



## Comparison of structural diversity of humic acid types extracted from conventional organic sources in agriculture

Simin Khosravi<sup>1</sup> , Sareh Nezami<sup>2</sup> , Akram Fatemi<sup>3</sup> 

1. Soil Science and Engineering Department, College of Agriculture, Razi University, Kermanshah, Iran. Email:

[Khosravisimin1996@gmail.com](mailto:Khosravisimin1996@gmail.com)

2 Corresponding Author, Soil Science and Engineering Department, College of Agriculture, Razi University, Kermanshah,

Iran. Email: [snezami1981@gmail.com](mailto:snezami1981@gmail.com)

3. Soil Science and Engineering Department, College of Agriculture, Razi University, Kermanshah, Iran. Email:

[fatima.87@gmail.com](mailto:fatima.87@gmail.com)

---

### Article Info

**Article type:** Research Article

**Article history:**

**Received:** Aug. 13, 2022

**Revised:** March. 9, 2023

**Accepted:** March. 11, 2023

**Published online:** March. 21,  
2023

**Keywords:**

Elemental analysis,  
E<sub>3</sub>/E<sub>5</sub>,  
E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>,  
FTIR,  
Humic acid

---

### ABSTRACT

Humic acid is an organic compound that can improve the physical, chemical and biological properties of soil. In addition, it plays an important role in increasing plant growth and yield. This composition can be extracted from various sources that are rich in organic materials such as composts, coal, humus materials and soil. In order to know the spectral and structural characteristics of this compound, humic acid was extracted from different organic sources in 2021. The amounts of carbon, oxygen, hydrogen and nitrogen elements in the extracted humic acids were determined by elemental analyzer, functional groups by FTIR and the spectrophotometric absorption ratios of E<sub>3</sub>/E<sub>5</sub> and E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> were determined by spectrophotometer in Department of Soil Science and Engineering laboratory, Razi University, Kermanshah. The lowest H/C ratio in the extracted humic acids was observed from municipal waste compost (1.05) and vermicompost (1.09), the highest O/C ratio was in humic acid extracted from municipal waste compost (0.70) and vermicompost (0.59), and the lowest C/N ratio was in humic acid of chicken manure (11.84). According to the results of FTIR analysis, the strongest absorption bands were observed at 3400 cm<sup>-1</sup>, 2900-3000 cm<sup>-1</sup>, 1600-1700 cm<sup>-1</sup> and 1000-1100 cm<sup>-1</sup>. The highest ratio of E<sub>3</sub>/E<sub>5</sub> was found in humic acid extracted from chicken manure (12.81) and sheep manure (10.61) and the lowest amount was observed in municipal waste compost (2.00). The highest ratio of E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> was obtained in humic acid extracted from chicken manure (7.31) and the lowest amount of E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> was observed in humic acid obtained from municipal waste compost (4.70).

---

Cite this article: Khosravi, S., Nezami, S., & Fatemi, A. (2023) Comparison of structural diversity of humic acid types extracted from conventional organic sources in agriculture. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 54 (1), 123-134.

<https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.347116.669340>

© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.347116.669340>



## مقایسه تنوع ساختمانی انواع اسید هیومیک استخراج شده از منابع آلی متعارف در بخش کشاورزی

سیمین خسروی<sup>۱</sup>، ساره نظامی<sup>۲</sup>، اکرم فاطمی<sup>۳</sup><sup>۱</sup>. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران. رایانامه: [Khosravisimin1996@gmail.com](mailto:Khosravisimin1996@gmail.com)<sup>۲</sup>. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران. رایانامه: [Snezami1981@gmail.com](mailto:Snezami1981@gmail.com)<sup>۳</sup>. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران، رایانامه: [Fatima.87@gmail.com](mailto:Fatima.87@gmail.com)

## اطلاعات مقاله

## چکیده

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۵/۲۲

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۱۲/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۲۰

تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۱/۱

## واژه‌های کلیدی:

آنالیز عناصر،

اسید هیومیک،

E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>E<sub>3</sub>/E<sub>5</sub>

.FTIR

اسید هیومیک یک ترکیبات آلی است که می‌تواند خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک را بهبود بخشد. علاوه بر آن نقش مهمی در افزایش رشد و عملکرد گیاه دارد. این ترکیب از منابع مختلفی که غنی از مواد آلی است نظیر کمپوست‌ها، زغال سنگ، مواد هوموسی شده و خاک می‌تواند استخراج شود. به منظور اطلاع از خصوصیات طیفی و ساختاری این ترکیبات، مطالعه‌ای در سال ۱۴۰۰ روی اسید هیومیک استخراج شده از منابع مختلف آلی (کمپوست کود گاوی، ورمی کمپوست، کمپوست زباله شهری، کود گوسفندی و کود مرغی) انجام شد. مقادیر عناصر کربن، اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن در اسید هیومیک‌های استخراج شده با دستگاه آنالیز عناصر، گروه‌های عاملی با دستگاه FTIR و نسبت‌های جذب اسپکتروفتومتر E<sub>3</sub>/E<sub>5</sub> و E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> در آنها با دستگاه اسپکتروفتومتر در آزمایشگاه گروه علوم و مهندسی خاک پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه رازی کرمانشاه تعیین شدند. کمترین نسبت H/C در اسید هیومیک استخراج شده از کمپوست زباله شهری (۱/۰۵) و ورمی کمپوست (۱/۰۹)، بیشترین نسبت O/C در اسید هیومیک کمپوست زباله شهری (۰/۷۰) و ورمی کمپوست (۰/۵۹) و کمترین نسبت C/N در اسید هیومیک کود مرغی (۱۱/۸۴) مشاهده شد. با توجه به نتایج آنالیز FTIR قوی‌ترین باندهای جذب در ۳۴۰۰ cm<sup>-1</sup>، ۲۹۰۰-۳۰۰۰ cm<sup>-1</sup>، ۱۶۰۰-۱۷۰۰ cm<sup>-1</sup> و ۱۰۰۰-۱۱۰۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده شدند. بیشترین نسبت E<sub>3</sub>/E<sub>5</sub> در اسید هیومیک استخراج شده از کود مرغی (۱۲/۸۱) و کود گوسفندی (۱۰/۶۱) و کمترین مقدار در کمپوست زباله شهری (۲/۰۰) دیده شد. بیشترین نسبت E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> نیز در اسید هیومیک استخراج شده از کود مرغی (۷/۳۱) بدست آمد و کمترین مقدار E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> در اسید هیومیک حاصل از کمپوست زباله شهری (۴/۷۰) مشاهده شد.

استناد: خسروی؛ سیمین، نظامی؛ ساره، فاطمی؛ اکرم. (۱۴۰۲). مقایسه تنوع ساختمانی انواع اسید هیومیک استخراج شده از منابع آلی متعارف در بخش کشاورزی. *مجله*تحقیقات آب و خاک ایران، ۵۴ (۱)، ۱۳۴-۱۲۳. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.347116.669340>

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

© نویسندگان.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.347116.669340>

## مقدمه

مواد هیومیکی یکی از اجزاء مهم خاک محسوب می‌شوند. این مواد بخش اعظم مواد آلی خاک را تشکیل داده و نقشی اساسی در توسعه حاصلخیزی خاک ایفا می‌کنند (Dorskocil *et al.* 2018). مواد هیومیکی نتیجه تجزیه، اکسیداسیون و تغییر شکل بقایای گیاهی و حیوانی هستند. این تغییر شکل‌های مواد آلی در نتیجه فعالیت آنزیم‌ها و میکرو ارگانیسم‌های خاک در طول زمان بوده و منجر به تولید مواد هیومیکی با خصوصیات شیمیایی و بیولوژیکی خاصی می‌شوند (Fuentes *et al.* 2016)

ترکیبات هوموسی مواد آلی مختلف دارای دو نوع اسید آلی مهم به نام‌های اسید هیومیک و اسید فولویک می‌باشند. اسید فولویک با وزن مولکولی کمتر از ۳۰۰۰۰ دالتون هم در اسید و هم در باز محلول بوده ولی اسید هیومیک با وزن مولکولی ۳۰۰۰۰ تا ۳۰۰۰۰۰ دالتون فقط در باز محلول می‌باشد (ملکوتی، ۱۳۹۳؛ طالع فراهی، ۱۳۹۳). اسید هیومیک یک ترکیب آلی است که می‌تواند خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک را بهبود بخشد. علاوه بر آن نقش مهمی در افزایش رشد و عملکرد گیاه دارد. همچنین، جذب عناصر را توسط گیاه افزایش داده و طول و حجم ریشه گیاه بخصوص تارهای کشنده را نیز افزایش می‌دهد (Behravan *et al.* 2019; Dorskocil *et al.* 2018).

اسید هیومیک از منابع مختلفی که غنی از مواد آلی هستند نظیر کمپوست‌ها، زغال سنگ، مواد هوموسی شده و خاک می‌تواند استخراج شود (Behravan *et al.* 2019; Omar *et al.* 2018). خصوصیات اسید هیومیک نظیر اندازه مولکولی، ترکیب شیمیایی و گروه‌های عاملی به طور قابل توجهی بر اساس منشا و سن مواد اولیه متفاوت است (Wali *et al.* 2019; Rajashekhar *et al.* 2019). افزایش استفاده از مواد هیومیکی در کشاورزی باعث ایجاد علاقه‌مندی در بین تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان و قانون‌گذاران برای یافتن روش دقیق و قابل کاربرد برای کمی‌سازی اسید هیومیک شده است (شهبازی و همکاران، ۱۳۹۸). به طور کلی حلال‌های قلیایی برای استخراج اسید هیومیک استفاده می‌شوند و قوی‌ترین استخراج‌کننده قلیایی هیدروکسید سدیم (NaOH) می‌باشد. هیدروکسید سدیم منجر به استخراج مقدار زیادی اسید هیومیک می‌شود اما ریسک تخریب نسبی در ساختار مولکولی وجود دارد، به دلیل اینکه منجر به آلودگی تولید نهایی با ترکیبات ناخواسته می‌شود (Aranganathan *et al.* 2019). در روش استفاده از NaOH استفاده از یک محلول NaOH ۰/۱ مولار توصیه شده است زیرا این محلول نسبت به NaOH ۰/۵ مولار ضعیف‌تر بوده و به این ترتیب احتمال ایجاد تغییرات مضر را کاهش می‌دهد (شهبازی و همکاران، ۱۳۹۸).

Eshwar *et al.* (2017) اسید هیومیک و فولویک استخراج شده از منابع کودی را از نظر گروه‌های عاملی و روش‌های اسپکتروفتومتری مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد اسیدیت کل، گروه کربوکسیلیک و گروه فنولیک در اسید فولویک بیشتر از اسید هیومیک است. همچنین، شاخص هوموسی شدن که از نسبت اسپکتروسکوپی حاصل شد در اسید فولویک بیشتر از اسید هیومیک بود.

عصاره‌گیرهای قلیایی مختلف (هیدروکسید سدیم، هیدروکسید پتاسیم و پیروفسفات سدیم) منجر به استخراج مقادیر متفاوت اسید هیومیک، ترکیب عنصری متفاوت و تفاوت در خصوصیات طیفی اسید هیومیک‌های استخراج شده می‌شوند (Aranganathan *et al.* 2019). در مطالعه‌ای نتایج آنالیز عنصری، FTIR، <sup>13</sup>C NMR و نسبت اسپکتروفتومتری اسید هیومیک استخراج شده نشان داد که این ترکیب خصوصیات مشابهی با اسید هیومیک استاندارد داشت (Behravan *et al.* 2019). ترکیب شیمیایی و ساختار مولکولی اسید هیومیک‌های استخراج شده از منابع مختلف آلی بر اساس منشا و محیطی که تجزیه در آن رخ داده است، متفاوت می‌باشد. همچنین، تکنیک‌های اسپکتروسکوپی و تصویربرداری می‌توانند به طور موثری برای تشخیص اختلاف‌های جزئی بین اسیدهای هیومیک استخراج شده از منابع مختلف به کار روند (Ibrahim *et al.* 2019).

به دلیل تاثیر و اهمیت مواد هیومیکی در کشاورزی به عنوان محرک‌های رشد گیاهی و اصلاح ساختار خاک و انواع فرآیندهای زیست‌محیطی (خواص کیلیت‌کنندگی فلزات و پالایشی در خاک‌ها) (سرلکی و همکاران، ۱۳۹۶)، این پژوهش با هدف اطلاع از خصوصیات طیفی، ساختاری و شیمیایی این مواد انجام شد.

<sup>1</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy

<sup>2</sup> Nuclear Magnetic Resonance

## مواد و روش‌ها

### تهیه و آماده‌سازی منابع آلی برای استخراج اسید هیومیک

این پژوهش در آزمایشگاه گروه علوم و مهندسی خاک پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه رازی کرمانشاه در سال ۱۴۰۰ انجام شد. دو منبع آلی کمپوست کود گاوی و ورمی کمپوست حاصل فرآیند کمپوست‌سازی در تحقیقات پیشین در دانشکده کشاورزی بودند. کمپوست زباله شهری از کارخانه‌ی بازیافت و تولید کمپوست از زباله‌های شهر کرمانشاه تهیه شد. کود گوسفندی و مرغی نیز از مزرعه دانشکده کشاورزی تهیه شدند. تمامی منابع آلی برای استخراج اسید هیومیک از الک ۰/۵ میلی‌متری عبور داده شدند. برخی خصوصیات منابع آلی قبل از استخراج اسید هیومیک اندازه‌گیری شدند.

### استخراج اسید هیومیک از منابع آلی

از روش‌های (Swift (1996) و Qi *et al.* (2004) برای استخراج اسید هیومیک از نمونه‌ها استفاده شد. استخراج اسید هیومیک با نسبت ۱:۱۰ مایع/جامد و عصاره‌گیری آن با NaOH ۰/۱ مولار انجام شد. بدین منظور نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با دور ۱۲۰ در دقیقه با شیکر دورانی، شیک شدند. در مرحله‌ی بعد، سوسپانسیون با کمک سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ در دقیقه به مدت نیم ساعت تکان داده شده و مواد هیومیک محلول در باز از مواد جامد و نامحلول جدا شدند. برای جدا کردن اسید هیومیک از اسید فولویک در عصاره، اسید کلریدریک ۲ مولار اضافه شد تا pH به حدود ۲ برسد. سپس، به منظور رسوب اسید هیومیک و جداسازی آن نمونه‌ها مجدداً با دور ۴۰۰۰ در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند. برای حذف ناخالصی‌ها از رسوب بدست آمده و کاهش درصد خاکستر آن، ۱۰ میلی‌لیتر مخلوط HCl ۰/۱ مولار و HF ۰/۳ مولار اضافه شده و به مدت ۸ ساعت مجدداً با دور ۱۲۰ در دقیقه شیک گردیدند. در این مرحله محلول رویی پس از سانتریفیوژ دور ریخته شد. این عمل ۴ بار تکرار شد. شستشو با آب مقطر هم در چند مرحله صورت گرفت. در نهایت رسوب بدست آمده در آون در دمای کمتر از ۵۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

### آنالیز عمومی اسید هیومیک

### آنالیز عنصری اسید هیومیک

برای تعیین میزان کربن، نیتروژن، هیدروژن و گوگرد کل اسید هیومیک از دستگاه آنالیز عناصر<sup>۱</sup> استفاده شد. درصد اکسیژن و نسبت‌های اتمی C/N، H/C و O/C نیز براساس داده‌های نتایج عناصر محاسبه گردید (علیخانی و همتی، ۱۳۹۳؛ سرلکی و همکاران، ۱۳۹۳). همین‌طور برای تعیین درصد خاکستر، اسید هیومیک‌ها به مدت ۸ ساعت در دمای ۴۸۰ درجه سانتیگراد در کوره قرار گرفتند (Demirbas *et al.* 2006).

### تعیین گروه‌های عاملی اسید هیومیک با استفاده از FTIR

به منظور شناسایی گروه‌های عاملی نمونه‌های اسید هیومیک استخراج شده از روش FTIR استفاده شد. برای این منظور پس از خالص‌سازی اسیدهای هیومیک استخراج شده، طیف‌های جذبی آنها توسط دستگاه اسپکترومتری مادون قرمز به دست آمد (علیخانی و همتی، ۱۳۹۳؛ سرلکی و همکاران، ۱۳۹۳).

### اندازه‌گیری نسبت‌های جذب اسپکتروسکوپی اسید هیومیک

نسبت  $E_3/E_5$  اندازه مولکولی ترکیبات هیومیکی را نشان می‌دهد. با افزایش این نسبت اندازه مولکولی کاهش و با کاهش آن اندازه مولکولی افزایش می‌یابد (حسینی و همکاران، ۱۳۹۶). نسبت  $E_4/E_6$  برخی از مشخصه‌های ساختاری اسید هیومیک نظیر درجه آروماتیسیته را نشان می‌دهد. این نسبت شاخصی است که درجه هوموسی شدن را نشان می‌دهد (Aranganatan *et al.* 2019). برای اندازه‌گیری این نسبت ها ابتدا ۳ میلی‌گرم از هر نمونه اسید هیومیک استخراج شده در ۱۰ میلی‌لیتر بافر بی‌کربنات سدیم ۰/۰۵ مولار با pH ۸/۵ حل شد و سپس برای تعیین نسبت‌های  $E_3/E_5$  و  $E_4/E_6$ ، به ترتیب میزان جذب در طول موج‌های ۳۵۰/۵۵۰ و ۴۶۵/۶۶۵ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد (Chen *et al.* 1977 ; Abbt Braun & Frimmel, 1999). نتایج به دست آمده از این بخش به کمک نرم‌افزار SPSS آنالیز شد. ابتدا نرمال بودن داده‌ها با آزمون کولموگروف اسمیرنوف بررسی شد و سپس مقایسه میانگین داده‌ها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن و در سطح احتمال یک درصد صورت گرفت. نمودار نیز با نرم افزار اکسل ترسیم شد.

<sup>1</sup> Elemental Analyzer

### شاخص $\Delta \log k$

ضریب یا فاکتور  $\Delta \log k$  (جذب در ۴۰۰ نانومتر) -  $\log$  (جذب در ۶۰۰ نانومتر) می‌تواند برای توصیف درجه هوموسی شدن مواد آلی به کار رود (Behravan et al, 2019). براساس مطالعه Fong et al. (2006)، اسیدهای هیومیک براساس  $\Delta \log k$  می‌توانند به انواع A، B و Rp به ترتیب با مقادیر کمتر از ۰/۶، بین ۰/۶ تا ۰/۸ و ۰/۸ تا ۱/۱ تقسیم‌بندی شوند.

## نتایج

### ویژگی‌های شیمیایی منابع آلی

جدول ۱ برخی ویژگی‌های شیمیایی منابع آلی مورد استفاده برای استخراج اسید هیومیک را در این پژوهش نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود کمینه و بیشینه میزان pH به ترتیب مربوط به کمپوست زباله شهری (۶/۴۸) و کود گوسفندی (۸/۲۴) و کمترین و بیشترین میزان هدایت الکتریکی به ترتیب مربوط به ورمی کمپوست (۲/۳۰) و کود گوسفندی (۲۱/۴۰) می‌باشد. بیشترین مقدار کربن آلی مربوط به کود مرغی (۴۸/۲۵) و کمترین مقدار آن مربوط به ورمی کمپوست (۱۴/۵۳) بود. همچنین، بیشترین و کمترین مقدار نیتروژن، فسفر و پتاسیم به ترتیب مربوط به کود مرغی و ورمی کمپوست بود. براساس نتایج به دست آمده بیشترین و کمترین نسبت C/N به ترتیب مربوط به کود گوسفندی (۱۱/۰۸) و کمپوست کود گاوی (۶/۶۰) بود.

جدول ۱- برخی خصوصیات شیمیایی منابع آلی

کود آلی	pH	هدایت الکتریکی (دسی زیمنس بر متر)	کربن (%)	نیتروژن (%)	فسفر (%)	پتاسیم (%)	C/N
کمپوست کود گاوی	۶/۹۱	۷/۶۸	۱۷/۴۴	۲/۶۴	۲/۰۲	۱/۲۸	۶/۶۰
کمپوست زباله شهری	۶/۴۸	۱۳/۲۷	۲۰/۳۴	۲/۹۱	۱/۸۴	۱/۰۲	۶/۹۸
ورمی کمپوست	۷/۱۱	۲/۳۰	۱۴/۵۳	۲/۱۲	۱/۷۲	۰/۸۱	۶/۸۵
کود گوسفندی	۸/۲۴	۲۱/۴۰	۴۷/۰۹	۴/۲۵	۲/۳۲	۲/۰۵	۱۱/۰۸
کود مرغی	۷/۲۴	۱۰/۹۹	۴۸/۲۵	۵/۱۸	۲/۴۴	۲/۳۵	۹/۳۱

### درصد عناصر (CHNOS) و درصد خاکستر

نتایج اندازه‌گیری ترکیبات عنصری در جدول ۲ گزارش شده است. این نتایج براساس درصد اتمی گزارش شده‌اند به دلیل این که در مقایسه با درصد وزنی، مقدار یا نسبت هیدروژن را بهتر در ساختار اسید هیومیک نشان می‌دهند. در این مطالعه، بالاترین نسبت H/C مربوط به اسید هیومیک استخراج شده از کمپوست کود گاوی (۱/۵۳)، کود مرغی (۱/۳۴) و کود گوسفندی (۱/۳۳) و پایین‌ترین نسبت H/C مربوط به اسید هیومیک حاصل از کمپوست زباله شهری (۱/۰۵) و ورمی کمپوست (۱/۰۹) بود. بیشترین میزان نسبت اتمی O/C برای اسید هیومیک کمپوست زباله شهری (۰/۷۰) و ورمی کمپوست (۰/۵۹) و کمترین این نسبت برای اسید هیومیک کود مرغی (۰/۴) و کمپوست کود گاوی (۰/۴۴) اندازه‌گیری شد. نسبت اتمی C/N مقدار نیتروژن را در مواد هیومیکی نشان می‌دهد. بیشترین نسبت C/N مربوط به اسید هیومیک کمپوست زباله شهری (۱۶/۸۳) و کمپوست کود گاوی (۱۶/۳۵) و کمترین این نسبت مربوط به اسید هیومیک کود مرغی (۱۱/۸۴) بود.

جدول ۲- مقایسه درصد عناصر و نسبت‌های عناصر در اسیدهای هیومیک

اسید هیومیک	%C	%N	%H	%O	C/N	H/C	O/C	درصد خاکستر
HA <sub>1</sub>	۵۵/۹۴	۳/۹۹	۷/۱۶	۳۲/۹۱	۱۶/۳۵	۱/۵۳	۰/۴۴	۱۲
HA <sub>2</sub>	۴۷/۶۱	۳/۳۰	۴/۱۹	۴۴/۹۰	۱۶/۸۳	۱/۰۵	۰/۷۰	۴
HA <sub>3</sub>	۵۰/۵۲	۳/۸۰	۴/۵۹	۴۰/۴۰	۱۵/۵۱	۱/۰۹	۰/۵۹	۲۰
HA <sub>4</sub>	۵۴/۸۳	۳/۹۶	۶/۱۲	۳۶/۷۸	۱۶/۱۵	۱/۳۳	۰/۵۰	۲
HA <sub>5</sub>	۵۷/۶۷	۵/۶۸	۶/۴۷	۳۰/۱۸	۱۱/۸۴	۱/۳۴	۰/۴۰	۲

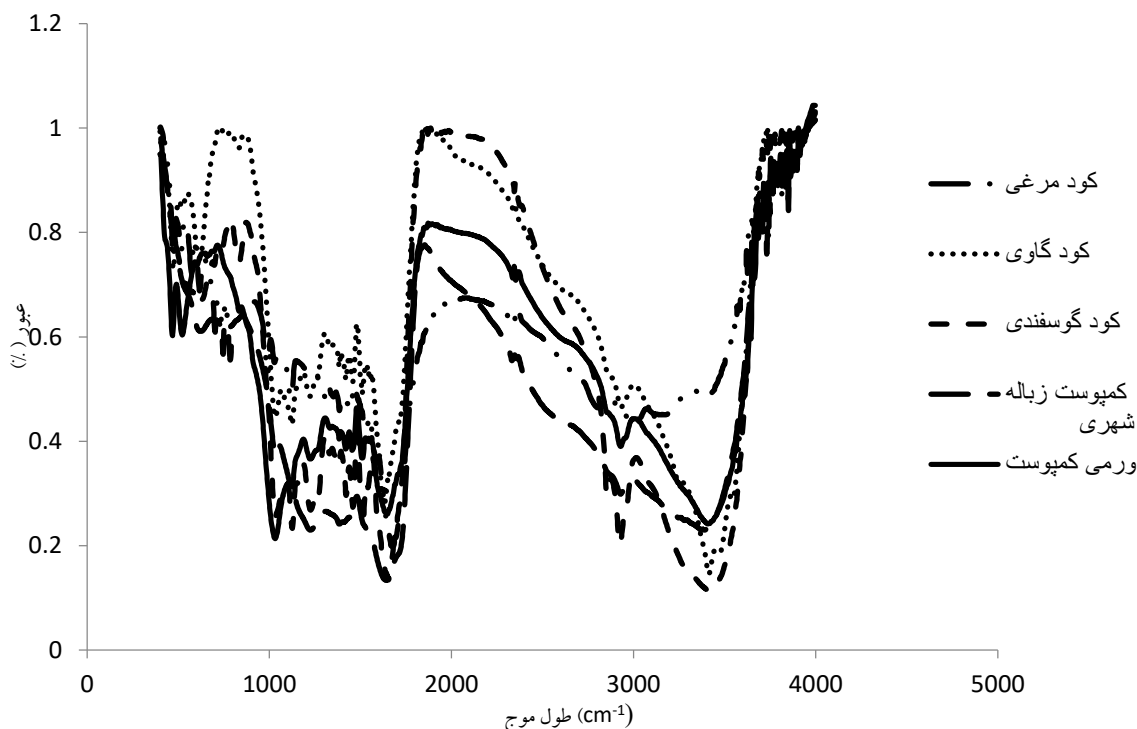
HA<sub>1</sub>: اسید هیومیک کمپوست کود گاوی، HA<sub>2</sub>: اسید هیومیک کمپوست زباله شهری، HA<sub>3</sub>: اسید هیومیک ورمی کمپوست، HA<sub>4</sub>: اسید هیومیک کود گوسفندی،

HA<sub>5</sub>: اسید هیومیک کود مرغی

نتایج اندازه‌گیری درصد خاکستر اسیدهای هیومیک نیز در جدول ۲ گزارش شده است. کمترین درصد خاکستر در اسید هیومیک کود مرغی و گوسفندی (۲ درصد) و بیشترین مقدار در اسید هیومیک ورمی کمپوست (۲۰ درصد) به دست آمد.

### گروه‌های عاملی

اسیدهای هیومیک استخراج شده از پنج منبع آلی طیف مادون قرمز مشابهی را نشان دادند (شکل ۱). تفسیر این طیف‌ها بر اساس مروری بر منابع قبلی انجام شده است.



شکل ۱. طیف FTIR اسید هیومیک‌های استخراج شده

همان‌طور که مشاهده می‌شود، قوی‌ترین باندهای جذب به ترتیب در  $3400\text{ cm}^{-1}$ ،  $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ،  $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  و  $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  وجود دارند. باند  $3400\text{ cm}^{-1}$  جایی است که جذب قوی در نتیجه هیدروژن‌های پیوندی با گروه‌های کربوکسیل رخ می‌دهد (OH کششی از COOH و OH). باندهای جذبی در  $2920$  و  $2860\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن باندهای C-H آلیفاتیک در متیل و متیلن نسبت داده می‌شود. باند  $2920\text{ cm}^{-1}$  در اسید هیومیک استخراج شده از کود مرغی مشاهده نشد. باند  $1710\text{ cm}^{-1}$  در اسید هیومیک که به صورت یک شانه عمیق به نظر می‌رسد به کششی گروه‌های کربوکسیل و کربونیل مربوط می‌باشد. باند  $1650$  تا  $1600\text{ cm}^{-1}$  به باندهای دوگانه C=C آروماتیک متصل به C=O یا COO<sup>-</sup> می‌باشد. جذب در  $1540\text{ cm}^{-1}$  باند آمیدی در نتیجه ترشحات پتیدی است. این باند در اسید هیومیک حاصل از کمپوست زباله شهری دیده نشد. باند  $1385\text{ cm}^{-1}$  مربوط به تغییر شکل O-H و کشش C-O فنول‌ها، ارتعاش گروه COO<sup>-</sup> و تغییر شکل C-H گروه CH<sub>3</sub> است. جذب در اطراف  $1220\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-O و تغییر شکل‌های خمیدگی OH مربوط به گروه‌های کربوکسیل است. این باند در اسید هیومیک استخراج شده از کود مرغی مشاهده نگردید. باند شدید در اطراف  $1035\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش C-O و تغییر شکل OH الکلی و پلی‌ساکاریدی و در نهایت باند OH در ناخالصی‌های سیلیکاتی است. نتایج این بخش نشان داد که اسید هیومیک‌های استخراج شده حلقه‌های آروماتیک در کنار ترکیبات آلیفاتیک داشتند و شامل گروه‌های عاملی (COOH، COO<sup>-</sup>، OH، C=O و C-O) در ساختارشان بودند.

### نسبت‌های جذب اسپکتروفتومتری

نتایج تجزیه واریانس نشان داد بین نسبت‌های جذب E<sub>3</sub>/E<sub>5</sub> و E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> در اسید هیومیک‌های استخراج شده از منابع مختلف در سطح احتمال یک درصد اختلاف معنی‌داری وجود داشت. همان‌طور که ملاحظه می‌شود بیشترین نسبت E<sub>3</sub>/E<sub>5</sub> در اسید هیومیک استخراج شده از کود

مرغی (۱۲/۸۱) و کود گوسفندی (۱۰/۶۱) و کمترین مقدار در کمپوست زباله شهری (۲/۰۰) دیده شد بطوریکه تفاوت بین بیشترین و کمترین مقدار  $E_3/E_5$  حدود ۶/۵ واحد است (جدول ۳).

جدول ۳- نسبت‌های جذب اسپکترو فتومتری اسیدهای هیومیک استخراج شده توسط سود ۰/۱ مولار

$\Delta \log k$	$E_4/E_6$	$E_3/E_5$	اسید هیومیک
۰/۸۱ b	۶/۳۷ b	۳/۴۶ c	کمپوست کود گاوی
۰/۶۷ c	۴/۷۰ c	۲/۰۰ d	کمپوست زباله شهری
۰/۷۸ abc	۶/۰۷ b	۴/۰۳ c	ورمی کمپوست
۰/۸۱ b	۶/۰۲ b	۱۰/۶۱ b	کود گوسفندی
۱/۰۱ a	۷/۳۱ a	۱۲/۸۱ a	کود مرغی

ستون‌های با حروف متفاوت نشانگر وجود اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد هستند.

بیشترین نسبت  $E_4/E_6$  نیز در اسید هیومیک استخراج شده از کود مرغی (۷/۳۱) بدست آمد و کمترین مقدار  $E_4/E_6$  در اسید هیومیک حاصل از کمپوست زباله شهری (۴/۷۰) مشاهده شد. همانطور که مشاهده می‌شود اسید هیومیک استخراج شده از کمپوست زباله شهری کمترین مقدار  $\Delta \log k$  (۰/۶۷) و اسید هیومیک ناشی از کود مرغی بیشترین مقدار (۱/۰۱) را دارد (جدول ۳).

## بحث

خصوصیات اسید هیومیک با استفاده از تکنیک‌های دستگاهی از قبیل آنالیز عناصر، اسپکتروسکوپی (UV/Vis)، اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه و اسپکتروسکوپی فلورسنس یا آنالیز ترمو گراویمتریک (TGA) بررسی می‌شود (Hanc et al. 2018; Dorskocil et al. 2019).

در این مطالعه خصوصیات انواع اسید هیومیک استخراج شده از منابع آلی مختلف بررسی شد. بر اساس نتایج به دست آمده با وجود منشا متفاوت انواع اسید هیومیک ترکیبات عنصری آنها به هم نزدیک بود. مقدار کربن بین ۴۷/۶۱ تا ۵۷/۶۷ درصد، هیدروژن بین ۴/۱۹ تا ۷/۱۶ درصد، نیتروژن بین ۳/۳۰ تا ۵/۶۸ درصد و اکسیژن بین ۳۰/۱۸ تا ۴۴/۹۰ درصد است. نسبت اتمی H/C به عنوان شاخص آروماتیسیته در نظر گرفته می‌شود و با پیشرفت فرآیند کمپوست شدن کاهش می‌یابد. این کاهش نشان دهنده افزایش ترکیبات آروماتیک و کاهش ترکیبات آلیفاتیک است. به عبارت دیگر هر چه این نسبت کمتر باشد، نشانگر درجه بالای پلیمریزاسیون و مقدار بالای ترکیبات آروماتیکی است (Aranganatan et al. 2019; Dorskocil et al. 2018). در نتیجه پژوهش‌های خود بیان کردند نسبت‌های H/C کم و O/C بالا در اسید هیومیک نشانگر درجه بالای پلیمریزاسیون و مقدار بیشتر ترکیبات آروماتیک است. علیحانه و همتی (۱۳۹۳) بیان کردند نسبت H/C در طی فرآیند غنی‌سازی کمپوست کاهش یافت که بیانگر افزایش ترکیبات آروماتیک و کاهش ترکیبات آلیفاتیک می‌باشد.

نسبت اتمی O/C نشان دهنده مقدار گروه‌های عاملی دارای اکسیژن در بخش آروماتیکی مواد هیومیکی است. مطالعات نشان داده‌اند اسید هیومیک استخراج شده از نمونه‌های کمپوست و گروه‌های عاملی اکسید شده در مقایسه با اسید هیومیک‌های استخراج شده از سایر منابع مقدار اکسیژن بیشتری دارند. این امر می‌تواند به دلیل افزایش گروه‌های عاملی اکسیژنه شده (مثل COOH، OH، فنولی، OH الکلی و متوکسیل) در اثر زمان باشد (Behravan et al. 2019). نتایج Weber et al. (1992) نشان داد که افزایش مقدار اکسیژن و نسبت O/C می‌تواند به دلیل تجزیه فعال ترکیبات آلیفاتیک و ساختار پپتیدی باشند که با تشکیل سازه‌های اکسیدی هیومیکی در فرآیند غنی‌سازی، باعث افزایش این نسبت می‌گردند.

مقدار کم نسبت C/N نشان دهنده این است که مواد آلی دارای مقدار زیادی مواد نیتروژنی نظیر پروتئین و مواد شبیه پروتئین هستند (Gondar et al., 2005; Hanc et al. 2019). Ibrahim et al. (2019) بیان داشتند نسبت C/N متفاوت اسیدهای هیومیک استخراج شده بر اساس طبیعت بقایای آلی متفاوت بود. Aranganatan et al. (2019) نشان دادند نسبت پایین C/N مشاهده شده در اسید هیومیک نشانگر این است که ترکیبات پروتئینی موجود در بقایای ماهی به خوبی در طی دوره تجزیه به اسید هیومیک وارد شده‌اند. مقدار نیتروژن بالا در کود مرغی در این مطالعه نشانگر این است که مواد پروتئینی موجود در کود مرغی در طول فرآیند رسیدگی به آرامی به بخش اسید



هیومیک وارد می‌شوند (Gonzalez-vila & Martin, 1985).

دامنه عناصر موجود در اسید هیومیک استخراج شده از منابع مختلف در این مطالعه با نتایج حاصل از مطالعه Ibrahim *et al.* (2019) مطابقت داشت. نتایج به دست آمده در این بخش با نتایج مطالعه Martin & Gonzalez-Vila (1985) که ترکیبات عنصری را در اسید هیومیک‌های چند نوع کمپوست زباله شهری اندازه‌گیری کردند، مطابقت داشت. Li *et al.* (2011) نیز ترکیبات عنصری اسید هیومیک‌های استخراج شده از ورمی کمپوست حاصل از لجن فاضلاب و فضولات گاو را اندازه‌گیری کردند و نتایج مشابهی را بیان کردند. Omar *et al.* (2018) مقادیر کربن و نیتروژن مشابه نتایج این مطالعه را در اسید هیومیک استخراج شده از کمپوست و گاه شبدر اندازه‌گیری کردند.

براساس منابع مقدار خاکستر موجود در اسید هیومیک بین ۰/۸ تا ۳/۷ درصد می‌باشد (Page, 1982). درصد خاکستر معیار مهمی برای کیفیت و حاصلخیزی خاک محسوب می‌شود و هر چه این مقدار کمتر باشد، واکنش‌پذیری مواد هیومیک در خاک افزایش می‌یابد (طالع فراهی، ۱۳۹۳). از ویژگی درصد خاکستر اسید هیومیک‌ها می‌توان نتیجه گرفت انواع اسید هیومیک استخراج شده از کود مرغی، کود گوسفندی و کمپوست زباله شهری به ترتیب بیشترین کارایی را برای کشاورزی دارند. Doskočil *et al.* (2018) خصوصیات اسید هیومیک استخراج شده از منابع مختلف لیگنایت در اروپا را بررسی و گزارش کردند که مقدار خاکستر اسید هیومیک‌ها بستگی به روش آماده‌سازی نمونه و منشأ مواد اولیه دارد. لیگنایت‌های با مقادیر بالای خاکستر و مقادیر کم اسید هیومیک به عنوان منبع استخراج اسید هیومیک، چندان برای اهداف کشاورزی مناسب نیستند.

طیف‌های FTIR مواد هیومیکی، تعدادی باند را نشان می‌دهند که اطلاعاتی در مورد طبیعت، واکنش‌پذیری و ساختار گروه‌های عاملی شامل اکسیژن را بیان می‌کند (Omar *et al.* 2018). واکنش‌پذیری اسید هیومیک به وزن مولکولی، کمیت و کیفیت گروه‌های عاملی و نسبت‌های حلقه‌های آروماتیک و آلیفاتیک موجود در آن بستگی دارد (Rajashchkar *et al.* 2017).

براساس نتایج حاصل از تحقیق Behravan *et al.* (2019)، عمده باندهای جذب در ۳۴۰۰، ۲۹۰۰-۳۰۰۰، ۱۷۰۰-۱۶۰۰ و ۱۱۰۰-۱۰۰۰  $\text{cm}^{-1}$  بودند. در اسید هیومیک استخراج شده از تمام منابع آلی این باندهای جذب دیده شدند، بجز در اسید هیومیک حاصل از کود مرغی که باندهای ۲۹۰۰ تا ۱۳۰۰۰  $\text{cm}^{-1}$  دیده نشد. بر اساس نتایج Ibrahim *et al.* (2019)، باندهای ۳۱۰۰-۳۵۰۰، ۳۳۰۰-۲۸۰۰، ۱۶۵۰-۱۶۰۰، ۱۴۰۰-۱۳۸۰، ۱۱۰۰-۱۰۲۰  $\text{cm}^{-1}$  در اسیدهای هیومیک استخراج شده از تمامی منابع آلی دیده شدند، اما باند ۱۵۵۰-۱۵۱۰  $\text{cm}^{-1}$  در کمپوست زباله شهری و باند ۱۲۶۰-۱۲۰۰  $\text{cm}^{-1}$  در کود مرغی دیده نشد.

در مطالعه حاضر، طیف‌های مختلف، تفاوت‌های اندکی را نشان می‌دهند. شباهت‌های طیف‌ها می‌تواند به علت یکسان بودن منشأ مواد هیومیک (منشأ آلی) باشد. همچنین، تمامی نمونه‌ها پیک‌های خاصی را به ترتیب برای هیدروکسیل، متیل، متیلن، باند آروماتیکی، کربونیل، کربوکسیل، فنول، الکل، پلی‌ساکارید و ناخالصی‌های سیلیکاتی نشان دادند. نتایج به دست آمده با نتایج Behravan *et al.* (2019)، Ibrahim *et al.* (2019)، Li *et al.* (2011)، Omar *et al.* (2018) و Sanchez-Monedero *et al.* (2002) مطابقت داشت.

براساس نتایج نسبت  $E_3/E_5$ ، اندازه مولکولی از زیاد به کم مربوط به اسید هیومیک حاصل از کمپوست زباله شهری (۲/۰)، کمپوست کود گاوی (۳/۴۶)، ورمی کمپوست (۴/۰۳)، کود گوسفندی (۱۰/۶۱) و در نهایت اسید هیومیک استخراج شده از کود مرغی (۱۲/۸۱) بود. مقادیر کم نسبت  $E_4/E_6$  نشان دهنده درجه بالای تراکم ترکیبات هیومیکی آروماتیک، وزن مولکولی بالا و اسیدیته زیاد است در حالی که نسبت بالا نشانگر درجه پایین تراکم آروماتیکی و نسبت بالایی از ساختارهای آلیفاتیکی است (Behravan ; Aranganatan *et al.* 2019; Gondar *et al.* 2005; *et al.* 2019; Stevenson, 1994; ۱۳۹۶). این نسبت مستقل از غلظت اسید هیومیک است، اما در اسیدهای هیومیک استخراج شده از منابع مختلف متفاوت است. به طور کلی، این نسبت برای مواد هوموسی نشده به خاطر حضور پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها که مقدار جذب در منطقه UV را افزایش می‌دهند، بیشتر است (Ibrahim *et al.*; Eshwar *et al.* 2017; Rajashchkar *et al.* 2017). نتایج این مطالعه با مطالعه Kononova (1966) مطابقت دارد که بیان کرد دامنه نسبت  $E_4/E_6$  برای اسیدهای هیومیک بین ۳ تا ۷ می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده نسبت ترکیبات آلیفاتیک به آروماتیک از زیاد به کم مربوط به اسیدهای هیومیک ناشی از کود مرغی (۷/۳۱)، کمپوست کود گاوی (۶/۳۷)، ورمی کمپوست (۶/۰۷)، گوسفندی (۶/۰۲) و در نهایت اسید هیومیک استخراج شده از کمپوست زباله شهری (۴/۷۰) می‌باشد. براساس نتایج هر دو نسبت  $E_4/E_6$  و  $E_3/E_5$  اسید هیومیک حاصل از کمپوست زباله شهری، اندازه مولکولی بزرگ‌تر، درجه آروماتیکی بیشتر، اسیدیته بیشتر و درجه هوموسی شدن بیشتری نسبت به اسید



هیومیک حاصل از سایر منابع دارد.

شاخص  $\Delta \log k$  به این دلیل تعیین شد که ارتباط بین نسبت جذب  $(E_4/E_6)$  و ضرایب  $\Delta \log k$  اسیدهای هیومیک به شدت با درجه تراکم شبکه کربن آروماتیک و هوموسی شدن مرتبط است (Aranganatan *et al.* 2019). Kumada & Kawamura (1968) بیان کردند که مقادیر  $\Delta \log k$  کمتر از ۶ نشان می‌دهد که اسید هیومیک به نوع A تعلق دارد. اسید هیومیک نوع A با حلقه‌های آروماتیک چند هسته‌ای و حلقه‌های بنزنی مشخص می‌شود که به مواد آلی بسیار هوموسی شده تعلق دارد. این نوع اسید هیومیک رنگ خیلی تیره و جذب قوی در ناحیه مرئی دارد که نشان می‌دهد سیستم رزونانس الکترون آنها بسیار توسعه یافته است (Kumada, 1965). همچنین، آنها در برابر اکسیداسیون بیولوژیکی و شیمیایی بسیار پایدار هستند (Kumada, 1987). به طور کلی، براساس نتایج تحقیقات، درجه تراکم اسید هیومیک با کاهش مقادیر  $\Delta \log k$  افزایش می‌یابد (Giovanela *et al.* 2010). بر این اساس اسید هیومیک استخراج شده از کمپوست زباله شهری بیشترین درجه تراکم و هوموسی شدن را دارد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد اسید هیومیک‌های استخراج شده عمدتاً از نوع B و Rp می‌باشند. این نتیجه با نتایج حاصل از مطالعه Behravan *et al.* (2019) همخوانی دارد.

## نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد نسبت‌های H/C کم و O/C بالا در اسید هیومیک نشانگر درجه بالای پلیمریزاسیون و مقدار بیشتر ترکیبات آروماتیک است که عمدتاً در اسید هیومیک‌های استخراج شده از کمپوست زباله شهری و ورمی کمپوست مشاهده شد. مقدار کم نسبت C/N نشان دهنده این است که مواد آلی دارای مقدار زیادی مواد نیتروژنی نظیر پروتئین و مواد شبیه پروتئین هستند که کمترین مقدار آن در اسید هیومیک استخراج شده از کود مرغی مشاهده گردید. آنالیز FTIR نشان داد که در مطالعه حاضر طیف‌های مختلف، تفاوت‌های اندکی را نشان می‌دهند. شباهت‌های طیف‌ها می‌تواند به علت یکسان بودن منشأ مواد هیومیک (منشأ آلی) باشد. تمامی نمونه‌ها پیک‌های خاصی را به ترتیب هیدروکسیل، متیل، متیلن، باند آروماتیکی، کربونیل، کربوکسیل، فنول، الکل، پلی‌ساکارید و ناخالصی‌های سیلیکاتی نشان دادند. بر اساس نتایج نسبت‌های اسپکتروفوتومتری، اسید هیومیک استخراج شده از کمپوست زباله شهری درجه تراکم بالاتر و هوموسی شدن بیشتری نسبت به سایر منابع آلی دارد و اسید هیومیک حاصل از کود مرغی کمترین درجه هوموسی شدن و تجزیه را دارا بود.

## "هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

## منابع

- حسینی، سارا؛ حجازی‌مهریزی، مجید؛ سرچشمه‌پور، مهدی و فکری، مجید (۱۳۹۶) مقایسه برخی نسبت‌های اسپکتروفوتومتری اسیدهای هیومیک استخراج شده از کمپوست بقایای گیاهی و کودهای آلی. پانزدهمین کنگره علوم خاک ایران. دانشگاه صنعتی اصفهان.
- سرلکی، احسان؛ شریف پاقلعه، علی؛ کیان‌مهر، محمد حسین و شکیب، نیما (۱۳۹۶) مطالعه طیفی، ساختاری و شیمیایی هیومیک اسیدهای استخراج شده از زغال‌سنگ‌های معادن ایران. تحقیقات خاک و آب/ایران، ۴۸(۵)، ۱۱۴۵-۱۱۵۸.
- شهبازی، کریم؛ مارزی، مصطفی و طباطبانی، شیدا (۱۳۹۸) بررسی روش‌های اندازه‌گیری هیومیک اسید و فولویک اسید در مواد کودی. مدیریت/راضی، ۷(۱)، ۹۷-۱۱۴.
- طالع‌فراهی، فاطمه (۱۳۹۳) بررسی اسید هیومیک‌های استخراج‌شده از لجن، بیوجار و کود حیوانی بر عملکرد گیاه آفتابگردان در خاک آهکی. پایان‌نامه کارشناسی ارشد علوم خاک. دانشگاه زابل.
- علیخانی، حسینعلی و همتی، آرش (۱۳۹۳) تأثیر غنی‌سازی ورمی کمپوست با تیمارهای کودی و باکتریایی بر هوموسی شدن و خصوصیات اسید هیومیک. دانش کشاورزی و تولید پایدار، ۲۴(۱)، ۱۲۵-۱۱۳.
- ملکوتی، محمد جعفر (۱۳۹۳). توصیه ی بهینه‌ی مصرف کود برای محصولات کشاورزی در ایران. انتشارات مبلغان. ۳۴۸ صفحه.

## REFERENCES

- Abbt Braun, G. & Frimmel, F. H. (1999). Basic characterization of Norwegian NOM samples similarities and differences. *Environment International*, 25 (2/3), 161 –180.
- Alikhani, H. & Hemati, A. (2014). Effect of Vermicompost Enrichment with Chemical Fertilizer and Bacterial Treatments on Humification and Acid Humic Properties. *Journal of Agricultural Science and Sustainable Production*, 24 (1), 113- 125. (In Persian)



- Aranganathana, L., Radhika Rajasreea, S. R. Sumana, T. Y. Remyaa, R. R. Gayathria, S. Jayaseelana, C., Karthiha, M. G. & Gobalakrishnana, M. (2019). Comparison of molecular characteristics of Type A humic acids derived from fish waste and sugarcane bagasse co-compost influenced by various alkaline extraction protocols. *Microchemical Journal*, 149, 1-8.
- Behravan, H. R., Voroney, P. Khorassani, R. Fotovat, A. Moezei, A. A. & Taghavi, M. (2019). Chemical and Spectroscopic Characterization of Humic Acids Extracted from Filter Cake using Different Basic Solutions. Society for Sugar Research and Promotion. *Sugar Tech*, 1-8.
- Chen, Y., Senesi, N. & Schnitzer, M. (1977). Information provided on humic substances by E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> ratios. *Soil Science Society of American Journal*, 41, 352–358.
- Demirbas, A., Yakup, K. & Huseyin, D. (2006). Humic Substances and Nitrogen-Containing Compounds from Low Rank Brown Coals, Energy Sources Part A: *Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 28 (4), 341-351.
- Doskočil, L., Burdíkóvá-Szewieczková, J. Enev, V. Kalina, L. & Wasserbauer, J. (2018). Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites. *Fuel*, 213, 123–132.
- Eshwar, M., Srilatha, M. Bhanu Rekha, K. & Harish Kumar Sharma, S. (2017). Characterization of humic substances by functional groups and spectroscopic methods. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 6 (10), 1768- 1774.
- Fong, S.S., Seng, L., Chong, W.N., Asing, J., Faizal, M., Nor, M. & Mohd Pauzana, A.S. (2006). Characterization of the coal derived humic acids from Mukah, Sarawak as soil conditioner. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(3), 582–587.
- Fuentes, M., Baigorri, R. Gonzalez-Gaitano, G. & Garcia-Mina, J. M. (2016). New methodology to assess the quantity and quality of humic substances in organic materials and commercial products for agriculture. *Journal of Soil Sediments*, 18, 1-11.
- Giovanella, M., Crespo, J.S., Antunes, M., Adametti, D.S. & Fernandes, A.N. (2010). Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. *Journal of Molecular Structure*, 981(1–3), 111–119.
- Gondar, D., Lopez, R. Fiol, S. Antelo, J. M. & Arce, F. (2005). Characterization and acid–base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of an ombrotrophic peat bog. *Geoderma*, 126, 367–374.
- Gonzalez-vila., F. J. & Martin, F. (1985). Chemical structural characteristics of humic acids extracted from composted municipal refuse. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 14, 267-278.
- Hanc, A., Enev, V. Hrebeckova, T. Klucakova, M. & Pekar, M. (2019). Characterization of humic acids in a continuous-feeding vermicomposting system with horse manure. *Wast Management*, 99, 1–11.
- Hoseini, S., Hejazi Mehrizi, M. Sarcheshmehpour, M. & Fekri, M. (2017). Comparison of some spectrophotometric ratios of humic acids extracted from plant residues compost and organic fertilizers. 15 th of Soil Science Congress of Iran. Isfahan University of Technology. (In Persian)
- Ibrahim, M. I. M., Awad, E. A. M. Dahdouh, S.M.M. El- Etr, W. M. T. & Ibrahim, A. S. M. (2019). Characterization of some organic materials sources and analysis of the humic acids extracted from them. *Zagazig Journal of Agricultural Research*, 46 (3), 685- 698.
- Kononova, M. M. (1966). Soil organic matter. 2nd ed. Pergamon, Oxford, UK.
- Kumada, K. (1965). Studies on the colour of humic acids: part 1 on the concepts of humic substances and humification. *Soil Science and Plant Nutrition*, 11, 1116.
- Kumada, K. (1987). Chemistry of soil organic matter, first ed., Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1987, p. 241.
- Kumada, K. & Kawamura, Y. (1968). Viscos metric characteristics of humic acid. *Soil Science and Plant Nutrition*, 14, 190–197.
- Li, X., Xing, M. Yang, J. & Huang, Z. (2011). Compositional and functional features of humic acid-like fractions from vermicomposting of sewage sludge and cow dung. *Journal of Hazardous Materials*, 18, 740–748.
- Malakouti, M. J. (2014). Optimum fertilizer consumption recommendation for Agricultural Products in Iran. Mobaleghan Publisher. Pages, 348. (In Persian).
- Omar, M. M., Taha A. A. & Abbas, A. E. (2018). Physicochemical characteristics of humic and fulvic acids extracted from different feedstocks. Soils Dept. Fac. of Agric., Mansoura Univ., Egypt. 9 (7), 277 – 281.
- Page, A. L. 1982. Methods of soil analysis. Agronomi 9, ASA, SSSA, Madison, Wiscosin, USA.

- Qi, B. C., Aldrich, C. and Lorenzen, L. (2004). Effect of ultra-sonication on the humic acids extracted from lignocellulose substrate decomposed by anaerobic digestion. *Chemical Engineering Journal*, 98, 153-163
- Rajashekhar, D., Srilantha, M. Chandrasekhar Rao, P. Harish Kumar Sharma, S. & Bhanu Rekha, K. (2017). Functional and spectral characterization of humic fractions obtained from organic manures. *International Journal of Pure and Applied Bioscience*, 5 (6), 1254- 1259.
- Sanchez-Monedero, M. A., Roig, A. Cegarra, J. Bernal, M. P. & Paredes, C. (2002). Effects of HCl-HF purification treatment on chemical composition and structure of humic acids. *European Journal of Soil Science*, 53, 375-381.
- Sarlaki, A., Sharif pa ghaleh, A. Kianmehr, M. H. & Shakiba, N. (2017). Spectral, structural and chemical study of humic acids extracted from coals in Iranian mines. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 48 (5), 1145- 1158. (In Persian)
- Shahbazi, K., Marezi, M. & Tabakhian, SH. (2019). The evaluation of methods for determination of humic and fulvic acids in fertilizer materials. *Journal of Land Management*, 7 (1), 97-114. (In Persian)
- Swift, R. S. (1996). Organic matter characterization. In *Methods of soil analysis, part 3: Chemical methods*, ed. D. L. Sparks, Madison, Wisc. *Soil Science Society of America*, 1011-1069.
- Tale Farahi, F. (2014). Investigation of humic acids extracted from sludge, biochar and animal manure on sunflower yield in calcareous soil. MSc Thesis of Soil Science. Zabol University. (In Persian)
- Wali, A., Ben Salah, I. Zerrouki, M. Choukchou-Braham, A. Kamoun, Y. & Ksibi, M. (2019). A novel humic acid extraction procedure from Tunisian lignite. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 4 (24), 1-9.
- Weber, J.W., McGinley, P.M. & Katz, L. E. (1992). A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environmental Science & Technology*, 26, 1955 – 1962.



## Comparison of structural diversity of humic acid types extracted from conventional organic sources in agriculture

### EXTENDED ABSTRACT

#### Introduction:

Humic acid is an organic compound that can improve the physical, chemical and biological properties of soil. In addition, it plays an important role in increasing plant growth and yield. This composition can be extracted from various sources that are rich in organic materials such as composts, coal, humus materials and soil.

In order to know the spectral and structural characteristics of this compound, humic acid was extracted from different organic sources in the Department of Soil Science and Engineering of Razi University, Kermanshah, Iran in 2021.

#### Materials and Methods

Two organic sources of cow manure compost and vermicompost were the result of the composting process in previous researches in the Faculty of Agriculture. Municipal waste compost was prepared from Kermanshah city waste recycling and compost production factory. Sheep and chicken manure were also obtained from the farm of the Faculty of Agriculture. The amounts of carbon, oxygen, hydrogen and nitrogen elements in the extracted humic acids were determined by elemental analyzer, functional groups by FTIR and the spectrophotometric absorption ratios of  $E_3/E_5$  and  $E_4/E_6$  were determined by spectrophotometer.

#### Results and Discussion

The amount of carbon was between 47.61 and 57.67 %, hydrogen between 4.19 and 7.16 %, nitrogen between 3.30 and 5.68 %, and oxygen between 30.18 and 44.90 %. The lowest H/C ratio in the extracted humic acids was observed from municipal waste compost (1.05) and vermicompost (1.09), the highest O/C ratio was in humic acid extracted from municipal waste compost (0.70) and vermicompost (0.59), and the lowest C/N ratio was in humic acid of chicken manure (11.84). According to the results of FTIR analysis, the strongest absorption bands were observed at  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  and  $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ . The results of this part showed that the extracted humic acids had aromatic rings in addition to aliphatic compounds and included COOH, COO<sup>-</sup>, OH, C=O and C-O functional groups in their structure. The results of analysis of variance showed that there was a significant difference between the absorbance ratios of  $E_3/E_5$  and  $E_4/E_6$  in humic acids extracted from different sources at 1% level. The highest ratio of  $E_3/E_5$  was found in humic acid extracted from chicken manure (12.81) and sheep manure (10.61) and the lowest amount was observed in municipal waste compost (2.00). The highest ratio of  $E_4/E_6$  was obtained in humic acid extracted from chicken manure (7.31) and the lowest amount of  $E_4/E_6$  was observed in humic acid obtained from municipal waste compost (4.70).

#### Conclusion

In general, humic acid extracted from municipal waste compost had higher degree of polymerization, aromatic compounds, degree of condensation and humification than the other organic sources, and humic acid obtained from chicken manure had the lowest degree of humification and decomposition.

**Keywords:** Elemental analysis  $E_3/E_5$ ,  $E_4/E_6$ , FTIR, Humic acid