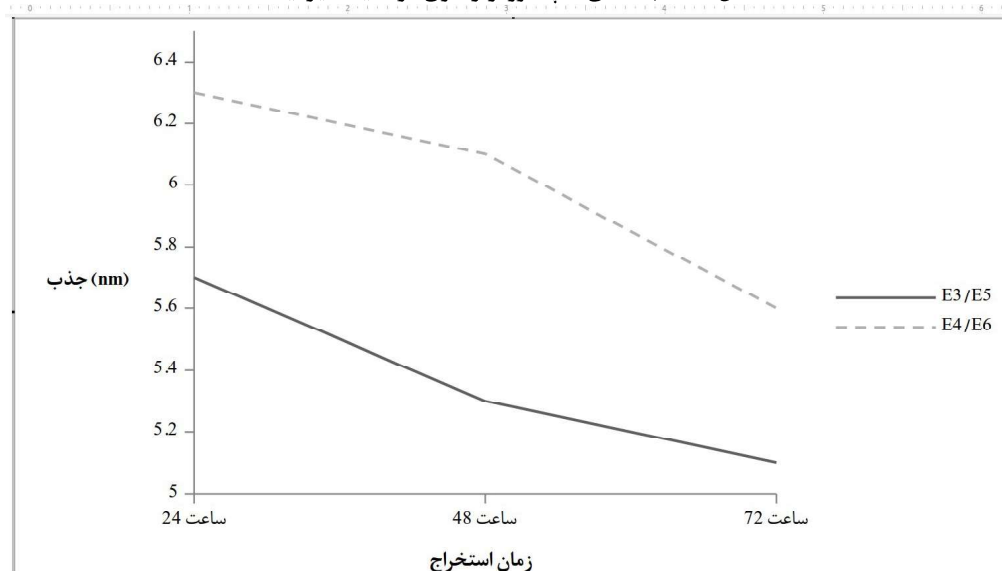
اسیدینه کل ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	گروه‌های کربوکسیلی ( $\text{mmol g}^{-1}$ )			گروه‌های OH فنلی ( $\text{mmol g}^{-1}$ )		
	۲۴ ساعت	۴۸ ساعت	۷۲ ساعت	۲۴ ساعت	۴۸ ساعت	۷۲ ساعت
اسید هیومیک	۶/۶	۴/۶	۹/۵	۴/۳	۳/۳	۱/۳
اسید فولویک	۲/۷	۰/۷	۵/۶	۱/۳	۵/۳	۰/۳

طبق نتایج حاصله بیشترین مقدار گروه‌های عاملی (اسیدینه کل، کربوکسیلیک اسید و گروه‌های OH فنلی) در مدت زمان ۲۴ ساعت استخراج مشاهده شد و با افزایش زمان استخراج، مقدار گروه‌های عاملی کاهش یافت. کاهش گروه‌های عاملی ناشی از

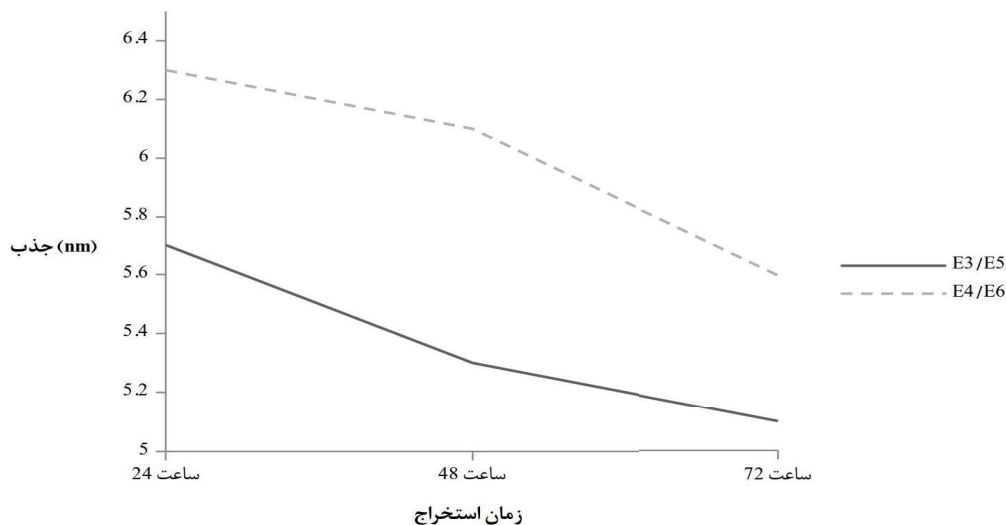
تغییرات ساختاری در مواد هیومیک استخراج شده می باشد و با کاهش این گروه های عاملی از کارایی این مواد که نقش اصلی در قابل جذب کردن عناصر مورد نیاز گیاهان و همچنین در جذب آلودگی فلزات سنگین در خاک دارد، کاسته خواهد شد (Schnitzer et al., ۲۰۰۳). با افزایش گروههای عاملی در مواد هیومیک، واکنش با فلزات سنگین افزایش یافته و آلودگی عناصر سنگین در خاک کم می شود و همچنین فاکتورهای حاصلخیزی در خاک بهبود می یابد. بیشتر بارهای منفی مواد آلی خاک مربوط به گروه کربوکسیل و فنول می باشد به عبارت دیگر گروه کربوکسیل و فنول باعث ایجاد بار منفی اسیدهای آلی در خاک می شود و بسته به تعداد گروههای کربوکسیل، اسیدهای آلی شامل بارهای منفی متفاوت می باشند و به این دلیل قادر هستند با کاتیون های فلزی محلول تشکیل کمپلکس داده و یا جایگزین آنیون ها در خاک گردند. یکی از راهکرد های ممکن برای مدیریت آلودگی ها، افزایش گروه های عاملی در اسید هیومیک و تشکیل کمپلکس های پایدار بیشتر با عناصر سنگین و کاهش بیشتر آلودگی در محیط زیست می باشد (Schnitzer et al., ۲۰۰۳).

طبق نتایج اسپکتروفتومتری با افزایش زمان استخراج، این نسبت ها نیز کاهش پیدا کردند (شکل ۱ و ۲). کامپیلتی، در سال ۲۰۰۳ اعلام کرد نسبت  $E_7/E_5$  در چه تراکم ساختار کربنی از ترکیبات آروماتیک را بیان می کند و هر چه این نسبت بالاتر باشد نسبت ترکیبات آلیفاتیک به آروماتیک بیشتر می شود و هر چه این نسبت کمتر باشد نسبت ترکیبات آلیفاتیک به آروماتیک کمتر نمی شود. نسبت  $E_7/E_5$  نیز اندازه مولکولی اسید هیومیک را نشان می دهد و با افزایش این نسبت اندازه مولکولی اسید هیومیک کاهش می یابد (Campitelli et al., ۲۰۰۶). با توجه به توضیحات ذکر شده و محدوده این نسبت ها (Schnitzer et al., ۱۹۷۲) میتوان به این نتیجه رسید که مواد هیومیک استخراج شده در زمان استخراج ۲۴ ساعت با داشتن ترکیبات آلیفاتیک زیاد در ساختارش و اندازه مولکولی مناسب که احتمالاً بدلیل واکنش بین سود و مواد هیومیک حاصله از آن می باشد که باعث افزایش گروه های عاملی و نسبت های اسپکتروفتومتری شده است، می تواند نقش مواد هیومیکی را در خاک به خوبی ایفا کند و با ایجاد کمپلکس های پایدارتر باعث کاهش بیشتر آلودگی عناصر سنگین در خاک شود.

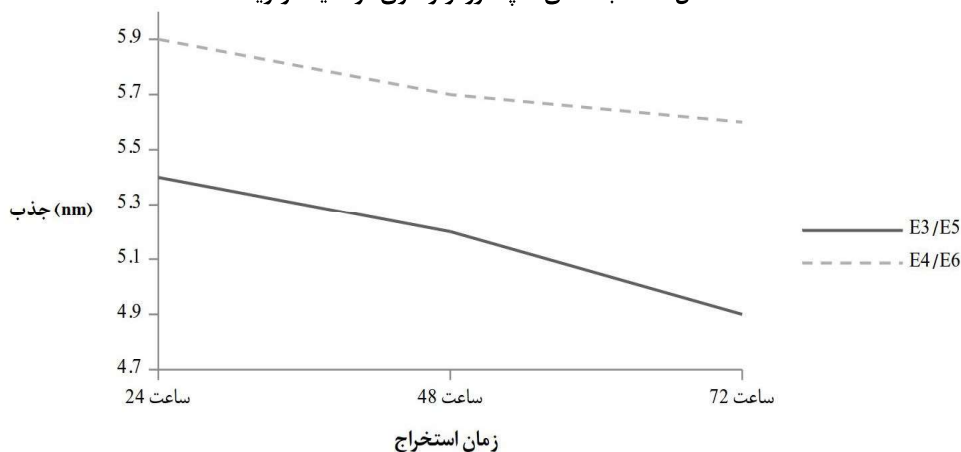
شکل ۱- نسبت های اسپکتروفتومتری در اسید هیومیک



## چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه



شکل ۲- نسبت های اسپکتروفوتومتری در اسید فولویک



منابع:

- Azarmi R. Sharifi Z. and Satari M. R. ۲۰۰۸. Effect of vermicompost on growth, yield and nutrition status of tomato (*Lycopersicon esculentum*). Pak. J. Biol. Sci. ۱۱(۱۴): ۱۷۹۷-۱۸۰۲.
- Bouras O. Bollinger J. C. and Baudu M. ۲۰۱۰. Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites. Applied Clay Science ۵۰, ۵۸-۶۳
- Campitelli P. A. Velasco M. I. and Ceppi S. B. ۲۰۰۶. Chemical and physicochemical characteristics of humic acids extracted from compost, soil and amended soil. Talanta ۶۹, ۱۲۳۴-۱۲۳۹
- Campitelli P. A. Velasco M. I. and Ceppi S. B. ۲۰۰۳. J. Chil. Chem. Soc., ۹۱-۹۶.
- Carter M. R. and Gregorich E. G. ۲۰۰۶. Soil Sampling and Methods of Analysis, Second Ed. Canadian Society of Soil Science. ۱۲۲۴ pp.
- Chen Y. Senesi N. and Schnitzer M. ۱۹۷۷. Information provided on humic substances by E ۴ /E ۶ ratios. Soil Sci. Soc. Am. J. ۴۱, ۳۵۲-۳۵۸.
- Elvira C. Sampedro L. Benitez E. and Nogales R. ۱۹۹۸. Vermicomposting of sludges from paper mill and dairy industries with *Eisenia andrei*: a pilot scale study. *Biores. Technol.*, ۶۳, pp. ۲۰۵-۲۱۱.



## چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

- Hemati A. Alikhani H. A. and BagheriMarandi G. ۲۰۱۲. Extractants and Extraction Time Effects on Physicochemical Properties of Humic Acid. *Intl. J. Agric. Res & Rev.* Vol., ۲ (S), ۹۷۵-۹۸۴.
- Page A. L. ۱۹۸۲. *Methods of Soil Analysis. Part ۲: Chemical and Microbiological Properties.* Agronomi ۹, ASA, SSSA, Madison, Wisconsin, USA.
- Piccolo A. ۱۹۹۶. Humus and soil conservation. In: Piccolo, A. (Ed.), *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems.* Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. ۲۲۵-۲۶۴.
- Qi B. C. Aldrich C. and Lorenzen L. ۲۰۰۴. Effect of ultrasonication on the humic acids extracted from lignocellulose substrate decomposed by anaerobic digestion. *Chemical Engineering Journal* ۹۸, ۱۵۳-۱۶۳.
- Schnitzer M. and Khan S. U. ۱۹۷۲. *Humic Substances in the Environment*, ۳۲۷ (Dekker, New York).
- Stevenson F. J. ۱۹۹۴. *Humic Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, ۲nd ed. Wiley, New York.
- Thurman E. M. ۱۹۸۵. *Organic Geochemistry of Natural Waters.* MartinusNijhoff/Dr W. Junk Publishers, Dordrecht.
- Unlu H. O. Unlu H. Karakurt Y. and Padem H. ۲۰۱۱. Changes in fruit yield and quality in response to foliar and soil humic acid application in cucumber. *Scientific Research and Essays; Vol. ۶(۱۳)*, pp. ۲۸۰۰-۲۸۰۳.
- Yates L. M. Engebreston R. R. and Haakenson T. J. ۱۹۹۷. R. Von wandruszka, *Anal. Chim. Acta* ۳۵۶, ۲۹۵-۳۰۱.

### Abstract

This study was conducted with the aim of production of municipal solid waste compost humic acid complex Aradkooch was on an industrial scale. In this study, the maximum amount of humic acid extraction and acid fulvic extraction during ۲۴, ۴۸ and ۷۲ hours of humic material (functional groups, the ratio spectrometry, elemental analysis and ash) were assessed. The results showed that by increasing the amount of humic extraction time is increased, but the increase in extraction time decreases the functional groups and the increase in molecular size. Increasing the extraction time increases the carbon, nitrogen and ash in a weight gain structure of humic substances and humic substances becomes effective. Given the importance of the results and performance of humic substances in the soil humic substances in the complex ۲۴ hours extracted for recycling urban waste Aradkooch was selected.