

دراسة بعض الخصائص الكيميائية والحرارية لحموض الهيومية والفولفية المستخلصة من تفل الزيتون

*أكرم محمد البلخي

(الإيداع: 9 آيار 2019 ، القبول: 19 آيلول 2019)

الملخص:

استخلصت الحموض الهيومية والفولفية من مخلفات تفل الزيتون المخمر خلال فترات مختلفة من بدء التخمير: الزمن (صفر، 1، 2، 3، 4) شهر. تم تحديد بعض الخصائص الكيميائية لحموض الهيومية والفولفية إضافة إلى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) differential thermal analysis.

أفضت الدراسة إلى النتائج التالية:

زيادة نسبة الحموض الهيومية المستخلصة من تفل الزيتون بزيادة زمن التخمير وبلغت هذه النسبة (7.2، 9.3، 12.7، 15 و 16.4) % في كل من الزمن (صفر، 1، 2، 3، 4) شهر على التوالي. وكذلك سلكت الحموض الفولفية المسار نفسه حيث بلغت هذه النسبة من الحموض الفولفية (5.1، 5.7، 7.6، 8.4 و 8.9) % مع زيادة زمن التخمير (صفر، 1، 2، 3، 4) شهر على التوالي.

– أظهرت الحموض الهيومية نسبة مرتفعة من الكربون مقارنة بالحموض الفولفية، كما لوحظ انخفاض معنوي في نسبة الكربون العضوي مع زيادة زمن التخمير في كلا الحموض الهيومية والفولفية حيث بلغت نسبتها في الشهر الرابع 37.36% مقارنة بالزمن صفر 48.44% في الحموض الهيومية و 43.7% في الشهر الرابع مقارنة بالزمن صفر 40.11% في الحموض الفولفية.

– أظهرت كل من الحموض الهيومية والفولفية بعد ثلاثة أشهر وأربعة أشهر من التخمير فروقا معنوية في محتوَاهما من N مقارنة بالزمن صفر و 1 شهر و 2 شهر، حيث بلغت أعلى نسبة N في الحموض الهيومية بعد أربعة أشهر 3.80% مقارنة بالزمن صفر 2.18% وفي الحموض الفولفية حيث بلغت في الشهر الرابع 2.89% مقارنة بالزمن صفر 1.40%، ولم تكن الفروق معنوية بين الزمنين ثلاثة أشهر وأربعة أشهر.

أدى تخمير تفل الزيتون مدة أربعة أشهر إلى زيادة الحرارة التفاضلية لكل من الحموض الهيومية والفولفية، حيث أظهرت نتائج التحاليل الحرارية التفاضلية ذروتين لتفاعلين ناشرين للحرارة في الحموض الهيومية وظهرتا في الزمن صفر عند درجتى حرارة 278 و 412 م°، ومع الزمن تجاوزتا هاتين الذروتين درجتى حرارة الزمن صفر حيث ظهرتا في معاملة الزمن 4 أشهر عند درجتى حرارة 321 و 495 م°. أما في الحموض الفولفية فظهرت هاتين الذروتين في الزمن صفر عند درجتى حرارة 315 و 485 م°، وفي الزمن 4 أشهر عند درجتى حرارة 350 و 550 م°.

الكلمات المفتاحية: تفل الزيتون، الحموض الهيومية، الحموض الفولفية، الخصائص الكيميائية والحرارية.

*أستاذ مساعد، قسم علوم التربة – جامعة دمشق.

Study of Some Chemical and Thermo Properties of Humic and Fulvic Acids Extracted From Olive Cake

*Akram Mohammed Al Balkhi

(Received: 9 May 2019, Accepted: 19 September 2019)

Abstract:

Humic and Fulvic acids were extracted from fermented olive solid waste during different periods of fermentation time: (zero, 1, 2, 3, 4) month. Some of the chemical properties of Humic and Fulvic acids were determined as well as differential thermal analysis (DTA). The study led to the following results: Increase the percentage of Humic acids extracted by increasing fermentation time and the ratios were (7.2, 9.3, 12.7, 15 and 16.4) % in each of olive solid waste by time: (zero, 1, 2, 3, 4) month respectively. The Fulvic acids also followed the same path, with the ratios in each of the Fulvic acids were (5.1, 5.7, 7.6, 8.4 and 8.9) % in each of olive solid waste by time: (zero, 1, 2, 3, 4) month respectively.

The Humic acids showed high carbon ratios compared to the Fulvic acids, and noticed a significant decrease in the ratio of organic carbon, with increased fermentation time in both Humic and Fulvic acids, which in the fourth month reached 37.36% compared to zero time 48.44% in Humic acids and 43.7% in the fourth month Compared to zero time 40.11% in Fulvic acids. Each of Humic and Fulvic acids showed that there were significant differences in three months and four months in their content of N compared to zero-time, 1 month and 2 months, with the highest rate of N in Humic acids after four months 3.80% compared to zero-time 2.18% and in Fulvic acids where the fourth month amounted to 2.89% compared to zero-time 1.40%, and there were not significant differences between the two times (three months and four months). The fermentation of olive solid waste for 4 month caused increasing of differential temperature of Humic and Fulvic acids, so The results of the differential thermal analyses also showed two peaks of two exothermic reactions in Humic acids and appeared in zero time at 278 c and 412 c temperatures, and over time these two peaks exceeded the zero temperatures where they appeared in the treatment of time 4 months at two temperatures degrees 321 c and 495 c. In the Fulvic acids, these two peaks appeared in zero time at two temperatures degrees 315 c and 485 c, and in the time 4 months at two temperatures degrees 350 c and 550 c.

Keywords: olive solid waste, Humic acids, Fulvic acids, Chemical and Thermal properties.

*Assistant Prof., Soil Sciences Dep. -Damascus Univ

I – المقدمة:

تؤلف المادة العضوية في الترب الزراعية والحراجية إحدى المراحل المهمة في دورة الحياة على الأرض المأهولة بالأحياء التي تعيد فيها المادة العضوية الكثير من العناصر الأساسية إلى الحالة الحرة، كما تساهم هذه المادة في تزويد التربة بالعناصر الخصوبية التي تدخل في تغذية النبات، إضافة إلى دورها في التحولات التي تجري في التربة عن طريق رفع معدل إتاحة *availability* هذه العناصر.

تقدر كمية المنتجات الثانوية لعصر ثمار الزيتون في سوريا لعام (2012) حوالي (320) ألف طن من نفل الزيتون (المخلفات الصلبة لعصر الزيتون). وتعد الاستفادة من هذه المنتجات الثانوية هدفاً اقتصادياً وزراعياً وبيئياً مهماً في تغذية الحيوانات كعلف، وكذلك في إنتاج سماد عضوي (المجموعة الإحصائية الزراعية السورية. 2013). تدخل عمليات تخمر نفل الزيتون بشكل عام تحت نطاق التقانات الحيوية، وتعد دراسة هذا المنتج وتوصيف حموضه الهيومية والفولفية الناتجة عن تفكك مادته العضوية عبر تحديد بعض خصائصها الكيميائية والحرارية أمراً بالغ الأهمية، لما لهذه الحموض من دور في تحسين خصائص التربة الفيزيائية والكيميائية وكذلك في إتاحة العناصر الخصوبية للنبات. توجد العديد من الدراسات التي سلطت الضوء على الخصائص الكيميائية والحرارية للحموض الهيومية والفولفية، إلا أن القليل منها درست صفات الحموض الهيومية والفولفية المستخلصة من نفل الزيتون عموماً وفي سورية على وجه الخصوص.

إهتم الباحثون بتوصيف المادة العضوية من خلال تحديد تركيبها الكيميائي الدقيق، وتحديد هويتها باستخدام طرائق عدة منها الكيميائية والحرارية. (Schnitzer and Khan, 1972؛ Chen and Aviad, 1990؛ Leinweber and Schulden, 1992؛ Tan, 1998؛ Sparks, 1999؛ البلخي وآخرون، 2006).

وذكر (Schnitzer and Khan, 1972) ، أن التركيب العنصري للحموض الهيومية والفولفية يظهر نسبة كربون عضوي تتراوح بين 50 – 60 % في الهيومية و 40 – 50 % في الفولفية أما بالنسبة للأزوت فقد تتراوح نسبته 3-4% في الهيومية و 2-3 % في الفولفية.

تعد نسبة C/N مهمة في عملية تحلل المخلفات العضوية، حيث تؤدي النسب الواسعة من C/N (أكثر من 35/1) إلى بطء تحلل المخلفات العضوية، بينما تؤدي النسب الضيقة (أقل من 15/1) إلى تطاير النشادر، وعندما تكون هذه النسبة بحدود 20 تكون المخلفات قد تخمرت وتحللت، وكما أشار (Day et al, 1998) أيضاً إلى أن 50 % من المخلفات العضوية الطازجة تتمعدن في السنة الأولى من إضافتها إلى التربة وينتج CO₂ وماء وهذا ينطبق على المواد العضوية سهلة التحلل مثل البروتين، السيلولوز، الهيمسلولوز حيث يتم تحول المادة العضوية إلى عناصر معدنية ودبال.

وأشار (Chen and Aviad, 1990) إلى دور غير مباشر للحموض الهيومية في تجميع حبيبات التربة وتحسين خصائصها الفيزيائية، إضافة إلى دورها في إنتاج البذور ونمو الجذور إضافة إلى زيادة امتصاص العناصر المغذية الكبرى والصغرى وفي نهاية المطاف زيادة إنتاجية النبات.

بين (López-Piñero et al, 2008) إلى أن استعمال نفل الزيتون زاد محتوى التربة بشكل معنوي كل من الكربون العضوي والأزوت الكلي والفوسفور المتاح وكذلك البوتاسيوم وبالتالي يمكن استعماله كمصدر للمادة العضوية.

تعد طريقة التحليل الحراري الوزني والتفاضلي للمواد العضوية من الطرائق الفيزيائية المهمة في توصيف المادة العضوية وحموضها الهيومية والفولفية وتحديد هويتها سواء كانت عائدة لمخلفات عضوية أم للمادة العضوية الترابية، وكذلك في تحديد المركبات العضوية المتباينة في طبيعتها وفي بنيتها الجزيئية وتركيبها الكيميائي. .

بين (Schnitzer and Poapst, 1967) أهمية الطرائق الحرارية في تتبع تفكك المخلفات العضوية حرارياً وسلوك حموضها الهيومية، و أن منحني تفكك الحموض الهيومية والفولفية يُظهر في مدى من درجات الحرارة يتراوح بين 100-

200م مرحلة نزع جزيئات الماء **Dehydration** وتفاعلات نزع الكربوكسيل **Decarboxylation**، وكذلك بداية تفكك مجموعة الهيدروكسيل الفينولي والكحولي (OH) ومجموعات الحموض الأمينية. وفي مدى من درجات حرارة بين 200 و 300 م تتفكك بعض المواد العضوية وبخاصة الحموض الفينولية والسكريات البسيطة والمتعددة والسيللوز وبعض الهيميسيللوز.

و يشير (Paulik and Weltner, 1958) إلى حدوث تفاعلات تفكك للجنين (الخشبيين) والحموض الهيومية وتحرر مجموعتي الكربوكسيل والهيدروكسيل الفينولي بشكل كامل عند درجة 400 م.

وأشار (Wendlandt, 1974) أنه في مدى من درجات الحرارة بين 400 و 500 م، فإن فقد الوزن يعود إلى تفكك المركبات العطرية المتكثفة **Poly condensate aromatic compounds** ذات المحتوى المنخفض من الأكسجين والعالي من الكربون والهيدروجين. وفي مدى من درجات الحرارة مافوق 600 م فإن تفكك المواد العضوية يسلك مساراً أقرب إلى الثبات والاستقرار.

وبين (Leinweber and Schulten, 1992) أن التفاعلات الناشئة للحرارة للمركبات العضوية عموماً تظهر في درجة حرارة 350م بالنسبة لمواد كربوهيدراتية سكرية متعددة وفي درجة 400م بالنسبة للمركبات الأزوتية الحلقية والليبيدات والفينولات بين 400 و 500م وأخيراً للجنين بين 500 و 600 م .

وأشار البلخي وآخرون (2006) من خلال منحنيات التحليل الحراري التفاضلي لبعض المخلفات العضوية وحموضها الهيومية، إلى وجود قمتين ناتجتين عن تفاعلين ناشئين للحرارة؛ يحدث الأول في درجة حرارة 300 م والآخر في درجة حرارة 450 م تقريباً في المواد العضوية المجففة لهما، أما في حموضهما الهيومية فقد ظهر هذين التفاعلين عند درجتي حراره 300 و 500 م .

وذكر (Purmalis et al, 2011) أن طريقة التحليل الحراري التفاضلي تعد من الطرائق الحرارية المهمة في توصيف المادة العضوية وكذلك دراسة خصائص المادة العضوية للمخلفات العضوية ومقارنتها مع خصائص المادة العضوية للتربة. وذلك من خلال تحديد مجموعاتها الوظيفية المتحررة عند درجات حرارة مختلفة.

2- مبررات البحث:

يعد الاستفادة من المخلفات الصلبة لعصر ثمار الزيتون (تقل الزيتون) هدفاً اقتصادياً وزراعياً وبيئياً مهماً. إذ يمكن تحويل تقل الزيتون إلى سماد عضوي بهدف تخصيب التربة وذلك عبر تخميره. ولعل دراسة بعض الخصائص الكيميائية والحرارية للحموض الهيومية والفولفية المستخلصة من تقل الزيتون يعد أمراً بالغ الأهمية وذلك لما تلعبه هذه الحموض من دور في تخصيب التربة وزيادة تيسر العناصر المغذية للنبات لا سيما الفسفور والعناصر الصغرى في ظروف الترب الكلسية والمائلة إلى القلوية والقلوية عبر تشكيلها مواد مخلبية (شيلاتية) تحد من تثبيت هذه العناصر في التربة وجعلها بصورة متاحة للنبات.

3- الهدف من البحث:

يهدف هذا البحث إلى توصيف الحموض الهيومية و الفولفية المستخلصة من تقل الزيتون المخمر بفترات زمنية مختلفة، ودراسة تأثير زمن التخمر في بعض الخصائص الكيميائية والحرارية لهذه الحموض.

4- مواد البحث وطرائقه:

أولاً: مواد البحث:

1- تم استخدام ثقل زيتون طازج ناتج عن عصر ثمار الزيتون، في منطقة نجها جنوب دمشق. ويظهر الجدول (1) أهم الخصائص الكيميائية لثقل الزيتون الطازج حيث تميز بـ pH خفيف الحموضة (6.5) و قليل الملوحة حيث بلغت EC (0.55) ديسيمنس/م ، وبمحتوى عالٍ من المادة العضوية 95.97% و نسبة C/N واسعة ومرتفعة (68.22).

2- استخلاص الحموض الهيومية والفولفية:

تم استخلاص الحموض الهيومية والفولفية من ثقل الزيتون الطازج وكذلك من الثقل المخمر بأزمان مختلفة لفترات من شهر وحتى أربعة أشهر، حيث وضعت كومة ثقل الزيتون بوزن 10 كغ و بثلاثة مكررات ضمن كيس منقّب من الأسفل ومفتوح من الأعلى مغطى بالقش وترك في غرفة التحضير التابعة لقسم علوم التربة بمزرعة الكلية. وجرى الترطيب من حين لآخر. أخذت العينات خلال فترات مختلفة: قبل التخمير (زمن صفر) - بعد 1 شهر - بعد 2 شهر - بعد 3 شهر - بعد 4 شهر، وقد تراوحت درجات الحرارة من 25 م° في شهري تشرين الأول والثاني إلى 10 م° نهاراً في كانون الأول والثاني، وتراوحت الرطوبة بين 50-60%. أما طريقة استخلاص الحموض الهيومية والفولفية فكانت على الشكل التالي: أخذ 100 غرام ثقل زيتون طازج وكذلك من الثقل المخمر بأزمان مختلفة كل على حده، وأضيف إليها 100 مل محلول N 0.1 NaOH والرج مدة ساعتين، ثم الترشيح. وأخذ جزء من الراشح وحمض بكمض كبريت مركز والتسخين حتى درجة حرارة 80 م° ثم ترك لليوم التالي حتى تخثرت الحموض الهيومية ثم رشحت وأخذ الراسب وهو يعبر عن الحموض الهيومية HA، بينما يعبر الراشح عن الحموض الفولفية FA.

الجدول رقم (1): بعض الصفات الكيميائية لثقل الزيتون الطازج (غير المتخمّر) قبل الاستخلاص

C/N	N %	C %	مادة عضوية %	EC مستخلص 5:1 dS/m	pH معلق 5:1	ثقل زيتون طازج (غير متخمّر)
68.22	0.71	48.44	95.97	0.55	6.5	

ثانياً: طرائق البحث:

نفذت مجموعة من التحاليل الكيميائية والخصوبية في مخابر كلية الزراعة بجامعة دمشق وذلك حسب Jones (2001)، وشملت:

أ- الخصائص الكيميائية:

الـ pH : تم قياس الـ pH في معلق (ثقل: ماء) 5:1 باستخدام مقياس الـ pH.

الـ EC: تم قياس الـ EC في مستخلص 5:1 باستخدام جهاز الناقلية الكهربائية.

الكربون العضوي OC : بطريقة الأكسدة بديكرومات البوتاسيوم (N1) والمعايرة بكبريتات الحديدية (N0.5).

المادة العضوية OM : بطريقة الترميد على درجة حرارة 600 درجة مئوية.

الرماد Ash: بطريقة الترميد على درجة حرارة 600 درجة مئوية.

الآزوت الكلي N Total : بطريقة كلداهل (هضم وتقطير ثم معايرة).

C/N: نسبة الكربون العضوي إلى الآزوت الكلي.

ب- الخصائص الحرارية:

درست الخصائص الحرارية (التحليل الحراري التفاضلي Differential Thermal Analysis (DTA) لنقل الزيتون الطازج وكذلك المخمر بفترات زمنية مختلفة وحموضها الهيومية HA والفولفية FA باستخدام جهاز التحليل الوزني الحراري والحراري التفاضلي TG-DTA1600 ، والتسخين حتى درجة حرارة 600 درجة مئوية. .

5- النتائج والمناقشة:

1- نسبة الحموض الهيومية والفولفية المستخلصة:

يتبين من الجدولين (2 و 3) زيادة نسبة الحموض الهيومية المستخلصة بزيادة زمن التخمر وبلغت هذه النسبة (7.2 ، 9.3 ، 12.7 ، 15 و 16.4) % في كل من ثقل الزمن (صفر، 1 ، 2 ، 3 ، 4) شهر على التوالي. وكذلك سلكت الحموض الفولفية المسار نفسه حيث بلغت هذه النسبة في كل من الحموض الفولفية (5.1 ، 5.7 ، 7.6 ، 8.4 و 8.9) % في كل من ثقل الزمن (صفر، 1 ، 2 ، 3 ، 4) شهر على التوالي. وتعود زيادة نسبة كل من الحموض الهيومية والفولفية المستخلصة مع الزمن إلى زيادة عمليات التفكك والتحلل للمواد العضوية الخام من جهة وزيادة عمليات التخمر والتبدل من جهة أخرى (Tan, 1998).

2- الكربون العضوي والمادة العضوية والرماد:

يتبين من الجدولين (2 و 3) ارتفاع محتوى الحموض الهيومية عموماً من الكربون العضوي مقارنة بالحموض الفولفية، حيث بلغت نسبة الكربون العضوي في الحموض الهيومية 48.11% في الزمن صفر و 38.94% بعد أربعة أشهر من التخمر ، بينما كانت أقل من ذلك في الحموض الفولفية حيث بلغت 40.11% في الزمن صفر و 33.7% بعد أربعة أشهر من التخمر. و يعود انخفاض نسبة الكربون مع زيادة زمن التخمر إلى استمرار التخمر وانطلاق CO₂ وماء، تتفق هذه النتائج مع ما أورده (Schnitzer and Khan, 1972)؛ (Sesay et al,1998).

أما بالنسبة للمادة العضوية فقد كان سلوكها مشابهاً لسلوك الكربون حيث كانت مرتفعة عموماً في الحموض الهيومية مقارنة بالفولفية، وانخفضت مع زيادة زمن التخمر نتيجة تحللها وانطلاق CO₂ وماء. حيث بلغت في الحموض الهيومية 92.33% و 81.24% في الزمن صفر وبعد أربعة أشهر من التخمر على الترتيب، بينما كانت أقل من ذلك في الحموض الفولفية حيث بلغت 82.11% و 74.10% في كلا الزمنين صفر وأربعة أشهر وبالترتيب السابق نفسه. أما بالنسبة للرماد فكان سلوكه معاكساً لسلوك المادة العضوية حيث ارتفعت نسبته في الحموض الفولفية مقارنة بالحموض الهيومية، وربما يعود ذلك إلى غنى الحموض الفولفية بالمجموعات الوظيفية الأوكسجينية والتي تشكل معقدات عضوية معدنية مع العناصر المعدنية مما يزيد من نسبة الرماد. وازدادت نسبة الرماد مع زيادة زمن التخمر نتيجة انخفاض نسبة الكربون حيث بلغت في الحموض الهيومية 7.67% و 17.34% في الزمن صفر وبعد أربعة أشهر من التخمر على الترتيب، بينما كان أعلى من ذلك في الحموض الفولفية حيث بلغت 17.89% و 25.90% في كلا الزمنين صفر وأربعة أشهر وبالترتيب السابق نفسه. ولا بد من الإشارة إلى أن نسبة الرماد في هذه الحموض الهيومية و الفولفية مرتفعة قليلاً عما ورد في المراجع العلمية وذلك كون هذه الحموض لم تخضع إلى عملية تنقية من الشوارد سواء بالدليزة أو استعمال الريزين كما في الحموض الهيومية والفولفية المنقاة حيث أورد البلخي وآخرون (2006) قيمياً للرماد تراوحت بين 3 و 4% لحموض هيومية و 5 و 8% لحموض فولفية منقاة تعود لمخلفات عضوية مختلفة.

3- الأروت N:

يتبين من الجدولين (2 و 3) ارتفاع محتوى الحموض الهيومية عموماً من الأروت الكلي مقارنة بالحموض الفولفية، حيث بلغت نسبة الأروت الكلي في الحموض الهيومية 2.18% و 3.80% في الزمن صفر وبعد أربعة أشهر من التخمر على الترتيب، بينما كانت أقل من ذلك في الحموض الفولفية حيث بلغت 1.40% و 2.99% في كلا الزمنين صفر وأربعة أشهر وبالترتيب السابق نفسه. ويعود ارتفاع نسبة الأروت مع زيادة زمن التخمر إلى انخفاض كتلة كومة المخلفات

العضوية نتيجة تخمرها وفقد الكربون والماء. وتتفق هذه النتائج مع ما أورده كل من (Schnitzer and Khan, 1972)؛ Tan, 1998 و البلخي وآخرون (2006).

C/N -4:

تعتبر C/N عن نسبة الكربون العضوي إلى الأزوت الكلي، وغالباً ما تعكس هذه النسبة طبيعة المخلفات العضوية والمواد والمركبات الداخلة في تكوينها (كربوهيدرات - بروتينات - شحوم - سيليلوز - لجنين... إلخ)، وتعّد هذه النسبة مؤشراً على تحلل وتمعدن هذه المخلفات و بالتالي تحرر العناصر الخصوبية وتيسرها للنبات. يتضح من الجدولين (2 و 3) احتواء الحموض الهيومية على نسبة C/N منخفضة عموماً مقارنة بالحموض الفولفية وربما يعود ذلك إلى غنى الحموض الهيومية بالأزوت، كما يلاحظ من الجدولين السابقين انخفاض نسبة C/N مع زيادة زمن التخمر، حيث كانت في الحموض الهيومية في الزمن صفر (22.06) ثم تدرجت بالانخفاض حتى بلغت في الزمن أربعة أشهر (10.24)، بينما كانت أعلى من ذلك في الحموض الفولفية حيث بلغت (28.65) و (11.27) في كلا الزمنين صفر وأربعة أشهر وبالترتيب السابق نفسه. ويعود انخفاض نسبة C/N مع الزمن إلى انخفاض نسبة الكربون أثناء تحلل مخلفات نفل الزيتون وزيادة نسبة الأزوت الكلي. وتتفق هذه النتائج مع ما أورده Day et al, 1998.

الجدول رقم (2): الصفات الكيميائية للحموض الهيومية لNFL الزيتون

الرماد Ash %	مادة عضوية OM %	C/N	N % من الوزن الجاف	C % من الوزن الجاف	نسبة HA من نفل الزيتون %	زمن التخمر
7.67 c	92.33 a	22.06 a	2.18 c	48.11 a	7.5 c	الزمن صفر
11.88 b	88.12 b	17.17 b	2.58 bc	44.32 b	8.3 bc	1 شهر
14.06 b	85.94 b	14.69 c	2.91 b	42.76 b	10.1 b	2 شهر
16.94 a	82.66 c	11.55 d	3.45 a	39.87 c	11.10 a	3 شهر
17.34 a	81.24 c	10.24 d	3.80 a	38.94 c	11.4 a	4 شهر
2.62	2.15	2.35	0.55	2.71	0.85	%5 LSD

* النتائج محسوبة على أساس وزن جاف تماماً من الحموض الهيومية غير منقاة (فيها رماد).

الجدول رقم (3): الصفات الكيميائية لحموض الفولفية لتفل الزيتون

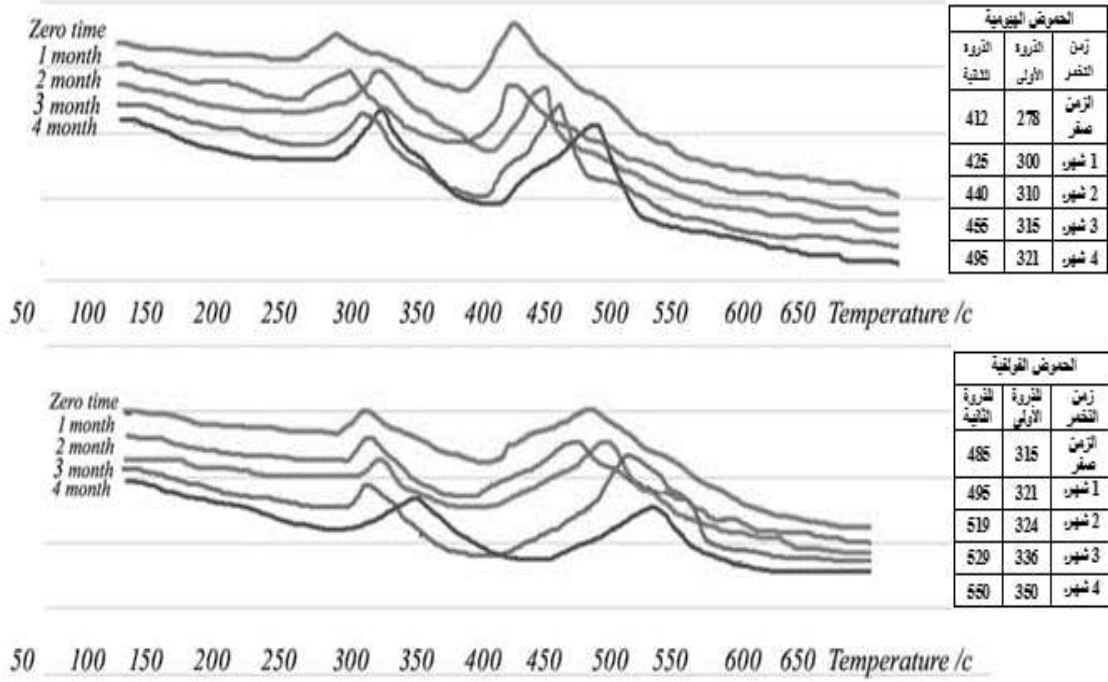
الرماد Ash %	مادة عضوية OM %	C/N	N % من الوزن الجاف	C % من الوزن الجاف	نسبة FA من تفل الزيتون %	زمن التخمر
17.89 c	82.11 a	28.65 a	1.40 c	40.11 a	5.9 bc	الزمن صفر
20.4 b	79.60 b	21.46 b	1.77 bc	38.0 b	6.7 b	1 شهر
22.15 b	77.85 b	16.59 c	2.2 b	36.5 b	7.4 b	2 شهر
24.59 a	75.41 c	12.61 d	2.71 a	34.2 c	8.4 a	3 شهر
25.90 a	74.10 c	11.27 d	2.99 a	33.7 c	8.9 a	4 شهر
2.15	1.89	2.21	0.49	2.01	0.81	%5 LSD

* النتائج محسوبة على أساس وزن جاف تماماً من الحموض الهيومية غير منقاة (فيها رماد).

5- الخصائص الحرارية:

درست الخصائص الحرارية (التحليل الحراري التفاضلي (DTA) Differential Thermal Analysis) لتفل الزيتون الطازج وكذلك المخمر بفترات زمنية مختلفة وحموضها الهيومية HA والفولفية FA باستخدام جهاز التحليل الوزني الحراري والحراري التفاضلي TG-DTA1600، والتسخين حتى درجة حرارة 600 °م. وتعد منحنيات التحليل الحراري للمركبات العضوية ومنها التفاضلية من الخصائص الفيزيائية الحرارية التي تقدم توصيفاً للمركبات العضوية المتباينة في طبيعتها وفي بنيتها الجزيئية و التي تعكس تركيباً كيميائياً ومحتوى طاقياً خاصاً، كما تعد هذه الطرائق مهمة في دراسة المعقدات العضوية والتعرف على سلوكها في التربة وطبيعة ارتباط المادة العضوية بمعادن الغضار التي ترفع من درجة ثباتيتها وتقل من سرعة تمعدنها. وغالباً ما تتمثل مراحل تفكك المواد العضوية بالحرارة من خلال نزع جزيئات الماء Dehydration وتفاعلات نزع الكربوكسيل Decarboxylation، وكذلك بداية تفكك مجموعة الهيدروكسيل الفينولي (OH) ثم مرحلة تفكك الحموض الفينولية والسكريات البسيطة والمتعددة والسيللوز وبعض الهيمسللوز وبعد ذلك مرحلة تفكك اللجنين (الخشيبين) والحموض الهيومية وتحرر مجموعتي الكربوكسيل والهيدروكسيل الفينولي بشكل كامل عند درجة 400 °م، البلخي وآخرون (2006). ثم مرحلة تفكك المركبات العطرية المتكثفة ذات المحتوى المنخفض من الأكسجين والعالي من الكربون والهيدروجين وفي مدى من درجات الحرارة مافوق 550 °م فإن تفكك المواد العضوية المجففة يسلك مساراً أقرب إلى الثبات والاستقرار. (Tan, 1998). يشتمل الشكل (1) على منحنيات التحليل الحراري التفاضلي DTA للحموض الهيومية والحموض الفولفية، على ظهور دروتين (قمتين) في درجات حرارة بين 300 و 450 °م تعودان لتفاعلين ناشرين للحرارة ناتجين عن تفكك المجموعات الوظيفية والمركبات العضوية الأخرى (كبروهيدرات، بروتينات، فينولات، لجنين) ولكن

الاختلاف بين الحموض الهيومية والفولفية يكمن في درجات الحرارة التي تظهر عندها هذه الذرى. وعموماً تُظهر المنحنيات الحرارية للحموض الفولفية هاتين



الشكل رقم (1) : منحنيات التحليل الحراري التفاضلي DTA للحموض الهيومية والحموض الفولفية

الذروتين في درجات حرارة أعلى من درجات الحرارة للحموض الهيومية، وربما يعود ذلك إلى زيادة انخفاض محتوى الحموض الفولفية من الكربون العضوي وغناها بالمجموعات الوظيفية وزيادة نسبة الرماد فيها. كما يظهر الشكل (1) زيادة درجات الحرارة التي تظهر عندها هاتين الذروتين مع زيادة زمن التخمر في كلا الحموض الهيومية والفولفية ويعود ذلك إلى انخفاض نسبة الكربون في هذه الحموض مع زيادة زمن التخمر وفقد المادة العضوية وزيادة نسبة الرماد، وظهرت الذروة الأولى في الحموض الهيومية في الزمن صفر وبعد شهر ثم شهرين ثم ثلاثة اشهر ثم أربعة أشهر عند درجات حرارة 278 و 300 و 310 و 315 و 321 و 412 م. بينما ظهرت الذروة الثانية في درجات حرارة 425 و 440 و 455 و 495 م وبالترتيب السابق نفسه. أما بالنسبة للحموض الفولفية فقد ظهرت هاتين الذروتين عند درجات حرارة أعلى من الحموض الهيومية حيث كانت الذروة الأولى عند درجات حرارة 315 و 321 و 324 و 336 و 335 م وبالترتيب السابق نفسه، بينما ظهرت الذروة الثانية عند درجات حرارة 485 و 495 و 519 و 529 و 550 م. وقد تم الإشارة مسبقاً إلى تفسير ظهور هاتين الذروتين في الحموض الفولفية عند درجات حرارة أكبر مقارنة بالحموض الهيومية، وكذلك تفسير تأثير زيادة زمن التخمر في تفكك الحموض الهيومية والفولفية، ويقود ذلك إلى أن الحموض

الفولفية لديها ألفة أكبر على الارتباط بالعناصر المعدنية الخصوبية من جهة ومع معادن الطين من جهة أخرى نتيجة احتوائها على مجموعات وظيفية بنسب أكبر من الحموض الهيومية الأمر الذي يساهم في ثبات هذه الحموض (الفولفية) في التربة وتصبح أكثر استقراراً من جهة، إضافة إلى ربط العناصر الخصوبية عبر تشكيل معقدات عضوية تحول دون ترسيبها في التربة وتجعلها أكثر إفادة للنبات من جهة أخرى. واتفق هذه النتائج مع ما ذكره Leinweber وآخرون (1992) و البلخي وآخرون (2006)

6- الاستنتاجات:

تميزت الحموض الهيومية عموماً بمحتوى عالٍ نسبياً من الكربون والأزوت مقارنة بالحموض الفولفية، كما لوحظ انخفاض معنوي في نسبة الكربون العضوي مع زيادة زمن التخمر في كلا الحموض الهيومية والفولفية حيث بلغت نسبتها في الشهر الرابع 37.36% مقارنة بالزمن صفر 48.44% في الحموض الهيومية و 43.7% في الشهر الرابع مقارنة بالزمن صفر 40.11% في الحموض الفولفية. كما أن استخدام الطرائق الحرارية في دراسة هذه الحموض يمكن من التقريب بين هذه الحموض حيث تُظهر الحموض الفولفية ذروتين في درجات حرارة أعلى من تلك التي تُظهرها الحموض الهيومية، كما تفيد هذه الطرائق في التعرف على سلوك هذه الحموض في التربة عند إضافتها إلى التربة وطبيعة ارتباطها بمكونات التربة خاصة معادن الطين عبر تشكيل معقدات عضوية كاتيونية من جهة تساهم في تيسر العناصر الخصوبية في التربة وتحد من ترسيبها وكذلك تشكيل معقدات عضوية طينية من جهة أخرى تساهم في رفع درجة ثباتيتها وتقلل من سرعة تمعدنها.

7-المراجع

1. البلخي، أكرم و أبونقطة، فلاح والشاطر، محمد سعيد. (2006). الحموض الهيومية المستخلصة من مواد متنوعة ودراسة معقداتها مع المونتمويلونيت. مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية المجلد (22) العدد (2).
2. المجموعة الإحصائية الزراعية. 2013. وزارة الزراعة والاصلاح الزراعي. سوريا.
3. Chen,y. and Aviad, (1990) effect of humic substances on plant growth,. In humic substances in soil and crop sciences: selected readings.Eds.P.macCarthy.I.C.E. Clapp.R.L.Maleolm, and P.R.Bloom.P 161–186. ASA.SSAJ
4. Day, M., M. Krzymien, K. Shaw, L. Zaremba, W.R. Wilson, C. Botden, and B. Thomas, (1998). An investigation of the chemical and physical changes occurring during commercial composting. Compost Science & Utilization 6(2):44–66.
5. Jones. J.B, (2001). Laboratory guide for conducting soil test and plant analysis. CRC press, Bocaraton. London.
6. Leinweber P., Schulten H. R. Differential thermal analysis, thermogravimetry and in-source pyrolysis mass spectrometry studies on the formation of soil organic matter. Thermocim. Acta, 1992, N 200, p151–167.
7. López-Piñeiro, A., Albarrán, A., Rato Nunes, J.M., Barreto, C.,(2008). Short and medium-term effects of two-phase olive mill waste application on olive grove production and soil

properties under semiarid Mediterranean conditions. *Bioresource Technology* 99, 7982e7987.

8. Paulik, F., and M. Weltner. 1958. *Über die derivative thermogravimetrische Analyse von Torfen und Torfbestandteilen*–*Acta Chim. Acad. Hung. Tomus*, 16, Fasc, 2, 159.

9. Purmalis, O, D.Porsnovs, M. Klavins. 2011. Differential thermal analysis of peat and Peat Humic Acids. *Scientific Journal of Riga Technical University*. 24: 89– 94.

10. Schnitzer M. and Poapst P.A. 1967. Effects of a soil humic compound on root initiation. *Nature*, London, 213, 598–599

11. Schnitzer, M., and S. U. Khan 1972. *Humic substances in the environment*, New York: Marcel

12. Dekker. Schnitzer, M., and S. U. Khan 1978. *Soil organic matter*, Elsevier, Amsterdam. Sesay, A.A., K.E. Lasaridi, and E.I. Stentiford. (1998). Aerated static pile of composting of municipal solid waste (MSW): a comparison of positive pressure aeration with hybrid positive and negative aeration. *Waste Management and Research* 3:264–272.

13. Sparks. LD,(1999). *Soil physical chemistry*. Second edition. University of Delaware, New York.

14. Tan, K. H,(1998). *Principles of soil chemistry*. Third edition, Marcel Dekker, Inc. New York.

15. Wendlandt, W.W.1974. *Thermal methods of analysis*. Part1. Interscience Publishers, John Wiley and Sons. New York.