



مطالعه پتانسیل استخراج اسید هیومیک از پسماند آلی صنایع الکل سازی در ایران

آرش اسماعیل‌خانیان^{۱*} و مهران هودجی^۲

۱ و ۲- به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد و استاد خاکشناسی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اصفهان (خوراسگان)، اصفهان، ایران

email: arash.esmaeilkhanian@gmail.com

چکیده

پسماند های آلی شامل مقادیر قابل توجهی کربن آلی در ساختار خود می‌باشند. این کربن آلی طی فرآیند های طبیعی بلند مدت و یا صنعتی کوتاه مدت می‌تواند به رده‌ای از مواد هیومیکی تبدیل شود، که در سه دسته‌ی عمده شامل هیومیک اسید، فولویک اسید و هیومین قرار می‌گیرند. دو ترکیب اول از مواد بسیار مهم در فاز آلی خاک به شمار می‌آیند. در این تحقیق پسماند آلی ویناس که از صنایع الکل سازی بر جای می‌ماند مورد بررسی قرار گرفته است. ابتدا اسید هیومیک از این پسماند با روش استاندارد جهانی انجمن رسمی شیمی دانان آنالیزی (AOAC) که نیز مورد تایید انجمن بین المللی مواد هیومیکی (IHSS) بوده، استخراج شد. سپس درصد وزنی اسید هیومیک در ویناس اندازه گیری شد و اسید هیومیک استخراجی با روش های طیف سنجی مادون قرمز و فرآینش - مرئی برای تعیین ماهیت و کیفیت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ترکیبات استخراجی از ویناس از نظر کیفی اگرچه نزدیک به اسید هیومیک است، اما کیفیت و اصالت آن به استاندارد نزدیک نمی‌باشد. مقدار اسید هیومیک موجود در واحد وزن آن نیز حدود ۳ تا ۴ درصد وزنی است.

واژگان کلیدی: پسماند آلی، مواد هیومیکی، هیومیک اسید، ماده آلی خاک

مقدمه

کمبود مواد آلی خاک ها در ایران یک مشکل عمده از جنبه حاصلخیزی خاک به شمار می‌آید. جدول ۱ نشان درصد ماده‌ی آلی خاک‌های کشور را نشان می‌دهد (زوله، ۱۳۹۰). مهمترین بخش ماده‌ی آلی خاک مواد هیومیکی و از جمله اسید هیومیک است که در اکثر گزارش‌ها میزان آن تا هشتاد درصد کل کربن آلی خاک بیان می‌شود. از این رو یافتن منابع مناسب برای استحصال اسید هیومیک در مناطق دارای آب و هوای خشک و نیمه خشک نظیر ایران که با سطح بسیار پایین مواد آلی خاک، اضافه کردن این مواد به خاک به طور دستی از اهمیت خاصی برخوردار است. استیونسون^۱ (۱۹۹۴) بیان کرده است که مواد هیومیکی خود از سه بخش عمده تشکیل شده‌اند که با نام‌های اسید هیومیک، اسید فولویک و هیومین شناخته می‌شوند. در برخی منابع ترکیب چهارم نیز به نام هیماتوملانیک اسید به چشم می‌خورد. هیومیک اسیدها مواد محلول در باز و نامحلول در اسید می‌باشند و این مشخصه‌ی اصلی این مواد است. مواد هیومیکی از پوسیده شدن مواد آلی داخل خاک به وجود می‌آیند. بقایای گیاهان و جانوران به عنوان مواد آلی خام در خاک تجمع پیدا می‌کنند، این مواد شامل ترکیباتی نظیر کربوهیدرات، لیگنین و پروتئین می‌باشند. این پسماند خام اولیه پس از طی فرآیندهایی در درون خاک به ماده‌ی نظیر هیومیک اسید تبدیل می‌شوند (تان، ۲۰۱۱؛ استیونسون، ۱۹۹۴). مواد اولیه مورد استفاده در فرآیند تخمیر و استحصال الکل نیز شامل ترکیباتی نظیر کربوهیدرات، لیگنین و پروتئین می‌باشند.

^۱ Stevenson

جدول ۱- وضعیت ماده‌ی آلی خاک در برخی نقاط ایران زوله (۱۳۹۰)

استان	میزان ماده‌ی آلی خاک (درصد وزنی)
آذربایجان شرقی	۰/۸۶
بوشهر	۰/۴۱
خوزستان	۰/۶۷
زنجان	۰/۷۴
فارس	۰/۹۹
مازندران	۱/۴۷

با توجه به این که فرآیند های صنعتی استحصال الکل شباهت فرآوان با فرآیند های پوسیدگی درون خاک دارند با این تفاوت که بسیار سریع تر از فرآیند های درون خاک می‌باشند، می‌توان انتظار داشت مقادیر قابل توجهی اسید هیومیک در پسماند حاصل از این فرآیند موجود باشد. نام این پسماند ویناس است. هیوچه‌چی و همکاران (۲۰۱۴) بیان کرده‌اند پساب حاصل از پخت سلولز که یک پسماند آلی به حساب می‌آید می‌تواند مقادیر قابل توجهی اسید هیومیک قابل استخراج باشد. آن‌ها در ادامه برای تعیین کیفیت هیومیک اسید استخراجی از روش طیف سنجی مادون قرمز (IR) استفاده کرده‌اند. نظریات بالا در مورد پسماند صنایع پخت سلولز هم می‌تواند صادق باشد. در تحقیق حاضر از روش استخراج AOAC^۳ جهت استخراج هیومیک اسید از پسماند آلی استفاده کرده‌ایم. این روش توسط لامار و همکاران^۴ (۲۰۱۴) به صورت یک استاندارد جهانی در AOAC به ثبت رسید که مورد تایید IHSS^۵ نیز می‌باشد. این تحقیق شامل دو مرحله است یکی تعیین میزان کمی اسید هیومیک موجود در پسماند مد نظر (سنجش کمی) و دیگری سنجش کیفیت اسید هیومیک استحصالی از طریق قیاس آن با نمونه های استاندارد IHSS از نظر طیف IR^۶ و سنجش نسبت های فرکانسی با UV-Vis^۷ در فرکانس های مشخص (سنجش کیفی). درباره‌ی روش های استخراج و تعیین کیفیت در بخش بعد توضیحات کامل بیان شده است.

مواد و روش ها

ویناس از کارخانه‌ی الکل سازی تهیه گردید. مواد هیومیکی با روش زیر از آن استخراج شد. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده با درجه خلوص بالا (۹۹ درصد) و مخصوص مصارف آزمایشگاهی بودند. ده گرم نمونه با ۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم به تیوب ایزوله منتقل شد. برای ۶ ساعت تیوب با دستگاه شیکر و سرعت ۱۵۰ تواتر در دقیقه، شیک شد. پس از پایان شیک نمونه با سرعت ۲۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. محلول رویی نگه داری و مراحل بالا بر روی لجن باقیمانده در ته ظرف دو تا سه مرتبه برای خارج سازی بیشتر تکرار شد. در هر مرحله محلول رویی نگه‌داری شد. تمامی محلول‌های به دست آمده از سه مرحله‌ی بالا را در یک بشر ۶۰۰ میلی لیتر و با اسید کلریدریک ۶ نرمال به PH ۱ الی ۲ رسید. همچنین به منظور ته‌نشینی تمامی ترکیبات هیومیکی با ۲ تا ۳ هزار دور در دقیقه و به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. شوند (لامار و همکاران، ۲۰۱۴)؛ AOAC، (۲۰۱۶)؛ IHSS، (۲۰۱۶). در کل شش نمونه از ویناس گرفته شد. اسید هیومیک به دست آمده از آن‌ها در آون و در دمای ۵۰ درجه‌ی

^۳ Association of Official Analytical Chemists

^۴ Lamar et al

^۵ IHSS = International Humic Substances Society, Univ. of California, <http://www.humicsubstances.org>. (2013)

^۶ Infrared Spectroscopy

^۷ Ultraviolet Visible spectroscopy

سلسیوس خشک گردید و درصد وزنی هیومیک اسید به دست آمده با معادله ۱ محاسبه گردید. در این فرمول وزن کل ویناس به صورت مایع در نظر گرفته می‌شود.

$$(۱) \quad \text{درصد هیومیک اسید} = \frac{\text{وزن خالص اسید هیومیک (گرم)}}{\text{وزن کل ماده اولیه (گرم)}} \times ۱۰۰$$

جهت سنجش کیفیت اسید هیومیک دو روش طیف انتقالی IR و نمودار طیف جذبی UV-Vis به کار برده شد (لامار و همکاران، ۲۰۱۴؛ IHSS، ۲۰۱۶؛ پانسو و گائوتیرو، ۲۰۰۶^۱) زیرا طیف IR خاصیت تشخیص هویتی دارد و روش UV-Vis دقیق می‌باشد. ویژگی تشخیص هویتی به این مفهوم است که هر ماده‌ی آلی و یا هیومیکی طیف IR منحصر به فرد خود را دارد و از قیاس نمودار طیف آن با نمودار طیف یک هیومیک اسید استاندارد می‌توان به اصالت هیومیک اسید مورد نظر پی برد. در روش UV-Vis میزان جذب در طول موج‌های ۴۶۵ و ۶۶۵ و ۳۵۰ و ۵۵۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. نسبت‌های $\frac{۴۶۵}{۶۶۵}$ و $\frac{۳۵۰}{۵۵۰}$ به دست آمد. اگر این نسبت‌ها بین ۲ و ۵ قرار گیرند احتمال آن که ماده‌ی مورد نظر از نوع هیومیک اسید باشد قوت می‌گیرد (پانسو و گائوتیرو، ۲۰۰۶). طیف‌ها و مقادیر مرجع روش‌های فوق همگی به عنوان استاندارد جهانی از طرف IHSS اعلام گردیده است. برای انجام این دو آزمایش کیفی نمونه‌های خشک شده با شش تکرار با یکدیگر مخلوط شدند.

نتایج و بحث

جدول ۲ نتایج سنجش کمی را نشان می‌دهد. ماده‌ی ویناس به طور میانگین دارای ۳/۳۴ درصد وزنی هیومیک اسید است. در جدول ۳ نتایج اندازه‌گیری شده جذب با دستگاه UV-Vis آمده است.

جدول ۲- نتایج به دست آمده از سنجش کمی ویناس

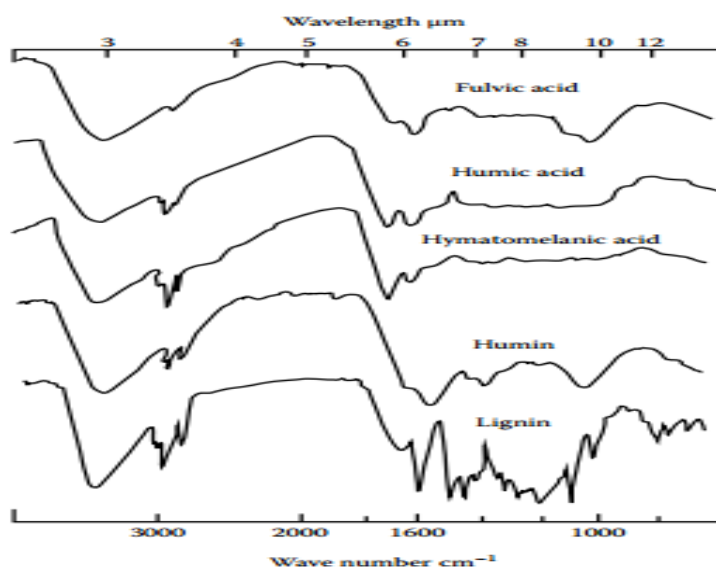
شماره نمونه	مقدار هیومیک اسید استخراج شده (گرم)	درصد اسید هیومیک داخل نمونه (%)
۱	۰/۳۳۰	۳/۳
۲	۰/۳۲۷	۳/۲
۳	۰/۳۶۰	۳/۶
۴	۰/۳۶۷	۳/۶
۵	۰/۳۴۵	۳/۴
۶	۰/۲۸۰	۲/۸
میانگین کل (تعداد / مجموع)		۳/۳۴

^۱ Pansu and Gautheyrou

جدول ۳- نتایج مرحله‌ی قیاس کیفی با دستگاه UV-Vis

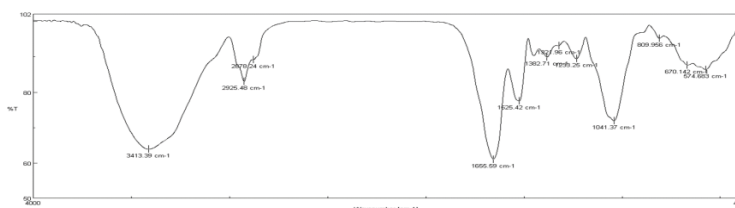
عدد طول موج (نانومتر) و نسبت دو طول موج	۳۵۰ / ۵۵۰	۴۶۵ / ۶۶۵	۶۶۵	۵۵۰	۴۶۵	۳۵۰
میزان جذب و نسبت میزان جذب	۲/۳۴	۲/۵۹	۰/۱۲۹	۰/۲	۰/۳۳۵	۰/۴۶۸

هر دو نسبت طول موج ها زیر ۵ می‌باشند پس احتمال این که ترکیب استخراجی هیومیک اسید باشد قوت می‌گیرد. هلال و همکاران^۱ (۲۰۱۰) به همبستگی بالای نسبت $\frac{۴۶۵}{۶۶۵}$ با وزن مولکولی اشاره کرده‌اند و اینکه با زیاد شدن وزن ملکولی این نسبت کاهش می‌یابد. عدد ۲/۵۹ تقریباً نصف ۵ است، بنابراین وزن ملکولی ترکیب حاضر نسبت به اسید هیومیک بالغ و اصیل بسیار بالاست و نزدیک به ترکیبات پایین دستی اسید هیومیک یعنی لیگنین می‌باشد. شکل های ۱ و ۲ به ترتیب طیف‌های انتقالی IR مواد هیومیکی و لیگنین استاندارد جهانی IHSS و مواد استخراجی این تحقیق را نشان می‌دهند.



شکل ۱- طیف های انتقالی IR مواد هیومیکی به همراه لیگنین که مورد تایید IHSS است. به ترتیب از بالا به پایین: اسید فولویک ، اسید هیومیک ، هیما توملانیک اسید، هیومین و لیگنین. محور افقی عدد موج و محور عمود میزان پرتو انتقالی را نشان می‌دهد.

^۱ Helal et al.



شکل ۲- طیف انتقالی IR هیومیک اسید استخراجی این تحقیق. محور افقی عدد موج و محور عمود میزان پرتو انتقالی را نشان می‌دهد.

این طیف‌ها از عدد موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ Cm^{-1} را نشان می‌دهند (عدد موج برعکس طول موج است). با توجه به ویژگی تشخیص هویتی طیف IR تمامی طیف‌های بالا دستی و پایین دستی اسید هیومیک آورده شد تا بتوان به راحتی تشخیص داد که ترکیب استخراجی این تحقیق به کدام یک از این مواد نزدیکتر است. طیف به دست آمده از مواد استخراجی این تحقیق بسیار نزدیک به طیف لیگنین یعنی ترکیب پایین دستی اسید هیومیک می‌باشد. در یک قیاس دقیق و یک به یک مشاهده می‌شود که از عدد موج ۴۰۰۰ تا حدود ۱۵۵۰ Cm^{-1} خطوط دوطیف عیناً تکرار شده‌اند و دقیقاً منطبق بر یکدیگرند. از حدود ۱۵۵۰ به پایین اگرچه کمی تفاوت دیده می‌شود اما باید دانست که الگوهای طی شونده توسط دو طیف بر هم منطبق‌اند و فقط مقادیر انتقال ثبت شده کمی تفاوت دارند که این امری عادی در طیف IR به حساب می‌آید. پس نتایج طیف IR تاییدی بر نتایج به دست آمده از UV-Vis می‌باشد. بنابراین نتیجه‌ی اخیر نشان می‌دهد که ویناس دارای ترکیبات هیومیکی اصیل و بالغ نمی‌باشد و این ترکیبات بیشتر به لیگنین نزدیک‌اند. این واقعیت نشان می‌دهد که فرآیند‌های مورد استفاده‌ی صنایع الکل سازی توانسته‌اند ترکیبات لیگنینی را به ترکیبات هیومیکی ناقص تبدیل کند.

منابع

- زوله م. ۱۳۹۰. ارزیابی میزان کربن آلی خاک در استان‌های جنوبی ایران. اولین همایش ملی مباحث نوین در کشاورزی. دانشگاه آزاد ساوه، آبان.
- Stevenson F.J. 1994. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, ۵۱۲p.
- Tan, K. H. 2011. Principles of Soil Chemistry, Fourth Edition. New York: Taylor & Francis /CRC Press, Boca Raton, FL, 390p.
- Hivechi A., Arami M., Bahrami S.H. and Karimi, A. (2014). Carboxymethyl cellulose from recycled cotton waste (linter), using microwave energy. 11th International Seminar on Polymer Science and Technology.
- Lamar R, OLk D, mayhew M, BLOOm P. 2014. New Standardized Method for Quantification of Humic and Fulvic Acids in Humic Ores and Commercial Products. Journal of AOAC International, 97 no. 3.
- Pansu M, Gautheyrou J. 2006. Handbook of Soil Analysis. Springer: 993 P.
- Helal A., Murad G., Helal A.A. 2010. Characterization of different humic materials by various analytical techniques. Arabian Journal of Chemistry, 4:51-54.



Study of humic acid extraction potential from organic waste of alcohol industry in Iran.

A. Esmailkhanian^{1*}, M. Hoodaji²

1, 2- M.Sc student and Professor of Soil Sciences Department, Islamic Azad University, Isfahan (Khorasgan) Branch, Isfahan, Iran.

(email:arash.esmaeilkhanian@gmail.com).

Abstract

Organic wastes include considerable amounts of organic carbon in their structures. This organic carbon could be turned into some class of humic substances in long term natural or short term industrial processes that includes three major categories called humic acid, fulvic acid and humin. The first two compounds are the most important ones in soil organic phase. In this study we take attention to some organic waste from alcohol industry called Vinasse. First of all humic acid extracted from this organic waste with the help of Association of Official Analytical Chemists (AOAC) method. This method is recommended by International Humic Substances Society (IHSS). Then the weight percentage of humic acid in Vinasse has been measured and humic extracts have been characterized by infrared and ultraviolet - Visible spectroscopy. The results of this study shows that extracts of Vinasse is close to humic acid in character but from the standard point of view they are not acceptable as humic acid. However the weight percentage of these compounds in Vinasse is between 3 and 4.

Keywords: Organic waste, Humic substances, Humic acid, Soil organic Matter.