

השפעת מנגן על גידול פלפל ועל הנגיעות בשחור פיטם.

חוקרים שותפים:

אבנר זילבר, ואשר בר-טל - המכון למדעי הקרקע, המים והסביבה, מנהל המחקר החקלאי.
בני אלוני ולאה קרני – המחלקה לירקות, המכון לגד"ש וגן, מנהל המחקר החקלאי.
יצחק פוסלסקי, חנן זהר, משה ברונר, גיא רשף – שה"מ, משרד החקלאות.
אלי מתן, שבתאי כהן, חנה יחזקאל, דויד שמואל - מו"פ דרום.

תקציר:

בדו"ח זה יוצגו נתונים מניסויי מעבדה שבוצעו במינהל המחקר החקלאי בו נבחנו הגורמים המשפיעים על המסיסות של מנגן דו-ערכי במצע פרליט נקי ובמצע פרליט משומש (פרליט ששימש כמצע גידול בניסוי 2006 בבשור). המטרה הכללית של המחקר בשנה זו הייתה לקבוע בניסויי מעבדה את קצב הריאקציה של היעלמות מנגן דו-ערכי במצע מקובל בשימוש חקלאי. המטרות הייחודיות היו לקבוע את ההשפעה של ה-pH והטמפרטורה על תהליכים שונים המשפיעים על החלוקה של מנגן דו-ערכי בין הפאזה המוצקה לפאזה התמיסה. התהליכים שנבחנו היו: ספיחה לשטח הפנים, שקיעה של תרכובות קשות תמס של מנגן עם זרחה וחמצון מנגן דו לארבע-ערכי.

תוצאות הניסויים מלמדים כי מסיסות המנגן בתמיסה נשלטה ע"י ראקציות התלויות ב-pH: בעיקר ספיחה על שטח הפנים וחימצון. השפעת תהליכי שקיעה של תרכובות קשות תמס (עם קרבונטים ואו עם זרחה) על מסיסות המנגן הייתה זניחה (בתנאי הניסוי). בערכי pH נמוכים (מתחת ל-pH 5.5), רוב המנגן שהוסף לתמיסה נמצא בפאזה המימית. אולם, מעל ל-pH 6.5 חלק גדול מהמנגן נספח או התחמצן ולכן כמות המנגן בפאזה המימית ירדה בצורה חדה מאוד. ראקציות ספיחה אלקטרוסטטיות הן מהירות מאוד (שניות דקות) ולכן סביר להניח כי בזמן הקצר, תהליכי ספיחה קבעו את מסיסות המנגן. ההבדל בכמות המנגן הספוחה לפרליט נקי ולפרליט משומש מיוחסת להבדל בכמות החומר האורגני. כמות המנגן הספוחה לחומר אורגני (מחושבת מההבדל בספיחה בין שני החומרים, מחולק בכמות החומר האורגני בפרליט המשומש, 0.6% משקלי) הייתה כ- 1.2 מולק"ג. כמות זו נמצאת בהתאמה לנתונים שנלקחו מהספרות עבור ספיחה של מנגן לחומרים הומיים. אולם, עם התמשכות זמן הראקציה, תהליכי חימצון והיעלמות מנגן ארבע-ערכי מהפאזה המימית הביאו לירידה חדה בריכוז המנגן הדו-ערכי בתמיסה, עד להעלמות כמעט מוחלטת לאחר 48 שעות. הרכב האוכלוסיות המיקרוביולוגיות המעורבות בתהליכי חימצון המנגן והגורמים המשפיעים על תהליכי החימצון הם נושא למחקר נוסף.

מבוא :

בשנת 2007 בוצע ניסוי שדה בבשור בו נבחנה ההשפעה המשולבת של ריכוז מנגן ושל ה-pH במי ההשקיה. הניסוי התבצע בתנאים זהים לתנאי ניסוי 2002 ו-2006 (זן, שיטת גידול, עונת גידול, משטר השקיה ודישון פרט למנגן) ובו נבחנו שמונה טיפולים מרכזיים: ארבעה ריכוזים של מנגן במים (0, 0.2, 0.5, ו-1.0 מ"ג/ל) X שני ערכי pH (6.0 ו-8.0, באמצעות שינויים ביחס אמון: חנקן, אך לא יותר מ-10 מ"ג אמון/ל). הניסוי נשתל כמתוכנן בסוף חודש מאי והטיפולים החלו ב-14 יוני 2007. בתאריך 31 יולי 2007 החלקה ניזוקה קשה כתוצאה מהרעלה של חומרי הדברה שדלפו בעקבות שימוש שגוי בחלקה מסחרית סמוכה. כתוצאה מכך לא ניתן היה להמשיך כמתוכנן והניסוי הופסק. בדיונים שהתקיימו בין הנהלת תחנת הניסויים בבשור לבין נציגי החברה שגרמה לנזק סוכם כי החברה תישא בכל עלויות ההקמה והתפעול של ניסוי שיערך בשנת 2008, במתכונת זהה לניסוי שניזוק. על מנת לא לאבד זמן, הקדמנו את ניסויי המעבדה שתוכננו לשנת 2008 ובצענו אותם בשנת 2007.

בדו"ח זה יוצגו נתונים מניסויי מעבדה שבוצעו במינהל המחקר החקלאי בו נבחנו הגורמים המשפיעים על המסיסות של מנגן דו ערכי במצע פרלית נקי ובמצע פרלית משומש (פרלית ששימש כמצע גידול בניסוי 2006 בבשור).

תיאור הבעיה:

מנגן, יסוד קורט חיוני לצמחים יכול להימצא במספר מינרלים בקרקע ובמצב החימצון של $+2$ עד -4 . המסיסות של מנגן בקרקע מושפעת מה-pH, ריכוז החמצן במים והרכב תמיסת הקרקע. המסיסות של מינרלים המכילים מנגן דו ערכי גבוהה במספר סדרי גודל מהמסיסות של מנגן ערבע ערכי ולכן, מנגן דו ערכי הוא המקור העיקרי להזנת צמחים (Marschner, 1988). החימצון של מנגן דו לארבע ערכי הוא אפשרי מבחינה טרמודינמית כאשר ה-pH בקרקע גבוה מארבע אולם, אנרגיית האקטיבציה הגבוהה הנדרשת לתהליך החימצון גורמת לעיכוב התהליך (Gilkes & McKenzie, 1988). בקרקעות סידניות זמינות המנגן לצמחים נקבעת על פי המסיסות של מנגן-קרבונט ($MnCO_3$) אולם, בנוכחות זרחן היא תיקבע על פי המסיסות של מנגן תלת-ערכי עם פוספט ($MnPO_4 \cdot 1.5H_2O$); (Boyle & Lindsay, 1986). חשוב לציין כי בתנאים של הדשייה שיווי משקל כימי אינו תמיד מושג ולכן לעיתים קרובות הקינטיקה של התהליכים חשובה יותר.

במחקרים שונים שעסקו במצעי גידול מנותקים דווח על ירידה מהירה (טווחי זמן של שניות, דקות) בריכוז מנגן דו-ערכי לאחר הדישון (Sonneveld & Voggt, 1997; Savvas et al., 2003; Silber et al., 2005). הירידה המהירה בריכוז המנגן יכולה להיות תוצאה של תהליכי ספיחה לפני השטח וסביר להניח כי בדומה לתהליכים המתרחשים בקרקע, תהליכי ספיחה אלקטרוסטטיים ייקבעו את זמינות המנגן לצמחים בטווחי זמן של דקות עד שעות. עם התמשכות הזמן, מסיסות המנגן תמשיך לרדת עד אשר יושג שיווי משקל כימי עם אחד המינרלים היציבים. בנוסף, זמינות חמצן גבוהה במצעי גידול מנותקים תאיץ את תהליכי החימצון ושקיעה של תרכובות קשות תמס. מכאן, הקינטיקה של התהליכים השונים (ספיחה, חימצון ושקיעה) תשפיע רבות על מסיסות המנגן הדו-ערכי. חימצון של מנגן (במינוח זה נשתמש לחימצון מנגן מדו לארבע ערכי) במקווי מים ובימים נחקר רבות, בעיקר בגלל היבטים גאולוגיים וסביבתיים. דווח כי החימצון של מנגן במערכות טבעיות גבוה בסדרי גודל בהשוואה למערכות סינטטיות במעבדה (Morgan, 2005). החימצון המהיר של מנגן במערכות טבעיות יוחס לפעילות מיקרובילית ודווח כי קצב החימצון בקטריאלי (biotic oxidation) היה גבוה בחמישה סדרי גודל בהשוואה לחימצון לא בקטריאלי (abiotic oxidation) (Brouwers et al., 2000; Zhang et al., 2002).

ל-pH בתמיסה השפעה קריטית על תהליכים רבים בהם מעורב מנגן. מנגן הוא קטיון הנספח ספציפית (ספיחה מועדפת) לחלקיקי הקרקע, בעיקר לחומר אורגני ולכן עלייה ב-pH מביאה לעלייה במטען השלילי על פני השטח וגורמת להגדלת הכמות הספוחה של מנגן (Mckenzie, 1980; Davies & Morgan, 1989; Saeki, 2004). בנוסף, שקיעה של מנגן בתרכובות קשות תמס (בעיקר עם זרחן וקרבונט) עולה עם העלייה ב-pH (Lindsay, 1979). בנוסף לתהליכים כימיים המתרחשים בקרקע (הכוונה בעיקר לתהליכי ספיחה אלקטרוסטטית על פני שטח ושקיעה של תרכובות קשות תמס), גם הפעילות המיקרוביאלית מושפעת מאוד מה-pH

(Alexander, 1977; Brouwers et al., 2000). נמצא כי חימצון מנגן היה מירבי ב-pH 7.5 והוא ירד מאוד כאשר ה-pH ירד או עלה מערך זה (Zhang et al., 2002). יחד עם זאת, ישנם דיווחים רבים המתארים חימצון של מנגן בקרקעות חמוצות (Sparrow&Uren, 1987) ולכן סביר להניח כי אוכלוסיות שונות של חיידקים התפתחו או התאימו את עצמם לקרקעות שונות במהלך האבולוציה. בנוסף לחיידקים גם פטריות, אצות וגופים ברי קימא (Spores) יכולים לחמצן מנגן בקרקע (Ghiorse, 1988).

קצבי הריאקציה של תהליכים כימיים וביולוגיים מושפעים מאוד מהטמפרטורה. השפעת הטמפרטורה על תהליכים אביוטיים היא בהתאמה למשוואת Arrhenius (Zhang et al., 2002; Shiller&Stephens, 2005):

$$k = A \cdot \exp(-(E_a/R) \cdot T) \quad [1]$$

k – קצב הריאקציה, A – קבוע, R – קבוע הגזים, E_a – אנרגיית האקטיבציה ו-T טמפרטורה מוחלטת (קלווין). מכאן השיפוע של הקו המתאר את הלוגריטמוס הטבעי של קבוע הריאקציה (lnk) מול 1/T הוא E_a/R. תהליכים ביולוגיים אינם נשמעים לחוק Arrhenius ובדרך כלל, השפעת הטמפרטורה איננה ליניארית. מקובל כי האופטימום לתהליכים מיקרוביאליים הוא בתחום 30-40 מ"צ (Zhang et al., 2002; Shiller&Stephens, 2005). מכאן, באמצעות ההבדל בהשפעת הטמפרטורה על קצב הריאקציה ניתן להבדיל בין תהליך אביוטי (הנשמע לחוק Arrhenius) לתהליך ביולוגי (Ross&Bartlett, 1981; Tipping, 1984; Shiller&Stephens, 2005) זאת ועוד, אנרגיית האקטיבציה של תהליכים ביולוגיים נמוכה בדרך כלל מזו של תהליכים אביוטיים ומשמשת ככלי לאפיון הריאקציה.

המטרה הכללית של המחקר בשנה זו הייתה לקבוע בניסוי מעבדה את קצבי הריאקציה של היעלמות מנגן דו-ערכי במצע מקובל בשימוש חקלאי. המטרות הייחודיות היו לקבוע את ההשפעה של ה-pH והטמפרטורה על תהליכים שונים המשפיעים על החלוקה של מנגן דו-ערכי בין הפאזה המוצקה לפאזה התמיסה. התהליכים שנבחנו היו: ספיחה לשטח הפנים, שקיעה של תרכובות קשות תמס של מנגן עם זרחה וחימצון מנגן דו לארבע-ערכי.

שיטות וחומרים:

בכל הניסויים השתמשנו בפרליט (2 מ"מ). על מנת להבטיח פעילות של חיידקים מחמצני מנגן השתמשנו במצע פרליט משומש שנלקח מתחנת הניסויים בבשור. פרליט זה שימש כמצע גידול לפלפל בשנת 2006 עליו דיווחנו בדו"ח קודם.

ניסוי I: השפעת ה-pH ותוספת אזיד על ריכוז מנגן בתמיסה

בניסוי נבחנו שמונה טיפולים שונים שכללו ארבעה ערכי pH (0.1±5.2, 0.1±6.0, 0.2±6.7 ו- 0.3±7.6) ללא ועם אזיד (NaN₃) הפועל כמעכב נשימה וחימצון. בכל טיפול היו ארבע חזרות. עשרה גרם של פרליט הוכנסו לארלנמייר בנפח של 2 ליטר עם תמיסה בנפח של 490 מ"ל הכוללת (ריכוז במילימור): 1, KNO₃, 2, KH₂PO₄, 1, Ca(NO₃)₂, 1, Mg(NO₃)₂. ה-pH הותאם לערכים שנקבעו באמצעות תוספות של HCl ושל NaOH בריכוז של 0.1 מולר כנדרש. הכלים נשמרו בטמפרטורה של 30 מ"צ במשך שבוע (תקופת אקויליברציה) ולאחר מכן הוספו 10 מ"ל של תמיסת MnCl₂·4H₂O בריכוז של 25 מ"ג לליטר. ריכוזי חמצן שנמדדו בסוספנסיה היו 6.5-7.0 מ"ג לליטר. בזמנים שנקבעו מראש נלקחה תמיסה בנפח של 15 מ"ל, לאחר קביעה של ה-pH והמוליכות החשמלית של התמיסה היא סוננה דרך פילטר 0.22 מיקרון ונשמרה לבדיקות כימיות. מקובל כי התמיסה המסוננת איננה מכילה חיידקים או חלקיקים קולואידליים של מנגן מחומצן ולכן ניתן לייחס את כל המנגן הנבדק למנגן דו-ערכי (Davies&Morgan, 1989; Zhang et al., 2002; Shiller&Stephens, 2005; Morgan, 2005). בטיפולים עם אזיד הוספו 200 מ"ג לליטר בתחילת הניסוי ו-100 מ"ג לליטר לפני הוספת המנגן. ריכוזי מנגן בתמיסות מעל 0.1 מ"ג לליטר נבדקו במכשיר בליעה אטומית (Analyst 800; Perkin Elmer, Inc., Shelton, CT, USA) בלהבת אצטילן ומתחת לריכוזים אלו בתנור גרפיט.

ניסוי II: השפעת ריכוז זרחן בתמיסה על ריכוז מנגן בתמיסה

בניסוי נבחנו 12 טיפולים שכללו שני ערכי pH (0.3 ± 6.7 ו- 0.2 ± 7.6), שלושה ריכוזים של זרחן מוסף (0, 0.1 ו- 1 מילימולר) ללא ועם תוספת אזיד. בכל טיפול היו שתי חזרות. חצי גרם של פרליט נקי (לא משומש) הוכנסו למבחנה של 50 מ"ל עם 23 מ"ל של תמיסת NaCl בריכוז של 0.01 מולר. הפרליט והתמיסות עברו טיפול עיקור באוטוקלב לפני תחילת הניסוי. ה-pH הותאם לערכים שנקבעו באמצעות תוספות של HCl ושל NaOH בריכוז של 0.1 מולר כנדרש. המבחנות נשמרו בטמפרטורה של 30 מ"צ במשך ארבעה ימים (תקופת אקויליברציה) ולאחר מכן הוסף 1 מ"ל של תמיסת $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ בריכוזים המתאימים יחד עם אזיד. לאחר תיקון ה-pH אם נדרש, הוסף 1 מ"ל של תמיסת $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ בריכוז של 12.5 מ"ג לליטר. שיטות הדיגום וקביעת ריכוז מנגן בתמיסה היו כמפורט בניסוי I.

ניסוי III: השפעת ה-pH על הספיחה של מנגן לפרליט חדש ומשומש

ספיחת מנגן לפרליט חדש ומשומש מחוטא נבחנה בשלושה ערכי pH. העיקור של פרליט משומש נעשה באמצעות קרינת גמא על ידי הקרנה בקובלט 60 ע"י חברת סור-ואן. שלוש מנות של 2.5 מגרד כל אחת עם הפסקה של 24 שעות ביניהן הוקרנו בכור האטומי בנחל שורק. לאחר החיטוי, חצי גרם של פרליט נקי (לא משומש) ופרליט משומש הוכנסו למבחנה של 50 מ"ל עם 23 מ"ל של תמיסת NaCl בריכוז של 0.01 מולר. הפרליט הנקי והתמיסות עברו טיפול עיקור באוטוקלב לפני תחילת הניסוי. ה-pH הותאם לערכים שנקבעו באמצעות תוספות של HCl ושל NaOH בריכוז של 0.1 מולר כנדרש. המבחנות נשמרו בטמפרטורה של 30 מ"צ במשך יום אחד (תקופת אקויליברציה) ולאחר מכן הוספו שני מ"ל של תמיסת $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. ריכוזי המנגן שהוספו לפרליט הנקי היו: 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, ו-10.0 מ"ג/ל ולפרליט המשומש היו: 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, ו-10.0 מ"ג/ל. המבחנות טולטלו אופקית במשך שלוש שעות ולאחר מכן הנוזל נשפה. שיטות הדיגום וקביעת ריכוז מנגן בתמיסה היו כמפורט בניסוי I.

ניסוי IV: השפעת הטמפרטורה על ריכוז מנגן בתמיסה

השפעת הטמפרטורה על ריכוז המנגן בתמיסה נבחנה בחמש טמפרטורות (6, 20, 30, 42 ו- 54 מ"צ) בשלוש חזרות. עשרה גרם של פרליט הוכנסו לארלנמייר בנפח של 2 ליטר עם תמיסה בנפח של 490 מ"ל הכוללת (ריכוז במילימור): KNO_3 , 2, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 1, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 1 ו- 2. ה-pH הותאם ערך של 7.3 ± 0.2 באמצעות תוספות של HCl ושל NaOH בריכוז של 0.1 מולר כנדרש. הכלים נשמרו בטמפרטורה של 30 מ"צ במשך שבוע (תקופת אקויליברציה) ולאחר מכן הועברו לאינקובטורים מתאימים. לאחר שעתיים, הוספו 10 מ"ל של תמיסת $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ בריכוז של 40 מ"ג לליטר. שיטות הדיגום וקביעת ריכוז מנגן בתמיסה היו כמפורט בניסוי I.

תוצאות:

השפעת ה-pH ותוספת אזיד על ריכוז המנגן בתמיסה

במהלך תקופת האקויליברציה השתחרר מנגן ממצע הפרליט המשומש ועבר לפאזת התמיסה. ההתמוססות של מנגן הייתה תלויה ב-pH והייתה משמעותית יותר בערכי pH נמוכים. מכאן, ריכוזי המנגן ההתחלתיים (מנגן מוסף + מנגן שהשתחרר מהמצע) היו לא זהים. בנוסף, ספיחה מהירה של מנגן לפני השטח גרמה לירידה מהירה בריכוז. הספיחה של מנגן תלויה ב-pH ולכן, השפעת ה-pH והזמן על ריכוזי המנגן בתמיסה מוצגים כהשפעה יחסית, דהיינו, על היחס בין ריכוז המנגן בזמן נתון לריכוז המנגן שנמדד לאחר שעה אחת של ראקציה (בהנחה כי הספיחה היא תהליך מהיר מאוד שעיקר השפעתו נמשך כשעה). ל-pH בתמיסה הייתה השפעה מובהקת על ריכוזי המנגן בתמיסה. בתנאים חומציים (מתחת ל-pH 6, ללא ועם אזיד), ריכוזי המנגן בתמיסה היו כמעט זהים לריכוזים ההתחלתיים ולא הושפעו מזמן הראקציה (נספח 1A ו- 1B). אולם, בערכי pH גבוהים יותר וללא אזיד, המנגן נעלם במהירות רבה מהתמיסה ולאחר 24 שעות של ראקציה ב-pH 6.5 ו-7.7, 41 ו-62% מכמות המנגן ההתחלתית נעלמה מהתמיסה, בהתאמה (נספח 1A). תוספת אזיד גרמה לעיכוב כמעט מוחלט של התהליך אם כי, ב-pH 7.6 מנגן נעלם

מהתמיסה בתהליך איטי אבל מתמשך (נספח 1B). היעלמות מנגן מהתמיסה בנוכחות אזיד יכולה להיות תוצאה של תהליך ספיחה מתמשך לפני השטח או לחילופין, בפירוק מתמשך של אזיד וירידה ביעילותו בערכי pH גבוהים (Rozycki&Bartha, 1981). יש לציין כי היעלמות המנגן יכולה להיות תוצאה של חימצון (ביוטי או אביוטי) או של שקיעת תרכובות קשות תמס אבל לא של ספיחה לפני שטח המאופיינת בזמן ראקציה מהיר (שניות, דקות).

השפעת ריכוז זרחן בתמיסה על ריכוז מנגן בתמיסה

חמצון מנגן דו-ערכי לתלת-ערכי היא שלב הכרחי ביצירה של מנגן תלת-ערכי עם פוספט ($MnPO_4 \cdot 1.5H_2O$). אולם, תהליך החימצון הוא תהליך איטי ולכן, בחינת ההשפעה של ריכוזי הזרחן על ריכוזי המנגן במים, במיוחד בתמיסות מצעי גידול המאופיינים בריכוזי זרחן גבוהים ותדירות השקיה גבוהה היא חשובה. ריכוזי המנגן כמעט ולא הושפעו מרמת הזרחן בתמיסה, כמוצג בנספח 2 (ריכוזים יחסיים מוצגים בנספח 2, הקו המייצג ריכוז זרחן של 0.1 מילימולר אינו מוצג מכיוון שחפף את הקווים האחרים) והיו דומים לריכוזים ההתחלתיים. מכאן, בתנאי הניסוי, לא התרחשו תהליכי שקיעה של מנגן עם זרחן, זאת למרות שמכפלת האקטיביות של זרחה ומנגן דו-ערכי בכל pH היתה גבוהה ממכפלת המסיסות של $MnPO_4 \cdot 1.5H_2O$.

השפעת ה-pH על הספיחה של מנגן לפרליט חדש ומשומש

ספיחה של מנגן לפרליט נקי ומשומש בכל ערכי pH שנבחנו התאימה לעקומת לנגמייר (Langmuir) טיפוסית (נספח 3). משוואת לנגמייר התחרותית (Bar-Yosef et al., 1988) הותאמה לחיזוי ההשפעה של ה-pH על הספיחה של מנגן לשני החומרים (נספח 3). מודל הספיחה מכיל שתי הנחות בסיסיות: (1) מנגן דו-ערכי ופרוטון מתחרים על אותם אתרים על פני השטח הטעונים במטען שלילי; ו - (2) מקסימום הספיחה האפשרי של הפאזה המוצקה תלוי ב-pH. מודל הספיחה מוצג במשוואה 2.

$$Mn(II)_{ads} = T \cdot K_{Mn} \cdot C_{Mn} / (1 + K_{Mn} \cdot C_{Mn} + K_H \cdot H^+) \quad [4]$$

כאשר: $Mn(II)_{ads}$ – כמות המנגן הספוחה לפני השטח (מולק"ג); T – מקסימום ספיחה אפשרי (מולק"ג); K_{Mn} ו- K_H הם פרמטרים המותאמים על ידי המודל ומיוחסים לעצמת הקשר (affinity) בין מנגן דו-ערכי ופרוטון לפני השטח.

הפרמטר T הותאם לתיאור ההשפעה של ה-pH על הספיחה (Bar-Yosef et al., 1988):

$$T = T_0 \cdot \exp(-R_{pH}/pH + 1)G \quad [5]$$

כאשר: T_0 – מקסימום ספיחה ב-pH ייחוס (R_{pH}), ו- G הוא פרמטר המותאם על ידי המודל לתיאור התכונות הייחודיות של הסופח.

השפעת הטמפרטורה על ריכוז מנגן בתמיסה

עלייה בטמפרטורה הביאה לעלייה בהיעלמות של מנגן בתמיסות עם פרליט (נספח 4). מנגן נעלם מהתמיסה גם בטמפרטורה של 54 מ"צ, ולא ניתן היה להבחין בעקום אופטימום כלשהו, זאת בניגוד לדיווחים קודמים (Tipping, 1984; Zhang et al., 2002; Shiller&Stephens, 2005). נתוני הניסוי התאימו לריאקציה מסדר ראשון וקבועי הריאקציה (k) היו מובהקים סטטיסטית. השיפוע של הקו המתאר את הלוגריטמוס הטבעי של קבוע הריאקציה ($\ln k$) מול $1/T$ (טמפרטורה מוחלטת, קלווין) היה מובהק (נספח 5) ואנרגיית האקטיבציה המחושבת הייתה 1.53 קילו קלוריות/מול. ערך זה נמוך בסדר גודל מערכים של חימצון אביוטי של מנגן דו-ערכי המדווחים בספרות (Davies&Morgan, 1989; Von Langen et al., 1997; Morgan, 2005) ומצביעים על תהליכים ביוטיים.

תוצאות הניסויים המפורטים לעיל מצביעים כי מסיסות המנגן בתמיסה נשלטה ע"י ראקציות התלויות ב-pH, ספיחה על שטח הפנים וחימצון (ראה נספח 6). השפעת תהליכי שקיעה של תרכובות קשות תמס (עם קרבונטים וואו עם זרחה) על מסיסות המנגן הייתה זניחה (בתנאי הניסוי). ארבעת הקוים בנספח 6 מייצגים את החלק היחסי של מנגן בפאזה המימית (כאשר כמות מנגן כללית מוספת זהה, 0.5 מ"ג/ל, יחס מוצק:תמיסה=1:50) כאשר: (1) כמות המנגן בפאזה המימית נשלטת ע"י תהליכי ספיחה לפרליט נקי (לא משומש, או לפרליט משומש, כולל חומר אורגני (מחושב על פי משוואה [4]); (2) כמות המנגן בפאזה המימית לאחר 24 ו- 48 שעות, מחושבת מנתוני ניסוי I. בערכי pH נמוכים (מתחת ל-pH 5.5), תהליכי הספיחה לשטח הפנים וחימצון המנגן היו זניחים ולכן רוב המנגן שהוסף לתמיסה נמצא בפאזה המימית (נספח 6). אולם, מעל ל-pH 6.5 חלק גדול מהמנגן נספח או התחמצן ולכן כמות המנגן בפאזה המימית ירדה בצורה חדה מאוד. ראקציות ספיחה אלקטרוסטטיות הן מהירות מאוד (שניות דקות) ולכן סביר להניח כי בזמן הקצר, תהליכי ספיחה קבעו את מסיסות המנגן. ההבדל בכמות המנגן הספוחה לפרליט נקי ולפרליט משומש מיוחסת להבדל בכמות החומר האורגני. כמות המנגן הספוחה לחומר אורגני (מחושבת מההבדל בספיחה בין שני החומרים, מחולק בכמות החומר האורגני בפרליט המשומש, 0.6% משקל) הייתה כ- 1.2 מולק"ג. כמות זו נמצאת בהתאמה לנתונים שנלקחו מהספרות עבור ספיחה של מנגן לחומרים הומיים (Saeki, 2004). אולם, עם התמשכות הראקציה, תהליכי חימצון והיעלמות מנגן ארבע-ערכי מהפאזה המימית הביאו לירידה חדה בריכוז המנגן הדו-ערכי בתמיסה, עד להעלמות כמעט מוחלטת לאחר 48 שעות (נספח 6).

הרכב האוכלוסיות המיקרוביולוגיות המעורבות בתהליכי חימצון המנגן והגורמים המשפיעים על תהליכים אלו הם נושא למחקר נוסף.

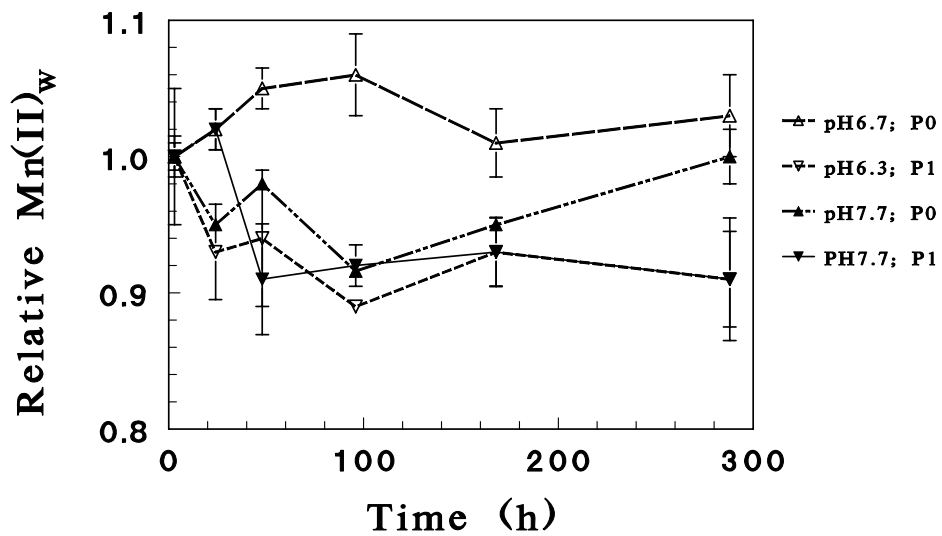
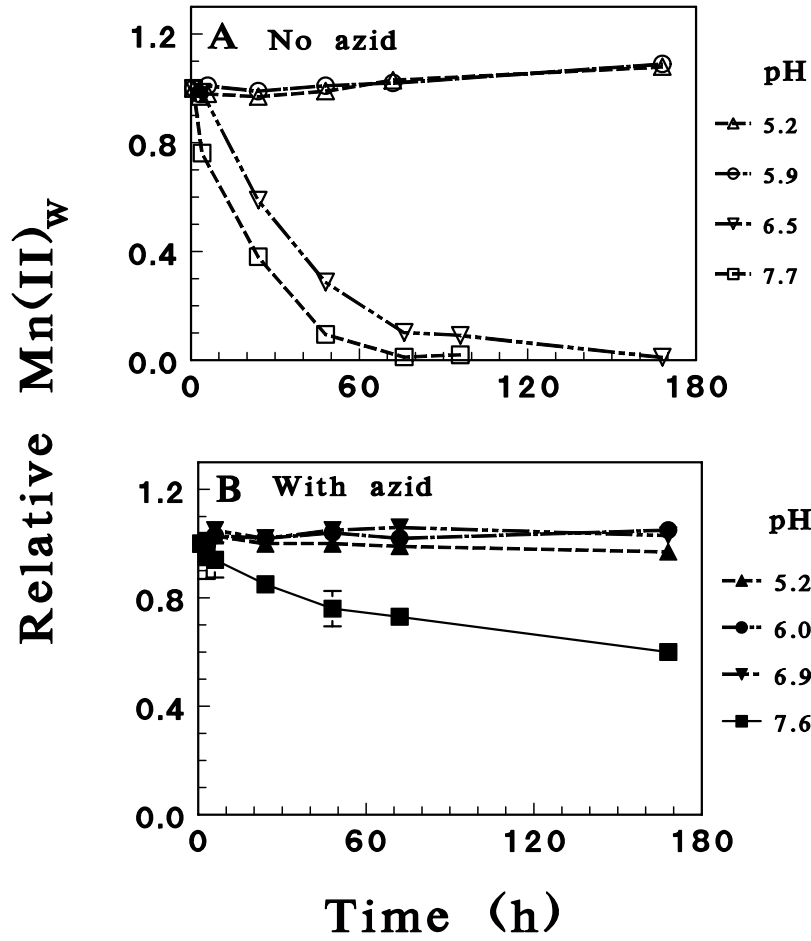
רשימת ספרות:

- Alexander, M. 1977. An Introduction to Soil Microbiology. 2nd edition. Wiley, New York, 467 pp.
- Bar-Yosef, B., Kafkafi, U., Rosenberg, R., Sposito, G. 1988. Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite: I. Effect of time, ionic strength and pH. Soil Science Society of America Journal, 52, 1580-1585.
- Boyle, F.W., Lindsay, W.L. 1986. Manganese phosphate equilibrium relationships in soils. Soil Science Society of America Journal, 50, 588-593.
- Brouwers, G.J., Vijgenboom, E., Corstjens, P.L.A.M., DeVrind, J.P.M., DeVrind-DeJong, E.W. 2000. Bacterial Mn²⁺ oxidizing systems and multicopper oxidases: An overview of mechanisms and functions. Geomicrobiology Journal, 17, 1-24.
- Davies, S.H.R., Morgan, J.J. 1989. Manganese (II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 129, 63-77.
- Gilkes, R.J., McKenzie, R.M. 1988. Geochemistry and mineralogy of manganese in soils. In: Graham, R., Hannan, R.J., Uren, N.C. (Eds). Manganese in Soils and Plants. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp 23-35.
- Ghiorse, W.C. 1988. The biology of Manganese transforming microorganisms in soil. In: Graham, R., Hannan, R.J., Uren, N.C. (Eds). Manganese in Soils and Plants. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp 75-85.
- Lindsay, W.L. 1979. Chemical Equilibria in Soils. Wiley, New York, 449 pp.

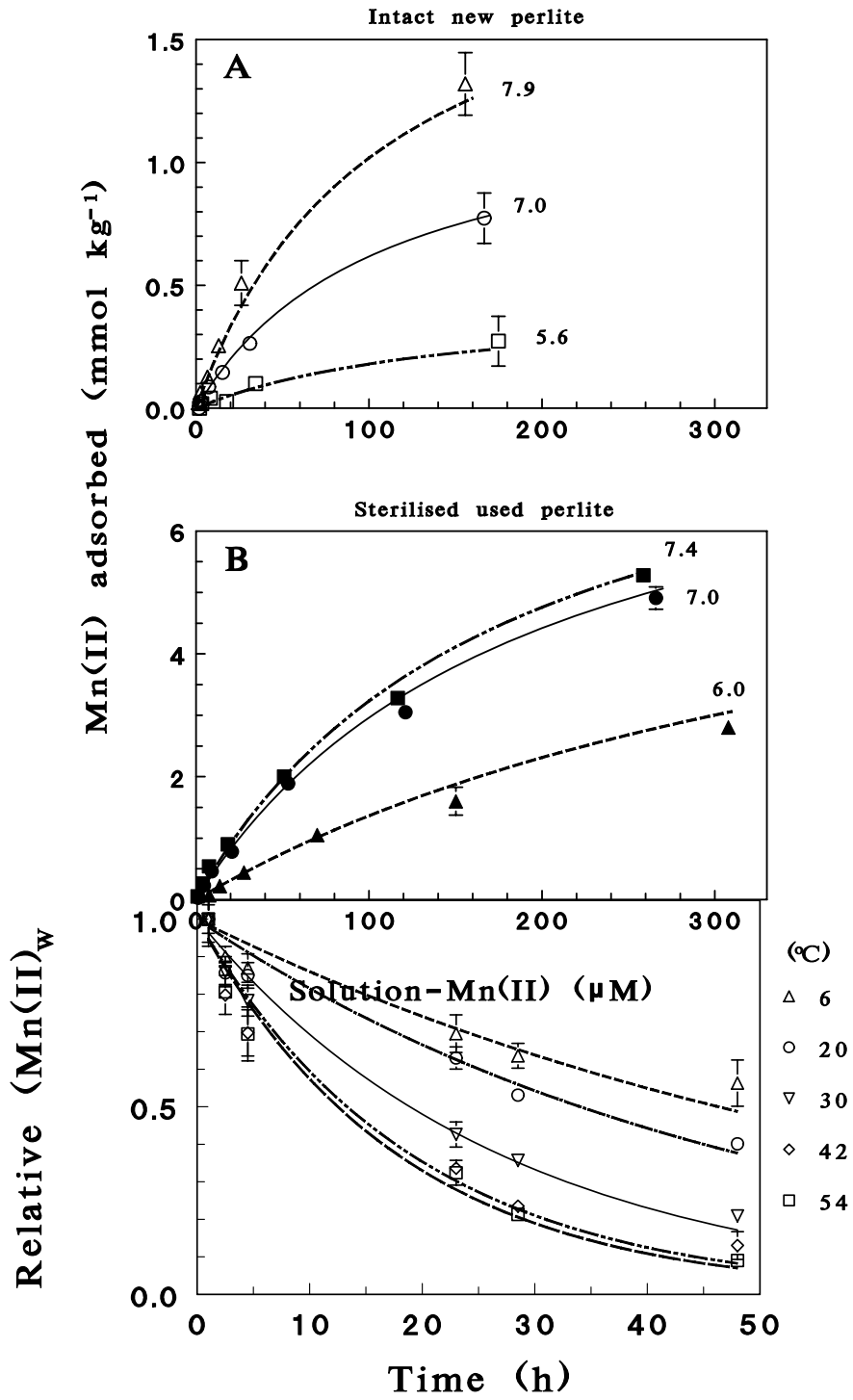
- Marschner, H. 1988. Mechanism of manganese acquisition by roots from soils. In: Graham, R., Hannan, R.J., Uren, N.C. (Eds). Manganese in Soils and Plants. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp 191-204.
- McKenzie, R.M. 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. Australian Journal of Soil Science, 18, 61-73.
- Morgan, J.J. 2005. Kinetics of reaction between O₂ and Mn(II) species in aqueous solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69, 35-48.
- Ross, D.S., Bartlett R.J. 1981. Evidence for non-microbial oxidation of manganese in soil. Soil Science 132, 153-160.
- Rozycki, M., Bartha, R. 1981. Problems Associated with the use of azide as an inhibitor of microbial activity in soil. Applied and Environmental Microbiology, 41, 833-836.
- Saeki, K. 2004. Adsorption of Fe²⁺ and Mn²⁺ on silica, gibbsite, and humic acids. Soil Science, 169, 832-840.
- SAS Institute Inc. 2006. JMP User's Guide, Version 6.0 SAS Institute Inc., Cary, NC.
- Savvas, D., Karagianni, V., Kotsiras, A., Demopoulus, V., Karkamisi, I., Pakou, I., 2003. Interactions between ammonium and pH of the nutrient solution supplied to gerbera (*Gerbera jamesonii*) grown in pumice. Plant and Soil 254, 393-402.
- Schecher, W., McAvoy, D.C. 2002. MINEQL+: A Chemical Equilibrium Modeling System, Version 4.5 for Windows, Environ. Res. Software, Hallowell, Maine.
- Shiller, A.M., Stephens, T.H. 2005. Microbial manganese oxidation in the lower Mississippi River: Methods and evidence. Geomicrobiology Journal, 22, 117-125.
- Silber, A., Bruner, M., Kenig, E., Reshef, G., Zohar, H., Posalski, I., Yehezkel, H., Shmuel, D., Cohen, S., Dinar, M., Matan, E., Dinkin, I., Cohen, Y., Karni, L., Aloni, B., Assouline, S., 2005. High fertigation frequency and phosphorus level: effects on summer-grown bell pepper growth and blossom-end rot incidence. Plant Soil 270, 135-146.
- Sonneveld, C., Voogt, W. 1997. Effects of pH value and Mn application on yield and nutrient absorption with rockwool grown gerbera. Acta Horticulturae, 450, 139-147.
- Sparrow, L.A., Uren, N.C. 1987. Oxidation and reduction of Mn in acidic soils: Effect of temperature and soil pH. Soil Biology and Biochemistry, 19, 143-148.
- Tipping, E. 1984. Temperature dependence of Mn(II) oxidation in lakewaters: a test of biological involvement. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 1353-1356.
- Von Langen, P.J., Johnson, K.S., Coale, K.H., Eurod, V.A. 1997. Oxidation kinetics of manganese (II) in seawater at nanomolar concentrations. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61, 4945-4954.

נספחים:

- נספח 1.** השפעת ה-pH והזמן על הריכוז היחסי של מנגן בתמיסה (ריכוז מנגן בזמן נתון מחולק בריכוז שנמדד לאחר שעה אחת) בניסוי I, ללא ועם תוספת אזיד (1A ו-1B, בהתאמה). ריכוז מוסף של מנגן: 0.5 מ"ג/ל'. קוים אנכיים מייצגים את שגיאת הניסוי (לא מוצג אם קטן מהסימן).
- נספח 2.** השפעת ה-pH, ריכוז זרחן במים והזמן על הריכוז היחסי של מנגן בתמיסה (ריכוז מנגן בזמן נתון מחולק בריכוז שנמדד לאחר שעה אחת) בניסוי II. ריכוזי זרחן: 0 ו-1 מילימול/ל' (P0 ו-P1, בהתאמה), ריכוז מוסף של מנגן: 0.5 מ"ג/ל'. קוים אנכיים מייצגים את שגיאת הניסוי (לא מוצג אם קטן מהסימן).
- נספח 3.** השפעת ה-pH בתמיסה על הספיחה של מנגן דו-ערכי לפרליט נקי ומשומש (נספח 3A ו-3B, בהתאמה). עצמה יונית קבוה: 0.01 מולר של NaCl, יחס מוצק: תמיסה = 1:50, סימנים מייצגים ערכים ניסויים (\pm שגיאת ניסוי), קוים חושבו בהתאם למשוואה [4], שלוש שעות של ראקציה.
- נספח 4.** השפעת הטמפרטורה והזמן על הריכוז היחסי של מנגן בתמיסה (ריכוז מנגן בזמן נתון מחולק בריכוז שנמדד לאחר שעה אחת) בניסוי IV. ריכוז מוסף של מנגן: 0.8 מ"ג/ל', pH 7.3. סימנים מייצגים ערכים ניסויים (\pm שגיאת ניסוי), קוים חושבו בהתאם למשוואת קצב מסדר ראשון.
- נספח 5.** לוגריטמוס טבעי של קבועי הקצב (חושבו על פי הנתונים המוצגים בנספח 4) מול $1/T$ – טמפרטורה מוחלטת, קלוין).
- נספח 6.** השפעת ה-pH על הכמות היחסית של מנגן בפאזת התמיסה. תוספת מנגן קבועה: 0.5 מ"ל', יחס מוצק: תמיסה = 1:50. הקוים עבור ספיחת מנגן לפרליט נקי ומשומש חושבו על פי משוואה [4], הקוים עבור זמן של 24 ו-48 שעות חושבו מנתוני ניסוי I.



נספח 3.



נספח 4.

