



Effect of different kinds of Humic and Fulvic Acids on the release of Manganese from calcareous soils

Zohreh Barzgar¹ | Hasan Towfighi² | Arzhang Fathi-Gerdelidani³ |
Karim Shahbazi⁴ | Ahmad Heidari⁵

1. Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. E-mail: zohreh_barzgar@ut.ac.ir
2. Corresponding Author, Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. E-mail: htowfighi@ut.ac.ir
3. Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. E-mail: arzhangfathi@ut.ac.ir
4. Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Soil and Water Research Institute (SWRI), Karaj, Iran. E-mail: kshahbazi@areeo.ac.ir
5. Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. E-mail: ahaidari@ut.ac.ir

Article Info

ABSTRACT

Article type: Research Article

Article history:

Received: May. 27, 2024

Revised: June. 17, 2024

Accepted: June. 19, 2024

Published online: Sep. 2024

Keywords:

Calcareous Soils,
Fulvic Acid,
Humic Acid,
Manganese.

One of the limiting factors in crop yield in calcareous soils of arid and semi-arid regions is the deficiency of micronutrients in these soils. This study was conducted to examine the effects of various commercial humic acids (HAs) and fulvic acids (FAs) on the release of manganese (Mn) in 15 calcareous soils. The results indicated that the application of all five different HAs used in this study had no significant effect ($P < 0.05$) on the release of Mn, but the effects of FAs varied in different soils, the majority of them resulted in a significant increase ($P < 0.05$) in Mn release. In 20% of the soils, either three or all five FAs, and in 26.7 % of the soils, either two or four of the FAs resulted in a significant increase in Mn release. In one soil, none of the FAs were effective in increasing Mn release. Two FA samples, FA1 and FA5, were much more efficient in releasing Mn, indicating that the effectiveness or ability of the marketed or commercial FAs to release Mn, on an equal weight basis, is not the same and varies greatly among them. The difference was, to some extent, due to the ability of these humic substances to form strong (multidentate) complexes with Mn or act as a chelating agent. The results also indicated that effectiveness was dependent on soil characteristics, which were related to the binding strength of Mn with surface functional groups of soils and the solubility of Mn minerals in the soil.

Cite this article: Barzgar, Z., Towfighi, H., Fathi-Gerdelidani, A., Shahbazi, K., & Heidari, A., (2024). Effect of different kinds of Humic and Fulvic Acids on the release of Manganese from calcareous soils, *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 55 (7), 1151-1165. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.377108.669721>

© The Author(s).

Publisher: The University of Tehran Press.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.377108.669721>



اثر انواع مختلف هیومیک و فولویک اسیدها بر آزادسازی منگنز از خاک‌های آهکی

زهرة برزگر^۱ | حسن توفیقی^۲ | ارژنگ فتحی گردلیدانی^۳ | کریم شهبازی^۴ | احمد حیدری^۵۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران، رایانامه: zohreh_barzgar@ut.ac.ir۲. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران، رایانامه: htofighi@ut.ac.ir۳. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران، رایانامه: arzhangfathi@ut.ac.ir۴. سازمان تحقیقات، ترویج و آموزش کشاورزی (AREEO)، موسسه تحقیقات خاک و آب (SWRI)، کرج، ایران، رایانامه: kshahbazi@areeo.ac.ir۵. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران، رایانامه: ahaidari@ut.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

یکی از عوامل محدودکننده عملکرد محصولات کشاورزی در خاک‌های آهکی مناطق خشک و نیمه‌خشک کمبود عناصر کم‌مصرف در این خاک‌ها می‌باشد. این مطالعه به منظور بررسی تأثیر هیومیک اسیدها (HA) و فولویک اسیدهای (FA) تجاری بر آزادسازی منگنز در ۱۵ خاک آهکی انجام شد. نتایج نشان داد که کاربرد هیچ یک از پنج هیومیک اسید مختلف استفاده‌شده در این مطالعه تأثیر معنی‌داری ($P < 0.05$) بر آزادسازی منگنز نداشت، اما اثر فولویک اسیدها در خاک‌های مختلف متفاوت بود و غالب آن‌ها منجر به افزایش معنی‌دار ($P < 0.05$) آزادسازی منگنز شدند. در ۲۰ درصد از خاک‌ها، سه یا هر پنج نمونه فولویک اسید و در ۲۶/۷ درصد از خاک‌ها، دو یا چهار نمونه فولویک اسید باعث افزایش معنی‌دار منگنز شدند. در یک خاک هیچکدام از فولویک اسیدها در افزایش آزادسازی منگنز مؤثر نبودند. دو نمونه از فولویک اسیدها یعنی FA1 و FA5 در آزادسازی منگنز بسیار مؤثرتر بودند، که نشان‌دهنده این است که اثربخشی یا توانایی فولویک اسیدهای تجاری یا بازاری در آزادسازی منگنز (بر مبنای وزن برابر) یکسان نیست و بین آن‌ها تفاوت بسیاری وجود دارد. تفاوت تا حدی به دلیل توانایی این مواد هیومیک برای تشکیل کمپلکس‌های قوی (چند دندانه) با منگنز یا عمل کردن به‌عنوان عامل کیلیت‌کننده است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که اثربخشی به ویژگی‌های خاک بستگی دارد که به قدرت اتصال منگنز با گروه‌های عاملی سطحی خاک‌ها و حلالیت کانی‌های منگنز در خاک مربوط می‌شود.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۳/۱۷

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۳/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۳/۳۰

تاریخ انتشار: مهر ۱۴۰۳

واژه‌های کلیدی:

هیومیک اسید،

فولویک اسید،

منگنز،

خاک‌های آهکی.

استناد: برزگر، زهرة، توفیقی، حسن، فتحی گردلیدانی، ارژنگ، شهبازی، کریم و حیدری، احمد (۱۴۰۳). اثر انواع مختلف هیومیک و فولویک اسیدها بر آزادسازی منگنز از

خاک‌های آهکی، مجله تحقیقات آب و خاک ایران، ۵۵ (۷)، ۱۱۶۵-۱۱۵۱.

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.377108.669721>

مقدمه

دستیابی به عملکرد بهینه با کیفیت مطلوب مستلزم تأمین کافی عناصر غذایی پرمصرف و کم‌مصرف برای گیاهان است (Rutkowska et al., 2014). در میان مواد مغذی ضروری برای گیاهان، کمبود عناصر کم‌مصرف می‌تواند منجر به مشکلات مهمی در تولید محصول و سلامت انسان و حیوانات شود (Gupta et al., 2008). مقادیر عناصر کم‌مصرف در خاک به‌طور قابل‌توجهی متفاوت می‌باشد و این تنوع را می‌توان به تفاوت در مواد مادری، سن خاک و همچنین شرایط اقلیمی، توپوگرافی و بیولوژیکی نسبت داد (Harmsen and Vlek, 1985). در مناطق خشک و نیمه‌خشک، کمبود عناصر کم‌مصرف به دلیل کمبود ماده آلی خاک، رطوبت خاک، درصد بالای CaCO_3 و سطوح بالای pH تشدید می‌شود (Kumar et al., 2020).

مگنیز یکی از عناصر کم‌مصرف ضروری برای رشد و نمو گیاه و سلامت انسان است (Shuzhuan et al., 2016; Welch and Graham, 2005). همچنین یک عنصر حساس به اکسیداسیون و کاهش است که حدود ۰/۱ درصد وزن سنگ‌های پوسته زمین را تشکیل می‌دهد و معمولاً در خاک، رسوبات و آب‌های سطحی و زیرزمینی یافت می‌شود (Li et al., 2021; Paulus and Vitousek, 2024). مگنیز (Mn) به اشکال مختلف شیمیایی در خاک وجود دارد (Mohiuddin et al., 2022). غلظت گزارش‌شده مگنیز در هر کیلوگرم خاک کشاورزی ۴۵۰-۴۰۰۰ میلی‌گرم است (Mohiuddin et al., 2022). مگنیز قابل‌استفاده در خاک عمدتاً به شکل Mn^{2+} می‌باشد (Wang et al., 2024). کمبود مگنیز یکی از معمول‌ترین کمبودهای عناصر کم‌مصرف کاتیونی در خاک‌های آهکی و قلیایی گزارش شده است. فراهمی مگنیز در خاک به چندین واکنش در خاک از جمله فرایندهای جذب و واجذب، انحلال و رسوب جامدات، تبادل یونی و فرایند کمپلکس شدن با لیگاندهای آلی و معدنی بستگی دارد (Shakeri and Saffari, 2020). نشان داده شده است که مگنیز با ماده آلی خاک تعامل دارد (Whalen et al., 2018; Keiluweit et al., 2015; Davey et al., 2007).

ماده آلی خاک می‌تواند نقش کلیدی در کنترل تحرک فلزات ایفا نماید (Janoš et al., 2010). مواد هیومیک بخشی از ماده آلی خاک هستند که نقش مهمی در ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی خاک دارا می‌باشند و در اکثر پدیده‌های سطحی خاک نقش دارند. این مواد از طیف وسیعی از ساختارها و گروه‌های عاملی تشکیل شده‌اند (Ussiri and Johnson, 2003; Capasso et al., 2020). مواد هیومیکی منبع مهم لیگاندهای آلی محلول را فراهم می‌کنند و بنابراین انتظار می‌رود بر فراهمی و تحرک فلزات در خاک‌ها، رسوبات و سیستم‌های آبی تأثیر بگذارند (Sparks et al., 2022). آن‌ها توانایی تشکیل کمپلکس‌های پایدار با عناصر کم‌مصرف را در نتیجه وجود گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن، نیتروژن و گوگرد در ساختار خود دارند. این ویژگی به حفظ عناصر کم‌مصرف به فرم محلول و یا در اشکال زیست‌فراهم در سطوح pH معمول بسیاری از خاک‌ها کمک می‌کند (Zanin et al., 2019). از طرفی برای عنصر مگنیز ماده آلی می‌تواند به عنوان دهنده الکترون عمل کرده و باعث کاهش مگنیز شده و در نتیجه حلالیت آن را افزایش دهد (Khoshru et al., 2023). به همین دلیل است که مواد هیومیکی پتانسیل زیادی برای افزایش حاصلخیزی خاک و افزایش عملکرد محصول دارند (Wandansari et al., 2023). دو گروه از مواد هیومیکی که نقش مهمی در کنترل تحرک فلزات دارند شامل هیومیک اسیدها و فولویک اسیدها هستند (Türkmen and Sungur, 2014). اگرچه هیومیک اسید و فولویک اسید از لحاظ ساختاری شباهت‌هایی دارند، اما ویژگی‌های منحصر به فردی را نشان می‌دهند که آن‌ها را از یکدیگر متمایز می‌کند.

هیومیک اسید به‌طور کلی دارای اندازه ذرات بزرگ‌تر (وزن مولکولی بالاتر) و نسبت کمتری از گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در مقایسه با فولویک اسید است (Güngör and Bekbölet, 2010). البته محققان دیگری هیومیک اسیدهایی را گزارش نموده‌اند که مقدار گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن بالاتری نسبت به فولویک اسیدها دارند (Rashid and King, 1970; Rodríguez and Núñez, 2011; Chen et al., 1978).

فولویک اسید در مقایسه با هیومیک اسید به دلیل وزن مولکولی کمتر و حلالیت در محدوده وسیع‌تر pH (۲-۱۲) توانایی بیشتری برای تشکیل کمپلکس‌های فلزی محلول و متحرک نشان می‌دهد (Güngör and Bekbölet, 2010; Muscolo et al., 2013). تشکیل کمپلکس بین فلزات و مواد هیومیکی (هیومیک اسید و فولویک اسید) به کمیت و نوع گروه‌های عاملی موجود در این اجزا و همچنین نوع یون فلزی بستگی دارد (Eshwar et al., 2017). اگرچه مواد هیومیکی دارای گروه‌های عاملی متنوعی هستند، گروه‌های غالب در ساختار آن گروه‌های هیدروکسیل فنولی (OH) و کربوکسیلیک (COOH) هستند. این گروه‌ها مهم‌ترین گروه‌های عاملی مواد هیومیکی هستند که تا حد زیادی مسئول کمپلکس شدن با فلزات هستند (Nardi et al., 2021; Ampong et al., 2022). از سوی دیگر، کارایی مواد هیومیکی در خاک تحت تأثیر عواملی مانند نوع خاک، میزان کاربرد و منبع مواد هیومیکی است (Ampong et al.,).



(2022). از بین این عوامل، منبع مواد هیومیکی بیشترین تأثیر را دارد (Nardi et al., 2021; De Castro et al., 2021; Ampong et al., 2022). عملکرد مواد هیومیکی توسط ساختار آنها تعیین می‌شود که این ساختار به منبعی که از آن مشتق شده‌اند بستگی دارد (Nardi et al., 2022). امروزه محصولات هیومیکی زیادی در سراسر جهان برای مصارف کشاورزی در دسترس هستند (Gan et al., 2007). دلیل استفاده گسترده از مواد هیومیکی در کودهای تجاری، توانایی آن‌ها در افزایش دسترسی به مواد مغذی، به‌ویژه عناصر کم‌مصرف و فسفر است (Hartz, 2007). صنایع کودهای تجاری همواره بر نقش مواد هیومیکی به‌عنوان اصلاح‌کننده برای افزایش فراهمی عناصر کم‌مصرف در فعالیت‌های تبلیغاتی خود تأکید می‌کنند. با این حال، اثر این اصلاح‌کننده‌ها (هیومیک اسید و فولویک اسید) در خاک‌های طبیعی بر فراهمی عناصر کم‌مصرف از جمله منگنز چندان روشن نیست. به‌ویژه، تفاوت بین فولویک اسید با هیومیک اسیدهای تجاری بر فراهمی منگنز تقریباً به‌طور کامل نادیده گرفته شده است. ماهیت پیچیده مواد هیومیکی باعث می‌شود که این زمینه تا حد زیادی ناشناخته بماند. در پژوهش حاضر نخست، اثر پنج هیومیک اسید و پنج فولویک اسید خالص‌سازی شده تجاری بر آزادسازی منگنز از ۱۵ خاک مختلف آهکی مورد بررسی قرار می‌گیرد. دوم، رابطه چگالی گروه‌های عاملی اصلی این مواد هیومیکی با توانایی آن‌ها در آزادسازی منگنز مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری و تعیین ویژگی‌های عمومی خاک‌ها

برای انجام این مطالعه تعداد ۱۵ نمونه خاک از بانک خاک مجتمع آزمایشگاهی پارس واقع در کرج انتخاب شد. این خاک‌ها از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری مزارع مختلف کشاورزی در ایران نمونه‌برداری شده بودند. خاک‌های انتخاب‌شده نه تنها از نظر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، بلکه از نظر مقدار منگنز قابل‌استفاده نیز متفاوت بودند. نمونه‌ها پس از هوا خشک شدن، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شده و سپس قبل از استفاده به خوبی مخلوط گردیدند. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها از جمله pH، قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع (ECe)، کربن آلی، منگنز قابل استخراج با DTPA، کربنات کلسیم معادل، درصد رطوبت اشباع (SP) و بافت بر اساس روش‌های استاندارد تعیین شدند (Sparks et al., 1996; Dane and Topp, 2020).

انتخاب مواد هیومیکی

در مجموع ۱۰ نمونه هیومیک اسید و ۱۰ نمونه فولویک اسید تجاری از تامین‌کنندگان مختلف در ایران خریداری شد. پس از خالص‌سازی، گروه‌های عاملی آن‌ها تعیین گردید. از این مجموعه پنج نمونه هیومیک اسید و پنج نمونه فولویک اسید با مقدار کم، متوسط و زیاد گروه‌های عاملی در واحد وزن برای تیمار خاک‌ها انتخاب شدند. در این مطالعه از نمونه‌های هیومیک اسید و فولویک اسید خالص‌سازی شده جهت تعیین ویژگی‌های طیفی و شیمیایی آن‌ها از طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)، آنالیز عنصری عناصر اصلی (CHNOS) و تعیین مقدار گروه‌های عاملی (تیتراسیون) استفاده گردید.

خالص‌سازی هیومیک اسید

خالص‌سازی هیومیک اسید به روش پیشنهاد شده توسط انجمن بین‌المللی مواد هیومیکی انجام گرفت (Swift, 1996). مقدار ۵ گرم از هیومیک اسید تجاری در لوله‌های سانتریفیوژ ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به آن حدود ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول سود ۰/۱ مولار تحت اتمسفر N_2 اضافه شد. محتویات به مدت یک ساعت با شیکر (دور متوسط) تکان داده و سپس با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند و محلول رویی جمع‌آوری شده و به باقیمانده مواد داخل لوله ۵۰ میلی‌لیتر از محلول سود ۰/۱ مولار اضافه و مجدداً به مدت نیم ساعت تکان داده و سپس سانتریفیوژ گردید و محلول رویی به محلول‌های جمع‌آوری شده قبلی اضافه شد. با اضافه کردن هیدروکلریک اسید ۶ مولار pH این محلول به حدود یک رسانده شد. سوسپانسیون آن‌دی که با همزن شیشه‌ای بهم زده و به مدت حدود ۲ ساعت به حال خود رها گردید. به آرامی محلول رویی (اسید فولویک) را خالی نموده و رسوب زیرین (اسید هیومیک) جمع‌آوری گردید. به رسوب زیرین معادل ۲۰ برابر حجم آن از محلول ۰/۵ مولار هیدروکلریک اسید اضافه و خوب به هم زده و پس از حدود یک ساعت محلول رویی دور ریخته شد. این کار آن قدر ادامه یافت تا محلول رویی بی‌رنگ شد (اسید فولویک حذف شود). سپس با اضافه کردن محلول پتاسیم هیدروکسید (KOH) یک مولار (تحت اتمسفر N_2) به اسید هیومیک pH آن به حدود ۱۱ رسانده شد. محلول حاصله با سرعت

۸۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ و محلول رویی جدا شد. سپس به محلول رویی هیدروکلریک اسید ۶ مولار اضافه گردید تا pH آن به یک برسد. رسوب به لوله سانتریفیوژ پلاستیکی انتقال داده شد و به آن ۵۰ میلی‌لیتر از محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار + هیدروفلوئوریک اسید ۰/۳ مولار اضافه شد. محتویات به مدت ۸ ساعت تکان داده شد. سپس نمونه سانتریفیوژ و محلول رویی دور ریخته شد. اینکار ۴ بار دیگر تکرار شد تا خاکستر باقیمانده حذف گردید. هیومیک اسید خالص‌سازی شده از کیسه دیالیز عبور داده شد و سپس فریزدرای گردید. در انتها درصد خاکستر اسید هیومیک خالص‌شده با سوزاندن در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس اندازه‌گیری گردید.

خالص‌سازی فولویک اسید

مقدار ۲/۵ گرم از فولویک اسیدهای تجاری را در یک بالن یک لیتری ریخته و با محلول سود ۰/۱ مولار به حجم رسانده و تحت اتمسفر N₂ به مدت ۱۸ ساعت روی همزن مخلوط گردید. محلول را به لوله‌های سانتریفیوژ ۲۵۰ میلی‌لیتر منتقل کرده و با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ کرده و محلول رویی را جدا نموده و با اضافه کردن هیدروکلریک اسید ۶ مولار، pH آن به حدود یک رسانده شد. سپس نمونه به لوله‌های سانتریفیوژ منتقل و سانتریفیوژ گردید. محلول رویی که حاوی فولویک اسید بود، جمع‌آوری گردید. سپس برای جدا کردن مواد فولویکی از فولویک اسید، این محلول از ستون حاوی رزین DAX-8 عبور داده شد. ستون دو مرتبه با آب مقطر شسته شد و سپس محلول سود ۰/۱ مولار اضافه گردید و فولویک اسید آزادشده از ستون جمع‌آوری شد. شستن ستون با محلول سود آنقدر ادامه می‌یابد تا رزین DAX-8 به رنگ اولیه خود (سفید) باز گردد. pH محلول فولویک اسید خروجی با محلول هیدروکلریک اسید ۶ مولار به حدود یک رسانده شد. به محلول حاصله از محلول غلیظ هیدروفلوئوریک اسید اضافه تا غلظت هیدروفلوئوریک اسید به حدود ۰/۳ مولار برسد. این کار برای حذف مواد معدنی همراه با فولویک اسید می‌باشد. سپس فولویک اسید با عبور مکرر از رزین تبادل کاتیونی Amberlite IR120 پروتونه گردید (Swift, 1996; Lamar and Monda, 2022). در نهایت نمونه در دمای ۶۵ درجه سلسیوس خشک گردید. درصد خاکستر فولویک اسید نیز با سوزاندن در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس اندازه‌گیری گردید.

شناسایی مشخصات هیومیک اسید و فولویک اسیدهای خالص‌سازی شده

تجزیه عنصری

مقادیر کربن، نیتروژن، هیدروژن و گوگرد کل در نمونه‌های هیومیک اسید و فولویک اسید خالص‌شده به طور مستقیم توسط دستگاه تجزیه عناصر CHNOS، مدل EA 1108 (Fisons' Instruments) اندازه‌گیری شد. در این روش از دمای بالا برای تجزیه حرارتی نمونه و جداسازی عناصر S، N، H و C از نمونه استفاده می‌شود. مقدار اکسیژن با تفاوت از مجموع گوگرد، نیتروژن، هیدروژن و کربن به دست آمد:

$$\%O = 100 - \% (C + H + N + S) \quad \text{رابطه (۱)}$$

نسبت اتمی H/C و O/C با استفاده از روابط زیر محاسبه گردید:

$$H/C = [(\%H / 1.00794) / (\%C / 12.011)] \quad \text{رابطه (۲)}$$

$$O/C = [(\%O / 16.0118) / (\%C / 12.011)] \quad \text{رابطه (۳)}$$

طیف‌سنجی FTIR

برای تشخیص گروه‌های عاملی تشکیل‌دهنده نمونه‌های هیومیک اسید و فولویک اسید از طیف‌سنجی FTIR (مدل Perkin Elmer 1720-X FT-IR spectrometer, Waltham, MA, USA) در محدوده طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده گردید. در این روش از قرص‌های KBr (۲۵۰ میلی‌گرم KBr خشک و ۲ میلی‌گرم هیومیک اسید یا فولویک اسید به خوبی پودر شده) استفاده گردید. هر طیف تحت اسکن ۳۲ با وضوح 4 cm^{-1} قرار گرفت (Verrillo et al., 2022).

تعیین مقدار گروه‌های عاملی مواد هیومیکی

برای تعیین اسیدیته کل یعنی مجموع گروه‌های کربوکسیلی و هیدروکسیلی فنولی، ۸۰ میلی‌گرم مواد هیومیکی اشباع از پروتون توزین و ۲۰ میلی‌لیتر هیدروکسید باریم ۰/۱ مولار به آن اضافه گردید. هوای داخل ظرف حاوی سوسپانسیون بوسیله گاز نیتروژن خارج و ظرف از گاز نیتروژن پر گردید. برای تهیه نمونه شاهد نیز تمام مراحل فوق به‌استثنای افزودن مواد هیومیکی اعمال گردید. نمونه‌ها توسط دستگاه تکان‌دهنده به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شدند. سپس محلول‌ها از کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شدند. مواد باقیمانده بر روی کاغذ صافی با آب مقطر عاری از دی‌اکسیدکربن شستشو داده شدند. در نهایت، محلول زیر کاغذ صافی، به‌وسیله اسید هیدروکلریک

استاندارد ۰/۵ مولار تا رسیدن pH به ۸/۴ تیترا گردید و مقدار اسیدیته کل با رابطه زیر محاسبه گردید.

$$\text{Total acidity } \left(\frac{\text{mmolc}}{\text{g}}\right) = [(V_{\text{blank}} - V_{\text{sample}}) \times M_{\text{acid}}] / W_{\text{sample}}(\text{g}) \quad (\text{رابطه ۴})$$

به منظور تعیین گروه‌های کربوکسیلی ۸۰ میلی گرم مواد هیومیکی پودری اشباع از هیدروژن توزین، ۱۰ میلی لیتر استات کلسیم ۰/۵ مولار و ۴۰ میلی لیتر آب مقطر عاری از دی‌اکسید کربن به آن اضافه گردید. بقیه مراحل همانند روش تعیین اسیدیته کل بود با این تفاوت که در مرحله نهایی، محلول زیر کاغذ صافی بوسیله سود استاندارد ۰/۱ مولار تا رسیدن pH به ۹/۸ تیترا گردید و مقدار گروه‌های کربوکسیلی مطابق رابطه زیر محاسبه گردید.

$$\text{COOH acidity } \left(\frac{\text{mmolc}}{\text{g}}\right) = [(V_{\text{sample}} - V_{\text{blank}}) \times M_{\text{base}}] / W_{\text{sample}}(\text{g}) \quad (\text{رابطه ۵})$$

در روابط فوق V_{blank} ، M_{acid} ، M_{base} و $W_{\text{sample}}(\text{g})$ به ترتیب معادل حجم اسید یا باز مصرفی برای شاهد، حجم اسید یا باز مصرفی برای مواد هیومیکی (هیومیک اسید و فولویک اسید)، مولاریته اسید هیدروکلریک استاندارد و وزن خشک مواد هیومیکی می‌باشد. همچنین مقدار گروه‌های هیدروکسیل فنولی از تفاوت مقدار گروه‌های کربوکسیلی و اسیدیته کل محاسبه گردید (Swift, 1996).

تیمار کردن خاک‌ها با مواد هیومیکی و تعیین منگنز قابل استخراج با استات سدیم یک مولار

ابتدا تمام خاک‌ها از الک یک میلی‌متری عبور داده شدند و سپس از هر نمونه خاک ۱۰ گرم داخل لوله سانتیفریوژ وزن گردید. در تیمارهای شاهد، نمونه‌ها با آب مقطر به ۴۰ درصد رطوبت اشباع رسانده شدند و در تیمار مواد هیومیکی به هر نمونه یک میلی لیتر از محلول هیومیک اسید یا فولویک اسید یک درصد خالص سازی شده (pH = ۸) اضافه و سپس با آب مقطر به ۴۰ درصد رطوبت اشباع رسانده شد. درب ظروف را با پارافیلیم پوشانده و بر روی آن تعدادی سوراخ جهت جلوگیری از شرایط بی‌هوای ایجاد گردید. نمونه‌ها به مدت دو هفته در دمای ۲۰ درجه سلسیوس در انکوباتور نگهداری شد. بعد از گذشت دو هفته نمونه‌ها با ۲۰ میلی لیتر استات سدیم یک مولار pH = ۸/۲ عصاره‌گیری شدند. غلظت منگنز در عصاره خاک‌ها با دستگاه جذب اتمی قرائت گردید.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

این تحقیق در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۱۱ تیمار (پنج فولویک اسید، پنج هیومیک اسید و شاهد) در دو تکرار و در ۱۵ خاک مختلف انجام شد. نتایج هر خاک به‌طور جداگانه تجزیه گردید. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS، مقایسه میانگین‌ها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد انجام شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های خاک‌ها

برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی ۱۵ نمونه خاک در جدول ۱ نشان داده شده است. همه خاک‌ها به‌جز خاک‌های ۲، ۴، ۸ و ۱۲ غیر شور بودند. خاک‌ها همه آهکی با کربنات کلسیم معادل در دامنه ۴/۵ تا ۵۶ درصد بودند. درصد ماده آلی خاک‌ها به‌طور قابل توجهی از ۰/۵۴ تا ۶/۳ متفاوت بود. همه خاک‌ها دارای pH قلیایی و بافت آن‌ها از متوسط تا سنگین متغیر بود.

ترکیب عنصری

نتایج آنالیز عنصری و همچنین نسبت‌های اتمی H/C و O/C برای نمونه‌های هیومیک اسید و فولویک اسید خالص شده در جدول ۲ ارائه شده است. بخش عمده‌ای از نمونه‌های هیومیک اسید و فولویک اسید از عناصر O و C تشکیل شده‌اند. درصد C، O، N، H و S در نمونه‌های هیومیک اسید در محدوده هیومیک اسید خاک بود (Sparks et al., 2022). برای نمونه‌های فولویک اسید، درصد C، H و O نیز در محدوده فولویک اسید خاک بود، درحالی‌که مقدار S بیشتر و در FA1، FA2، FA4 و درصد N کمی کمتر از مقادیر گزارش شده برای فولویک اسید خاک بود (Sparks et al., 2022). مقایسه نمونه‌های هیومیک اسید و فولویک اسید نشان داد که درصد کربن آن‌ها تقریباً در محدوده ۵۲-۶۲ درصد است. با این حال، درصد نیتروژن تمام نمونه‌های فولویک اسید، به‌جز FA5، کمتر از نمونه‌های هیومیک اسید بود. درصد اکسیژن هیومیک اسیدها بالاتر از فولویک اسیدها بود. در مقابل، درصد گوگرد و هیدروژن فولویک اسیدها بالاتر از هیومیک اسیدها بود. نسبت اتمی H/C دلالت بر آروماتیک بودن مواد هیومیکی دارد و مقادیر نزدیک یا کمتر از یک نشان‌دهنده وجود ساختارهای آروماتیک است (Sposito, 2016; Sarlaki et al., 2020). همه نمونه‌های هیومیک اسید و فولویک اسید (به‌جز FA4) دارای نسبت H/C یک یا کمتر هستند که نشان‌دهنده فراوانی ترکیبات آروماتیک نسبت به آلیفاتیک در ساختار آن‌ها است. اسیدهای هیومیک با مقادیر

کمتر از این نسبت، آرایش متراکم‌تری از ترکیبات آروماتیک دارند. از سوی دیگر، نسبت مولی O/C را می‌توان برای تعیین قطبیت یک ترکیب آلی استفاده کرد. مقادیر بیشتر از ۰/۵ نشان‌دهنده حضور قابل توجه گروه‌های عاملی C=O است (Sposito, 2016; Sarlaki et al., 2020). این نسبت برای اکثر هیومیک اسیدها بیشتر از فولویک اسیدها بود (جدول ۲).

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	منگنز قابل استفاده میلی گرم در کیلوگرم	pH	ECe dS/m	کلاس بافت	ماده آلی	رطوبت اشباع	معادل کلسیم کربنات درصد
۱	۴/۲۰	۷/۹۵	-/۴۹	لوم رسی	۰/۷۶	۴۱	۲۳/۶۵
۲	۰/۱	۷/۶۲	۱۷/۵۰	رسی	۰/۵۴	۳۹/۶۰	۳۰/۱۷
۳	۷/۴۰	۸	۳/۲۱	لوم رسی سیلتی	۱/۱	۵۳/۳	۲۵/۱۵
۴	۳/۲۰	۷/۸	۱۰	لوم رسی سیلتی	۰/۶۵	۵۰/۷	۵۴/۱۹
۵	۴/۴	۸	-/۳۸	لوم	۱/۲۱	۳۷/۸	۲۴/۹۸
۶	۹/۸۰	۷/۹۶	-/۷۹	لوم رسی	۲/۱۴	۴۳/۹	۴/۵۴
۷	۹/۸۰	۷/۸۳	-/۶۴	لوم رسی شنی	۰/۹۸	۴۰/۳	۵/۲۸
۸	۹/۶۰	۷/۶۵	۴/۴۴	لوم رسی	۰/۵۷	۳۲/۷	۱۳
۹	۱۳/۴۰	۷/۴۵	۳/۸۶	لوم	۰/۹۱	۳۷/۳	۲۲/۳۲
۱۰	۹	۸/۲	-/۷۸	لوم	۲/۵۴	۴۱/۵	۳۸/۴۵
۱۱	۳۰/۸۰	۸/۳۰	۳/۵۶	لوم	۴/۹۷	۴۹/۴	۲۴/۷۰
۱۲	۲۰/۴	۸	۶/۴۰	لوم	۳/۸۳	۵۰/۳	۵۶
۱۳	۲۴/۲۰	۸/۱۰	۱/۶۰	لوم	۱/۳۷	۴۸/۷	۲۲/۷۵
۱۴	۲۲	۸/۱۰	۲/۸۰	لوم رسی	۵/۸۱	۵۸/۱	۲۵/۵۱
۱۵	۲۴/۲	۸/۴۳	۲/۵۰	لوم رسی	۶/۳۳	۵۹/۱	۲۵/۹۴
میانگین	۱۲/۸۳	۷/۹۶	۳/۹۳		۲/۲۵	۴۵/۶	۲۶/۴۴
حداقل	۰/۱	۷/۴۵	-/۳۸		۰/۵۴	۳۲/۷	۴/۵۴
حداکثر	۳۰/۸	۸/۴۳	۱۷/۵		۶/۳۳	۵۹/۱	۵۶

جدول ۲- عناصر اصلی تشکیل‌دهنده نمونه‌های فولویک اسید (FA) و هیومیک اسید (HA) تجاری خالص‌سازی شده

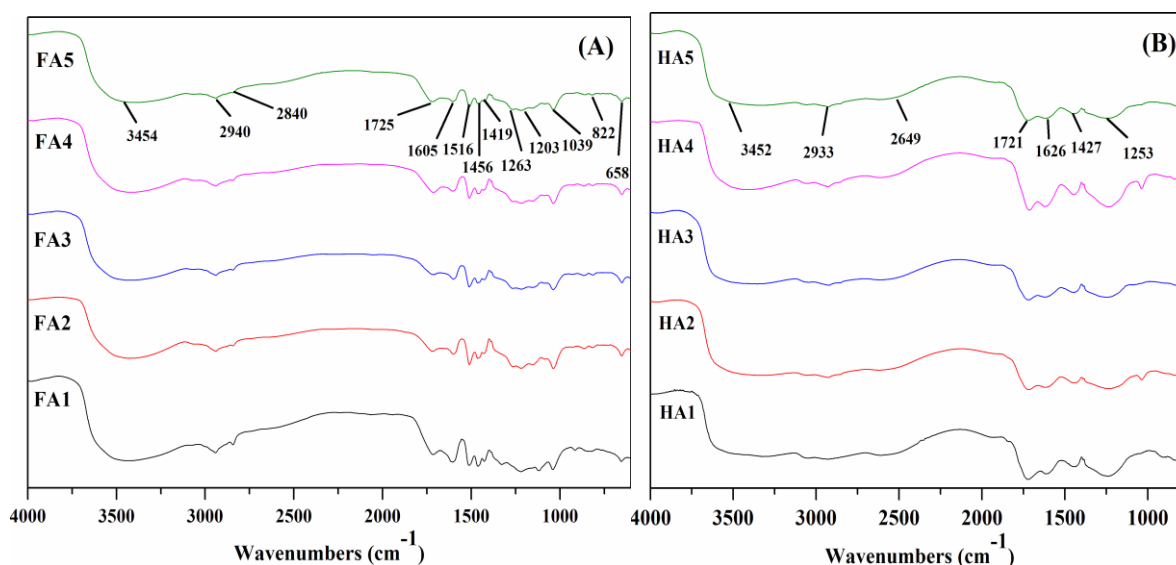
نمونه	تشکیل‌دهنده (%) اصلی عناصر						نسبت‌های اتمی
	اکسیژن	گوگرد	هیدروژن	کربن	نیترژن	O/C	
FA1	۳۰/۱۷	۵/۰۴	۴/۸۵	۵۹/۷۲	۰/۲۲	-/۳۸	۰/۹۷
FA2	۲۸/۴۴	۵/۵۴	۵/۰۲	۶۰/۶۲	۰/۳۸	-/۳۵	۰/۹۹
FA3	۲۷/۹۷	۶/۷۳	۵/۰۰	۵۹/۳۷	۰/۹۳	-/۳۵	۱/۰۰
FA4	۲۹/۹۸	۶/۳۴	۵/۴۴	۵۸/۰۴	۰/۲۰	-/۳۹	۱/۱۲
FA5	۲۸/۴۱	۷/۷۲	۴/۵۷	۵۶/۸۱	۲/۴۹	-/۳۸	۰/۹۶
HA1	۳۱/۴	۱/۹	۲/۵۰	۶۲/۶	۱/۶	-/۳۸	۰/۴۸
HA2	۴۰/۲	۲/۱	۳/۲۰	۵۲/۹	۱/۵	-/۵۷	۰/۷۲
HA3	۳۴/۲	۱/۵	۳/۴۰	۵۹/۰۰	۱/۸	-/۴۳	۰/۶۹
HA4	۴۱/۷	۱/۷	۳/۱۰	۵۲/۱۰	۱/۴	-/۶۰	۰/۷۱
HA5	۳۶/۱	۱/۳	۳/۶۰	۵۷/۴۰	۱/۷	-/۴۷	۰/۷۵
میانگین	۳۲/۸۶	۴	۴/۰۷	۵۷/۸۶	۱/۲۲	-/۴۳	۰/۸۴
حداقل	۲۷/۹۷	۱/۳	۲/۵۰	۵۲/۱۰	۰/۲	-/۳۵	۰/۴۸
حداکثر	۴۱/۷	۷/۷۲	۵/۴۴	۶۲/۶	۲/۴۹	-/۶	۱/۱۲

طیف FTIR

طیف FTIR نمونه‌های خالص‌سازی شده هیومیک اسید و فولویک اسید در شکل ۱ نشان داده شده است و تفسیر آن‌ها مطابق مقاله Senesi et al. (2003) انجام گرفت. نمونه‌های فولویک اسید موقعیت‌های جذب تقریباً مشابهی را در طیف FTIR نشان دادند (شکل ۱-۱)

(A). یک نوار پهن در حدود 3400 cm^{-1} می‌تواند ناشی از ارتعاشات کششی O-H اسیدهای کربوکسیلیک، فنل‌ها و الکل‌ها باشد، درحالی‌که پیک‌هایی که در حدود 2940 cm^{-1} و 2845 cm^{-1} هستند وجود کشش نامتقارن و متقارن پیوندهای آلیفاتیک CH در CH_2 و CH_3 را نشان می‌دهند. جذب متوسط در $1716\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$ را می‌توان به ارتعاش کششی C=O گروه‌های COOH نسبت داد. پیک دیگری که در حدود 1600 cm^{-1} رخ می‌دهد به کشش گروه‌های C=C در حلقه‌های آروماتیک نسبت داده می‌شود. یک سیگنال در 1516 cm^{-1} را می‌توان به خم N-H و کشش C=N آمیدها (باند آمید II) و همچنین به کشش C=C آروماتیک نسبت داد. یک نوار نسبتاً ضعیف در $1456\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ را می‌توان به تغییر شکل آلیفاتیک C-H اختصاص داد. یک پیک در 1420 cm^{-1} به دلیل کشش C=N آمیدهای اولیه (باند آمید III) است. علاوه بر این، نوارهای کوچکتری در مناطق $1260\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ وجود داشت که احتمالاً به دلیل کشش C-O و تغییر شکل OH کربوکسیلیک اسید و کشش C-O آریل اترها و فنل‌ها بود. کشش C-O پلی‌ساکاریدها یا پلی‌ساکاریدهای مشابه با نوار نسبتاً شدید در فرکانس‌های پایین‌تر 1039 cm^{-1} مشخص می‌شود. همچنین چندین جذب ضعیف در محدوده $930\text{--}660\text{ cm}^{-1}$ وجود دارد که به خم خارج از صفحه C-H آروماتیک نسبت داده می‌شود.

همه نمونه‌های هیومیک اسید طیف FTIR یکسانی را نشان دادند (شکل ۱-B)، فقط شدت نسبی برخی از باندها کمی متفاوت بود. نوارهای جذب اصلی برای نمونه‌های هیومیک اسید در مناطق طیفی 3400 cm^{-1} (کشش O-H)، $2926\text{--}2933\text{ cm}^{-1}$ (کشش C-H آلیفاتیک)، $1710\text{--}1728\text{ cm}^{-1}$ (کشش C=O کتون‌ها و COOH)، $1600\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ (کشش C=C آروماتیک و C=O با پیوند قوی H از کتون‌های مزدوج) و $1440\text{--}1444\text{ cm}^{-1}$ (تغییر شکل C-H آلیفاتیک) بودند. سیگنال‌های حدود $1253\text{--}1236\text{ cm}^{-1}$ مربوط به کشش C-O و تغییر شکل OH کربوکسیلیک بودند. در حالی که یک باند کوچک‌تر در 1035 cm^{-1} به دلیل کشش C-O پلی‌ساکاریدها بود که فقط در طیف نمونه‌های HA2 و HA4 وجود داشت. یک قله ضعیف در 911 cm^{-1} که تنها در طیف نمونه HA1 وجود داشت، می‌تواند به خم خارج از صفحه C-H آروماتیک نسبت داده شود.



شکل ۱- طیف FTIR نمونه‌های فولویک اسید (A) و هیومیک اسید (B) تجاری خالص‌سازی شده.

گروه‌های عاملی اسیدی

مقادیر گروه‌های عاملی در نمونه‌های هیومیک اسید و فولویک اسیدهای خالص‌سازی شده در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که مقادیر گروه‌های عاملی در بین نمونه‌های فولویک اسید و هیومیک اسید به‌طور قابل‌توجهی متفاوت است. میانگین گروه‌های کربوکسیل (COOH) در نمونه‌های فولویک اسید ($3/5\text{ mmol}_c/g$) از نمونه‌های هیومیک اسید ($5/3\text{ mmol}_c/g$) کوچک‌تر است، درحالی‌که میانگین گروه‌های هیدروکسیل فنولی در هر دو نمونه‌های هیومیک اسید و فولویک اسید یکسان است. بنابراین میانگین اسیدیته کل نمونه‌های هیومیک اسید بزرگتر از نمونه‌های فولویک اسید است. بعضی از محققان هیومیک اسیدهایی را که مقدار گروه‌های عاملی بیشتری در واحد وزن نسبت به فولویک اسیدها دارند را نیز گزارش کرده‌اند (Rashid and King, 1970; Rodríguez and Núñez,)

نسبت COOH/Phenolic-OH نشان می‌دهد که در تمام نمونه‌های هیومیک اسید و فولویک اسید (به جزء HA1) گروه‌های هیدروکسیل فنولی بر گروه‌های کربوکسیل غالب هستند.

جدول ۳- مقادیر گروه‌های عاملی نمونه‌های فولویک اسید (FA) و هیومیک اسید (HA) تجاری خالص‌سازی شده

COOH/Phenolic-OH	گروه‌های هیدروکسیل فنولی (Phenolic-OH)	گروه‌های کربوکسیلی (COOH)	اسیدیته کل (Total acidity)	نمونه
۰/۵۰	۶/۴۸	۳/۲۷	۹/۷۵	FA1
۰/۵۰	۵/۲۳	۲/۶۱	۷/۸۴	FA2
۰/۶۳	۳/۵۶	۲/۲۲	۵/۷۸	FA3
۰/۳۷	۱۲/۱۱	۳/۳۱	۱۵/۴۳	FA4
۰/۸۲	۷/۳۷	۶/۰۳	۱۳/۳۹	FA5
۰/۵۴	۶/۹۵	۳/۴۹	۱۰/۴۴	میانگین
۰/۳۷	۳/۵۶	۲/۲۲	۵/۷۸	حداقل
۰/۸۲	۱۲/۱۱	۶/۰۳	۱۵/۴۳	حداکثر
۱/۳۵	۳/۸۸	۵/۲۳	۹/۱۱	HA1
۰/۷۲	۷/۰۵	۵/۱۱	۱۲/۱۶	HA2
۰/۹۸	۵/۲۱	۵/۰۹	۱۰/۳۰	HA3
۰/۷۲	۷/۷۱	۵/۵۷	۱۳/۲۸	HA4
۰/۵۱	۱۰/۶۱	۵/۳۷	۱۵/۹۸	HA5
۰/۸۶	۶/۸۹	۵/۲۷	۱۲/۱۷	میانگین
۰/۵۱	۳/۸۸	۵/۰۹	۹/۱۱	حداقل
۱/۳۵	۱۰/۶۱	۵/۵۷	۱۵/۹۸	حداکثر

اثر هیومیک اسیدها و فولویک اسیدهای خالص‌سازی شده بر آزادسازی منگنز از خاک‌ها

در این بررسی منگنز خاک با محلول استات سدیم ۱ مولار در $pH = ۸/۲$ عصاره‌گیری گردید. محلول استات سدیم ۱ مولار، منگنز محلول و نیز عمده‌ی منگنز تبادل‌ی خاک را استخراج می‌کند. در تیمار خاک با هیومیک اسید یا فولویک اسید ممکن است این مواد هیومیکی بخشی از منگنز کمپلکس شده با گروه‌های عاملی سطحی خاک (معدنی و آلی) که به صورت ویژه^۱ جذب این سطوح شده‌اند و کمپلکس‌های کره درونی^۲ تشکیل داده‌اند و نیز منگنز حاصل از انحلال کانی‌های فلز را کمپلکس نموده و سپس همراه با منگنز محلول و تبادل‌ی توسط عصاره‌گیر استات سدیم استخراج گردد. بنابراین هنگامی که نتایج این بررسی افزایش معنی‌دار منگنز آزادشده در اثر تیمار با هیومیک اسید یا فولویک اسید را نشان دهد، به معنی آن است که این افزایش در اثر تعامل این مواد هیومیکی با خاک و آزاد کردن منگنز غیرقابل استفاده بوده است.

محلول استات سدیم ۱ مولار $pH = ۸/۲$ بافر قوی بوده و لذا سبب می‌گردد آزادشدن منگنز از همه خاک‌ها در $pH = ۸/۲$ انجام گیرد. لذا اثر pH متفاوت خاک‌ها در آزادشدن منگنز خنثی می‌گردد. انتخاب $pH = ۸/۲$ برای اطمینان از محلول بودن هیومیک اسید هنگام استخراج منگنز با محلول استات سدیم می‌باشد، زیرا حلالیت هیومیک اسید وابسته به pH بوده و در $pH < ۸/۲$ و یا pH های اسیدی حلالیت کاهش می‌یابد.

اثر تیمار هیومیک اسید و فولویک اسید خالص‌سازی شده بر منگنز قابل‌استخراج با استات سدیم ۱ مولار در ۱۵ خاک در شکل ۲ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که تیمار با هر ۵ نمونه هیومیک اسید در هیچ‌کدام از خاک‌ها باعث افزایش معنی‌دار منگنز آزادشده نگردیده است. اما اثر فولویک اسیدها بر آزاد کردن منگنز متفاوت بوده است. در ۲۰ درصد خاک‌ها ۳ یا ۵ نمونه فولویک اسید باعث افزایش معنی‌دار آزاد شدن منگنز گردیده است و ۲۶/۷ درصد خاک‌ها ۲ یا ۴ نمونه فولویک اسید باعث افزایش معنی‌دار منگنز گردیده است و در یک خاک (خاک شماره ۳) هیچ‌کدام از ۵ نمونه فولویک اسید اثر معنی‌داری نداشتند. دونیسا و همکاران (Donisa et al., 2003) نیز

1 Specific

2 Inner-sphere complexes



گزارش دادند که منگنز کمپلکس شده با فولویک اسیدها در خاک بسیار بیشتر از منگنز کمپلکس شده با هیومیک اسید بود. همچنین الگالا و همکاران (Elgala et al., 1976) نشان دادند که همه فولویک اسیدهای استخراج شده از منابع مختلف توانایی بالاتری در آزادسازی منگنز از خاک نسبت به هیومیک اسیدها داشتند.

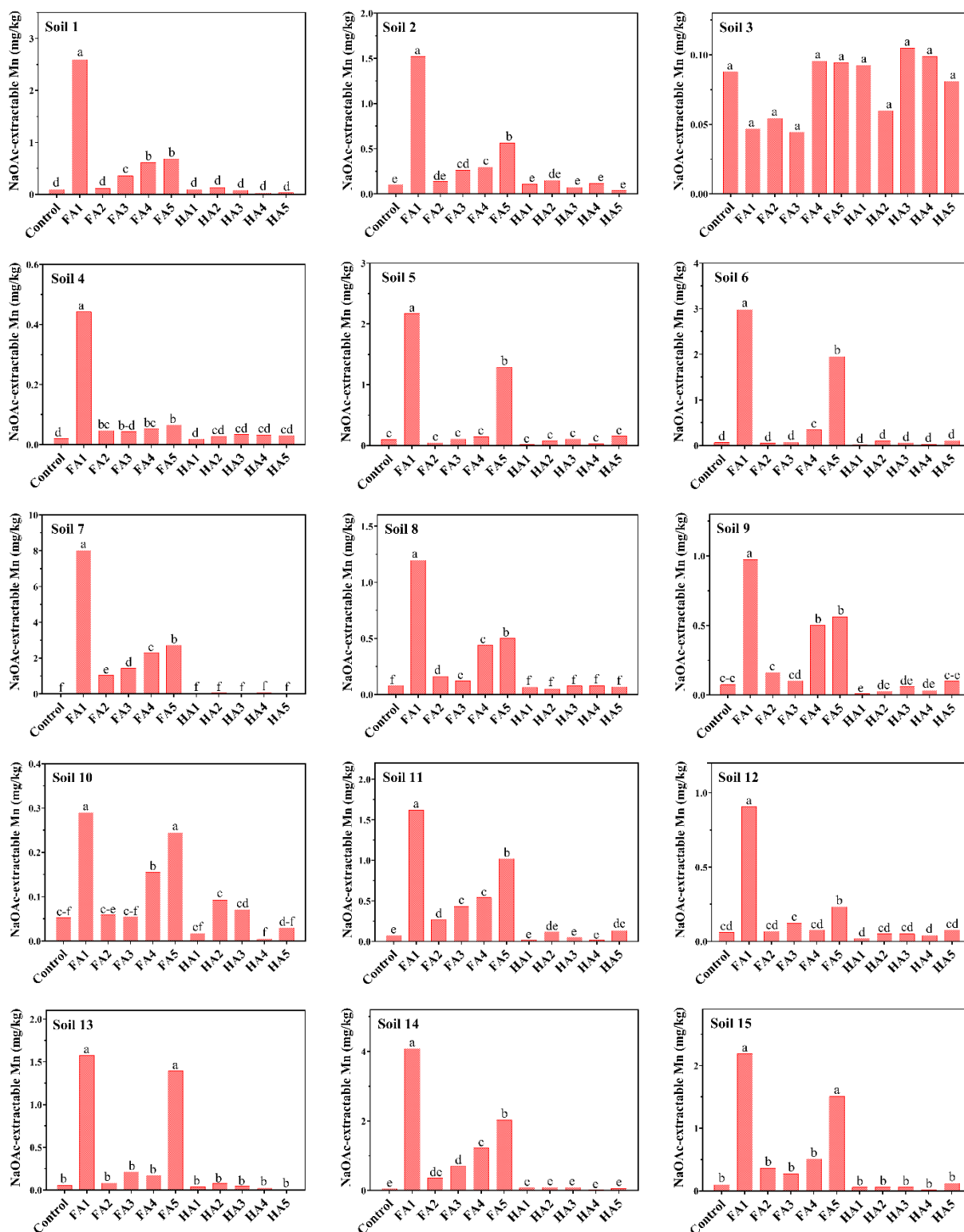
اثر فولویک اسیدها در افزایش میزان منگنز آزاد شده نیز متفاوت بود. از ۵ نمونه فولویک اسید، دو نمونه FA1 و FA5 بیشترین تأثیر را در افزایش منگنز خاکها دارا بودند و از این میان FA1 بیشترین اثر را دارا بود. بیشترین میزان منگنز آزاد شده توسط FA1 در خاک شماره ۷ اتفاق افتاده است (۸ میلی گرم بر کیلوگرم). به نظر می رسد که منگنز آزاد شده در این خاک بی ارتباط با منگنز قابل استفاده اولیه باشد (شکل ۲ و جدول ۱) و منگنز قابل استفاده اولیه خاک ۷ برابر با منگنز قابل استفاده اولیه خاک شماره ۶ و ۴۰ درصد منگنز قابل استفاده اولیه خاک شماره ۱۳ می باشد. میزان منگنز آزاد شده توسط FA1 در دو خاک اخیر به مراتب کمتر می باشند. در خاک شماره ۳ با اینکه میزان منگنز قابل استفاده اولیه برابر با ۷/۴ میلی گرم بر کیلوگرم بوده است، میزان منگنز آزاد شده توسط FA1 با شاهد تفاوتی نداشت (شکل ۲ و جدول ۱).

از آنجائی که آزاد شدن منگنز از خاک توسط فولویک اسید عمدتاً در اثر رقابت این لیگاند با گروه های عاملی سطحی خاک و تشکیل کمپلکس قوی تر با منگنز اتفاق می افتد، لذا قدرت پیوند این کمپلکس در مقایسه با پیوند منگنز با گروه های عاملی سطحی خاک، نقش اساسی در مؤثر بودن این ماده هیومیکی در آزاد کردن منگنز دارا می باشد. نقش سایر عوامل شیمیایی خاک از جمله اثری است که بر قدرت پیوند منگنز با سطوح جامد خاک و نیز پیوند فولویک اسید با منگنز بر جای می گذارد. تشکیل کمپلکس های قوی با منگنز توسط فولویک اسید وابسته به ساختار شیمیایی این ماده و امکان تشکیل کمپلکس چند دندانه^۱ با این عنصر است و تشکیل کمپلکس های قوی بین منگنز و لیگاندهای سطحی خاک به نوع مکان های سطحی خاک و موقعیت آن بستگی دارد (Khattak & Page, 2017). لذا امکان مؤثر بودن یک نمونه فولویک اسید برای افزایش قابلیت استفاده این عنصر هم به وضعیت شیمیایی و کانی شناسی خاک و هم به ساختار شیمیایی فولویک اسید بستگی داشته و لذا همان طوری که در شکل ۲ مشاهده می گردد، برای بعضی از نمونه های فولویک اسید و در بعضی از خاکها شرایط به صورتی است که نمونه فولویک اسید قادر به آزاد کردن منگنز از خاک بوده و در بعضی دیگر همان نمونه فولویک اسید توانایی آزاد کردن منگنز را ندارد. در این بررسی اثر معنی دار ماده هیومیکی بر آزاد کردن منگنز در صورتی آشکار می گردد که ماده هیومیکی جذب خاک نگردیده و کمپلکس تشکیل شده به صورت محلول باشد. برخی از پژوهشگران جذب مواد هیومیکی توسط فاز جامد خاک خصوصاً کانی های رسی را گزارش نموده اند (Chen et al., 2017; Wu et al., 2002; Stevenson, 1991; Singh et al., 2017).

همچنین گزارش شده است که کمپلکس های هیومیک اسید با فلزات حالیت پایینی دارند (Stevenson, 1991). معنی دار نشدن اثر هیومیک اسیدها بر آزادسازی منگنز در این بررسی ممکن است به سبب این عوامل باشد که جای بررسی مستقل در مطالعات آتی دارد. اما توجه به این نکته ضروری است که احتمال جذب مواد هیومیکی توسط سطوح جامد خاک در pH های اسیدی بیشتر از pH های قلیایی بوده و در $pH = 8/2$ به احتمال زیاد خالص بار الکتریکی^۲ هیومیک اسیدها و فولویک اسیدهای مورد استفاده در این بررسی منفی بوده و لذا احتمال جذب آنها کم می باشد. در نتیجه معنی دار نشدن اثر برخی از فولویک اسیدها و هیومیک اسیدها در آزاد کردن منگنز احتمالاً به سبب جذب آنها توسط خاک نمی باشد. مواد هیومیک می توانند به عنوان یک عامل کاهنده در خاک عمل کنند (Wang et al., 2022; Li et al., 2023). در نتیجه در اثر تعامل مواد هیومیکی با خاک ممکن است انحلال کاهشی اکسیدهای منگنز رخ داده (Sparks et al., 2022) و باعث آزاد شدن منگنز و تسهیل تشکیل کمپلکس منگنز با این مواد هیومیکی گردد. داده های این بررسی نشان می دهد که میزان منگنز آزاد شده از خاک با میزان گروه های عاملی بر واحد وزن هیومیک اسید یا فولویک اسید همبستگی ندارد. به عنوان مثال FA1 که بیشترین اثر را در آزادسازی منگنز از خاکها داشت، نسبت به FA4 اسیدیته کل کمتری داشت (جدول ۳). همچنین میزان گروه های کربوکسیل در FA5 تقریباً دو برابر FA1 بود (جدول ۳) اما FA5 در تمامی خاکها مقدار منگنز کمتری نسبت به FA1 آزاد کرد (شکل ۲). همچنین مقدار گروه های هیدروکسیل فنولی در واحد وزن ماده هیومیکی با منگنز آزاد شده همبستگی نشان نداد (جدول ۳ و شکل ۲).

1 Poly dentate complex

2 Net charge



شکل ۲- اثر نمونه‌های فولویک اسید (FA) و هیومیک اسید (HA) تجاری بر منگنز قابل استخراج با استات سدیم در خاک‌های مطالعه شده. متفاوت بودن حروف نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار آماری ($P < 0.05$) است.

نتیجه‌گیری

امروزه مواد هیومیکی نه تنها به طور طبیعی وجود دارند بلکه استخراج شده‌اند، و در ۲۰ سال گذشته از چنین محصولاتی به طور گسترده در اصلاح خاک و بهبود رشد گیاهان استفاده شده است. در این مطالعه، تلاش شد تا تأثیر مواد هیومیکی تجاری بر آزادسازی منگنز در خاک‌های آهکی مختلف بررسی شود. نتایج نشان داد که هیومیک اسیدها در آزادسازی منگنز در خاک‌های مختلف تأثیری نداشتند اما



فولویک اسیدها در آزادسازی منگنز در بسیاری از خاکها مؤثر بودند اما تفاوت فراوانی بین انواع فولویک اسیدها در آزادسازی منگنز مشاهده گردید. همچنین اثر هر نوع فولویک اسید در خاکهای مختلف متفاوت بود. لذا امکان مؤثر بودن یک نمونه فولویک اسید برای افزایش قابلیت آزادسازی منگنز هم به وضعیت شیمیایی و مینرالوژیکی خاک و هم به ساختار شیمیایی فولویک اسید بستگی دارد. همچنین داده‌های این بررسی نشان داد که میزان منگنز آزاد شده با میزان گروه‌های عاملی بر واحد وزن هیومیک اسید یا فولویک اسید همبستگی نداشت. این نتیجه احتمالاً نشان‌دهنده آن است که توانایی این ساختارهای پیچیده شیمیایی به تشکیل کمپلکس قوی چنددندانه با منگنز، علاوه بر نوع و میزان گروه‌های عاملی به موقعیت آن‌ها در زنجیره آلی و مجاورهای آن‌ها و نیز قابلیت زنجیره آلی در تشکیل کیلیت (حلقه) بستگی دارد. می‌توان نتیجه گرفت که اثربخشی مواد هیومیکی بر آزادسازی منگنز در خاک‌های آهکی وابسته به عواملی مانند نوع مواد هیومیکی (هیومیک اسید یا فولویک اسید)، منبع (خواص ساختاری و شیمیایی مختلف) و نوع خاک است. این یافته‌ها به درک استفاده از مواد هیومیکی تجاری برای استفاده در تولیدات کشاورزی کمک می‌کند که بین هیومیک و فولویک اسید تفاوت‌های قابل توجهی در فراهمی عناصر غذایی می‌باشد و اینکه با توجه به ترکیب ساختاری متفاوت فولویک اسیدها تأثیر آن‌ها در فراهمی عناصر غذایی متفاوت خواهد بود. این بررسی نشان می‌دهد که مقدار گروه‌های عاملی یا اسیدیته کل در واحد وزن این مواد هیومیکی شاخص مطلوبی برای تشخیص مؤثر بودن این مواد در افزایش قابلیت استفاده منگنز و یا احتمالاً سایر عناصر کم مصرف نمی‌باشد.

سپاسگزارى

این تحقیق با حمایت مالی دانشگاه تهران در گروه علوم و مهندسی خاک اجرا شده است و نویسندگان بدین وسیله تقدیر می‌نمایند.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Ampong, K., Thilakarathna, M. S., & Gorim, L. Y. (2022). Understanding the role of humic acids on crop performance and soil health. *Frontiers in Agronomy*, 4, 848621. <https://doi.org/10.3389/fagro.2022.848621>
- Capasso, S., Chianese, S., Musmarra, D., & Iovino, P. (2020). Macromolecular structure of a commercial humic acid sample. *Environments*, 7(4), 32. <https://doi.org/10.3390/environments7040032>
- Chen, H., Koopal, L. K., Xiong, J., Avena, M., & Tan, W. (2017). Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 504, 457-467. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.078>
- Chen, Y., Senesi, N., & Schnitzer, M. (1978). Chemical and physical characteristics of humic and fulvic acids extracted from soils of the Mediterranean region. *Geoderma*, 20(2), 87-104. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(78\)90037-X](https://doi.org/10.1016/0016-7061(78)90037-X)
- Dane, J. H., & Topp, C. G. (Eds.). (2020). *Methods of soil analysis, Part 4: Physical methods* (Vol. 20). John Wiley & Sons.
- Davey, M. P., Berg, B., Emmett, B. A., & Rowland, P. (2007). Decomposition of oak leaf litter is related to initial litter Mn concentrations. *Botany*, 85(1), 16-24. <https://doi.org/10.1139/b06-150>
- de Castro, T. A. V. T., Berbara, R. L. L., Tavares, O. C. H., da Graca Mello, D. F., Pereira, E. G., de Souza, C. D. C. B., ... & García, A. C. (2021). Humic acids induce a eustress state via photosynthesis and nitrogen metabolism leading to a root growth improvement in rice plants. *Plant Physiology and Biochemistry*, 162, 171-184. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.02.043>
- Donisa, C., Mocanu, R., & Steinnes, E. (2003). Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils. *Geoderma*, 111(1-2), 75-84. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00254-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00254-9)
- Elgala, A. M., El-Damaty, A. H., & Abdel-Latif, I. (1976). Comparative ability of natural humus materials and synthetic chelates in extracting Fe, Mn, Zn, and Ca from soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 139(3), 301-307. <https://doi.org/10.1002/jpln.19761390305>
- Eshwar, M., Srilatha, M., Rekha, K. B., & Sharma, S. H. K. (2017). Complexation behavior of humic and fulvic acids with metal ions and their assessment by stability constants. *International Journal of Pure & Applied Bioscience*, 5(6), 899-907.
- Gan, D., Kotob, S. I., & Walia, D. S. (2007). EVALUATION OF A SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

- FOR PRACTICAL AND COST EFFECTIVE QUANTIFICATION OF FULVIC ACID. *Annals of Environmental Science*.
- Güngör, E. B. Ö., & Bekbölet, M. (2010). Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption. *Geoderma*, 159(1-2), 131-138. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.07.004>
- Gupta, U. C., Kening, W. U., & Liang, S. (2008). Micronutrients in soils, crops, and livestock. *Earth Science Frontiers*, 15(5), 110-125. [https://doi.org/10.1016/S1872-5791\(09\)60003-8](https://doi.org/10.1016/S1872-5791(09)60003-8)
- Harmsen, K., & Vlek, P. L. G. (1985). The chemistry of micronutrients in soil. In *Micronutrients in tropical food crop production* (pp. 1-42). Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5055-9_1
- Hartz, T. K. (2007). Evaluation of humic substances used in commercial fertilizer formulation. *Final Report, Frep Project*, 07-0174.
- Janoš, P., Vávrová, J., Herzogová, L., & Pilařová, V. (2010). Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: a sequential extraction study. *Geoderma*, 159(3-4), 335-341. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.08.009>
- Keiluweit, M., Nico, P., Harmon, M. E., Mao, J., Pett-Ridge, J., & Kleber, M. (2015). Long-term litter decomposition controlled by manganese redox cycling. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(38), E5253-E5260. <https://doi.org/10.1073/pnas.1508945112>
- Khattak, R. A., & Page, A. L. (2017). Mechanism of manganese adsorption on soil constituents. In *Biogeochemistry of trace metals* (pp. 395-412). CRC Press.
- Khoshru, B., Mitra, D., Nosratabad, A. F., Reyhanitabar, A., Mandal, L., Farda, B., ... & Mohapatra, P. K. D. (2023). Enhancing manganese availability for plants through microbial potential: A sustainable approach for improving soil health and food security. *Bacteria*, 2(3), 129-141. <https://doi.org/10.3390/bacteria2030010>
- Kumar, D., Patel, K. P., Ramani, V. P., Shukla, A. K., & Meena, R. S. (2020). Management of micronutrients in soil for the nutritional security. *Nutrient Dynamics for Sustainable Crop Production*, 103-134. https://doi.org/10.1007/978-981-13-8660-2_4
- Lamar, R. T., & Monda, H. (2022). Quantification of Humic and Fulvic Acids in Humate Ores, DOC, Humified Materials and Humic Substance-Containing Commercial Products. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, (181), e61233. <https://doi.org/10.3791/61233>
- Li, K., Shahab, A., Li, J., Huang, H., Sun, X., You, S., ... & Xiao, H. (2023). Compost-derived humic and fulvic acid coupling with *Shewanella oneidensis* MR-1 for the bioreduction of Cr (VI). *Journal of Environmental Management*, 345, 118596. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118596>
- Li, H., Santos, F., Butler, K., & Herndon, E. (2021). A critical review on the multiple roles of manganese in stabilizing and destabilizing soil organic matter. *Environmental science & technology*, 55(18), 12136-12152. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00299>
- Mohiuddin, M., Irshad, M., Sher, S., Hayat, F., Ashraf, A., Masood, S., ... & Waseem, M. (2022). Relationship of selected soil properties with the micronutrients in salt-affected soils. *Land*, 11(6), 845. <https://doi.org/10.3390/land11060845>
- Muscolo, A., Sidari, M., & Nardi, S. (2013). Humic substance: relationship between structure and activity. Deeper information suggests univocal findings. *Journal of Geochemical Exploration*, 129, 57-63. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.10.012>
- Nardi, S., Schiavon, M., & Francioso, O. (2021). Chemical structure and biological activity of humic substances define their role as plant growth promoters. *Molecules*, 26(8), 2256. <https://doi.org/10.3390/molecules26082256>
- Paulus, E. L., & Vitousek, P. M. (2024). Manganese and soil organic carbon stability on a Hawaiian grassland rainfall gradient. *Soil Biology and Biochemistry*, 109418. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2024.109418>
- Rashid, M. A., & King, L. H. (1970). Major oxygen-containing functional groups present in humic and fulvic acid fractions isolated from contrasting marine environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(2), 193-201. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90006-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90006-2)
- Rodríguez, F. J., & Núñez, L. A. (2011). Characterization of aquatic humic substances. *Water and Environment Journal*, 25(2), 163-170. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2009.00205.x>
- Rutkowska, B., Szulc, W., Sosulski, T., & Stępień, W. (2014). Soil micronutrient availability to crops affected by long-term inorganic and organic fertilizer applications.
- Sarlaki, E., Paghaleh, A. S., Kianmehr, M. H., & Vakilian, K. A. (2020). Chemical, spectral and morphological characterization of humic acids extracted and membrane purified from lignite. *Chem. Chem.*



- Technol*, 14(3), 353-361. <https://doi.org/10.23939/chcht14.03.353>
- Senesi, N., D'Orazio, V., & Ricca, G. (2003). Humic acids in the first generation of EUROSOILS. *Geoderma*, 116(3-4), 325-344. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(03\)00107-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(03)00107-1)
- Shakeri, S., & Saffari, M. (2020). The status of chemical forms of iron and manganese in various orders of calcareous soils and their relationship with some physicochemical and mineralogical properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 51(15), 2054-2068. <https://doi.org/10.1080/00103624.2020.1820026>
- Shuzhuan, W. A. N. G., Xiaorong, W. E. I., & Mingde, H. A. O. (2016). Dynamics and availability of different pools of manganese in semiarid soils as affected by cropping system and fertilization. *Pedosphere*, 26(3), 351-361. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(15\)60048-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(15)60048-0)
- Singh, M., Sarkar, B., Hussain, S., Ok, Y. S., Bolan, N. S., & Churchman, G. J. (2017). Influence of physico-chemical properties of soil clay fractions on the retention of dissolved organic carbon. *Environmental geochemistry and health*, 39, 1335-1350. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9939-0>
- Sparks, D. L. (1996). Methods of soil analysis, part 3. Published by the chemical methods. *Soil Science Society of America. Inc, Madison*. Sparks, D. L. (1996). Methods of soil analysis, part 3. Published by the chemical methods. *Soil Science Society of America. Inc, Madison*.
- Sparks, D. L., Singh, B., & Siebecker, M. G. (2022). *Environmental soil chemistry*. Elsevier.
- Sposito, G. (2016). *The chemistry of soils*. Oxford university press.
- Stevenson, F. J. (1991). Organic matter-micronutrient reactions in soil. *Micronutrients in agriculture*, 4, 145-186. <https://doi.org/10.2136/sssabookser4.2ed.c6>
- Swift, R. S. (1996). Organic matter characterization. *Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods*, 5, 1011-1069. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c35>
- Türkmen, C., & Sungur, A. (2014). Influence of humic acid on availability of zn, Cu, mn, fe in soils. *Asian Journal of Chemistry*, 26(13), 3977.
- Ussiri, D. A., & Johnson, C. E. (2003). Characterization of organic matter in a northern hardwood forest soil by ¹³C NMR spectroscopy and chemical methods. *Geoderma*, 111(1-2), 123-149. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00257-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00257-4)
- Verrillo, M., Salzano, M., Savy, D., Di Meo, V., Valentini, M., Cozzolino, V., & Piccolo, A. (2022). Antibacterial and antioxidant properties of humic substances from composted agricultural biomasses. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 9(1), 28. <https://doi.org/10.1186/s40538-022-00291-6>
- Wandansari, N. R., Suntari, R., & Kurniawan, S. (2023). The role of humic acid from various composts in improving degraded soil fertility and maize yield. *Journal of Degraded & Mining Lands Management*, 10(2). <https://doi.org/10.15243/jdmlm.2023.102.4245>
- Wang, M., Zhao, Z., Li, Y., Liang, S., Meng, Y., Ren, T., ... & Zhang, Y. (2022). Control the greenhouse gas emission via mediating the dissimilatory iron reduction: Fulvic acid inhibit secondary mineralization of ferrihydrite. *Water Research*, 218, 118501. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118501>
- Wang, X., Wang, Q., Zhang, D., Liu, J., Fang, W., Li, Y., ... & Yan, D. (2024). Fumigation alters the manganese-oxidizing microbial communities to enhance soil manganese availability and increase tomato yield. *Science of The Total Environment*, 170882. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170882>
- Welch, R. M., & Graham, R. D. (2005). Agriculture: the real nexus for enhancing bioavailable micronutrients in food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 18(4), 299-307. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.03.001>
- Whalen, E. D., Smith, R. G., Grandy, A. S., & Frey, S. D. (2018). Manganese limitation as a mechanism for reduced decomposition in soils under atmospheric nitrogen deposition. *Soil Biology and Biochemistry*, 127, 252-263. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.09.025>
- Wu, J., West, L. J., & Stewart, D. I. (2002). Effect of humic substances on Cu (II) solubility in kaolin-sand soil. *Journal of Hazardous Materials*, 94(3), 223-238. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00082-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00082-1)
- Zanin, L., Tomasi, N., Cesco, S., Varanini, Z., & Pinton, R. (2019). Humic substances contribute to plant iron nutrition acting as chelators and biostimulants. *Frontiers in Plant Science*, 10, 452874. <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00675>

Effect of Different Kinds of Humic and Fulvic Acids on the Release of Manganese from Calcareous Soils

EXTENDED ABSTRACT

Introduction:

One of the limiting factors in crop yield in calcareous soils of arid and semi-arid regions is the deficiency of micronutrients, including manganese (Mn), in most of these soils. In arid and semi-arid regions, the micronutrient deficiency is intensified due to the deficiency of soil organic matter, and high CaCO_3 and pH levels. Soil organic matter can play a key role in controlling the mobility of metals. Humic substances are part of soil organic matter. Today, many organic humic products are available worldwide for agricultural use. The reason for the widespread use of humic substances in commercial fertilizers is their ability to increase the availability of nutrients, especially micronutrients and phosphorus.

Purpose:

This study was conducted to examine the effects of ten commercially available, purified humic and fulvic acids with different structures on Mn release in 15 calcareous soils with various physico-chemical properties.

Research method:

In this study, five humic acids and five fulvic acids with different structures were selected. Then FTIR infrared spectroscopy and CHNOS elemental analysis of the humic and fulvic acids were performed. A total of 15 soil samples were selected, which differed not only in their physical and chemical properties, but also in their available Mn content. To treat the soils with humic substances, one mL of 1% humic acid or fulvic acid solution was added to each soil sample and then the moisture content of all soil samples was adjusted to 40% of the saturation percentage by adding distilled water. Untreated soils were also included in the experiment as controls. The samples were then incubated at a constant temperature of 20 °C for two weeks. At the end of the incubation period, the Mn content of the soil samples was extracted using 1 M sodium acetate solution buffered at pH=8.2. Manganese concentration in soil extracts was determined by flame atomic absorption spectrometry (Perkin Elmer 1100).

Results:

The results indicated that the application of all five different HAs used in this study had no significant effect ($P < 0.05$) on the release of Mn, but the effects of FAs varied in different soils, the majority of them resulted in a significant increase ($P < 0.05$) in Mn release. In 20% of the soils, either three or all five FAs, and in 26.7 % of the soils, either two or four of the FAs resulted in a significant increase in Mn release. In one soil, none of the FAs were effective in increasing Mn release. Two FA samples, FA1 and FA5, were much more efficient in releasing Mn, indicating that the effectiveness or ability of the marketed or commercial FAs to release Mn, on an equal weight basis, is not the same and varies greatly among them. The difference was, to some extent, due to the ability of these humic substances to form strong (multidentate) complexes with Mn or act as a chelating agent. The results also indicated that effectiveness was dependent on soil characteristics, which were related to the binding strength of Mn with surface functional groups of soils and the solubility of Mn minerals in the soil.

Conclusion:

The study results demonstrated that the effectiveness of humic substances on the release of Mn in calcareous soils depends on factors such as the type of humic substances (humic acid or fulvic acid), the source (different structural and chemical properties) and the type of soil.