

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI SIVI HUMİK ASİT İÇERİKLİ TOPRAK DÜZENLEYİCİLERİN KİMİ
KİMYASAL ÖZELLİKLERİ**

Sezin AŞIK

TOPRAK ANABİLİM DALI

**ANKARA
2008**

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI SIVI HUMİK ASİT İÇERİKLİ TOPRAK DÜZENLEYİCİLERİN KİMİ KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Sezin AŞIK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Toprak Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sadık USTA

Bu çalışmada, farklı firmalardan tedarik edilen 14 adet sıvı haldeki humik asit içerikli toprak düzenleyicinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ile yapılarında bulunan fonksiyonel grupları tespit edilmiştir. Alınan örneklerde analiz sonucu elde edilen değerler, etiketleri üzerinde belirtilen pH, toplam humik+fulvik asit, suda çözünebilir K₂O ve toplam organik madde miktarlarıyla karşılaştırılmıştır. Araştırması yapılan bu ürünlerin birtakım özelliklerini belirlemek ve değerlendirme yapabilmek amacıyla nem ve kuru madde miktarları, yoğunlukları, kül kapsamları ve organik karbon değerleri saptanmıştır. Nem, kuru madde, organik madde ve organik karbon tayini için farklı yöntemler de kullanılmış ve çıkan sonuçlar arasında da değerlendirmeler yapılmıştır. Ayrıca bu humik asitlerin kimyasal yapısında bulunan karboksil ve fenolik hidroksil grupları ile toplam asitlik değerleri araştırılmıştır. Analiz sonuçlarına göre örneklerin humik asit içeriklerinin % 7.96-22.04 arasında değiştiği görülmüştür. Buna göre örneklerin etiketlerinde verilen toplam humik+fulvik asit değerleriyle analiz sonrasında bulunan değerlerin arasında farklılıkların çıktığı gözlemlenmiştir. Örneklerin 5 tanesi Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'nın sıvı haldeki humik asit içerikli toprak düzenleyiciler için belirlemiş olduğu değerlerin altında saptanmıştır. Bunun dışındaki 3 örnek etiket bilgileriyle uyumlu çıkarken 5 tanesi bunun altında çıkmıştır. Sadece 1 örnek, verilen bilginin üzerinde bir değerde bulunmuştur. Ayrıca ilgili yönetmelikte geçen ve örneklerin organik madde içeriklerinin belirlenmesinde kullanılan '550 °C-3 saat kuru yakma' tayininden çıkan sonuçlarda sıkıntıların olduğu tespit edildiğinden '550 °C-5 saat', '700 °C-3 saat' ve 'Walkley-Black' yöntemlerinden de yararlanılmıştır. Buna göre en güvenilir sonuçların '700 °C-3 saat' metodunun verdiği görülmüştür. Humik asitlerin yapısını belirlemek amacıyla yapılan fonksiyonel grup analizlerinde ise -COOH grupları 1.11-4.84 meq/g, fenolik-OH grupları 1.28-7.43 meq/g ve toplam asitlik 5.46-8.66 meq/g değerleri arasında bulunmuştur.

Aralık 2008, 74 sayfa

Anahtar Kelimeler: Sıvı humik asit, toprak düzenleyici, organik madde belirleme metotları, toplam asitlik, karboksil ve fenolik hidroksil grupları.

ABSTRACT

Master Thesis

VARIOUS CHEMICAL PROPERTIES OF SOME CERTAIN LIQUID HUMIC ACID BASED SOIL CONDITIONERS

Sezin AŞIK

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Soil Science

Supervisor: Prof. Dr. Sadık USTA

In this study, 14 liquid soil conditioners containing humic acid were supplied by various companies and their physical and chemical properties as well as information on functional groups contained by them were found. The results obtained by analyzing these samples were compared with the values for pH, total humic+fulvic acid amount, K₂O amount soluble in water and total organic matter amount existing on their labels. Moisture and dry matter amounts, densities, ash amounts and organic carbon values of these samples under study were also determined to discover their features and to evaluate them. Different methods were employed in determining moisture-dry matter weight, organic matter and organic carbon and the evaluation was made among the results. Also, carboxyl and phenolic hydroxyl groups existing in chemical structure of these humic acids and their total acidity values were investigated. According to the results of the analyses, humic acid contents of the samples range between 7.96%-22.04%. As a result, variations were seen between total humic+fulvic acid amount given on labels and those obtained from the analyses. Humic acid contents of five of the samples are below the threshold specified by Agricultural Ministry for soil conditioners. Three samples gave results consistent with those given on their labels whereas five samples gave results below those given on their labels. Only one sample has a higher value than that shown on its label. Also, because it was found that the results obtained from the test, which is used in determining samples' organic matter contents in which the sample was subject to dry burning at 550 °C for 3 hours and also is mentioned in regulations, cause troubles, 'at 550 °C for 5 hours', 'at 700 °C for 3 hours' and 'Walkley-Black' methods were employed. As a result, it was seen that the most reliable results were obtained at 700 °C for 3 hours. In functional group analyses done to determine structures of humic acids, -COOH groups range between 1.11-4.84 meq/g, phenolic-OH groups range between 1.28-7.43 meq/g and total acidity range between 5.46-8.66 meq/g.

December 2008, 74 pages

Key Words: Liquid humic acid, soil conditioner, determination methods of organic matter, total acidity, carboxyl and phenolic hydroxyl groups.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarım süresince bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sadık USTA'ya (Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi), laboratuvar çalışmalarımda ilgisi ve bilgisiyle destek olan Sayın Dr. Oğuz Can TURGAY'a (Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi), hiçbir zaman güler yüzünü ve desteğini eksik etmeyen Sayın Prof. Dr. Sonay SÖZÜDOĞRU OK'a (Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi), Araş. Gör. Nuray ÇİÇEK'e (Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi), konuyla ilgili yardımlarından dolayı Nihal TAMER'e, bölüm arkadaşım Hasene UZUNOĞLU'na ve tüm Toprak bölümü hocaları ve çalışanlarına, en önemlisi bana her zaman sabır ve anlayış gösterdiği, hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak maddi manevi destek olduğu için aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Sezin AŞIK

Ankara, Aralık 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1 Humik Asitlerin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	6
2.2 Humik Asitlerin Eldesi	9
2.3 Humik Asitlerin Belirlenmesinde Kullanılan Bazı Metotlar ve Bunların Karşılaştırılması	10
2.4 Humik Asitlerin Toprak ve Bitkiler Üzerine Etkisi.....	12
2.5 Piyasada Satılan Farklı Formlardaki Humik Asitlerin Bitkiler Üzerine Etkileri.....	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM	23
3.1 Materyal	23
3.1.1 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin alınması ve analize hazırlanması.....	23
3.2 Yöntem	23
3.2.1 Kuru madde ve kül miktarları	23
3.2.2 Yoğunluk	24
3.2.3 pH	24
3.2.4 Suda çözünebilir K ₂ O	24
3.2.5 Organik karbon	24
3.2.6 Organik madde	25
3.2.7 Toplam humik+fulvik asit	26
3.2.8 Toplam asitlik	26
3.2.9 Karboksil grupları	27
3.2.10 Fenolik hidroksil grupları	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1 Sıvı Haldeki Humik Asit Örneklerinin Analiz Sonuçları.....	28
4.1.1 Örneklerin kuru madde ve kül değerleri	28
4.1.2 Örneklerin yoğunluk değerleri	30
4.1.3 Örneklerin pH değerleri	31
4.1.4 Örneklerin suda çözünebilir K ₂ O değerleri.....	34
4.1.5 Örneklerin organik karbon değerleri	36
4.1.6 Örneklerin organik madde değerleri	41
4.1.7 Örneklerin toplam humik+fulvik asit içerikleri.....	44
4.1.8 Örneklerin toplam asitlik değerleri ve bazı fonksiyonel grupları	48
5. SONUÇ.....	53
KAYNAKLAR	58
EKLER.....	67
EK 1 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin hava kuru (HK) ve fırın kuru (FK) değerleri (g).....	68

EK 2 Humik asit örneklerinin % K ve % K₂O değerlerini saptamak için kullanılan Alet Okuma Değerleri (AOD), Düzeltilmiş Alet Okuma Değerleri (DAOD) ve Kurveden Bulunan Değerler (KBD).....	69
EK 3 Humik asit örneklerinin Walkley-Black metoduyla karbon ve organik madde miktarlarının hesaplanmasında kullanılan değerler.....	70
EK 4 Humik asit örneklerinin 550 °C-3 saat, 550 °C-5 saat ve 700 °C-3 saat yanma eksilmesi metoduna göre kül değerleri (g)	71
EK 5 Humik asit örneklerinin toplam asitliğinin belirlenmesinde kullanılan değerler	72
EK 6 Humik asit örneklerinin karboksil gruplarının belirlenmesinde kullanılan değerler	73
ÖZGEÇMİŞ.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1 Humik asit modeli (Stevenson 1982).....	51
Şekil 4.2 Humik asit modeli (Steelink 1985).....	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin kuru madde ve kül değerleri.....	28
Çizelge 4.2 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin yoğunluk değerleri.....	31
Çizelge 4.3 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin pH değerleri.....	32
Çizelge 4.4 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin K ve K ₂ O değerleri	34
Çizelge 4.5 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin toprağa kazandırdıkları potasyum miktarları	35
Çizelge 4.6 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin karbon değerleri.....	37
Çizelge 4.7 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin organik madde kapsamaları.....	42
Çizelge 4.8 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin toplam humik+fulvik asit içeriği	45
Çizelge 4.9 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin toplam humik+fulvik asit içerisindeki fonksiyonel grupları (meq/g).....	49

1. GİRİŞ

Günümüzde ucuz bir kaynak olarak birçok sektörde kullanılan humik asitler, kullanım alanının geniş olması nedeniyle tarımda da büyük önem taşımaktadır.

Besin maddeleriyle birlikte humik maddelerin uygulanmasının bitkilerin biyokütlesi üzerinde olumlu etki yaptığını saptayan Schnitzer and Khan (1978), humik asitin bitki gelişimini doğrudan veya dolaylı olarak etkilediğini bildirmişlerdir. Doğrudan etkinin bitkinin bünyesinde besin dağılımını değiştirebilecek olan humik madde bileşenlerinin bitki tarafından alınması şeklinde olabileceğini; dolaylı etkinin ise sentetik iyon değiştiricilerinin yaptığı gibi bitki besin maddelerinin sağlanması ve düzenlenmesi şeklinde olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Kolsarıcı vd. (2005), Günaydın (1999), Sözüdoğru vd. (1996), Feagbenro and Agboola (1993), Wang *et al.* (1991) ve Malik and Azam (1985) daha birçok araştırmacı bitki gelişimi ve besin maddelerinin alımı üzerine humik asitin etkilerini ortaya koymuşlardır.

Humik asitlerin toprakların fiziksel ve kimyasal özelliklerini olumlu yönde etkilediği uzun yıllardan beri öne sürülmektedir (Vaughan and Linehan 1976). Yılmaz ve Alagöz (2005), tarafından yapılan bir çalışmada farklı tekstüre sahip topraklara humik asit uygulamasıyla agregat oluşum ve stabilitesinde önemli düzeyde etkisinin olduğu saptanmıştır. Baran vd. (2002), uygulanan humik asitlerin farklı kil tipine sahip topraklarda potasyum fiksasyonunu önemli derecede azalttığını gözlemlemiştir.

Humik asitler metal iyonlarla kompleks oluşturarak toprağın mikrobeyin maddelerince zenginleşmesini sağlamaktadır. Bu kompleks oluşturma yeteneği yapısından kaynaklanmaktadır (Schnitzer 1992).

Humik asitler, toprağın herbisit, fungusit gibi zararlı ve zehirli maddelerden temizlenmesini sağlar ve bu maddelerin yaratmış oldukları olumsuzlukların etkisini

azaltır. Sözüdoğru (1994), yaptığı çalışmada iki farklı topraktan ekstrakte edilen humik asit ve humin+mineral fraksiyonlar tarafından herbisitlerin adsorpsiyonunda humik asidin önemini ortaya koymuştur. Ayrıca humik asitler, toprakta mevcut olan kurşun, civa, kadmiyum ve diğer zararlı ve ağır metallerin bitkiler tarafından alınımını önler (Bozkurt 2005).

Elgala *et al.* (1978), yapmış olduğu bir çalışmada Cu'nun humik asitle birlikte verilmesinin, arpa bitkisine toksik etki yapmayacak düzeyde düşürülmesinde etkili olduğunu, Piccolo (1988), toprağa humik asit ilavesinin çözünebilir ve değişebilir formdaki Cu, Pb, Cd, Zn ve Ni'in yayılımını etkili bir şekilde durdurduğunu saptamıştır.

Humik asitlere, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından hazırlanmış olan 'Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral, Özel, Mikrobiyal ve Enzim İçerikli Organik Gübreler İle Toprak Düzenleyicilerin Üretimi, İthalatı, İhracatı, Piyasaya Arzı ve Denetimi' yönetmeliğinde de yer verilmiştir. Bu yönetmelikle humik asitler 'Organik Toprak Düzenleyiciler' adı altında açıklanmış ve satışa sunulacak olan ürün ismine göre adlandırılmışlardır. Bunlar 'Kompost', 'Katı Haldeki İşlenmiş Doğal Leonardit', 'Sıvı Haldeki Humik Asit', 'Bitkisel Menşeli Sıvı Humik Asit' ve 'Potasyum Humat'tır (Anonim 2004). Her bir ürünün içerik kriterleri yönetmelikle sabitlenmiştir ve ürün etiketi üzerinde yazması zorunlu değerler belirlenmiştir. Bu şartları sağlamayan ürünler, seçilmiş olan kurum ve kuruluşlarla tespit edilerek piyasadan çekilir. Böylelikle sorunlu örneklerin satışı ya da tüketilmesi engellenmiş olmaktadır. Fakat bu denetimler yapılsa da humik asit içerikli ürünlerle ilgili birtakım sorunlar aşılamamıştır. Her ne kadar humik asit değerinin saptanması için kullanılan yöntemler belirlenmiş olsa da yöntemle ve ürünün elde edildiği kaynakla ilgili sıkıntılar yaşanmaktadır. Aynı ürün için, farklı yöntemler farklı değerler çıkarttığı gibi aynı yöntemin uygulandığı ayrı laboratuvarlarda yapılan analiz sonuçlarının bile farklı çıkması sonuçların doğruluğunda şüphe uyandırmaktadır.

Ghabbour and Davies (2001) tarafından ticari ürünlerin humik asit içeriklerinin belirlenmesi üzerine yapılan bir araştırmada 3 farklı metot kullanılmıştır. Analiz

sonuçlarına göre her yöntemin her örnek için farklı değerler verdiği görülmüştür. Simandl *et al.* (2001), madenden aldıkları örneklerin humik asit içeriklerini iki farklı yöntemle göre analiz etmişlerdir. Sonuçların her örnekte farklılık gösterdiği belirlenmiştir.

Bunun yanında standart olarak kullanılan ‘TS 5869 ISO 5073 Kahverengi Kömürler ve Linyitler - Humik Asitlerin Tayini’ adlı metot hem katı hem sıvı örnekler için uygulandığı gibi, farklı kaynaklardan elde edilmiş ürünler için de kullanılmaktadır (Anonim 2003). Bundan dolayı analiz sonuçlarının doğruluğunda sıkıntılara yol açmaktadır. Çünkü her humik asit örneği farklı özellikler içerdiğinden yöntem her örnek için çalışmamaktadır. Ayrıca yaptığımız araştırmalara göre analizi yapan laboratuvarlarda, ürünlerin her birinin karbon değeri farklı olmasına rağmen, karbon analizi yapılmadan daha önceden belirlenmiş olan sabit bir değer kullanılmaktadır. Böylece analiz sonucu çıkan % toplam humik+fulvik asit değerinde hatalar oluşmaktadır.

Bozkurt (2005), yürütmüş olduğu tez çalışmasında da yöntem ve konuyla ilgili sıkıntıları dile getirerek, Uluslararası Humik Maddeler Birliği’nin (IHSS) humik maddelerle ilgili henüz standart bir metodunun olmadığını, birliğin bütün özellikleri belirli bir standart humik asit materyali sağladığını, ancak içerdiği humik asit miktarı belirli bir materyal sağlayamadığını ifade etmiştir. Ayrıca analizleri yapan kuruluşlarla bunları üreten firmalar arasında humik asit tayinlerinden dolayı sorunlar yaşandığını da belirterek bazı spesifik yöntemlerin her organik materyal için kullanılması sonucu yanlış değerlendirmeler ortaya çıktığını açıklamıştır.

Günümüzde ilgili kurumlar tarafından çalışmalar sürdürülmektedir ve humik asit içerikli ürünler için farklı yöntemler denenmektedir. Hangisinin standart bir yöntem olabileceği tespit edildikten sonra uygun yöntem sunulacaktır.

‘Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral, Özel, Mikrobiyal ve Enzim İçerikli Organik Gübreler İle Toprak Düzenleyicilerin Üretimi, İthalatı, İhracatı, Piyasaya Arzı

ve Denetimi' yönetmeliğinin 'verilerin toplanması' bölümünde, 'ürünleri üreterek veya ithal ederek piyasaya arz eden kişi ve kuruluşlar, Bakanlıkça belirlenecek usul ve esaslar dahilinde tedarik, satış ve stok miktarlarını içeren bilgileri istatistiki veritabanı oluşturmak üzere Bakanlığa göndermekle yükümlüdürler' ibaresi yer almaktadır (Anonim 2004). Yapmış olduğumuz incelemelere göre bu esas belirlenmiş olsa da halen oluşturulmuş bir veri tabanı bulunmamaktadır.

Yukarıda belirtmiş olduğumuz birtakım problemler doğrultusunda çalışmanın amacı da ortaya konulmuştur. Yürütülen bu araştırmada; seçilen metotlardan, ürünlerin farklı kaynaklardan elde edilmiş olmasından ya da analiz sırasında yapılan hatalardan dolayı ürünlerdeki etiket değerlerinin yanlış çıkabildiği görülmektedir. Bu sorunları ortaya koymak amacıyla seçilen ürünlerin pH, toplam humik+fulvik asit, toplam organik madde ve suda çözünür K₂O değerlerinin analizleri yapılarak etiket üzerinde belirtilen bilgileriyle karşılaştırılmıştır. Bunun yanında nem, kuru madde, organik karbon ve fonksiyonel gruplarından karboksil, fenolik hidroksil ile toplam asitlik değerleri araştırılmıştır. Böylelikle hem ürünlerin nitelikleri, hem etiket değerleri, hem de yöntemle ilgili karşılaşılabilecek sıkıntılar tespit edilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Humik Asitlerin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları

Topraktaki organik madde esas itibariyle iki kısımdan meydana gelirler; humin maddeler ve humin olmayan maddeler. Humin olmayan maddeler bitkisel ve hayvansal organizma artıkları ile bunların ayrışma ürünlerini kapsar. Humin maddeler ise yeniden oluşan çoğu esmer renkli ve dayanıklı polimer maddeleri içine alır. Humik asit, fulvik asit ve huminler alt gruplarını oluşturur (Ünal ve Başkaya 1981).

Humik maddeler kolloidal özelliklere sahip topraklarda, göllerde, nehirlerde ve sularda oluşan ve doğada en yaygın dağılım gösteren doğal organik maddelerdir. Belli başlı ögeleri humik asit, fulvik asit ve huminlerdir (Andriessse 1988).

Humik asit, ayrılmış organik maddede, peat, kömür yatakları ve toprakta bulunan, özellikle demir gibi metal katyonlarla kleyt oluşturma özelliğinde olan polimerik fenolik bileşikler içeren kompleks makro organik moleküllerdir (Nicolas 1968).

Klasik terminolojide humik asit, alkali çözelti ile ekstrakte olup asit koşullarda çöken maddeler olarak tanımlanır. Fulvik asit ise hem alkalide hem de asitte çözünen maddelerdir (Schnitzer and Khan 1978).

Ricca *et al.* (1993), leonarditten elde edilen humik asitin özelliklerini incelemişlerdir ve leonarditin aromatik dokudan oluştuğunu, kısa zincirli aromatik bağların bünyesinde karboksil grubunun fazla olduğunu ve çok düşük düzeyde inorganik fosforun bulunduğunu belirtmişlerdir.

Yonebayashi and Hattori (1988), değişik tipteki topraklardan ekstrakte edilen 40 farklı humik asit örneği üzerine bir araştırma yapmışlardır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve Andisol topraklardan elde edilen humik asitlerin, yüksek karbon

değerine sahipken, düşük H ve N kapsadığı ortaya çıkmıştır. Andisol toprakların humik asitlerinin karboksil ve karbonil grupları açısından zengin ve alkolik-OH grupları açısından fakir olduğu belirlenmiştir. Entisol toprakların humik asitleri düşük karboksil ve karbonil grubuna sahiptir. Ayrıca aquatik humik asitlerin H ve N değerlerinin karasal humik asitlerden fazla olduğu, yine yapılan bu çalışmada tespit edilmiştir.

Schnitzer and Vendette (1975), kutup bölgesi topraklarından ekstrakte ettikleri humik asit karbonunu % 56.2; azotu ise % 4.3 olarak belirlemişlerdir. Yine humik asitlerde toplam asitliği 5.99-9.65 meq/g, COOH gruplarını 3.98-5.72 meq/g, fenolik-OH gruplarını da 2.07-4.97 meq/g olarak bulmuşlardır.

Humik asitler poliaromatik yapıdadır ve bunlara bağlı birçok hidroksil ve karboksil gibi polar gruplardan oluşur. Bu yapı oksijensiz ortamlarda mikroorganizmalarca parçalanamaz, karboksil grupları pH=5'de dissosiyeye olur. Bu pH değeri peat içeren doğal bataklık sularında olağandır. Fenolik hidroksil grupları pH değerlerinin 9 - 10'dan yüksek olması durumunda dissosiyeye olurlar. Bu pH değerleri ise humik asitlerin peptitleştiği yani alkali çözeltiyle çözöldüğü aralıktır (Yılmaz 1987).

Lobartini *et al.* (1992), linyit ve linyit olmayan depozitten elde edilen ticari humatların bünyesindeki humik asit ve fulvik asitlerin mısır bitkisinin büyümesi üzerine etkileri ve jeokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Spektral analiz ve infrared analizler sonucunda humatların temelde humik asit ve çok küçük miktarlarda fulvik asit bileşiminde olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, araştırmacılara göre linyit humatından elde edilen humik asit, linyit olmayandan elde edilene göre daha çok azot, karbonhidrat ve aromatik bileşikler içermektedir. Mısırın gövde kuru ağırlığında meydana gelen değişime bakıldığında, linyit kökenli humik asitten linyit olmayanlara göre daha iyi sonuçlar alınmıştır.

Lisanti and Ziechmann (1976), humik maddelerin bileşimi üzerine yaptıkları araştırmada, humik maddelerin çeşitli formlarının, aromatik bileşiklerin biyosentezi ile meydana gelen ürünlerin daha küçük bileşenlere parçalanması sonucunda oluştuğunu

saptamışlardır. Bununla birlikte, humik asitin yapısında kimyasal olarak daha fazla aktif aromatik bileşiklerin bulunduğunu ve humik olmayan bileşikler ile reaksiyona girdiğini görmüşlerdir.

Varshovi and Sartain (1993), ticari olarak kullanılan bir humatın parçalanması süresince meydana gelen kimyasal değişimi ve özelliklerini araştırdıkları çalışmada, humatın kimyasal bileşiminin % 58 organik madde, % 32 kül ve % 10 nemden oluştuğunu bildirmişlerdir. Humik fraksiyonun % 76 gibi büyük çoğunluğunun humik asit, % 18'inin ise fulvik asitten oluştuğunu belirlemişlerdir. Organik bileşiminin ise, % 59 C, % 36 O ve % 5 H'den oluştuğunu ve bu bileşimin humik asitin yapısı olduğunu ifade etmişlerdir. Humatın inorganik bileşiminin ise, orijinine bağlı olmakla birlikte büyük kısmının Al'dan oluşması sonucunda humatın floküle edici ve çöktürücü olarak da kullanılabileceğini vurgulamışlardır. Araştırmacılar, humatın parçalanması için dört haftalık inkübasyon süresince açığa çıkan CO₂ miktarı sonucunda, humatın mikrobiyal bozunmaya dayanıklı olduğunu ortaya koymuşlardır. Bununla birlikte, humatların bünyesinde bazı ayrışabilir C bileşiklerin varlığını da vurgulamışlardır. Tarımsal amaçlarda humatın kullanımı için, humat bileşiğinin kül kapsamının düşük, floküle edici özelliğinin ise yüksek olmasının zorunlu olduğunu belirtmişlerdir.

Usta vd. (1996), yürütmüş oldukları bir çalışmada 6 farklı yörenin 0-20 cm derinliğinden aldıkları peat ve peat benzeri materyallerin bazı fizikokimyasal ve kimyasal özellikleri ile humik ve fulvik asit kapsamalarını araştırmışlardır. İncelenen peat topraklarının humik asit fraksiyonunda C % 52.89-64.10; toplam N % 2.64-9.96; C/N oranı 11.27-17.56 arasında değişmiştir. Humik asitlerde toplam asitlik 11.52-7.01 meq/g, COOH 3.48-5.46 meq/g, fenolik-OH 1,50-7,23 meq/g arasında belirlenirken, E4:E6 oranları 4.0-4.8 olarak bulunmuştur.

Ayuso *et al.* (1996), atık çamur ve atık çamur-evsel atık kompostundan elde edilen humik asitler üzerine yaptıkları araştırmada, peat, leonardit ve ticari humik asitlere göre hem elementel bileşim, hem de fonksiyonel grup kapsamı açısından farklılıklar gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Evsel atıklardan ekstrakte edilen humik asitlerin peat

ve leonarditten ekstrakte edilen humik asitlere göre daha fazla C kapsadığı ve daha çok alifatik yapı gösterdiği ve daha az oksijen grup kapsamına sahip olup, daha heterojen olduğu tespit edilmiştir.

Chen and Schnitzer (1976), farklı pH'larda humik ve fulvik asitin özelliklerini inceledikleri çalışmada, humik asitin pH 7.0'de ve fulvik asitin pH 1.0 ve 1.5'de yüksüz polimerlere benzer şekilde davrandığını belirlemişlerdir. Ayrıca, her iki materyalin de daha yüksek pH'larda kuvvetli elektrolit özellik gösterdiğini ve çubuk şeklindeki partiküllerden oluştuğunu saptamışlardır.

Stevenson (1977), sabit pH'da humik asitin bulunduğu çözeltiye belirli bir düzen içerisinde metal iyonlarının ilavesi yaparak humik asit tarafından iki değerlikli metal iyonların bağlanma durumlarını belirlemiştir. Araştırmacı, oluşan bileşiklerin stabilitesini mükemmel olarak değerlendirmiş ve kompleks meydana getirme düzeninin ise $Cu > Pb > Cd > Zn$ şeklinde olduğunu bildirmiştir. Kompleks dayanıklılığını gösteren log K₂ değerinin geniş pH aralığında çok az değiştiğini ve katyonların konsantrasyonunun düşmesi halinde stabilitenin arttığını belirlemiştir.

Cheshire *et al.* (1977), toprak organik maddesindeki humik ve fulvik asitin, bünyesinde bulunan Cu, Mn ve V ile meydana getirdiği komplekslerin özelliklerini incelemişlerdir. Humik asit ve fulvik asit ile metal kompleksler arasında en büyük oranın (% 15) Cu olduğu; Al, Ca, Ni ve V ile oluşturduğu komplekslerin ise, % 3-8 arasında değişen oranlarda bulunduğu sonucu elde edilmiştir. Ancak, Fe, Ti, Cr, Ba ve Sr'un kompleks içindeki payı % 1'den daha az belirlenmiştir. Ayrıca analizler sonucunda Fe ve Ti'un humik asitin içerisinde bulunduğu; Mn ve Cr'un fulvik asit içinde hakim fraksiyon olduğu bulguları elde edilmiştir.

Puustjarvi (1968)'in bildirdiğine göre, humik asitler hidrofilik özellik göstermeleri sebebiyle iyi bir su tutucudurlar. Yapılarında yer alan karboksil ve hidroksil gruplarında olan polar radikaller, hidrofilik özelliklere sahiptir. Yapılarındaki bir hidroksil grubu üç su molekülüyle, bir karboksil grubu da beş su molekülüyle birleşme özelliğindedir.

Usta vd. (1996), humik maddelerin çok iyi şelat yapıcı maddeler olmaları ve çok geniş yüzey alanlarına sahip olma özelliklerinden dolayı tarım dışında da kullanıldığını belirterek endüstride korozyon kirliliğini önleyici ve dispers edici madde olarak uygulandığını ifade etmişlerdir. Çevre kirliliğini önlemede; atık su arıtmada ve pestisit adsorbsiyonunda, bunun yanında tıpta da yanık tedavisi, kanın pıhtılaştırılması, bazı hayvanlarda (kümes hayvanları, atlar gibi) kimi hastalıkları önlemede humik maddelerden yararlanıldığını belirtmişler, petrol kuyularında, delme çamurlarında ve emülsifiyer olarak kullanıldığını bildirmişlerdir.

Humik asit iyon değişimine neden olarak besin elementlerini bitkinin kullanımına sunar. Bu yolla, bitki gelişimi üzerine doğrudan etki yapar. Bunların yanı sıra mikrobiyal aktiviteyi artırarak bunun sonucunda oluşan hormonlar vasıtasıyla da dolaylı etkide bulunabilmektedir (Vaughan and Linehan 1976).

2.2 Humik Asitlerin Eldesi

Özkan (2007), Afşin-Elbistan, Yatağan ve Bükköy yöresi linyitlerinden humik asit eldesinin organik gübre hammaddesi olarak değerlendirilip, katma değeri daha yüksek yeni ürünler şeklinde katkıda bulunulması amacıyla bir araştırma yürütmüştür. Araştırmacının bildirdiğine göre linyitlerden humik asit üretimi, doğal yoldan okside olmuş veya yapay yoldan belli basınç ve sıcaklıkta okside edilmiş linyitin uygun bir asit ile reaksiyona sokulmasıyla gerçekleşmektedir. Ardından bir alkali ile bazik hale getirildikten sonra, çözünmeyen kısmın süzülerek ortamdan uzaklaştırılması, çözeltinin ise asitlendirilip humik asit şeklinde çöktürülmesi esasına dayanmaktadır. Bu çalışmada ise tüm deneyler atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Kömür numunelerinin oksidasyonunda HNO_3 , çözeltinin nötralizasyonunda ise aynı zamanda potasyum kaynağı olması sebebiyle KOH kullanılmıştır. Deney sonuçlarının değerlendirilmesinde Infrared analizi, AAS analizi ve elementel analiz gibi yöntemlerden faydalanılmıştır. Buna göre; humik asit ekstraksiyonuna etki eden en önemli parametreler; tüketilen HNO_3 miktarı, ortamın pH değeri, karıştırma zamanı ve su miktarı olarak bulunmuştur.

Madenden çıkartılan leonardit, kırılması, öğütülmesi, elenmesi, içerisindeki yabancı maddelerin temizlenmesi ve kurutulup suyunun alınması için bir dizi tesislerde, çeşitli ve uzun süreli işlemlerden geçirilir. Homojenizasyon işleminden de geçirildikten sonra torbalanıp tarlaya-bahçeye-seraya iletilen leonardit toprağın, bitkinin ve leonardit'in türü ve özelliklerine göre değişen oranlarda toprakla karıştırılır. Humat olarak (sıvı veya toz) kullanım da ise leonardit, potasyum hidroksit ile 'reaktör' adı verilen makinelerde kimyasal işleme sokularak ham sıvı humik asit elde edilir. Homojenizasyon ve filtrasyon işlemlerinden geçirilen sıvı humik asit şişelenip satılır ya da konsantre işlemine tabi tutularak kurutulup toz haline getirilerek paketlenip satışa sunulur (Anonim 2007).

2.3 Humik Asitlerin Belirlenmesinde Kullanılan Bazı Metotlar ve Bunların Karşılaştırılması

Schnitzer yöntemi: Humik asit örneğinden 10 g tartılır, 250 ml'lik santrifüj tüplerine konulur. Üzerine 0.5 M NaOH çözeltisinden 200 ml ilave edilerek 24 saat çalkalanmaya bırakılır. 6000 d/dk hızda 45 dakika santrifüj edilir. Çökeltinin üstünde kalan kısım geniş bir behere boşaltılır ve 6 M HCl damlatılarak pH 2'ye ayarlanır. NaOH ekstraksiyonu ve santrifüj işlemi daha önce yapıldığı şekilde tekrarlanır. Bu işleme ekstraksiyon çözeltisi açık çay rengini alana kadar devam edilir. Asitlendirilmiş süpernatantın üst kısmı sifonlanır, geri kalan santrifüjle ayrılır. Böylece çöken kısım humik asiti, çözelti kısmı fulvik asiti temsil eder (Schnitzer 1982).

TSE 5869 ISO 5073 Kahverengi kömürler ve linyitler - humik asitlerin tayini: Humik asit örneklerinden 0.200 g $\pm$ 0.0002 g hassasiyetinde tartım alınır. Arkasından üzerlerine sodyum pirofosfat çözeltisinden 150 ml ilave edilir. Bu işlemten sonra örnekler, kaynar su banyosunda iki saat kadar ısıtılır. Daha sonra örnekler su banyosundan alınıp soğutulduktan sonra 200 ml'lik erlenmayere aktarılarak saf su ile çizgisine kadar tamamlanır. Elde edilen ekstraktan 5 ml alınarak bir erlene konulur. Üzerine 5 ml potasyum dikromat çözeltisi ve 15 ml derişik sülfirik asit ilave edilir. Bundan sonra örnekler kaynar su banyosunda 30 dk ısıtılır. Örnekler alınıp soğutulduktan sonra 100 ml'ye seyreltilir. Üzerine 3 damla 1,10 fenantrolin indikatörü damlatıldıktan sonra

demir amonyum sülfat çözeltisiyle kırmızı renge dönünceye kadar titre edilir (Anonim 2003).

Kolorimetrik yöntem: 0.5 g humik asit örneği, 50 ml 0.5 N NaOH çözeltisiyle 10 dk süre ile ekstrakte edilir. Çözeltiden filtre edilen örnekten 2 ml alınarak 100 ml'lik erlenmayere aktarılır ve saf su ile son hacme tamamlanır. Spektrofotometrede örneklerin absorbans değerleri okunur ve standart çözeltiyle bu değerler karşılaştırılır (Simandl *et al.* 2001).

Kimyasal çöktürme yöntemi: 2 g humik asit örneği 50 ml 0.5 N NaOH çözeltisiyle 1.5 saat ekstrakte edilir ve santrifüjlenir. Santrifüj sonrası örnek üzerinde oluşan sıvı başka bir şişeye aktarılır. pH < 1 oluncaya değin asitleştirilir. Bu işlemde sonra örnek tekrar santrifüj edilir. Çıkan katı kısım tartılır, bu kısım humik asittir (Simandl *et al.* 2001). Ayrıca bu yöntem topraktan organik madde ve humik asit ekstraksiyonu için IHSS'nin kullanmış olduğu standart metodun bir parçasıdır (Ghabbour and Davies 2001).

Spektrofotometrik yöntem (Kuzey Carolina Metot): Bu metod sıvı formdaki ürünlerin humik asit içeriğini belirlemek amacıyla kullanılır. Bunun için spektrofotometrede 450 nm dalga boyunda absorbans ölçümü yapılır. Bu metod araştırmacılara göre bazen yüksek humik asit değerleri verebilmektedir (Ghabbour and Davies 2001).

Bozkurt (2005), farklı derinliklerden alınan peat örneklerinden humik asit belirlenmesinde Schnitzer (1982) ve TS 5869 ISO 5073 yöntemini kullanarak çıkan sonuçları yorumlamıştır. Araştırmacıya göre Schnitzer yöntemi materyal olarak daha çok humik asit gerektiren çalışmalar için uygun olup, humik asit elde etmede kullanılabilecek bir yöntemdir. Çünkü ekstraksiyon işlemi son derece zaman alıcı, kimyasal tüketimi fazla bir yöntemdir. TSE 5869 ISO 5073 yöntemi ise uygulanması daha kolay bir yöntem olup daha kısa sürede sonuç alınmasını sağlamaktadır. Peat örnekleri için kullanılabilecek bir yöntemdir. Organik materyalin humik asitin organik karbon değerinin göz önüne alınarak hesaplandığından farklı materyaller için daha

uygun bir yöntemdir. Ayrıca humik asit analizlerinin hangi yöntemle göre yapıldığının mutlaka belirtilmesi gerektiğini de ifade etmiştir.

Simandl *et al.* (2001), British Colombia'daki yüksek karbon ünitelerine sahip bir madenden aldıkları örneklerin humik asit içeriğinin belirlenmesinde kolorimetrik ve kimyasal çöktürme yöntemini kullanmışlardır. Yedi örnekte yapılan analiz sonuçları incelendiğinde, kolorimetrik yöntemden bulunan humik asit değerlerinin % 9-52; kimyasal çöktürmeden elde edilen değerlerin ise % 3.7-75.0 olduğu gözlemlenmiştir. Buna göre basit amaçlı çalışmalarda kolometrik yöntemin yeterli olacağını bildirerek, kesinlik istenen araştırmalarda ise kimyasal çöktürme yöntemini önermişlerdir.

2.4 Humik Asitlerin Toprak ve Bitkiler Üzerine Etkisi

Malik and Azam (1985), yetiştirme ortamına azotun ilave edildiği ve edilmediği durumlarda humik asitin farklı dozlarının buğdayın gelişmesi üzerine etkisini incelemişlerdir. Araştırmada 18, 36, 54 ve 72 mg/lt düzeyinde humik asit uygulamışlardır. En fazla buğday gelişiminin gözlemlendiği doz, 54 mg/lt düzeyindeki humik asit ilavesi olmuştur. Ayrıca bu dozda kök uzunluğunun % 500 ve gövde kuru madde üretiminin de % 22 oranında artış gösterdiği saptanmıştır. Bunların yanı sıra humik asit ilave etmenin bitkinin kök yaş ve kuru ağırlıklarında, bitkinin su alımında ve azot kapsamında da artış sağladığını ifade etmişlerdir. Ortama azot ilavesinin kök ve gövdenin büyümesinde gecikmeye yol açtığı, 54 mg/lt düzeyinde humik asit uygulaması ile birlikte azot alımında da % 22'lik bir artışın ortaya çıktığı belirlenmiştir.

Wang *et al.* (1991), organik ve kimyasal gübrelerle birlikte 35 lt/ha humik asit uygulamasının üzüm bitkisi üzerine etkisini incelemişlerdir. Kontrol parsellerine yalnızca N, P, K gübreleri verilmiştir. Çalışmanın sonucunda humik asit ile birlikte uygulanan organik gübrelerin daha yüksek üzüm verimi sağladığı ve meyvenin şeker içeriğinin de kontrolden çok daha yüksek değerlere ulaştığı saptanmıştır.

Fagbenro and Agboola (1993), teak (*Tectona grandis* L.F.) fidelerinin bitki besin maddeleri alımı ve gelişimi üzerine humik asitin etkisini araştırmak amacıyla bir sera denemesi yürütmüşlerdir. Araştırma sonunda bitkilerin aylık gelişmeleri, uzamaları ve kuru madde ağırlıklarının üç humik asit dozunda da (50, 500, 1000 mg/kg) kontrole göre önemli derecede arttığını ve fidelerin N, P, K, Mg, Ca, Zn, Fe ve Cu kapsamalarının humik asit ilavesiyle artarken Mn'ın azaldığını rapor etmişlerdir.

Sözüdoğru vd. (1996), humik asitin 0, 30, 60, 90 ve 120 ppm düzeylerinde ilave edildiği besin çözeltisinde yetiştirilen fasulye bitkisinin, gelişimi ve besin maddeleri alımı üzerine etkisini araştırmışlardır. Sonuçlara göre humik asitin bitkilerin kuru ağırlıkları üzerine önemli bir etkisinin bulunmadığı, fakat bazı elementlerin alımını önemli derecede artırdığı saptanmıştır. Ayrıca kontrole göre humik asit uygulamalarının yaprakların N, P, Fe, Mn ve Zn kapsamalarını da artırdığı bildirilmiştir.

Lee and Bartlett (1976), farklı ekstraksiyon teknikleriyle elde ettikleri humik asitlerin mısır ve alg gelişimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Araştırmacılar, düşük organik madde içeren topraklarda humik asit uygulamaları ile mısır bitkisi kuru madde miktarında % 30-50; algde ise % 100'lük bir artış belirlemişlerdir. Ayrıca, yüksek organik madde içeriğine sahip topraklarda humik asit ilavesinin mısır kuru maddesinde çok düşük düzeyde de olsa negatif bir etki meydana getirdiğini gözlemlemişlerdir. Araştırmacılar, değişik organik materyallerden elde ettikleri humik asitlerin etkilerinin de farklı olmadığını tespit etmişlerdir.

Atak vd. (2005), tohumu çinko ve yapraktan humik asit uygulamalarının makarnalık buğdayda (*Triticum durum* L.) verim ve bazı özelliklere etkilerini belirleyebilmek amacıyla 1998-2000 yılları arasında iki yıl süreyle bir araştırma yürütmüşlerdir. Deneme Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Araştırma Uygulama Çiftliğinde 3 tekrarlamalı olarak kurulmuştur. Çalışmada çinkolu gübre ekimle tohumu, humik asit içeren yaprak gübresi ise ilkbaharda yabancı ot ilacı ile birlikte uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; birinci yıl en yüksek tane verimi çeşitlerin ortalaması olarak 510.4 kg/da ile çinko ve humik asitin birlikte uygulanmasından elde edilmiş olup, bunu

509.5 kg/da ile humik asit, 503.0 kg/da ile çinko ve 434.2 kg/da ile kontrol uygulaması izlemiştir. İkinci yılda da benzer sonuçlar alınmıştır.

Elgala *et al.* (1978), kum kültüründe humik asitin arpa bitkisine olan etkisini denemişlerdir. Humik asit uygulamasının bakır ve demir alımını çok az etkilediğini, çinko alımını ise etkilemediğini saptamışlardır. Humik asitin bakırla birlikte ortama katılması durumunda, bitkinin kuru madde, bakır alımı, bakırın bitkiye toksik etki yapmayacak düzeyde düşürülmesinde etkili olduğunu rapor etmişlerdir. 30 ppm demir bulunan ortamda Na₂EDDHA ve humik asitin birlikte uygulanması durumunda, arpanın demir alımına neden olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Ancak daha yüksek konsantrasyonlarda demir kapsayan ortamlarda aynı çalışmayı yaptıklarında, bitkide demir alımının azaldığını bulmuşlardır. 0.5-1.5 ppm Zn kapsayan ortamlarda humik asit ve Zn'nun birlikte uygulanması halinde bitkinin çinko alımına etkisi olmamış; ancak yüksek konsantrasyonlarda çinko içeren ortamlarda ise toksisiteyi azaltıcı etki yaptığını görmüşlerdir.

Kolsarıcı vd. (2005), farklı humik asit (HA) dozlarının (kontrol (su), 60, 120 ve 180 g/100 kg tohum) ayçiçeğinde fide gelişimi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla 2003 yılında Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümünde yürüttükleri bir çalışmada materyal olarak Sanbro, Isera ve P-4223 ayçiçeği çeşitlerine ait tohumlar ile ticari ismi Delta Plus 15 (150 g/l HA+30 g/l potasyum oksit) olan HA kullanmışlardır. Araştırma sonuçlarına göre; çıkış oranı çeşitlere ve humik asit dozlarına göre değişmemiş ve tüm uygulamalarda % 100 çıkış elde edilmiştir. Uygulanan humik asit dozlarının fide boyunu ve kök uzunluğunu kontrole göre artırdığı, ekimden önce tohumların 60 g HA/100 kg tohum ile muamele edilmesinin ayçiçeğinde fide gelişimini olumlu yönde etkilediği sonucuna varılmıştır.

Erdal vd. (1999), kireçli bir toprağa değişik dozlarda uygulanan humik asit ve fosforun mısırın (*Zea mays* L.) gelişimi ile topraktaki fosforun yarayışlılığı üzerine etkisini araştırmışlardır. Toprağa 4 dozda P (0, 20, 40, 80 mg/kg) ve 3 dozda humik asit (0, 250, 500 mg/kg) uygulanmıştır. Araştırma sonunda humik asit uygulamalarının bitki kuru

ağırlığı üzerine etkisi önemsiz olurken P uygulamaları ile bitki kuru ağırlığı artmıştır. Humik asit uygulamaları ile bitkinin Fe, Zn ve Mn konsantrasyonları ile topraktan sömürülen miktarları artmış, fakat Cu konsantrasyonu azalmıştır. Humik asit uygulamaları ile toprakta kalan Fe, Zn, Mn ve Cu konsantrasyonları azalmış olup, bu azalmanın humik asitin düşük dozunda genelde daha fazla olduğu görülmüştür.

Günaydın (1999), yapraktan ve topraktan uygulanan humik asitin domates ve mısırın gelişimi ile bazı besin maddeleri alımına etkisini araştırdığı çalışmasında sera denemesi kurmuş ve saksılara temel gübreleme amacıyla N, P, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn ve Zn'yu ekimden önce sulama suyu ile birlikte vermiştir. Topraktan humik asit 0, 50, 100, 150, 200, 250 ppm düzeyinde, yapraktan gübreleme ise N, P, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn ve Zn bitki besin maddelerini içeren çözelti ile birlikte humik asit 0, 10, 20, 30, 40, 50 ppm düzeylerinde uygulanmıştır. Araştırma sonucuna göre; topraktan yapılan uygulamada humik asitin sadece mısır bitkisinin kuru madde miktarı üzerine etkisi istatistikî yönden önemli bulunmuştur. Topraktan yapılan humik asit uygulaması domates bitkisinde N, P, K, Mg, Fe, Cu, Mn ve Zn'nun alımını artırmıştır. Humik asit uygulamasına bağlı olarak mısır bitkisinde Ca alımı azalırken, domates bitkisinde Ca alımı etkilenmemiştir.

Polat ve Çelik (2005), 2002-2004 yıllarında Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ayaş Bahçe Bitkileri Araştırma ve Uygulama İstasyonu'nda değişik organik uygulamaların farklı iki çilek çeşidinde verim ile bazı kalite kriterlerine etkilerini incelemişlerdir. Araştırmada Camarosa ve Fern çeşitlerine ait frigo fideler kullanılmıştır. Farklı organik uygulamalar yapılan parsellerde yetiştirilen bitkilerde verim ve bazı kalite kriterleri bakımından ölçümler yapılmıştır. Sonuç olarak, azot uygulamasından sonra en yüksek değerleri gösteren yeşil gübre-çiftlik gübresi-humik asit-organik gübre uygulamasının Ankara ekolojik koşullarında organik çilek yetiştiriciliği yapan üreticilere önerilebileceği saptanmıştır.

Kalınbacak ve Köksal (2004), araştırmalarında, iki farklı kiraz anacı (*P.avium* L., *P.mahaleb* L.) üzerine aşılı iki kiraz çeşidinde (Van, Bing) görülen demir klorozunun giderilmesi için farklı demir bileşikleri (FeEDDHA, humik asit, FeSO₄, humik

asit+FeSO₄) uygulamışlardır. Yapılan uygulamaların çeşitlere ve aşılı oldukları anaçlara etkileri farklılık göstermiştir. En etkili uygulama FeEDDHA olmuş, demir klorozunu gideren en iyi bileşik olarak bulunmuştur. İkinci sırada iyi uygulama ise humik asitin demir sülfatla birlikte uygulaması olmuştur. FeEDDHA ve humik asitle birlikte demir uygulamaları yaprakların klorofil ve aktif demir içeriklerini, diğer uygulamalara göre önemli derecede artırmıştır. Yapraktaki kloroz bu iki uygulama ile giderilmiştir. Humik asit ve FeSO₄ bileşiklerinin ayrı ayrı kullanımları ise klorozu gidermede etkili olmamıştır. Sonuç olarak, araştırmacılar demir klorozunun giderilmesinde humik asit+FeSO₄, FeEDDHA'ya alternatif bir kaynak olarak önermişlerdir.

Piccolo (1988), topraktaki ağır metallerin bitkiye yarıyışlılığı üzerine humik maddelerin etkisini incelemiştir. Topraklara, saflaştırılıp özellikleri belirlenen leonarditten ekstrakte edilmiş % 1 ve % 2 oranlarında humik asit ve Cu, Pb, Cd, Zn, Ni metallerinin her biri için 0, 20, 50 mg/kg dozlarını uygulamıştır. Araştırmacı toprağa humik madde ilavesinin, çözünebilir ve değişebilir formdaki bütün metallerin mineral topraklarda daha fazla yayılımını etkili bir şekilde immobilize ettiğini saptamıştır.

Sözüdoğru (1994), iki farklı topraktan ekstrakte edilen humik asit ve hümin+mineral fraksiyonlar tarafından herbisitlerin adsorbsiyonunu araştırmıştır. Araştırma sonucunda zayıf bazik karakterli bir herbisit olan atrazinin humik asitler tarafından adsorbsiyonunun, toprak ve hümin+mineral fraksiyonlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiş; buna karşın, atrazinin hümin+mineral fraksiyonlar tarafından da topraklara oranla daha fazla adsorbe edildiği bildirilmiştir.

Erdoğan (2005), çalışmasında fasulye (*Phaseolus vulgaris* L. cv. Strike) fidelerinde nikel toksisitesinin (0.5, 5, 10, 20 ve 40 mg/l) ve bu toksisiteyi azaltmak amacıyla humik asit (0.5, 10, 20 ve 40 mg/l) uygulamalarının etkisini araştırmıştır. Düşük nikel dozları fasulye fidelerinin kök ve bitki boyu, kök yaş ve kuru ağırlığı, gövde çapı, sürgün yaş ve kuru ağırlığı, yaprak yaş ve kuru ağırlığı, kök/sürgün yaş ve kuru ağırlık indeksi ile toksisite indeksi özelliklerine olumlu etki yapmıştır. Nikel dozlarının artmasıyla tüm fide özellikleri olumsuz etkilenmiştir. Humik asit uygulamasının nikel

toksisitesinin azaltılmasında etkili olduğu belirlenmiştir. Humik asitin 10 ve 20 mg/l dozları, yüksek nikelden (20 mg/l) kaynaklanan toksisiteyi azaltmada etkili olmuştur. Ancak humik asit, nikelin çok yüksek dozlarındaki (40 mg/l) toksisiteyi gidermede yetersiz bulunmuştur.

Gerzabek and Ullah (1988), çözelti ortamında yetiştirdikleri mısır bitkisi üzerine kadmiyum ve nikel toksisitesine humik asit ile fulvik asitin etkisini araştırmışlardır. Besin ortamına belirli dozlarda kadmiyum ve nikel ilave etmişlerdir. Yalnız başına ağır metal uygulamaları bitki büyümesinde azalmaya yol açarken, ağır metallerin humik ve fulvik asitlerle birlikte uygulanması durumunda bitki büyümesinde artış olduğu gözlenmiştir. Mısır bitkisinde humik ve fulvik asitlerin kadmiyum toksisitesi üzerine etkisi olmazken; nikel toksisitesinin ortamda bulunan fulvik asit tarafından hafifletildiğini ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar bu durumu; Ni-Fulvik asit kompleksleri oluşumundan kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir.

Yılmaz ve Alagöz (2005), humik asit uygulamasının topraklarda agregat oluşum ve stabilitesi üzerine etkisini çalışmışlardır. Bu çalışmada, farklı dozlardaki humik asidin değişik tekstüre sahip topraklardaki yapısal özellikler üzerine olan etkileri incelenmiştir. Toprak örnekleri Antalya Aksu bölgesindeki alüviyal toprakların yüzey (0–30 cm) katmanından alınmıştır. Deneme üç farklı dozdaki humik asit uygulamasıyla sera ortamında yürütülmüştür. Topraklar dört kez ıslanma ve kurumaya bırakılıp daha sonra gerekli analizler için örnekleme yapılmıştır. Agregat oluşumu ve stabilitesi, hacim ağırlığı, diğer fiziksel ve kimyasal toprak parametreleri incelenmiştir. Elde edilen verilere göre farklı tekstüre sahip topraklara humik asit uygulamasıyla agregat oluşum ve stabilitesinde önemli düzeyde ($p<0.01$) farklılık bulunmuştur.

Sipos *et al.* (1978), humik maddeleri ve humik maddelerin metal katyonlarla olan komplekslerinin fiziksel özelliklerini ele almışlardır. Humik maddeler düşük pH ve sıvı çözeltiler içerisinde agregatlaşmış ancak bu agregatlar yüksek pH değerlerinde kolay parçalanmıştır. Kompleksleri oluşturan koloidal yapıyı tahmin etmede humik asitin molekül ağırlığının önem taşıdığını vurgulamışlardır. Araştırmacılar üç değerlikli

metallerin humik asitle meydana getirdiği komplekslerin fazla olmasını, humik asitin molekül ağırlığının artmasına bağlamışlardır. Ayrıca magnezyum iyonunun kompleks oluşturmadaki etkisinin ise, ihmal edilebilecek düzeyde olduğunu ifade etmişlerdir.

Baran vd. (2002), humik asidin farklı kil tipine sahip topraklarda potasyum fiksasyonu üzerine olan etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla, kum, killi tın ve kil bünyeye sahip, smektit+klorit, smektit ve smektit+illit tipi kil içeren toprak örnekleri kullanılmıştır. Toprak örnekleri kurutulup, elendikten sonra 400 cm³ hacimli plastik kaplara doldurulmuştur. K humat formundaki humik asit 0, 100, 200, 400 ve 800 ppm K içeren düzeylerde topraklara uygulanmıştır. Toprak örnekleri 30 ve 60 gün süreyle inkübasyona bırakılmıştır. Inkübasyon sonunda toprak örneklerinde fikse edilen potasyum miktarları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre doğal olarak fikse edilmiş en yüksek potasyum değerleri killi tın bünyeli smektit tipi kilin hakim olduğu toprakta belirlenmiştir. K fiksasyonu bütün HA dozlarında inkübasyon süresine bağlı olarak önemli miktarda azalmıştır ($p<0.05$).

Vaughan and Ord (1982), humin asidi ve ondan elde edilen asit özlü artıkların ksantin-ksantin oksidaz sistemi içinde oluşturulan süperoksit radikallerinin üretimini harekete geçirdiğini ortaya koymuşlardır. Çeşitli yapay humin asitlerinin basit fenolik maddelerin oksidasyonunun hızlandığını, ancak bu hızlandırmanın derecesinin başlangıçta fenole bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Araştırma sonucunda fulvo asit ve su ile ekstrakte edilebilir toprak organik maddesinin, öz üretiminin hızlandırılmasında humin asitten daha az etkili olduğu belirlenmiştir. Süperoksit dismutazın aktivitesi oksijeni yok edici bir enzim ve aynı zamanda humin asit tarafından arttırılmıştır. Bununla beraber, fulvo asit su ile ekstrakte edilebilir, toprak organik maddesinin dismutazın aktivitesi üzerinde çok az etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Vaughan *et al.* (1974), humik asitin etkisini farklı iki biyolojik sistemde incelemişlerdir. Humik asit uygulanan ortamlarda şeker pancarı yetiştirmişler ve aldıkları sonuca göre örneklerde invertaz enzim aktivitesinin arttığını gözlemişlerdir. Ayrıca, humik asit katılan agar ortamında yetiştirilen *Actinomycelates* çeşitlerinin sporlarında da artış

olduğunu bulmuşlardır. Araştırmacılar, elde ettikleri sonuçların humik asitin bileşimindeki aromatik bileşiklerden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Humik asit bitki gelişimini artırdığı gibi kök bölgesindeki toprak florasını da değiştirir. Mikrobiyal aktivitedeki değişiklik de muhtemel bitki gelişimini artırmaktadır. Bu da kök bölgesindeki mikrobiyal aktivite sonucu oluşan giberillinler ve oksinler yardımıyla olmaktadır. Humik asitin bitki gelişimine olan etkisi, iyon değişimi yapıp bitkinin kullanımına sunması ile doğrudan olabileceği gibi mikrobiyal aktiviteyi artırarak bunların sonucunda oluşan hormonlarla dolaylı da olabilmektedir (Vaughan *et al.* 1974).

Yapılan çalışmalar arasında humik asitin bitki gelişimini artırdığını gösteren çok sayıda kaynak bulunmaktadır. Ancak bitki gelişimi üzerine humik asitin yaptığı etkinin hangi mekanizma ile gerçekleştiği netliğe kavuşturulamamıştır. Humik asit bitki gelişimini artırmakla birlikte kök bölgesi ve toprak mikro florasını da etkilemektedir. Bu da kök bölgesinde mikrobiyal aktivite sonucu oluşan giberellin ve oksinler yardımı ile gerçekleşmektedir (Vaughan and Linehan 1976).

Ferretti *et al.* (1991), mısır fidelerinin kükürt asimilasyonu üzerine ortama verdikleri humik maddelerin etkilerini araştırmışlardır. Mısır fidelerini 0, 15, 30 ve 50 mg/lt düzeyinde humik maddelerin bulunduğu çözeltiler içerisinde yetiştirmişlerdir. Araştırmanın sonucunda, bitkilerin 15-30 mg/lt humik madde düzeyinde protein kapsamları, ATP-Sülfiraz (ATP-S) ve O-Asetil Serin Sülfiraz aktivitelerinin humik maddeler tarafından arttırıldığını belirlemişlerdir. 30-50 mg/lt humik madde düzeyinde yaprak klorofil kapsamı kontrole göre % 70-90 oranında düştüğünü belirlemişlerdir. Araştırmacılar, düşük molekül ağırlığındaki humik maddelerin mısırın kükürt asimile etme yeteneğinde önemli bir role sahip olduğu sonucunu elde etmişlerdir.

Padem *et al.* (2003), ağaç işleme sanayinden çıkan atık organik maddelerin, örtü toprağı olarak kullanılma olanağını ve bu materyale humik asit uygulamalarının kültür mantarı (*Agaricus bisporus*) üretimine etkilerini saptamak amacıyla bir araştırma yapmışlardır.

Denemelerde, örtü toprağına % 0, 0.3 ve 0.6 oranlarında humik asit uygulanmıştır. Atık organik maddenin % 0 humik asit uygulamasında en yüksek verim (% 26.287) alınmıştır. En düşük verim % 0.6 uygulamasından elde edilmiştir.

Ünsal ve Sözüdoğru Ok (2001), bira fabrikası atığı dışında çay atığı, kompostlanmış üzüm posası, atık mantar kompostu, kentsel atık çamuru, kompostlanmış ağaç kabuğı ve tütün atığından elde ettikleri humik asitlerin özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmacıların bildirdiğine göre; değişik atıklardan elde edilen humik asit miktarları ve bunların kimyasal bileşimleri farklılıklar göstermektedir. Ekstrakte edilen ve saflaştırılan humik asit miktarı en fazla kompostlanmış ağaç kabuğunda bulunmuş, bunu kompostlanmış üzüm posası, çay atığı, bira fabrikası atığı, kentsel atık çamuru, atık mantar kompostu ve tütün atığı izlemiştir. Entisol toprakta ise en düşük humik asit miktarı elde edilmiştir. Atıkların organik karbon ve azot içerikleri de değişkenlik göstermekle birlikte; kompostlanmış ağaç kabuğunda organik karbon, bira fabrikası atığında da azot diğerlerine göre daha yüksek bulunmuştur. Toplam asitlik bira fabrikası atığında kentsel atık çamur ve kompostlanmış ağaç kabuğundan biraz daha düşük, diğer atıklardan ve Entisol topraktan daha yüksek çıkmıştır. Bira fabrikası atığının fenolik hidroksil grupları kentsel atık çamuruyla birlikte daha yüksek bulunmuş, karboksil gruplarının ise oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Organik madde miktarı, pH ve EC değerleri bira fabrikası atığında sırasıyla % 27.9, 6.99 ve 4.9 dS/m olarak belirlenmiştir.

2.5 Piyasada Satılan Farklı Formlardaki Humik Asitlerin Bitkiler Üzerine Etkileri

Pılanalı *et al.* (2002), katı ve sıvı formdaki humik asitin iki sene üst üste uygulamalarının çileğin meyve şeker kapsamlarına ve meyve şekeri ile toprağın bitki besin kapsamları arasındaki ilişkiler üzerine etkilerini sera denemesiyle belirlemişlerdir. Katı formdaki humik asitin (% 85 humik asit, Agrolig) 0, 10, 20, 30, 40 kg/da uygulamaları dikimden önce; sıvı formdaki humik asitin (% 15 humik asit, Blackjack) 0, 250, 500, 750, 1000 ml/da/ay düzeyleri damla sulamayla verilmiştir. Denemede humik asitle beraber 20 kg N /da, 10 kg P₂O₅/da ve 40 kg K₂O /da düzeyindeki kimyasal gübre damla sulama ile uygulanmıştır. Katı formdaki humik asitlerin indirgen şeker, sakaroz, toplam şeker kapsamlarına ve sıvı humik asitin indirgen şeker

kapsamlarına önemli etkisinin olmadığı; sıvı formdaki humik asit kullanımının sakaroz ile toplam şeker kapsamlarına istatistiki olarak önemli etkisinin olduğu belirlenmiştir. Meyve şekeri ile toprağın bitki besin madde kapsamları arasındaki ilişkilerde, sıvı humik asit uygulamalarının katı humik asite göre daha etkili olduğu bulunmuştur.

Apaydın (2002), yetiştirme ortamlarına humik asit katkısının domates ve hıyar fidelerinin gelişimi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla bir araştırma yürütmüşlerdir. Araştırmanın birinci aşamasında domates ve hıyar fideleri torf ile standart harç ortamlarında yetiştirilmiş ve 0, 10, 20, 40 g/10 l dozlarında humik asit tohum ekiminden önce verilmiştir. Kontrol torf ortamı ile 40 g/10 l humik asit ilave edilen torf ve standart harç ortamları birçok özellik yönünden istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Birinci aşama sonucunda, yetiştirme ortamlarına ilave edilen en yüksek doz olan 40 g/10 l'de, fide kalite değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu nedenle ikinci aşamada humik asitin uygulama miktarları artırılarak 80 ve 160 g/10 l dozları da uygulanmıştır. Ancak humik asitin yüksek dozlarının uygulanması beklenen olumlu etkiyi göstermemiştir. Üçüncü aşamada, ortam ve humik asitin etkinliğini artırmak amacıyla standart harç ve torf ortamlarına ek olarak ithal torf ve besin maddesince zenginleştirilmiş yerli torf ve sıvı humik asit kullanılmıştır. Deneme sonucunda katı humik asit yerine sıvı humik asit kullanımının ve yetiştirme ortamlarının besin maddesince zenginleştirilmesinin fide gelişiminde önemli etkiler gösterdiği tespit edilmiştir.

Cangi vd. (2003), Ordu ilinde, Hayward (*A. deliciosa*) kivi çeşidine ait bitkiler üzerinde bir araştırma yürütmüşlerdir. Potasyum sülfat gübresi 6 yaşındaki bitkilere 0, 200, 400, 600 ve 800 g; Potasyum humat gübresi ise 5 yaşındaki bitkilere 0, 20, 30, 40 ve 50 ml düzeyinde uygulanmıştır. K_2SO_4 ve K-Humat uygulamalarının meyve verimi (kg/omca), ortalama meyve ağırlığı (OMA, g) ve suda çözünabilir kuru madde (SÇKM, %) oranı ve yaprakların N, P ve K miktarları üzerine etkileri araştırılmıştır. K_2SO_4 uygulamaları verim ve SÇKM miktarlarını artırmış olup, potasyum humat uygulamalarında bu artış istatistiki düzeyde olmamıştır. Her iki gübre uygulaması OMA'da artış sağlarken, bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. K_2SO_4 ve K-Humat uygulamaları ile yaprakların K içeriği arasında pozitif ilişki belirlenmiştir. Yaprakların P içeriği her iki yılda da tüm uygulamalarda yeterli, N ve K içerikleri ise ilk

yıl yeterli düzeyde saptanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda, 6-7 yaşındaki kivi anaçlarından yüksek verim ve istenilen özellikte meyve alabilmek için bitki başına 400-500 g K₂SO₄ gübre uygulaması önerilmiştir. K-Humat gübre uygulamasından tatminkâr sonuçlar elde edilemediği için herhangi bir öneri yapılmamıştır.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin alınması ve analize hazırlanması

Araştırmanın amacı doğrultusunda, piyasadan çeşitli firmalara ait birer litrelik, toplam 14 adet sıvı formda humik asit örneği, üretimi yapılan fabrikalardan (Konya, Ankara, Mersin, İstanbul ve Antalya) ve satış noktalarından temin edilmiştir. Toplanan örneklerin iki tanesi ithal, on iki tanesi ise yerli üründür. Örnekler, analiz süresince güneş görmeyen, serin bir ortamda muhafaza edilmiştir.

3.2 Yöntem

Sıvı haldeki humik asit örneklerinde yapılan bazı analizler aşağıdaki şekilde açıklanmıştır.

3.2.1 Kuru madde ve kül miktarı

Humik asit örneklerinin nem içeriklerinin ve kuru madde kapsamlarının saptanması ‘Yöntem 1’ (Kacar 1994) ve ‘Yöntem 2’ (Anonymous 1995) olmak üzere iki metoda göre yapılmıştır.

Yöntem 1’de örnekler 65 °C’de bir gün süreyle etüvde bekletilmiş ve oda sıcaklığını alıncaya değin desikatörde bekletildikten sonra tartımı alınmıştır. Buna göre analizi dört paralelli olarak yapılan örneklerin kuru madde miktarları hesaplanmıştır.

Yöntem 2’de diğer yöntemden farklı olarak, örnekler bir gün boyunca 105 °C’deki etüvde bekletildikten sonraki tartımı alınmıştır. Analiz üç paralelli olarak yapılmıştır.

Sıvı haldeki humik asit içerikli örneklerin kül miktarları ise Ozdoba vd. (2001)'in belirttiği şekilde 700 °C'deki kül fırınında 3 saat süresince yakılması sonucu ağırlıklarının tartımı alınmıştır. Daha sonra örneklerin 'sıvı' ve 'nemi giderilmiş' haldeki % kül miktarları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

3.2.2 Yoğunluk

Sıvı haldeki humik asit örneklerinin yoğunlukları belirli bir hacim içerisindeki ağırlıkları alınarak hesaplanmıştır (Özkan 1985).

3.2.3 pH

Üç paralelli olarak hazırlanan humik asit örnekleri 1:10 oranında sulandırılmıştır Çıkan ekstraktın pH değerleri cam elektrotlu pH metreden okunmuştur (Anonim 2004).

3.2.4 Suda çözünebilir K₂O

Humik asit örnekleri sudaki ekstraktı alınarak fleymfotometrik yöntemle tayin edilmiştir (Kacar 1990). Tüm örnekler 1/1000 oranında sulandırıldıktan sonra Whatman No.42 filtre kağıdından geçirilmiştir. Çıkan ekstraktın alet okuma değeri fleymfotometreden saptanmıştır. Her örnek analize üç paralelli olarak hazırlanmış ve yapılan analiz iki kez tekrar edilmiştir. Çıkan sonuçların ortalaması alınarak % K ve % K₂O değerleri hesaplanmıştır.

3.2.5 Organik karbon

Organik karbon tayininde iki yöntem kullanılmıştır. Birinci yöntem yüksek sıcaklıkta yakılan örneklerden çıkan karbon gazının ölçülmesine dayanan karbon cihazı yöntemidir. Örnekler belirli miktarlarda tartılarak PRIMACS SLC TOC ANALYZER (model CS22) cihazında ölçümleri yapılmıştır ve toplam karbon değerleri saptanmıştır. Aletin çalışma prensibine göre öncelikli olarak toplam karbon ve inorganik karbon

tespit edilmiştir. Bundan sonra toplam karbondan inorganik karbon çıkarılarak örneklerin organik karbon yüzdesi bulunmuştur. Standartlar için de oksalik asit ile kalsiyum karbonat kullanılmıştır (Yöntem 1).

İkinci yöntem organik karbonun kromik asitle yaş oksidasyonuna dayanan klasik Walkley-Black yöntemidir (Kacar 1994).

3.2.6 Organik madde

Örneklerin organik madde içerikleri yanma eksilmesi yöntemi esas alınarak Kacar (1994), Anonymous (1995) ve Ozdoba vd. (2001)'e göre hesaplanmıştır. Ayrıca yöntemler arasında kıyaslama yapmak amacıyla Walkley-Black metodu da kullanılmıştır.

Kacar (1994)'e göre belirli miktarlarda porselen kül kabında tartılan dört paralelli örneklerin, 105 °C'de 3 saat süreyle etüvde nemi uçurulmuştur. Ardından örnekler 550 °C sıcaklığındaki kül fırınında 5 saat tutulmuştur ve yanma sonrasındaki tartım alınarak organik maddesi hesaplanmıştır.

Anonymous (1995)'te belirtilen yöntemle göre sıvı humik asit örneklerinin belirli miktarlarda tartımı alınmış ve 105 °C sıcaklığındaki etüvde 3 saat bekletilmiştir. Bu şekilde nemi uçurulan örnekler 550 °C sıcaklığındaki kül fırınında 3 saat süreyle yanmaya maruz bırakılmıştır. Daha sonra örneklerin tartımı alınarak hesaplama yapılmıştır. Analizler üç paralelli olarak yürütülmüştür.

Ozdoba vd. (2001), leonardit ve humifike olmuş organik materyallerle ilgili yaptıkları bir çalışmada, kül miktarını belirlemek amacıyla kül fırınında örnekleri 700 °C'de 3 saat yakmışlardır. Araştırmalarını yaptığımız humik asit örnekleri leonardit kaynaklı olduğundan ve yanma dereceleri arasındaki farkı görmek amacıyla bu yöntem de kullanılmıştır. Örnekler analize üç paralelli hazırlanmıştır.

Ayrıca sıvı örnekler belirtilen miktarlarda tartılarak Walkley-Black metoduna göre organik madde kapsamları hesaplanmıştır (Kacar 1994). Yöntemin esası doğrultusunda çözeltiler hazırlanmış tanık ve örnekler üç paralelli olarak analiz edilmiştir. Örneklerin demir amonyum sülfat heksahidrat çözeltisiyle titrasyonundan harcanan değer sonucunda organik madde miktarı bulunmuştur.

3.2.7 Toplam humik+fulvik asit

Sıvı haldeki humik asit örneklerinin toplam humik+fulvik asit yüzdeleri, Anonim (2003) tarafından bildiren ‘TS 5869 ISO 5073 Kahverengi Kömürler ve Linyitler-Humik Asitlerin Tayini’ metoduna göre saptanmıştır. Analiz dört tekrarlı olarak yapılmış, her örnek için üç paralel kullanılarak çalışılmıştır. Sonuçların ortalaması alınarak Çizelge 4.8’de belirtilmiştir.

Humik asit örneklerinden yöntemde belirtilen miktarlarda tartım alınmıştır. Arkasından üzerlerine sodyum pirofosfat çözeltisinden 150 ml ilave edilmiştir. Bu işlemten sonra örnekler, kaynar su banyosunda iki saat kadar ısıtılmıştır. Daha sonra örnekler su banyosundan alınıp soğutulduktan sonra 200 ml’lik balon jojeye aktarılarak saf su ile balon çizgisine kadar tamamlanmıştır. Elde edilen ekstraktan 5 ml alınarak bir erlene konulmuştur. Arkasından potasyum dikromat çözeltisinden 5 ml ilave edilip üzerine 15 ml derişik sülfürik asit konulmuştur. Bundan sonra örnekler kaynar su banyosunda 30 dk ısıtılmıştır. Örnekler alınıp soğutulduktan sonra 100 ml’ye seyreltilmiştir. Üzerine 3 damla 1,10 fenantrolin indikatörü damlatıldıktan sonra demir amonyum sülfat çözeltisiyle kırmızı renge dönünceye kadar titre edilmiş ve hesaplama yapılmıştır.

3.2.8 Toplam asitlik

Örneklerin toplam asitlik içeriklerini belirlemek için Schnitzer and Khan (1972) tarafından belirtilmiş olan yöntem kullanılmıştır. Üç paralelli ve üç tanıklı olarak yürütülen analizde örneklerden belirli miktarlarda tartım alınmıştır. Üzerlerine 0.2 N Ba(OH)₂ ilave edilmiştir ve ayrıca bu çözeltiden bir de tanık hazırlanmıştır. Bir gün

boyunca çalkalanan örnekler, filtre kağıdından geçirilmiştir. Elde edilen ekstrakt 0.5 N HCl zeltisiyle potansiyometrik olarak pH 8.4'e kadar titre edilmiştir. Yöntemin açıklaması doğrultusunda hesaplama yapılarak örneklerin meq/g cinsinden toplam asitlikleri bulunmuştur.

3.2.9 Karboksil grupları

Humik asit örneklerinin fonksiyonel gruplarından karboksil gruplarını belirlemek amacıyla Schnitzer and Khan (1972)'nin belirttiği yönteme göre analiz yapılmıştır. Bunun için örneklerden tartım alınarak üzerlerine 10 ml $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ zeltisi ve 40 ml saf su ilave edilmiştir. Ayrıca tanık hazırlanmıştır. Örnekler bir gün boyunca çalkalandıktan sonra filtre kağıdından geçirilmiştir. ıkan ekstraktlar NaOH zeltisiyle yaklaşık pH 9.8'e kadar titre edilmiş ve hesaplama meq/g cinsinden yapılmıştır.

3.2.10 Fenolik hidroksil grupları

Örneklerin fenolik hidroksil grupları Schnitzer and Khan (1972) tarafından bildirildiği gibi humik asit örneklerinin toplam asitlik değerinden karboksil gruplarının çıkarılması hesabıyla bulunmuştur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Sıvı Haldeki Humik Asit Örneklerinin Bazı Analiz Sonuçları

4.1.1 Örneklerin kuru madde ve kül değerleri

Araştırmada kullanılan sıvı haldeki humik asit örneklerinin kuru madde değerleri ‘Yöntem 1’ ve ‘Yöntem 2’ olarak ifade edilen iki farklı metoda göre hesaplanarak Çizelge 4.1’de verilmiştir. Ayrıca 3.2.1’de belirtildiği şekilde örneklerin 700 °C’lik sıcaklıkta kül fırınında 3 saat bekletilmesiyle % kül miktarları bulunmuştur.

Çizelge 4.1 Sıvı haldeki humik asit örneklerin kuru madde ve kül değerleri

Örnek no	Kuru Madde (%)		Kül (%)	
	Yöntem 1	Yöntem 2	* Sıvıda	**Kuruda
1	15.90	14.80	2.96	20.03
2	21.66	20.95	5.97	28.51
3	17.59	16.81	7.16	42.59
4	19.69	18.96	8.39	44.25
5	18.59	17.85	7.59	42.52
6	37.16	35.25	1.12	3.18
7	11.77	11.37	2.24	19.75
8	19.37	18.89	4.51	23.86
9	22.16	21.42	3.45	16.10
10	13.32	12.40	4.26	34.39
11	27.90	26.25	11.13	42.39
12	25.58	23.79	9.73	40.87
13	19.34	18.75	2.54	13.58
14	13.80	12.60	3.65	28.94
En düşük	11.77	11.37	1.12	3.18
En yüksek	37.16	35.25	11.13	44.25
Ortalama	20.27	19.29	5.34	28.64

* 700 °C 3 h yanma eksilmesi yöntemiyle elde edilen değer

** Nem uçurulup kurutulmuş miktarda

Humik asit örnekleri sıvı formda olduğu için istenmeyen buharlaşmaların meydana gelmesi, homojen bir örnekleme yapılamaması, aletten kaynaklı hataların var olması

sonucunda analizin ilk denemelerinde paraleller arasında farklılıklar çıkmıştır. Daha sonra bu hataları en aza indirmek için daha hassas çalışılarak etüvün sıcaklığına ve ortam koşullarına dikkat edilmiştir. Paralel sayısı artırılarak sonuçların kesinliği gözlemlenmiştir. Humik asit örnekleri yeterince çalkalanmış, örnekleme sırasında çökelti oluşmamasına özen gösterilmiştir. Görülmektedir ki analiz sırasında yapılabilecek en ufak hata ya da dikkatsizlik, farklı sonuçların çıkmasına neden olmaktadır. Bu yüzden özellikle sıvı örneklerin analizinde çok dikkatli çalışılmalıdır.

Çizelge 4.1’de, her iki yöntemden bulunan değerler karşılaştırıldığında sonuçlar birbirine yakın gibi görünse de kuru madde miktarları arasında farklılıkların çıktığı gözlemlenmiştir. İki yöntemde de kullanılan alet-ekipman aynı olsa da örneklerin etüvde bekleme sıcaklıklarının farklı olması sonuçları etkilemiştir. 1. yöntem de, 2. yöntem gibi 105 °C’de etüvde bekletilmesi gerekirken Kacar (1994)’te de belirtildiği gibi organik maddenin yüksek sıcaklıkta parçalanması nedeniyle kimi örneklerde ağırlık azalması görüldüğü için sıvı örneklerin 65 °C’de etüvde bekletilmesi uygun bulunmuştur. Çizelge 4.1 incelendiğinde humik asit örneklerinin tamamının kuru madde değerlerinin Yöntem 1’e göre Yöntem 2’de daha düşük çıktığı görülmektedir. Bu sonuç, 2. yöntemdeki örneklerin etüvde bekleme sıcaklıklarının daha yüksek olması şeklinde yorumlanabilir.

Analiz sonucunda çıkan kuru madde miktarları 1. yöntem için % 11.77-37.16 arasında değerler alırken, 2. yöntemde ise % 11.37-35.25 arasında değişim göstermiştir. Örneklerin sıvı haldeki kül miktarları % 1.12-11.13 ve nemi giderilmiş haldeki kül değerleri % 3.18-44.25 aralığında bulunmuştur.

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından hazırlanan ‘Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral, Özel, Mikrobiyal ve Enzim İçerikli Organik Gübreler ile Toprak Düzenleyicilerin Üretimi, İthalatı, İhracatı, Piyasaya Arzı ve Denetimine Dair Yönetmelik’te piyasada satışa sunulan sıvı haldeki humik asitlerin kuru madde miktarlarının etiketleri üzerinde belirtilmesi zorunlu ibaresi yer almamaktadır. Fakat bir örneğin diğer özellikleriyle birlikte kuru madde miktarının da bilinmesi çok önemlidir.

Bundan dolayı her ne kadar ürünün etiket bilgilerini değerlendiriyor olsak da bunun yanında bazı yorumlamalar ve hesaplamalar için kuru madde miktarını da tespit etmek gerekmektedir. Araştırmasını yaptığımız humik asit örneklerinin organik madde ve organik karbon yüzdesinin belirlenmesinde örneğin fırın kuru ağırlığının bilinmesi gerektiğinden bu aşama önemlidir.

Yapılan analiz sonucunda örneklerin, etüv içerisinde bekleme sıcaklıklarının kuru madde değerlerinde az da olsa bir farklılık yarattığı gözlemlenmiştir. Fakat bu küçük gibi görünen detay kuru madde içerisindeki organik karbon ve organik madde miktarlarını da etkilemektedir. Dikkati çeken nokta ise iki yöntemden çıkan sonuçların her örnek için farklı oranlarda olmasıdır. Örneğin Çizelge 4.1 incelendiğinde en büyük fark 6 no'lu örnekte görülmektedir. Buna göre sıcaklık farklılıkları analiz sonuçlarını etkilemiştir.

Kuru madde tayini, diğer analizlerde gerekli olan hesaplamalar için önemlidir. Bunun yanında sağlıklı sonuçlara ulaşılabilmesi için iki yöntem arasında böyle bir karşılaştırma uygun bulunmuştur.

4.1.2 Örneklerin yoğunluk değerleri

Araştırmasını yaptığımız humik asit örnekleri sıvı formda olduğundan bazı analizlerin sonuçlarının hesaplanmasında veya yorumlanmasında örneklerin yoğunluklarını da hesaba katmak gerekmektedir. Ayrıca bir toprak düzenleyicinin toprağa ne kadar verileceğinin saptanmasında yine yoğunluk değerlerinin bilinmesi önemlidir. İşte bu gibi nedenlerden dolayı Çizelge 4.2 oluşturulmuştur.

Çizelge 4.2 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin yoğunluk değerleri

Örnek No	Yoğunluk değerleri (g/cm ³)
1	1.12
2	1.16
3	1.17
4	1.15
5	1.13
6	1.25
7	1.09
8	1.18
9	1.23
10	1.10
11	1.22
12	1.20
13	1.19
14	1.12
En düşük	1.09
En yüksek	1.25
Ortalama	1.17

Çizelge 4.2’de görüleceği gibi humik asit örnekleri 1.09 g/cm³’ten (7 no’lu örnek) 1.25 g/cm³’e (6 no’lu örnek) kadar değişen yoğunluklara sahiptirler. Ortalama yoğunlukları 1.165 g/cm³ olarak bulunmuştur. Dikkat edilirse Çizelge 4.1’de humik asit örneklerinden en düşük neme (kuru madde miktarından dolayı) 6 no’lu örnek sahipken, en yüksek % nemin 7 no’lu örnekte olduğu görülmektedir.

Toprak düzenleyicilerin yer aldığı yönetmelikte sıvı haldeki humik asitlerin yoğunluklarının etiket bilgisinde verilmesi zorunlu değildir. Fakat her sıvının yoğunluğu farklı olacağından, topraktan ya da yapraktan uygulanacak humik asitin dozunun ayarlanmasında yoğunluk değerinin bilinmesi önemlidir.

4.1.3 Örneklerin pH değerleri

Yönteme göre 1:10 oranında sulandırılan humik asit örneklerinin analizi üç paralelli olarak yapılmıştır. Her örneğin paralellerinden çıkan sonuçlar alınarak en düşük ve en

yüksek pH değerlerinden bir aralık oluşturulmuştur ve etiket bilgileriyle karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.3 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin pH değerleri

Örnek no	pH	Etiket bilgileri
1	8.93 ~ 9.12	9 ~ 11
2	9.41 ~ 9.52	10 ~ 12
3	12.54 ~ 12.63	11 ~ 13
4	12.62 ~ 12.74	11 ~ 13
5	12.45 ~ 12.68	11 ~ 13
6	4.94 ~ 5.28	5
7	9.16 ~ 9.23	9 ~ 10
8	8.38 ~ 8.47	8 ~ 10
9	9.38 ~ 9.56	9 ~ 10
10	9.29 ~ 9.39	11,6
11	9.69 ~ 9.77	8 ~ 10
12	12.29 ~ 12.96	10 ~ 12
13	7.24 ~ 7.56	7 ~ 9
14	10.13 ~ 10.22	10
En düşük	4.94 ~ 5.28	
En yüksek	12.29 ~ 12.96	
Ortalama	9.75 ~ 9.94	

Kacar (1994)'ün bildirdiği gibi günümüzde toprak pH'sını belirlenmesinde ortak kullanılan bir yöntemle sahip bulunmamaktayız. Değişik laboratuvarlarda pH belirlemelerinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler; analizi yapılacak örneklerle saf suyun karıştırılma oranları yönünden farklı oldukları gibi süspansiyonun karıştırılma biçimi, okuma öncesi bekleme süresi gibi çeşitli yönlerden ayrımlılık göstermektedir. Örneğin Bozkurt (2005), peatlerle ilgili yapmış olduğu bir çalışmada Gabriels ve Verdonck (1992)'nin bildirmiş olduğu 1:3 oranında peat-saf su karışımından pH tayinini kullanırken, Jackson (1958) farklı çalkalama ve okuma sürelerindeki 1:2.5 ve 1:5 toprak-su karışımında pH belirlenebileceğini açıklamıştır. Genellikle pH tayini 1:2.5 ya da 1:5 oranında yapılırken humik asit örneklerinin yoğun ve koyu renkli olması sebebiyle sulandırma miktarı artırılabilir. Çalışmamız humik asit örneklerinin etiket bilgileri üzerine olduğundan standart alınan 1:10 oranında örnek-saf su karışımında pH okuması yapılmıştır (Anonim 2004).

pH tayininin ilk denemelerinde örneklerin filtrasyonu sırasında süzölmelerde sıkıntılar gözlenmiştir. Kimi örnekler filtre kağıdından kolayca süzölerek berrak bir ekstrakt çıkartırken, kimi örnekler içerdiği partiküllerin boyutundan dolayı filtre kağıdından geçerek süzüğün homojenliğini etkilemiştir. Bazı örnekler ise tamamıyla filtre kağıdından geçemeyerek bir kısmı filtre kağıdında kalmıştır. Halbuki sağlıklı bir analiz yapabilmek için sulandırılmış örneğin tamamını ya da tamamına yakın kısmını süzdürebilmek gerekmektedir. Bu gözlemlere örnek olarak 1, 2, 4, 5, 6 ve 7 no'lu humik asitlerin çok kolay süzöldüğünü; 8, 9, 12 ve 13 no'lu örneklerin ise çok zor süzöldüğünü söyleyebiliriz. Buna göre her örneğin yoğunluğu, içerisindeki taneciklerin büyüklük ya da küçüklüğü farklı olduğu için kullanılacak olan filtre kağıdının niteliği de önemli olduğu anlaşılmaktadır. Bu gözlemlerden yararlanılarak her örneğin içeriğine uygun kaba ve ince filtre kağıdı kullanılarak Çizelge 4.3'teki en güvenilir sonuçlar oluşturulmuştur. Çıkan değerlere bakıldığında sıvı humik asit örneklerinin ağırlıklı olarak 9.12 ve 12.96 pH aralığında değiştiği görölmektedir. En yüksek pH değerinde 12 no'lu örnek çıkmıştır. Çizelge'de dikkati çeken nokta 6 no'lu örneğin pH okumasıdır. 4.94~5.28 pH'sıyla diğer örneklerle göre en düşük pH değerindedir. Bu humik asit ithal bir örnektir ve içeriğindeki fulvik asit yüzdesi humik asitine göre daha yüksektir. Bu sebepten dolayı da pH değeri de daha düşük çıkmıştır.

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'nın hazırlamış olduğu yönetmeliğe göre sıvı haldeki humik asit içerikli ürünlerin pH değerlerinin etiketi üzerinde belirtilmesi zorunludur (Anonim 2004). Buna göre Çizelge 4.3'ten de göröldüğü gibi örneklerin pH sonuçları etiket bilgileriyle karşılaştırılmıştır ve sadece 2 ve 10 no'lu örneğin farklı çıktığı görölmüştür. Onun dışındaki bütün örnekler etiket bilgileriyle uyumludur.

Sonuç olarak kullanılan pH yöntemi ve analizi, pratik bir metottur. Fakat hata yapma payı az gibi görünse de her örneğin farklı yoğunluklarda olması ve içeriğindeki partikül boyutunun farklı olması sonuçları yanıltabilir. Sağlıklı sonuçlar için bu işlemlere dikkat edilmelidir.

4.1.4 Örneklerin suda çözünebilir K₂O değerleri

Suda çözünebilir potasyum belirlenmesinden bulunan % K ve % K₂O değerleri Çizelge 4.4'de gösterilmiştir ve sonuçlar örneklerin etiket değerleriyle karşılaştırılmıştır. Sıvı humik asit örneklerinin analizi üçer paralelli ve iki tekrarlı okumalı olarak yapılmıştır. Çıkan sonuçların ortalamaları alınarak % K ve % K₂O değerleri Kacar (1990)'a göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin K ve K₂O değerleri

Örnek no	K (%)	K ₂ O (%)	Etiket bilgileri K ₂ O (%)
1	2.62	3.15	2.5
2	3.58	4.32	4
3	4.51	5.44	5
4	5.43	6.55	-
5	5.21	6.28	-
6	2.84	3.42	3.4
7	1.31	1.58	-
8	0.96	1.15	1
9	5.01	6.04	6
10	2.47	2.97	-
11	2.55	3.07	2
12	2.94	3.54	3
13	2.15	2.58	2
14	1.59	1.91	1
En düşük	0.96	1.15	
En yüksek	5.43	6.55	
Ortalama	3.08	3.71	

Sıvı haldeki humik asit örnekleri yoğun ve koyu renkli örneklerdir. Bu yüzden okumalarda fleymfotometreden sağlıklı bir sonuç alabilmek için örneklerin en uygun sulandırma faktörü belirlenerek 1/1000 oranında sulandırma yapılmıştır. Çünkü yapılan ilk denemelerde örneklerin filtre kâğıdından iyi bir şekilde süzülmediği veya birçoğundan çıkan süzüğün berrak olmadığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.4 incelendiğinde 1 ve 11 no'lu örneklerin % K₂O değerlerinin etiket bilgilerine göre daha yüksek çıktığı, diğer bütün humik asit örneklerinin etiket değerleriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Örneklerin K₂O yüzdeleri 1,15-6,55 arasında değişmektedir.

Dikkat edilmesi gereken nokta, 4, 5, 7 ve 10 no'lu örneklerin % K₂O miktarlarının etiket üzerinde belirtilmemiş olmasıdır. Bu yüzden bir kıyaslama yapılamamıştır. Halbuki Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'nın yayımlamış olduğu yönetmelikte sıvı haldeki humik asit içerikli ürünlerin yüzde K₂O değerlerinin belirtilmesi zorunludur.

Analiz sonucu çıkan potasyum değerleri Çizelge 4.4'te de görüldüğü gibi düşük yüzdelerde olduğundan ve önerilen ya da toprağa uygulanan humik asit dozları az olduğundan sıvı humik asitlere potaslı bir gübreleme kaynağı olarak bakmak çok doğru olmayacaktır (Çizelge 4.5). Bunu, Çizelge 4.2'de verilmiş olan, örneklerin yoğunluk değerlerinden faydalanarak hesaplamak mümkündür. Buna göre oluşturulmuş Çizelge 4.5'te sıvı haldeki humik asitlerin 1 lt'siyle 1 dekara verilecek potasyum miktarı verilmiştir.

Çizelge 4.5 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin toprağa kazandırdıkları potasyum miktarları

		1 litre humik asit ile toprağa verilen K ₂ O
Örnek no	K ₂ O (g/100ml)	(kg/da)
1	3.53	0,035
2	5.01	0,050
3	6.36	0,063
4	7.53	0,075
5	7.10	0,071
6	4.28	0,043
7	1.72	0,017
8	1.36	0,014
9	7.43	0,074
10	3.27	0,033
11	3.75	0,038
12	4.25	0,043
13	3.07	0,031
14	2.14	0,021

Çizelge 4.5'te görüldüğü gibi bir litre humik asitin toprağa uygulanması halinde toprağa verilmiş olan potasyum miktarları oldukça düşüktür. Örnekler sıvı halde olduklarından dolayı yoğunlukları hesaba katılarak 100 ml'deki K₂O miktarları bulunmuştur. Daha sonra bir dekara uygulanacak olan bir litre humik asitin, toprağa kazandıracağı K₂O miktarı, g ve kg cinsinden verilmiştir. Sıvı humik asit örnekleri en az 1 litrelik şişelerde satıldığından dolayı Çizelge'de verilen değerler de minimum miktara göre hesaplanmıştır. Aslında toprağa uygulanacak humik asit miktarı ürün çeşidine göre değişmektedir. Örneğin sebze ve meyvelerde, dekara ihtiyaca göre 800 - 1000 ml'den 4-5 lt'ye değin humik asit uygulanabilmektedir. Ağaçlarda ise bu miktar biraz daha artmaktadır. Fakat kaç litrelik bir uygulama yapılırsa yapılsın bu örneklerle toprağa verilecek olan K₂O miktarını önemli kılmayacaktır.

4.1.5 Örneklerin organik karbon değerleri

Araştırmasını yaptığımız sıvı haldeki humik asitlerin özelliklerini, yapısını ya da içeriğini daha detaylı incelemek için etikette geçen değerlerinin yanında birtakım analizlere de başvurmamız gerekmektedir. Bu analizlerden bir tanesi de karbon tayinidir. Örneklerin organik karbon değerlerini saptamak ve yöntemler arası farklılıkları görmek amacıyla iki yönetime göre karbon analizi yapılmıştır. 'Yöntem 1' ve 'Yöntem 2' başlığı altında organik karbon değerleri, örneklerin kuru maddelerinden hesaplanarak Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Yöntem 1'de humik asit örneklerinin karbon yüzdeleri, PRIMACS SLC TOC ANALYZER (model CS22) cihazından okunan değerlere göre hesaplanmıştır. Sıvı örnekler belirli miktarlarda tartıldıktan sonra cihaz içerisine yerleştirilerek toplam ve inorganik karbon miktarları bulunmuştur. Organik karbon yüzdesi ise toplam karbonun inorganik kısmından çıkarılmasıyla hesaplanmaktadır. Fakat örneklerin inorganik karbon yüzdeleri sıfır ya da buna yakın değerlerde çıktığı için alet tarafından okunamamıştır. Bundan dolayı örnekler için inorganik karbon yüzdeleri sıfır kabul edilerek toplam karbon direkt, organik karbon olarak gösterilmiştir ve bu değer 'Karbon Cihaz Değer'i (KCD) olarak ifade edilmiştir.

Çizelge 4.6 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin karbon değerleri

KARBON		Yöntem 1 (% C)		Yöntem 2(% C)	
Örnek no	Karbon cihaz değeri	Kuru maddede	Walkley-Black	Kuru maddede	
1	6.54	44.20	7.13	48.22	
2	7.24	34.56	6.36	30.36	
3	3.42	20.34	3.86	22.97	
4	4.64	24.47	4.47	23.59	
5	4.47	25.04	4.48	25.11	
6	10.86	30.81	9.81	27.84	
7	5.07	44.60	5.09	44.79	
8	8.10	42.89	7.76	41.10	
9	9.38	43.78	9.60	44.79	
10	2.81	22.66	3.72	29.98	
11	11.09	42.25	7.00	26.66	
12	6.13	25.77	6.42	27.01	
13	5.90	31.47	6.39	34.07	
14	4.23	33.56	5.70	45.21	
En düşük	2.81	20.34	3.72	48.22	
En yüksek	11.09	44.60	9.81	22.97	
Ortalama	6.42	33.31	6.27	33.69	

Ayrıca örneklerin kuru maddeleri içerisindeki karbon miktarları hesaplanarak Çizelge 4.6'da 'kuru maddede % C' ifadesi kullanılmıştır. Burada görülen humik asit örneklerinin organik karbon yüzdesi, Anonymous (1995)'e göre bulunan örneklerin kuru madde miktarı baz alınarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6'da görülen 'Yöntem 2' ise Walkley-Black analiz metodundan bulunan organik karbona göre hesaplanmıştır ve sıvı humik asit örneklerinin analiz sonrası çıkan karbon yüzdeleri 'Walkley-Black (% C)' olarak ifade edilmiştir. Bu değerler kuru maddeleri içerisindeki miktarlarına göre oranlanarak % organik karbon miktarları Yöntem 1'de ifade edildiği gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6 incelendiğinde Yöntem 1'e göre örneklerin organik karbon değerlerinin % 20.34-44.60 arasında değiştiği görülmektedir. Yöntem 2'de ise bu değerler % 22.97-

44.79 aralığındadır. Buna göre her iki yöntemden çıkan sonuçlar karşılaştırıldığında örneklerin 9 tanesinin (1, 3, 5, 7, 9, 10, 12, 13 ve 14 no'lu) organik karbon değerlerinin Walkley-Black (Yöntem 2) yönteminde Yöntem 1'e oranla biraz yüksek çıktığı görülmektedir. Bu farkın oluşma sebebi, kullanılan yöntemlerdeki farklılıklardan çıkmaktadır. Örneğin, Yöntem 1'de humik asit örneklerinin sadece tartımları alınıp hiçbir el değmeden, karbon analizi için tasarlanmış cihazdan okuması yapılırken Yöntem 2'de hata payı yüksek olabilecek durumlarla karşı karşıya kalılabilmektedir. Çalışılan humik asit örneklerinin organik madde içeriği normal topraklardan yüksek olduğu için titrasyon sırasında renk dönemecine dikkat ederek hassas çalışmak çok önemlidir.

Burada karşılaşılan diğer önemli bir bulgu da; Yöntem 2'de organik karbonun % 77'sinin okside olabileceğini öngören kabulün referans kabul ettiğimiz karbon alet okuma değeriyle örtüşmesidir.

Yöntem 2'deki karşılaşılabilecek sıkıntılar bu tekrarlar sonucunda bulunmuştur. Denemelerin ilk başlarında örneklerin paralelleri arasında farklılıklar çıkmıştır. Bu durumdan yola çıkılarak analize hazırlanan örneklerin tartım miktarları düşürülmüştür. Kullanılacak çözeltiler daha dikkatli hazırlanmış ve günlük olmasına özen gösterilmiştir. Titrasyon sırasında örneklerin renk değişimine ve bu esnada kullanılan çözeltinin derişimine dikkat edilmiştir.

Yöntem 1, Yöntem 2'ye göre daha pratik ve hata payı az olan bir metottur. Çünkü aletten çıkabilecek sorunlar dışında insan kaynaklı bir sorun oluşturmamaktadır. Bu yöntem için de öncelikli tekrarlar yapıp aletin çalışma prensibi yeterince çözümlenmiştir. Ayrıca denemeler sonucunda örnekler için uygun olabilecek standart aralıkları belirlenmiş ve buna göre tartımları alınmıştır. Cihazın doğru okuma yapıp yapmadığını görmek amacıyla organik karbon yüzdesi bilinen ve standart olan oksalik asit kullanılmıştır. Ayrıca inorganik kısmı belirlemek için standart olarak kullanılan CaCO_3 'ün alet okumasında verdiği sonuç, aletin doğru çalıştığını göstermiştir.

Her iki yöntem için uzun zamanlı çalışılıp birçok tekrar ve deneme yapılarak bu kanıllara ulaşılmıştır.

Peatin organik karbon içerikleri genellikle % 12-70 arasında değişmektedir. Bu geniş değer organik materyalin çeşidine ve ayrışma derecesine bağlı olup, muhtemelen kullanılacak analitik yöntemin belirlenmesinde de etkin rol oynamaktadır (Andriesse 1988).

Karbon, humik ve fulvik asitlerde temel elementtir ve toprak humik asitinin elementel birleşiminde % 53.8-58.7 arasında karbon bulunmaktadır (Buffer 1988). Schnitzer ve Khan (1972)'nin belirttiğine göre, topraktan elde edilen humik maddelerin elementel analizi sonucunda, en fazla bulunan elementlerin C, H, O, N ve S olduğu saptanmıştır. Buna göre humik asitlerin bileşimindeki karbonun % 53.8-60.4; hidrojenin % 3.70-5.80; azotun % 1.60-4.10; kükürtün % 0.40-1.10 ve oksijenin % 31.9-36.8 arasında değiştiği görülmüştür.

Schnitzer and Vendette (1975), kuzey kutup bölgesi toprakları üzerinde yapmış oldukları bir araştırmada ekstrakte ettikleri humik asit karbonunu % 56.2 olarak belirlemişlerdir.

Varshovi and Sartain (1993), ticari olarak kullanılan bir humatın ayrışması süresince meydana gelen kimyasal değişimi ve özelliklerini araştırdıkları çalışmada, humatın organik bileşiminin, % 59 C, % 36 O ve % 5 H'den oluştuğunu ve bu bileşimin humik asitin yapısı olduğunu ifade etmişlerdir.

Usta vd. (1996), 6 farklı yöreden 0-20 cm derinliğinden aldıkları peat ve peat benzeri materyallerin bazı fizikokimyasal ve kimyasal özellikleri ile humik ve fulvik asit kapsamalarını araştırmışlar ve incelenen peat topraklarının humik asit fraksiyonunda % 52.89-64.10 oranlarında organik C bulmuşlardır.

Yapılan bu araştırmalar değişik kaynaklardan elde edilen humik asitlerin karbon yüzdelerinin de farklı olduğunu ortaya koymaktadır. Fakat Çizelge 4.6'da görülen

karbon değerleri, bu çalışmalardan elde edilen karbon değerlerinden daha dşşk bulunmuştur. Analiz sonucu bulunan karbon miktarları (AOD) % 20.34-44.60 arasında değişim göstermiştir. Sonuçların bu şekilde çıkması, çalışılan örneklerin saf humik asitler olmayıp elde edilme aşamasında diğer organik ve inorganik bileşiklerin de ekstrakte geçmesi şeklinde açıklanabilir. Çünkü örneklerde humik asit saflaştırması yapılmamıştır. Piyasadan topladığımız sıvı humik asit örneklerinde ekstraksiyon, bunu izleyen fraksiyonlama ve saflaştırma işlemleri yapılmadan doğrudan analiz edilmişlerdir. Ama bunun yanında yapılan diğer birçok araştırmada farklı ve dşşk değerde karbon içerikleri görmek de mümkündür (Simandl vd. 2001, Bozkurt 2005).

Simandl *et al.* (2001), British Colombia'daki Kamloops bölgesinde bulunan Red Lake maden ocağından aldıkları leonardit-leonardit tipi materyaller üzerinde bir araştırma yapmışlardır. Çalışmada bu bölgenin çeşitli yerlerinden alınan 7 rneği, C, H, O, N ve S miktarlarını ICP cihazında analiz etmişlerdir. Sonuçlara göre C % 10.00-51.30; H % 1.08-4.60; O % 5.65-25.20; N % 0.01-1.35 ve S % 0.34-1.39 olarak bulunmuştur. Araştırmacılar maden ocağından elde edilen organik materyalin leonardit ya da humat olarak tanımlanabileceğini bildirmişlerdir.

Peat materyallerinin bulunduğu alanlarda, yüzey toprağından alt katlara doğru gidildikçe karbon miktarı % 58'den % 25'e kadar değişmektedir (Kanatpaty 1976).

Velasco *et al.* (2003), toprak ve evsel atıklardan oluşturulan kompost içerisindeki humik asitler üzerine bir araştırma yapmıştır. Analizi yapılacak örneklerin 4 tanesi toprak, 1 tanesi kompost olarak hazırlanmıştır. Buna göre 5 adet örneğin elementel analiz sonuçları, IHSS'nin standart toprak (% 58.13 C) ve leonardit (% 63.81 C) için vermiş olduğu değerlerle karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre örneklerin C miktarlarının % 49.81-53.53 arasında değiştiği görülmüştür.

Ayuso *et al.* (1996), atık çamur ve atık çamur-evsel atık kompostundan elde edilen humik asitler üzerine yaptıkları bir araştırmada, peat, leonardit ve ticari humik asitlere göre hem elementel bileşim, hem de fonksiyonel grup kapsamı açısından farklılıklar

gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Evsel atıklardan ekstrakte edilen humik asitlerin, peat ve leonarditten ekstrakte edilen humik asitlere göre daha fazla C içerdiğini tespit etmişlerdir.

Bozkurt (2005), ayrışma dereceleri farklı peatler ve humik asit kapsamaları üzerine yaptığı bir çalışmada, farklı derinliklerden aldığı 4 adet peat örneğinin organik karbon değerlerini, Walkley-Black metodunu kullanarak % 11.82-42.28; elde etmiş olduğu humik asitlerin C miktarını ise % 20.53-45.80 arasında bulmuştur.

4.1.6 Örneklerin organik madde değerleri

Farklı yöntemlere göre belirlediğimiz humik asit örneklerinin organik madde miktarları karşılaştırılarak Çizelge 4.7’de verilmiştir. Organik maddeyi belirlemede, Kacar (1994)’ün belirttiği (550 °C-5 saat) yakma yöntemi, Anonymous (1995)’in 550 °C-3 saat kuru yakma metodu, Ozdoba *et al.* (2001)’in kullandıkları (700 °C-3 saat) yakma yöntemi ve Walkley-Black metodu kullanılmıştır.

Analiz sonuçları incelendiğinde, örnekteki organik madde miktarının bulunmasında her yöntemin farklı sonuçlar verdiği görülmektedir (Çizelge 4.7). Yanma eksilmesi yönteminde humik asit örneklerinin yanma sürelerinin farklı olması organik madde miktarını etkilemiştir. Bunu, Kacar (1994)’ün belirttiği metotta 550 °C’lik kül fırınında örnekler 5 saat yanarken, Anonymous (1995)’e göre 3 saat yanması şeklinde açıklayabiliriz. Bundan dolayı tüm örneklerin organik madde kapsamaları, Kacar (1994)’te daha yüksek değerlerde bulunmuştur. İlgili referans kurumlarda humik asit örneklerinin etiket bilgileri hazırlanırken organik maddenin hesaplanmasında Anonymous (1995) yöntemi kullanılmaktadır. Fakat Çizelge 4.7 incelendiğinde örneklerin organik madde miktarlarının % 2,92-29,65 arasında değiştiği, sadece 1, 2 ve 5 no’lu örneklerin etiket bilgileriyle uyumlu olduğu görülmektedir. 8, 11, 12 ve 13 no’lu örneklerin analiz sonuçları ise etiket değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca 4, 7, 10 ve 14 no’lu örneklerin etiketleri üzerinde organik madde miktarları belirtilmemiştir.

Çizelge 4.7 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin organik madde kapsamları

	Organik madde (%)					
	Yanma eksilmesi			Walkley-Black		
Örnek no	550 °C 5 sa	550 °C 3 sa	700 °C 3 sa	C %59 alındığında	Cihaz okuması C değeri ile	Etiket bilgileri
1	5.35	4.71	11.82	12.09	17.35	5
2	10.77	9.40	14.98	10.78	19.03	9.5
3	5.28	4.86	9.65	6.55	19.87	7
4	5.04	5.06	10.57	7.58	18.98	-
5	5.90	5.14	10.26	7.60	18.64	5
6	31.52	29.65	34.13	16.63	32.32	33
7	3.07	2.92	9.11	8.63	12.29	-
8	8.25	7.82	14.38	13.16	18.56	4
9	13.09	12.76	17.99	16.27	22.67	30
10	4.35	3.94	8.14	6.30	17.62	-
11	10.63	10.10	15.13	11.86	17.60	3
12	10.92	9.92	14.07	10.89	20.39	5
13	11.49	11.03	16.19	10.82	20.94	10
14	4.26	4.02	8.96	9.66	18.59	-
En düşük	3.07	2.92	8.14	6.30	12.29	
En yüksek	31.52	29.65	34.13	16.63	22.67	
Ortalama	9.28	8.67	13.96	10.63	19.63	

Ozdoba *et al.* (2001), leonarditlerle ilgili yaptıkları bir çalışmada, kullandıkları örnekleri 700 °C sıcaklığındaki kül fırınında 3 saat yakarak kül içeriğini belirlemişlerdir. Buradan yola çıkarak Çizelge 4.7’de belirtilen 700 °C-3 sa başlığında örneklerin yanma sonucunda bulunan organik madde miktarları hesaplanmıştır. Sonuçlara bakıldığında bu değerlerin % 8.14-34.13 arasında değiştiği görülmektedir. Buna göre örneklerin organik madde miktarlarının belirlenmesinde yanma derecesinin ne kadar büyük bir etkide bulunduğu ortaya çıkmaktadır. Çünkü Çizelge 4.7’de görülen diğer iki yakma yöntemiyle bu metot arasında gözle görülür bir fark oluşmaktadır.

Örnekler Walkley-Black yöntemine göre de analiz edilerek organik madde miktarları hesaplanmıştır. Karbondan organik maddeye geçişte hem ‘TS 5869 ISO 5073 Kahverengi Kömürler ve Linyitler - Humik Asitlerin Tayini’ metodunda kahverengi kömürler ve linyitler için kabul edilen % 59 karbon oranı, hem de 3.2.5’te belirtilen

karbon analiz cihazında okunan değerler alınarak organik madde yüzdesine ulaşılmıştır. Buna göre cihazdan okunan karbon değeri için Walkley-Black'ten bulunan sonuçlar yanma eksilmesi metodundan bulunan sonuçlara göre (6 no'lu örnek hariç) yüksek çıkmıştır.

% 59 karbona göre humik asit örneklerinin organik maddeleri % 6.30-16.63; cihazdan okunan karbon değerlerine göre organik maddeleri ise % 12.29-32.32 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.7). Burada yapılan karşılaştırmanın amacı her bir örneğin karbon değeri esas alındığında ne kadar farklı sonuçların çıkabileceğini göstermektir. Örneklerin C değerlerinin % 59 alınmasının nedeni, TS 5869 ISO 5073 'Kahverengi Kömürler ve Linyitler - Humik Asitlerin Tayini' metodunda kahverengi kömürler ve linyitler için karbon değerinin % 59 olarak kullanılmasıdır.

Yanma eksilmesi yönteminde örneklerin karbon miktarları esas alınmadan tamamının okside olduğu düşünülerek organik madde miktarı hesaplanmaktadır. Andriesse (1988), organik karbon içeriğinin tayin edilmesi için Walkley-Black'in yaş yakma yönteminin kullanıldığını, ama bu yöntemle toplam organik karbonu doğru tayin etmenin mümkün olmadığını belirtse de, Walkley-Black metoduna göre yapılan analizlerde karbon temel alındığı ve karbon miktarının % 77'sinin okside olduğu kabul edildiğinden yüksek organik madde içerikli materyaller dışında yöntem çalışabilmektedir. Çünkü Çizelge 4.6'da verilen aletten okunan karbon değerleriyle Walkley-Black'ten bulunan karbon miktarları birbirine yakın değerlerde çıkmıştır.

Yanma eksilmesi metodlarından çıkan sonuçlarla Çizelge 4.8'de verilen bu örneklerin % toplam humik+fulvik asit analiz sonuçları incelendiğinde mantıksal bir tutarsızlığın ortaya çıktığı görülmektedir. Çünkü % toplam humik+fulvik asit değerleri, % organik madde değerlerinden daha yüksek bulunmuştur (Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8). Sonuçların bu şekilde çıkması yanma eksilmesi metodunda kullanılan yanma derecesinin düşük olması şeklinde açıklanabilir.

Yanma eksilmesi yöntemlerinden 550 °C-3 sa ve 550 °C-5 sa olan ilk iki yöntemde bulunan organik madde yüzdeleri, bu örneklerin % toplam humik+fulvik asit değerlerinden çok azdır. Böyle olması mümkün değildir. Üçüncü yöntemde (700 °C’de 3 sa) elde edilen % organik madde değerlerinin % toplam humik+fulvik asit değerlerine göre toplam 14 örneğin 9’unda daha yüksek çıktığı gözlemlenmiştir. Üç yöntem içerisinde en tutarlı olan metodun 700 °C-3 sa yöntemi olduğu görülmektedir.

Walkley-Black yöntemiyle elde edilen sonuçları bu yönden ele aldığımızda C’u % 59 kabul edersek yine sonuçların güvenilir olmadığı görülmektedir. Çünkü yukarıda belirtildiği gibi organik madde-toplam humik+fulvik asit ilişkisinde sıkıntılı sonuçlar çıkmaktadır. Eğer bu yöntemde C içeriği olarak karbon analiz cihazından elde edilen değerleri kullanırsak sonuçların daha mantıklı çıktığı görülmektedir.

Yöntemle ilgili yaptığımız araştırmalar neticesinde, konuyla ilgili çalışma yapan ve yönetmelikte humik asit örneklerinin belirlenmesi kısmıyla ilgilenen kurumdan aldığımız bilgilere göre humik asit örneklerinde referans kabul edilen Anonymous (1995) yanma eksilmesi metodunun sağlıklı çalışmadığını, bundan dolayı yönetmelikte örneklerin organik madde miktarlarının belirtilmesi zorunludur ibaresinin çıkarılmasını önereceklerini ifade etmişlerdir.

4.1.7 Örneklerin toplam humik+fulvik asit içerikleri

Üzerinde çalıştığımız sıvı haldeki humik asit içerikli ürünlerin toplam humik+fulvik asit yüzdesi, 3.2.7’de belirtildiği şekilde analiz edilerek bulunmuştur ve örneklerin üzerinde bulunan etiket bilgileriyle karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin toplam humik+fulvik asit içeriği

Örnek no	Toplam humik+fulvik asit (%)	Etiket bilgileri (%)
1	11,60	16
2	13,65	18
3	9,43	16
4	12,89	15
5	14,89	15
6	22,04	24
7	9,50	15
8	15,06	15
9	17,83	20
10	7,96	15
11	16,17	15
12	13,41	15
13	15,44	15
14	8,51	15
En düşük	7,96	
En yüksek	22,04	
Ortalama	13,46	

Çizelge 4.8 incelendiğinde toplam humik+fulvik asit değerlerinin % 7.96-22.04 arasında değiştiği görülmektedir. Yani, ürünler arasındaki düşük yüzdeli humik asit, 10 no'lu yerli bir örnek; en yüksek değerdeki humik asit ise 6 no'lu ithal bir örnektir. Örneklerin etiket bilgilerini, analiz sonucunda bulunan değerlerle kıyasladığımızda, yalnızca 8 ve 13 no'lu örneğin etiket bilgisiyle uyumlu olduğu görülmektedir. 11 no'lu humik asit ise etiket değerinden daha yüksek bir sonuç vermiştir. Bunun dışındaki tüm örnekler beyan edilen toplam humik+fulvik asit değerinden aşağıda çıkmışlardır. Aslında çıkan sonuçlardaki önemli nokta; örneklerin etiket değerlerinden düşük çıkmasının dışında, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'nın ilgili yönetmeliğinde, sıvı haldeki humik asitler için toplam humik+fulvik asit miktarlarının en az % 12 olması gerektiği ibaresine yer vermesidir. Fakat Çizelge 4.8 incelendiğinde, humik asit örneklerinin 5 tanesinin (1, 3, 7, 10 ve 14 no'lu örnekler) bu şarta uymadığı görülmektedir.

Araştırmamızı yaptığımız bu örnekler, piyasada birçok bayide satılan ve bilinen örneklerdir. Ama bu ve buna benzer birçok humik asit içerikli ürün, verilen standarda

göre analiz edilmesine rağmen bazı sebeplerden dolayı sonuçlarda sıkıntılar yaşanmaktadır.

‘TS 5869 ISO 5073 Kahverengi Kömürler ve Linyitler - Humik Asitlerin Tayini’ adlı metot, piyasada satışa sunulan farklı kaynaklı birçok ürünün etiket bilgisi için gerekli olan % toplam humik+fulvik asit içeriğini belirlemede kullanılmaktadır, fakat yöntemin işleyişiyle ilgili birtakım sorunlarla karşılaşmaktadır. Bu da analiz sonuçlarına yansyarak örnek değerlerinin farklı çıkmasına neden olmaktadır. Metottan kaynaklı sebepler nedeniyle üç aylık bir çalışmanın neticesinde Çizelge 4.8 oluşturulabilmiştir.

‘TS 5869 ISO 5073’ sayılı metot, birçok çözeltinin analiz sırasında hazırlanmasını gerektiren bir yöntemdir. Analizin ilk denemelerinde örneklerin ve tanıkların paralelleri arasında birbirinden bağımsız çıkan sonuçlardan dolayı, çözeltilerin doğru hazırlanmasına, kullanılma sürelerinin kısa tutulmasına ve bekledikleri ortam sıcaklığına önem gösterilmiştir. Buna rağmen paraleller arasında az da olsa farkların çıktığı görüldüğünden, konuyla ilgilenen kurum ve laboratuarlara danışılarak bilgi alınmıştır. Buradan edinilen bilgiler doğrultusunda humik asit örneklerinin ısıtılma safhasında kullanılan kaynar su banyosunun sıcaklığının doğruluğu kontrol edilmiş, analizin son aşamasında kullanılan çözeltinin normalitesine ve titrasyon sırasındaki renk dönüşümüne dikkat edilmiştir. Ayrıca analizin seri bir şekilde yapılmasına özen gösterilmiştir. Bunun dışında örnekler 0,200 g tartılmıştır. Bu koşullar sağlandıktan sonra yapılan analizlerde, paraleller arasında uyumluluk görülmüştür. Örneklerde üç tekrar yapılarak sonuçlara kesinlik kazandırılmıştır. Kullanılan araç-gereç ve ortam koşullarının etkisi de düşünülerek 4. tekrar farklı bir laboratuarda yapılmıştır. Buna göre çıkan sonuçların diğer üç tekrarı sağladığı görülmüştür. Bu tekrarlardan çıkan sonuçların ortalamaları alınarak Çizelge 4.8’deki % toplam humik+fulvik asit bulunmuştur.

Bozkurt (2005)’in belirttiği gibi yöntemde humik asitin organik karbon değeri göz önüne alınarak hesaplama yapıldığından farklı materyaller için daha uygun bir yöntem

olmaktadır, fakat şuan ilgili laboratuvarların çoğunda örneklerin karbon analizi yapılmamakta ve ürünler buna göre etiketlenmektedir.

Yöntemde kahverengi kömürler ve linyitler için verilmiş olan % 59 karbon değeri, tüm farklı yapıdaki humik asit numuneleri için kullanılmaktadır. Halbuki piyasada satılan sıvı haldeki birçok humik asitin kaynağı leonardittir. IHSS'nin vermiş olduğu standart bir leonardit örneği ise % 63.8 karbona sahiptir (Velasco *et al.* 2004). Ayrıca çıkarılan leonardit veya herhangi bir organik materyal, birtakım işlemlerden geçtiği için karbon değerinde değişiklikler olmaktadır.

Toplam humik+fulvik asit için standart olarak araştırmamızda kullandığımız yöntem, çok hassas çalışmayı gerektiren bir metottur. En ufak bir hata ya da dikkatsizlik analiz sonucunu etkilemektedir. Ayrıca pratik olmayan, kullanılan kimyasallardan dolayı masraflı ve zaman alıcı bir yöntemdir. Özellikle birden çok örnekle çalışıldığı zaman seri hareket edilememektedir. Bunun yanında analizini yaptığımız örnekler sıvı formda olduğundan dolayı metodun zorluğu iki katına çıkmaktadır. Çünkü örneğin tartımı sırasında istenilen hassasiyette çalışabilmek oldukça güçtür. Zaten 'TS 5869 ISO 5073' no'lu yöntem sıvı ya da katı örnekler için belirtilmiş bir metot değildir. Her iki durum için de kullanılmaktadır. Halbuki her sıvının yoğunluğu farklı olduğundan örnek tartımına etki edebilmektedir. Bu yüzden katı örnekler için daha uygun bir yöntemdir.

Çalıştığımız bu yöntemde birtakım sıkıntıların olduğu bilinse de, dünyada da humik asitler için belirlenmiş standart bir yöntem bulunmamaktadır. Bu yüzden aynı yöntemde humik asit örneklerinde farklı sonuçlar alınabildiği gibi, aynı örneklere farklı yöntemler uygulandığında farklı sonuçlar çıkabilmektedir.

Bozkurt (2005), yürüttüğü bir çalışmada humik asit miktarlarının belirlenmesinde kullanılan iki ayrı yönteme göre peat materyallerinin humik asit kapsamı için farklı değerler elde etmiştir. TS 5869 ISO 5073 yöntemine göre humik asit miktarlarını % 38.43-66.48; Schnitzer (1982) tarafından uygulanan yönteme göre ise % 27.50-60.60 olarak bulmuştur. Buna göre yöntem ve konuyla ilgili sıkıntıları dile getirerek IHSS'nin

humik maddelerle ilgili henüz standart bir metodunun olmadığını ve analizleri yapan kuruluşlarla bunları üreten firmalar arasında humik asit tayinlerinden dolayı sorunlar yaşandığını belirtmiştir.

Farklı yöntemler uygulanarak ticari ürünlerin yüzdece humik asit içeriklerinin belirlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada 10 adet ürüne 3 farklı metot uygulanmıştır. Kullanılan metotlar baryum klorür, asit çöktürme ve spektrofotometrik yöntemdir. Analiz sonuçlarına göre her yöntemin her örnek için farklı değerler çıkarttığı görülmüştür (Ghabbour and Davies 2001).

Simandl *et al.* (2001), British Colombia'daki yüksek karbon ünitelerine sahip bir madenden aldıkları örneklerin humik asit içeriğinin belirlenmesinde kolorimetrik ve kimyasal çöktürme yöntemini kullanmışlardır. Yedi örnekte yapılan analiz sonuçları incelendiğinde, kolorimetrik yöntemden bulunan humik asit değerlerinin % 9-52; kimyasal çöktürmeden elde edilen değerlerin ise % 3.7-75.0 olduğu gözlemlenmiştir. Buna göre basit amaçlı çalışmalarda kolometrik yöntemin yeterli olacağını bildirerek, kesinlik istenen araştırmalarda ise kimyasal çöktürme yöntemini önermişlerdir.

Uzun bir süredir tartışılan humik asitler ve belirlenme yöntemleri hakkında henüz bir sonuca varılamazken, ilgili kurumlarda şuan kullanılmakta olan TS 5869 ISO 5073 yerine daha uygun bir metodun bulunması için çalışmalar devam etmektedir.

4.1.8 Örneklerin toplam asitlik değerleri ve bazı fonksiyonel grupları

3.2.7'deki yönteme göre bulunan % toplam humik+fulvik asit içerisindeki toplam asitlik, karboksil ve fenolik hidroksil grupları sırasıyla 3.2.8, 3.2.9 ve 3.2.10'da belirtildiği gibi hesaplanarak Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Sıvı haldeki humik asit örneklerinin toplam humik+fulvik asit içerisindeki fonksiyonel grupları (meq/g)

Örnek no	Toplam humik+fulvik asit (%)	Toplam asitlik (meq/g)	Karboksil (-COOH) grubu (meq/g)	Fenolik-OH grubu (meq/g)
1	11.60	7.16	2.41	4.75
2	13.65	7.06	1.75	5.31
3	9.43	8.38	3.52	4.86
4	12.89	8.66	1.24	7.43
5	14.89	8.62	1.90	6.72
6	22.04	7.75	3.85	3.90
7	9.50	6.12	4.84	1.28
8	15.06	7.89	1.11	6.78
9	17.83	7.21	2.15	5.06
10	7.96	7.54	3.43	4.11
11	16.17	5.46	3.85	1.60
12	13.41	7.81	3.56	4.25
13	15.44	6.94	2.67	4.27
14	8.51	8.19	2.25	5.94
En düşük	7.96	5.46	1.11	1.28
En yüksek	22.04	8.66	4.84	7.43
Ortalama	13.46	7.49	2.75	4.73

Fonksiyonel grup analizleri humik maddelerin yapısını ve birtakım özelliklerini belirlemede önemlidir. Humik maddeleri asit karakterdir. Asit karakter fenolik-OH gruplarıyla -COOH gruplarından ileri gelmektedir. Buna karşılık çekirdekte, köprülerde ve reaktif gruplarda bulunan atomlar bazik karakterdedir.

Araştırmasını yürüttüğümüz sıvı haldeki humik asit örneklerinin kimi kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla yaptığımız analizlerin neticesinde, humik asit örneklerinin toplam asit içerikleri 5.46-8.66 meq/g, COOH grupları 1.11-4.84 meq/g ve fenolik-OH grupları ise 1.28-7.43 meq/g olarak bulunmuştur (Çizelge 4.9).

Toprak humik asidindeki fonksiyonel grupların dağılımında toplam asitlik 5.6-8.9; COOH grupları 1.5-5.7; fenolik-OH grupları 2.1-5.7 ve alkolik-OH grupları 0.2-4.9 olarak Buffer (1988) tarafından bildirilmiştir.

Schnitzer and Vendette (1975), kutup bölgelerinin topraklarının ekstrakte ettikleri humik asitlerdeki toplam asitliği 5.99-9.65 meq/g, COOH gruplarını 3.98-5.72 meq/g ve fenolik hidroksil gruplarını da 2.07-4.97 meq/g olarak bulmuşlardır.

Usta vd. (1996), peat ve peat benzeri materyallerin birtakım özelliklerini araştırmışlardır. İncelenen peat topraklarının humik asitleri içerisindeki toplam asitliğin 7.01-11.52 meq/g, COOH grubunun 3.48-5.46 meq/g ve fenolik-OH gruplarını 1.50-7.23 meq/g arasında değiştiği saptanmıştır.

Wagner and Stevenson (1965), topraktan ekstrakte ettiği humik asitler üzerinde IR-spektroskopi ile yaptığı analizler sonucunda 3.9 meq/g -COOH ve 2.9 meq/g -OH grupları tespit etmiştir.

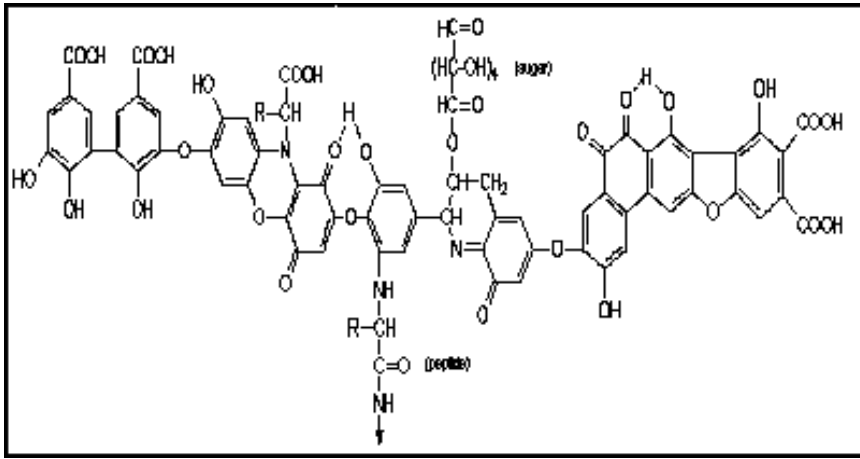
Bozkurt (2005), farklı derinliklerden aldığı peat örneklerindeki humik asitlerin toplam asitlik değerlerini 32.83-53.47 meq/g; -COOH gruplarını 1.89-4.27 meq/g ve fenolik-OH gruplarını da 30.29-49.20 meq/g olarak bulmuştur.

Humik maddelerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar bu maddelere birçok özellik kazandırmışlardır. Örneğin peat organik materyalinin su tutma özelliğinden ve katyon değişim kapasitesinden humik asitlerin yapısındaki COOH ve OH grupları sorumludur. Humik asitler sahip oldukları karboksil (-COOH) ve fenolik hidroksil (-OH) gibi fonksiyonel grupları ile toprak özellikleri ve bitkinin fizyolojik özelliklerini etkilemektedirler (Schnitzer 1982).

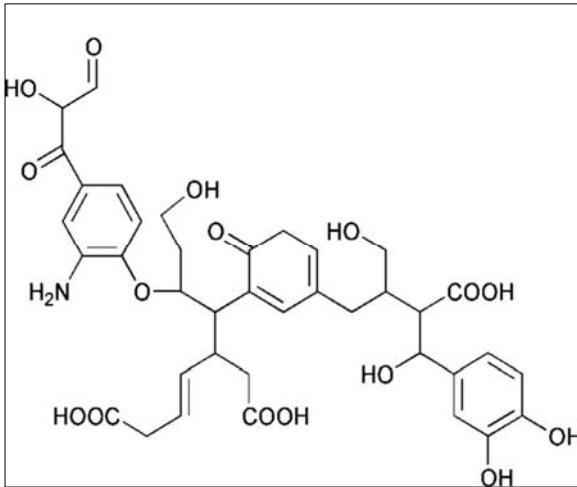
Humik asitlerin yapısını tam anlamıyla belirleyebilmek için birçok çalışma yapılsa da, henüz kesin bir model ve kimyasal formül ortaya konulmuş değildir. Şekil 4.2’de ve Şekil 4.3’de farklı araştırmacılar tarafından oluşturulmuş iki farklı humik asit modeli gösterilmiştir. Her iki modelde de -COOH ve -OH grupları, aromatik ve alifatik yapılar yer almaktadır. Ayrıca Şekil 4.2’de humik asitin yapısındaki amino grupları, şeker ve peptit bağları görülmektedir.

Andriess (1988), humik asitin yapısında yer alan karboksil ve fenolik grupların belli başlı metal bağlayıcı ögeleri olduğunu belirtmiştir.

Humik asitlerde iki aromatik çekirdek arasında bir alifatik bileşiğe ait zincirin köprü ödevi görebileceği Scheffer and Ulrich (1960) tarafından ifade edilirken, Kononova (1961), IR-Spektroskopi ile yaptığı analizlerle bu fikri doğrulamıştır. Buna karşılık Ploetz and Flaig (1955), bu alifatik köprülerin bir parçalanma ürünü olduğunu, yani aslında -C-C- bağlantısıyla oluşmuş humin maddelerinin herhangi bir yerinden parçalanması sonunda ortaya çıkabileceğini ileri sürmüşlerdir.



Şekil 4.1 Humik asit modeli (Stevenson 1982)



Şekil 4.2 Humik asit modeli (Steelink 1985)

Humik asitler metal iyonlarla kompleks oluşturarak toprağın mikrobelerin maddelerince zenginleşmesini sağlamaktadır. Bu kompleks oluşturma yeteneği yapısındaki karboksil ve fenolik hidroksil gruplarıyla ilişkilidir (Schnitzer 1992).

Scheffer and Ulrich (1960), reaktif grupları miktarını tam manasıyla tayin etmenin m¼mk¼n olmadığını, ¼nk¼ şelat oluşumunun olduğu gibi bu grupların sekonder bağlarla maskelenmiş olabileceğini ifade etmektedir.

Çeşitli bulgulardan ve araştırmamızın sonucundan g¼r¼lmektedir ki, humik maddelerin yapısındaki fonksiyonel grupları; toprak, peat, leonardit gibi materyallerin tipine g¼re değişim g¼stermektedir. Bunun dışında, ¼zerinde çalıştığımız humik asit ¼rneklerinin birtakım ¼zellikleri hakkında bize ışık tutmaktadır.

5. SONUÇ

Tarımsal faaliyetleri geliştirmek, yeni üretim yolları belirlemek ve ürün kalitesini arttırmak amacıyla her geçen gün farklı bir girdi (tohum, ilaç, gübre, alet-ekipman vs.) ya da teknikle karşı karşıya kalmaktayız. Bu yenilikler uygulanmadan önce birtakım araştırmaların ve denemelerin yapılmış olması gerekmektedir. Özelliğini, uygulanma şeklini ya da yararlarını tam olarak bilmeden kullanılan her teknik ve materyal, zaman ve ekonomik açıdan sıkıntılara yol açmaktadır.

Uzun süredir yapısı, özellikleri, bitkiye ve toprağa olan etkisi üzerine araştırması devam eden humik asitler de bu girdilere örnek olarak verilebilir. Birçok araştırmacı humik asitlerin tek başına toprağa verilmesinden ziyade makro ve mikro elementlerle ya da buna benzer gübrelerle birlikte verilmesinin verimi artırdığını ifade etmiştir. Kısacası humik asitlerin bitki besin elementlerinin alımında rolü olduğunu ortaya koymuşlardır (Kolsarıcı vd. 2005, Polat ve Çelik 2005, Sözüdoğru vd. 1996, Wang *et al.* 1991). Fakat bu materyaller birçok firma tarafından ‘her derde deva’ sloganıyla bir kimyasal ya da organik gübre gibi düşünülerek tüketiciye sunulmaktadır. Hâlbuki humik asitler bir gübre değil, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından oluşturulan ilgili yönetmelikte de belirtildiği gibi katı, sıvı ve humat formundaki ‘organik toprak düzenleyiciler’dir (Anonim 2003). Hatta bu maddelerin her bitki çeşidi için farklı formlarının kullanılması gerektiğiyle ilgili bilimsel çalışmalar bile bulunmaktadır (Cangi vd. 2003, Apaydın 2002, Pılanalı vd. 2002). Buna rağmen bu ürünler bilinçsizce tüketilmektedir.

Sadece ülkemizde değil, dünyada da yoğun bir şekilde üzerinde çalışılan organik materyallerin humik asit içeriklerini belirlemede birçok metot kullanılmasına rağmen standart bir yöntem bulunmamaktadır. Kullanılan değişik sayıdaki metotlar da aynı örnekte farklı humik asit değerleri çıkartmaktadır. Bunun en önemli sebebi, çıkarılan her humik asitin kaynağının (gidya, peat, leonardit, linyit vs.) farklı olmasıdır. Fakat etiket bilgilerinin belirlenmesi ve istenilen kriterlere uygun olup olmadığının tespit edilmesi için ilgili kurumlara gelen farklı kaynaklı humik asit numuneleri yönetmelikte standart olarak kullanılan ‘TS 5869 ISO 5073 Kahverengi Kömürler ve Linyitler - Humik Asitler’in tayinine göre analiz edilmektedir.

Bu çalışmada yukarıda belirtilen sıkıntılarla oluşmuş ve araştırmanın detaylandırılmasıyla da konuyla ilgili daha fazla bilgiye ulaşılmıştır.

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından hazırlanmış olan ‘Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral, Özel, Mikrobiyal ve Enzim İçerikli Organik Gübreler ile Toprak Düzenleyicilerin Üretimi, İthalatı, İhracatı, Piyasaya Arzı ve Denetimi’ yönetmeliğinde ‘firmaların, bayilerin vb. bu ürünlerin üretimi, satışı, ithalatı ve ihracatıyla ilgili sayısal bilgileri Bakanlığa bildirmek zorundadır’ ibaresi yer almaktadır. TÜGEM gelen bilgiler doğrultusunda ‘Toprak Düzenleyiciler’le ilgili bir veri tabanı oluşturacaktır. Fakat firmaların satış bilgilerini göndermemesinden dolayı henüz oluşturulmuş bir istatistik yoktur.

Buradan yola çıkarak humik asit içerikli ürünlerle ilgili Ankara ilinde 22 adet bayiyle görüşmelerimiz sonucunda en çok satılan toprak düzenleyicinin sıvı haldeki humik asit olduğu belirlenmiştir. Bunun en temel sebebi fiyatının katı formdakine göre daha ucuz olması, sıvı olduğu için daha kolay çözünmesi ve damla sulama sistemleriyle daha kolay uygulanmasıdır. Bu nedenlerden dolayı araştırmamızda kullanacağımız materyalin sıvı formda olmasına karar verilmiştir. Bunun yanında her iki formu kullanan tüketiciler ise katı haldeki humik asiti tercih etmektedir. Bölge koşullarından dolayı daha çok hububat ve meyve ağaçlarında kullanmak ve yabancı ot ilacıyla birlikte verilmek üzere satın alındığı gözlemlenmiştir. Yine bu bayilerden edinilen bilgilere göre gerek bölge koşulları gerekse ürünün pek fazla bilinmemesi sebebiyle yalnızca bilinçli çiftçilerin humik asit içerikli ürünleri aldığı tespit edilmiştir. Ürünlerin satışıyla ilgili sayısal değerler vererek daha net değerlendirme yapmak istenirse de hiçbir bayiden bu bilgilere ulaşamamıştır.

Konuyla ilgili araştırma ve incelemeler derinleştikçe humik asit içerikli ürünlerin piyasaya arzı ve denetimi kısmında sıkıntıların olduğu gözlemlenmiştir. Çünkü birçok satış noktasında kullanma tarihi geçmiş ve hala satılmakta olan ürüne rastlanmıştır.

Humik asitleri geçerli olan yöntemlere göre analiz etmek, bunları etiket bilgileriyle karşılaştırmak, uygulanan yöntemlerdeki sorunları ortaya koymak, yöntemler arasındaki

farkları görebilmek ve bu sonuçları değerlendirmek adına tezin amacı ortaya konulmuştur. Bunun üzerine çalışmamızın kilit noktasını oluşturan ve farklı firmalar tarafından üretilmiş 14 adet sıvı haldeki humik asit örneği temin edilmiştir.

Elde edilen bulgulara göre toplam humik+fulvik asidin belirlenmesinde kullanılan TS 5869 ISO 5073 isimli yöntem hassas bir örnekleme gerektirdiğinden sıvı örneklerde tartım esnasında çok dikkatli çalışmayı zorunlu kılmaktadır. Ama örnekleme ve tartım sırasında çalışma hassasiyeti azalmaktadır. Ayrıca örneğin sıvı ve yoğun olmasından dolayı homojen bir örnekleme yapmak da güç olmaktadır. Analizin ilk denemelerinde her paralelin ve her tekrarın farklı sonuçlar çıkartması da bu duruma bir örnektir. Bu nedenlerle çok sayıda örneğin (sıvı halde) analizi yapılacaksa zaman alıcı ve hata payı yüksek olabileceğinden pratiklikten uzaklaşabilmektedir.

İlgili yönetmelikte geçen sıvı haldeki humik asitlerin toplam humik+fulvik asit kapsamı en az % 12 olması gerekirken denetimden geçip şuan satılmakta olan örneklerden 5 tanesi bu değerin altında çıkmıştır. Bunun yanında etiket bilgisiyle uyumlu sadece 3 örnek saptanırken, verilen etiket bilgilerinin altında kalan 5 adet humik asit örneği bulunmuştur. Yalnızca 1 örnek etiket bilgisinden yüksek çıkmıştır.

Şuan ilgili referans kurum tarafından da TS 5869 ISO 5073 metodu incelenmekte ve yerine daha uygun bir metodun konulması için üzerinde çalışılmaktadır. Çünkü kurum içerisinde araştırmayı yürüten kişilerden almış olduğumuz bilgilere göre farklı kaynaklardan elde edilmiş her örnek bu analiz yöntemine uyum sağlayamamaktadır. Bunun dışında kullanılan diğer humik asit tayinlerinde de aynı sıkıntılar yaşanmaktadır. Bundan dolayı araştırmacılar bilinen humik asit metotlarından farklı örnekler üzerinde analiz yaparak sonuçları değerlendirip oluşturulan yöntemi sunacaklardır. Ama şuan ki sonuçlara göre aynı örnekte her metot farklı sonuçlar çıkardığından hangi yöntemin standart alınması gerektiği hala tartışılmaktadır.

Her ne kadar TS 5869 ISO 5073 metoduyla ilgili birtakım sıkıntılar var olsa da yöntemin, her örnek için karbon değerini de hesaba katarak humik asit içeriğini belirlemesi çok önemli bir noktadır.

Örneklerin organik madde içerikleri dört farklı yöntemle göre belirlenmiştir. Bunların üçü yanma eksilmesi prensibine göre, diğeri ise Walkley-Black metoduna göre analiz edilmiştir. Yanma eksilmesi yönteminde örneklerin yanma süreleriyle yanma derecelerinin sonucu ne kadar etkilediği gözlemlenmiştir. Yönetmelikte belirlenmiş olan yöntemle (Anonymous 1995) göre organik içerikli bir materyalin analizinden çok düşük sonuçların çıkması ve buna nazaran birçok örneğin humik asit değerinin organik madde miktarına göre yüksek çıkması metodun çalışmasındaki problemi ortaya koymaktadır. Zaten konuyla ilgili çalışan ve yönetmeliğin metot kısmıyla ilgilenen bir kurum kullanılan yanma eksilmesi yönteminin işlevsel olmadığını ve hatalı sonuçların çıkabildiğini ifade ederek, yakın zamanda humik asit içerikli ürünlerin etiket bilgisinden toplam organik madde kısmını çıkartmayı düşündüklerini belirtmişlerdir. Burada en sağlıklı sonuçları; örneklerin 700 °C’de 3 saat kül fırınında yanması (Ozdoba vd. 2001) sonucunda hesaplanan yanma eksilmesi metodu vermiştir. Ayrıca karbon analiz cihazı yönteminden elde edilen karbon değerleri esas alınarak hesaplanan Walkley-Black metodundan çıkan organik madde sonuçları da yüksek değerlerde çıkmakla birlikte 4.1.6’da belirtilen humik asit-organik madde ilişkisi açısından uygun sonuçlar bulunmuştur. Böylelikle elde edilen verilere göre Anonymous (1995)’deki 550 °C’de yakmanın yeterli olmadığı görülmüştür.

Humik asit örneklerinin organik karbon miktarları PRIMACS SLC TOC ANALYZER (model CS22) cihazından okunan değerlere ve Walkley-Black yöntemine göre belirlenmiştir. Sonuçlara göre standart örneklerde okuduğu değerlerin doğru çıktığı gözlemlenerek karbon cihazının sağlıklı bir şekilde çalıştığı kabul edilmiştir. Walkley-Black’ten okunan karbon sonuçlarının alet okuma değerleriyle yakın çıkması da dikkati çeken bir noktadır.

Bu araştırma, piyasada satılan sıvı haldeki humik asit içerikli organik toprak düzenleyicilerin içeriği, kimi özellikleri, yapısı ve bunların belirlenme metotları hakkında önemli bir çalışmadır. Ayrıca bu ürünlerin etiketlenmesi, bu aşamada kullanılan yöntemlerle ilgili sıkıntıları, piyasaya arzı, ithalat ve ihracatıyla ilgili doküman yetersizliğini ortaya koymaktadır.

Bu ürünlerin içeriklerinin belirlenmesinde özellikle de organik madde ve humik asit miktarları için ilgili kurumlar tarafından metot çalışması yapılmalıdır.

Satışa sunulan sıvı haldeki bu ürünlerin etiket bölümünde kuru madde miktarının da verilmesi önemlidir. Ama şuan yönetmelikte kuru madde miktarının belirtilmesiyle ilgili bir ibare yer almamaktadır. Bunun dışında sıvılar için yoğunluk önemli bir kriter olduğundan ürünlerin etiketlerinde bu değer belirtilmelidir.

Bu ürünlerin satışı ve pazardaki payıyla ilgili tıpkı kimyasal ve organik gübrelerde olduğu gibi toprak düzenleyiciler başlığı altında bir veri tabanı oluşturulmalıdır. Bunların üretildiği fabrikalar ve satıldığı bayiler sürekli ve sıkı bir denetime tabi tutulmalıdırlar. Çünkü kimi firmalar, humik asitlerin ekstraksiyonu safhasında NaOH ya da KOH dışında farklı bir bileşik kullanarak ürünün özelliğini değiştirebilmektedir. Ayrıca bazı ürünler ise tarihi geçmiş olarak satılmakta ve humik asit içeriği çok düşük değerlerde çıkmaktadır. Bu yüzden denetim çok önemli bir kriterdir.

KAYNAKLAR

- Andriesse, J.P. 1988. Nature and managment of tropical peat soils. FAO Soils Bulletin 59, Rome.
- Anonim. 2003. Kahverengi kömürler ve linyitler – humik asitlerin tayini. TSE Türk Standardı, TS 5869 ISO 5073.
- Anonim. 2004. Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral, Özel, Mikrobiyal ve Enzim İçerikli Organik Gübreler ile Toprak Düzenleyicilerin Üretimi, İthalatı, İhracatı, Piyasaya Arzı ve Denetimine Dair Yönetmelik. Web sitesi: <http://rega.basbakanlik.gov.tr/Eskiler/2004/05/20040504.htm#20>. Erişim Tarihi: 12.04.2006.
- Anonim. 2007. Leonarditin tarımda kullanımı. Web sitesi: http://www.humikinfo.com/leonardit_humat_humik_asit.htm. Erişim Tarihi: 23.05.2008.
- Anonymous. 1995. Offical and tentative methods of analysis of the association of agricultural chemists. Association of Official Agricultural Chemists (A.O.A.C) Ed. Washington, D.C.
- Apaydın, H. 2002. Yetiştirme ortamlarına humik asit katkısının domates ve hıyar fidelerinin gelişimi üzerine etkileri. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Atak, M., Kaya, M. ve Çiftçi, C.Y. 2005. Çinko ve humik asit uygulamalarının makarnalık buğdayda (*Triticum durum* L.) verim ve verim öğelerine etkisi. Anadolu J. of AARI, 14(2):49-66, MARA.

- Ayuso, M., Hernandez, T., Garcia, C. and Pascual, J.A. 1996. A comparative study of the effect on barley growth of humic substances extracted from municipal wastes and from traditional. *Journal of The Science of Food and Agriculture*. 72: 4, 493–500.
- Baran, A., Cengiz, O. ve Ok, S. 2002. Humik asitin farklı kil tipine sahip topraklarda potasyum fiksasyonu üzerine etkisi. *S.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi* 16(29):1-3, Konya.
- Buffer, J. 1988. Complexation reactions in aquatic systems. *An Analytical Approach; Ellis Horwood series in analytical Chemistry; Ellis Horwood. UK, 692 pages*
- Bozkurt, M. 2005. Ayırışma dereceleri farklı peatlerin humik asit kapsamalarının iki ayrı yöntemle karşılaştırılması. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak ABD Yüksek Lisans Tezi, Ankara.*
- Cangi, R., Tarakçıoğlu, C. ve Yalçın, S.R. 2003. Potasyum sülfat ve potasyum humat gübre uygulamalarının Hayward kivi (*A. deliciosa*) çeşidinde verim ve bazı meyve özellikleri üzerine etkisi. *Ankara Üniv. Ziraat Fak. Tarım Bilimleri Dergisi*, 9(4): 402–407, Ankara.
- Chen, Y. and Schnitzer, M. 1976. Viscosity measurements on soil humic substances. *Soil Science Society of America Journal*, 40(6): 866-872.
- Cheshire, M.V., Berilow, M.L., Goodman, B.A. and Mundie, C.M. 1977. Metal distribution and nature of some Cu, Mn and V complexes in humic and fulvic acid fractions of soil organic matter *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(8): 1131-1138.

- Elgala, A.M., Metwally, A.I. and Khalil. R.A. 1978. The effect of humic acid and Na₂EDDHA on the uptake of Cu, Fe and Zn of barley in sand culture. Plant and Soil,. 49: 41-48.
- Erdal, İ., Bozkurt, M.A. ve Çimrin, K.M. 1999. Humik asit ve fosfor uygulamalarının mısır bitkisinin (*Zea mays* L.) Fe, Zn, Mn ve Cu içeriği üzerine etkisi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Zir. Fak. Der., 2000, 6(3), 91-96, Van.
- Erdoğan, O. 2005. Fasulye fidelerinde nikel toksisitesinin humik asitle azaltılması üzerine bir araştırma. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniv. Fen Bilimleri Enst. Yüksek Lisans Tezi, (Yayınlanmamış), Kahramanmaraş..
- Fagbenro, J.A. and Agboola, A.A. 1993. Effect of different levels of humic acid on the growth and nutrient uptake of teak seedlings. Journal of Plant Nutrition, 16(8): 1465–1483.
- Ferretti, M., Ghisi, R., Nardi, S. and Passera, C. 1991. Effect of humic substances on photosynthetic sulphate assimilation in maize seedlings. Canadian Journal of Soil Science, 71(2): 239-242.
- Gabriels, R. and Verdonck, O. 1992. References method for the determination of physical properties of plant substrates. Acta Horticulture. 302; 169-179.
- Gerzabek, M.H. and Ullah, S.M. 1988. Influence of fulvic and humic acids on the Zn uptake by corn (*Zea mays* L.) from nutrient solution. mitteilungen der Deutschen Badenkundlichen Gesellschaft, 56: 141–146.
- Ghabbour, E.A. and Davies, G. 2001. Atomic substances: Structure, Models and Functions. Royal Society of Chemistry. ISBN 0854048111, 9780854048113. p. 387.

- Günaydın, M. 1999. Yapraktan ve topraktan uygulanan humik asitin domates ve mısırın gelişimi ile bazı besin maddeleri alımına etkisi. Ankara Üniversitesi Fen Bil. Enst., Toprak ABD Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Kacar, B. 1990. Gübre Analizleri. Ankara Üniversitesi Basımevi. ISBN 975-7717-00-2, Ankara.
- Kacar, B. 1994. Toprak Analizleri. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları No:3. ISBN 975-7717-04-5, Ankara.
- Kalınbacak, K. ve Köksal, İ. 2004. Kiraz çeşitlerine humik asitle uygulanan demirin kloroza etkileri. 3. Ulusal Gübre Kongresi. ISBN 975-407-160-8, 329-336, Tokat.
- Kanapaty, K. 1976. Fertilizer requirement on peat soils. Malaysian Agric. Journal 50: 292-307.
- Kolsarıcı, Ö., Kaya, M.D., Day, S., İpek, A. ve Uranbey, S. 2005. Farklı humik asit dozlarının ayçiçeğinin (*Helianthus annuus* L.) çıkış ve fide gelişimi üzerine etkileri. Akdeniz Üni. Zir. Fak. Dergisi, 18(2), 151-155.
- Kononova, M.M. 1961. Soil Organic Matter. Pergamon Press, London.
- Lee, Y.S. and Bartlett, R.J. 1976. Stimulation of plant growth by humic substances. Soil. Sci. Am. J., 40: 876-879
- Lisanti, L.E. and Ziechmann, W. 1976. The conformation ability of humic substances. Agrochimica, 20(6): 491-496.

- Lobartini, J.C., Tan, K.H., Rema, J.A., Gingle, A.R., Pape, C. and Himmelsbach, D.S. 1992. The Geochemical Nature and Agricultural Importance of Commercial Humic Matter. *Science of Total Environment*, 113(1-2): 1-15.
- Malik, K.A. and Azam, F. 1985. Effect of humic acid on wheat (*Triticum aestivum* L.) seedling growth. *Environmental and Experimental Botany*, 25(3): 245-252.
- Nicolas, R.E. 1968. Hermann, Paris. pp, 147-153
- Ozdoba, D.M., Blyth, J.C., Engler, R.F., Dinel, H. and Schnitzer, M. 2001. Leonardite and humified organic matter. In *Proc. Humic Substances Seminar V*.
- Özkan, İ. 1985. *Toprak Fiziği*. Ankara Üni. Zir. Fak. Yayınları, Ders Kitabı. No: 270, Ankara.
- Özkan, S. 2007. Türk linyitlerinden humik asit ve gübre üretimi. Ankara Üniv. Fen Bilimleri Enst. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Padem, H., Ünlü, H. ve Taka, H.İ. 2003. Kültür mantarı (*Agaricus bisporus*) üretiminde ağaç işleme sanayi atık maddeleri ve humik asit uygulamalarının verim ve kaliteye etkisi. *Süleyman Demirel Üni. Zir. Fak..Derg.*, 12(46): 8-11, Isparta
- Piccolo, A. 1988. Characteristics of soil humic extracts obtained by some organic and inorganic solvents and purified by HCl-HF treatment. *Soil Sci.*, 146: 418-426.
- Pılanalı, N., Kaplan, M. ve Karkacier, M. 2002. Çileğin meyve rengi ile farklı formlarda uygulanan humik asit ve toprağın bazı bitki besin maddesi kapsamaları arasındaki ilişkilerin belirlenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 12(1): 1-5.

- Ploetz, T. and Flaig, W. 1955. Polymere Chinone als huminsauremodelle. Institut für biochemie des bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft.
- Polat, M. ve Çelik, M. 2005. Ankara (Ayaş) koşullarında organik çilek yetiştiriciliğinin bitki besin elementleri alımına etkileri. II. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu, 2006, 82-87.
- Puustjarvi, V. 1968. Cation exchange capacity in sphagnum mosses and its effect on nutrient and water absorption. Peat-Plant News. 4: 54–58.
- Ricca, C., Federico, L., Astori, C. and Gallo, R. 1993. Structural investigations of humic acid leonardite by spectroscopic methods and thermal analysis. Geoderma, 57(3): 263-274.
- Scheffer, F. and Ulrich, B. 1960. In Humus und Humusdüngung. Ferdinand, Enke Verlag, Stuttgart.
- Schnitzer, M. and Khan, S.U. 1972. Humic substances in the Environment. Marcel Dekker. New York. 57-60.
- Schnitzer, M. and Khan, S.U. 1978. Soil Organic Matter. Academic Pres., New York.
- Schnitzer, M. and Vendette, E. 1975. Chemistry of humic substances extracted from an Arctic Soil Can. J. Soil. Sci. 55: 93-103.
- Schnitzer, M. 1982. Organic matter characterization. In: Methods of Soil Analysis. Part 2. Soil Science Society of America Madison, USA.

- Schnitzer, M. 1992. Significance of soil organic matter in soil formation, transport processes in soils and in the formation of soil structure. *Soil Utilization and Soil Fertility*, 4, Humus Budget, 206, 63-81.
- Simandl, G.J., Simandl, J. and Aylen, P.B. 2001. Leonardite-type material at Red Lake diatomite deposit, Kamloops area, British Columbia: Canadian Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources, Canada.
- Sipos, S., Sipos, I.D., Deer, A., Meisel, J. and Lakatos, B. 1978. *Acta agronomica. Akademiai Kiado.*
- Sözüdoğru, S. 1994. Farklı iki topraktan ekstrakte edilen organik madde fraksiyonlarının atrazin ve imzaquin pestisitleri ile adsorbsiyon ilişkileri üzerine bir çalışma. Ankara Üniv. Fen Bil. Enst. Toprak Anabilim Dalı. Doktora Tezi, Ankara.
- Sözüdoğru, S., Kütük, C., Yalçın, R. ve Usta, S. 1996. Humik asitin fasülye bitkisinin gelişimi ve besin maddelerini alımı üzerine etkisi. Ankara Üniv. Zir. Fak. Bilimsel Araştırma ve İncelemeler, No: 800 Yayın, No: 1452. Ankara.
- Stevenson, F.J. 1977. Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration-method. *Soil Science*, 123(1): 10-17.
- Stevenson, F.J. 1982. *Humus Chemistry*. John Wiley and Sons, New York.
- Steelink, C. 1985. Implications of elemental characteristics of humic substances. In: Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L. and MacCarthy, P. (eds), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization*, New York.

- Usta, S., Sözüdoğru S. ve Çaycı, G. 1996. Ülkemizdeki bazı peat ve peat benzeri materyallerin kimyasal özellikler ile humik ve fulvik asit kapsamları üzerine bir araştırma. Tr. J of Agriculture and Forestry 20: 27–33. TÜBİTAK, Ankara.
- Ünal, H. ve Başkaya, H. 1981. Toprak Kimyası. Ank. Üniv. Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 759, Ankara.
- Ünsal, T. ve Sözüdoğru Ok, S. 2001. Farklı organik atık materyallerinden ekstrakte edilen humik asitlerin bazı kimyasal özellikleri. Ankara Üni. Fen Bilimleri Enst. Toprak ABD Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Varshovi, A. and Sartain, J.B. 1993. Chemical characteristics and microbial degradation of humate. Communications in Soil Science and Plant Analyses, 24(17–18): 2493–2505.
- Vaughan, D., Baker, C.D. and Willoughby, L.G. 1974. Some effect of humic acid on two different biological systems. Plant and Soil, 40: 427–434.
- Vaughan, D. and Linehan, D.J. 1976. The growth of wheat plants in humic acid solutions under axenic conditions. Plant and Soil, 44: 448-449.
- Vaughan, D. and Ord, B.G. 1982. Influence of humic acid on iron required for the formation of hydroxyproline in discs of *Beta vulgaris* L. storage tissue. Plant and Soil, 73: 27–34.
- Velasco, M.I., Campitelli, P.A., Ceppi, S.B. and Havel, J. 2004. Analysis of humic acid from compost of urban wastes and soil by fluorescence spectroscopy. Agriscientia, 21(1): 31-38.

- Wagner, G.H. and Stevenson, F.J. 1965. Structural arrangement of functional groups in soil humic acid as revealed by infrared analyses. S.S.S.A.J. 29: 43-48.
- Wang, C.D. Chan, H.T. and Lay, C.L. 1991. Effect of organic manures on the yield and quality of grapes. Bulletin of Taichung District Agricultural Improvement Station, No: 32: 41-48.
- Yılmaz, H. 1987. Uranyum Toryum Jeokimyası. MTA Dergisi, Eğitim Serisi, No: 29, Ankara.
- Yılmaz, E. ve Alagöz, Z. 2005. Organik materyal uygulamasının toprak agregat oluşum ve stabilitesi üzerine etkileri. Akdeniz Üni. Zir. Fak. Dergisi, 18(1): 131-138.
- Yonebayashi. K. and Hattori, T. 1988. Chemical and biological studies on environmental humic acids. 1. Composition of elemental and functional groups of humic acids. Soil Science and Plant Nutrition, 34(4): 571-584.

EKLER

EK 1 Humik asit örneklerinin hava kuru (HK) ve fırın kuru (FK) değerleri (g)

EK 2 Humik asit örneklerinin % K ve % K₂O değerlerini saptamak için kullanılan Alet Okuma Değerleri (AOD), Düzeltilmiş Alet Okuma Değerleri (DAOD) ve Kurveden Bulunan Değerler (KBD)

EK 3 Humik asit örneklerinin Walkley-Black metoduyla karbon ve organik madde miktarlarının hesaplanmasında kullanılan değerler

EK 4 Humik asit örneklerinin ‘550 °C-3 saat’, ‘550 °C-5 saat’ ve ‘700 °C-3 saat’ yanma eksilmesi metoduna göre kül değerleri (g)

EK 5 Humik asit örneklerinin toplam asitliğinin belirlenmesinde kullanılan değerler

EK 6 Humik asit örneklerinin karboksil gruplarının belirlenmesinde kullanılan değerler

EK 1 Humik asit örneklerinin hava kuru (HK) ve fırın kuru (FK) değerleri (g)

					65 °C			
Örnek no	HK 1	HK 2	HK 3	HK 4	FK 1	FK 2	FK 3	FK 4
1	1.51	1.47	5.50	5.42	0.23	0.24	0.84	0.89
2	1.18	1.38	5.24	5.32	0.25	0.30	1.13	1.17
3	1.15	1.12	5.39	5.65	0.20	0.19	0.97	1.01
4	1.14	1.43	6.02	5.92	0.22	0.28	1.22	1.15
5	1.12	1.27	5.97	5.87	0.20	0.23	1.13	1.11
6	1.26	1.29	5.45	5.24	0.46	0.48	2.02	1.96
7	1.42	1.34	6.31	6.25	0.17	0.16	0.74	0.72
8	1.33	1.27	5.41	5.61	0.26	0.24	1.04	1.12
9	1.16	1.14	6.17	5.88	0.25	0.26	1.33	1.35
10	1.30	1.36	6.35	6.49	0.17	0.18	0.87	0.87
11	1.38	1.45	5.24	5.14	0.38	0.40	1.49	1.44
12	1.50	1.62	6.04	6.02	0.38	0.42	1.55	1.54
13	1.72	1.64	6.31	6.36	0.33	0.32	1.20	1.24
14	1.53	1.19	6.21	6.23	0.20	0.17	0.88	0.85

				105 °C		
Örnek no	HK 1	HK 2	HK 3	FK 1	FK 2	FK 3
1	0,20	0,21	0,23	0,03	0,03	0,03
2	0,21	0,22	0,22	0,04	0,05	0,05
3	0,23	0,21	0,24	0,04	0,04	0,04
4	0,20	0,22	0,25	0,04	0,04	0,05
5	0,20	0,21	0,21	0,04	0,04	0,04
6	0,22	0,23	0,22	0,07	0,08	0,08
7	0,25	0,25	0,22	0,03	0,03	0,03
8	0,25	0,23	0,22	0,05	0,05	0,04
9	0,28	0,26	0,26	0,06	0,05	0,06
10	0,25	0,27	0,23	0,03	0,03	0,03
11	0,23	0,23	0,22	0,06	0,06	0,06
12	0,25	0,24	0,20	0,06	0,06	0,05
13	0,21	0,22	0,23	0,04	0,04	0,04
14	0,24	0,25	0,24	0,03	0,03	0,03

EK 2 Humik asit örneklerinin % K ve % K₂O değerlerini saptamak için kullanılan Alet Okuma Değerleri (AOD), Düzeltilmiş Alet Okuma Değerleri (DAOD) ve Kurveden Bulunan Değerler (KBD)

1. Tekrar							
Örnek no	AOD1	AOD2	AOD3	DAOD1	DAOD2	DAOD3	KBD
1	46.80	46.50	46.40	44.66	44.36	44.26	25.83
2	58.00	58.20	58.20	55.86	56.06	56.06	36.81
3	66.30	66.10	66.40	64.16	63.96	64.26	45.58
4	72.20	72.60	72.80	70.06	70.46	70.66	52.91
5	71.50	71.00	71.30	69.36	68.86	69.16	51.39
6	50.50	49.80	49.60	48.36	47.66	47.46	28.88
7	30.10	30.30	30.30	27.96	28.16	28.16	13.29
8	23.00	23.10	22.90	20.86	20.96	20.76	8.84
9	70.50	70.80	70.40	68.36	68.66	68.26	50.56
10	45.70	45.50	45.70	43.56	43.36	43.56	25.02
11	46.50	46.20	46.80	44.36	44.06	44.66	25.78
12	50.60	50.30	50.20	48.46	48.16	48.06	29.25
13	41.20	41.00	41.30	39.06	38.86	39.16	21.30
14	34.10	34.40	34.20	31.96	32.26	32.06	16.04
Tanık	2.21	2.28	2.25	-	-	-	-

2. Tekrar							
Örnek no	AOD1	AOD2	AOD3	DAOD1	DAOD2	DAOD3	KBD
1	48.40	48.90	47.70	46.15	46.65	45.45	26.49
2	57.50	57.30	57.60	55.25	55.05	55.35	34.86
3	67.40	66.90	66.60	65.15	64.65	64.35	44.67
4	76.80	76.50	76.30	74.55	74.25	74.05	55.70
5	74.00	74.30	74.10	71.75	72.05	71.85	52.83
6	49.90	50.20	49.60	47.65	47.95	47.35	27.85
7	30.30	30.40	29.90	28.05	28.15	27.65	13.00
8	25.40	26.00	25.80	23.15	23.75	23.55	10.32
9	71.30	71.70	71.40	69.05	69.45	69.15	49.72
10	45.70	46.30	45.20	43.45	44.05	42.95	24.30
11	47.10	46.80	46.50	44.85	44.55	44.25	25.19
12	50.90	52.60	51.80	48.65	50.35	49.55	29.51
13	41.20	43.50	42.40	38.95	41.25	40.15	21.60
14	34.50	34.10	34.30	32.25	31.85	32.05	15.69
Tanık	2.21	2.28	2.25	-	-	-	-

EK 3 Örneklerin Walkley-Black metoduyla karbon ve organik madde miktarlarının hesaplanmasında kullanılan değerler

1. Tekrar						
Örnek no	Örnek ağırlığı (g)			Titrasyonda harcanan standart çözelti (ml)		
	Paralel 1	Paralel 2	Paralel 3	Paralel 1	Paralel 2	Paralel 3
1	0.1	0.14	0.13	17.25	15.44	15.96
2	0.12	0.14	0.14	17.22	15.92	16.37
3	0.17	0.13	0.14	17.5	18.59	17.65
4	0.13	0.12	0.13	17.83	18.13	17.54
5	0.13	0.14	0.14	17.93	17.48	17.43
6	0.14	0.11	0.12	13.55	15.42	14.42
7	0.12	0.13	0.13	17.61	17.61	17.59
8	0.14	0.13	0.14	14.68	15.32	15.17
9	0.07	0.07	0.09	17.37	17.57	16.2
10	0.1	0.14	0.13	19.16	18.59	18.22
11	0.13	0.16	0.12	16.12	15.29	15.98
12	0.1	0.14	0.12	17.06	16.01	17.16
13	0.12	0.15	0.13	16.74	16.26	16.68
14	0.13	0.14	0.13	17.11	16.34	17.31
Tanık	-	-	-	21.16	20.73	20.87

2. Tekrar						
Örnek no	Örnek ağırlığı (g)			Titrasyonda harcanan standart çözelti (ml)		
	Paralel 1	Paralel 2	Paralel 3	Paralel 1	Paralel 2	Paralel 3
1	0.11	0.12	0.12	17.41	16.72	16.76
2	0.11	0.11	0.11	17.63	17.52	17.69
3	0.11	0.12	0.13	19.45	19.18	18.38
4	0.12	0.12	0.14	18.84	18.61	18.11
5	0.12	0.13	0.13	18.87	18.69	17.89
6	0.1	0.08	0.1	16.17	17.1	16.27
7	0.13	0.15	0.12	17.85	17.54	17.79
8	0.1	0.12	0.11	17.23	16.59	17.28
9	0.09	0.08	0.14	16.75	17.28	13.93
10	0.13	0.13	0.11	18.62	18.61	19.36
11	0.12	0.1	0.13	17.21	17.25	17.03
12	0.13	0.14	0.12	17.27	16.9	17.05
13	0.12	0.11	0.1	17.24	17.53	17.92
14	0.11	0.09	0.12	18.09	18.56	17.94
Tanık	-	-	-	21.42	21.81	21.65

EK 4 Humik asit örneklerinin ‘550 °C-3 saat’, ‘550 °C-5 saat’ ve ‘700 °C-3 saat’ yanma eksilmesi metoduna göre kül değerleri (g)

Örnek no	550 °C - 3 sa			550 °C - 5 sa			700 °C - 3 sa		
	Kül 1	Kül 2	Kül 3	Kül 1	Kül 2	Kül 3	Kül 1	Kül 2	Kül 3
1	0.02	0.02	0.02	0.15	0.16	0.54	0.60	0.11	0.07
2	0.02	0.03	0.03	0.13	0.14	0.61	0.57	0.14	0.19
3	0.03	0.03	0.03	0.14	0.13	0.70	0.72	0.25	0.15
4	0.03	0.03	0.03	0.16	0.21	0.90	0.87	0.25	0.29
5	0.03	0.03	0.03	0.14	0.15	0.80	0.80	0.28	0.28
6	0.01	0.01	0.01	0.07	0.08	0.30	0.31	0.03	0.11
7	0.02	0.02	0.02	0.12	0.12	0.53	0.55	0.27	0.24
8	0.03	0.03	0.02	0.15	0.14	0.57	0.67	0.13	0.07
9	0.03	0.02	0.02	0.09	0.12	0.48	0.59	0.08	0.09
10	0.02	0.02	0.02	0.11	0.12	0.58	0.59	0.39	0.27
11	0.04	0.04	0.03	0.24	0.24	0.93	0.88	0.42	0.41
12	0.03	0.03	0.03	0.22	0.24	0.90	0.88	0.63	0.64
13	0.02	0.02	0.02	0.14	0.14	0.46	0.50	0.11	0.12
14	0.02	0.02	0.02	0.14	0.12	0.61	0.56	0.15	0.18

EK 5 Humik asit örneklerinin toplam asitliğinin belirlenmesinde kullanılan değerler

Örnek no	Örnek ağırlığı (mg)			Titrasyonda harcanan standart çözelti (ml)		
	Paralel 1	Paralel 2	Paralel 3	Paralel 1	Paralel 2	Paralel 3
1	120	119	122	38.50	38.60	38.50
2	114	121	118	38.40	38.40	38.40
3	111	108	110	38.60	38.70	38.70
4	112	104	106	38.20	38.40	38.40
5	116	113	114	38.10	38.10	38.00
6	108	111	109	37.60	37.70	37.70
7	100	107	104	38.80	39.00	39.00
8	100	102	101	38.80	39.00	39.00
9	107	106	106	38.20	38.20	38.10
10	106	102	109	38.90	38.90	38.90
11	101	100	105	38.70	38.60	38.60
12	105	110	100	38.40	38.40	38.50
13	104	101	103	38.50	38.40	38.40
14	111	106	113	38.70	38.80	38.80
Tanık	-	-	-	38.40	38.40	38.50

EK 6 Humik asit örneklerinin karboksil gruplarının belirlenmesinde kullanılan değerler

Örnek no	Örnek ağırlıkları (mg)			Titrasyonda harcanan standart çözelti (ml)			Tanık
	Paralel 1	Paralel 2	Paralel 3	Paralel 1	Paralel 2	Paralel 3	
1	139	146	138	0.8	0.8	0.8	0.4
2	127	121	129	0.7	0.7	0.7	0.4
3	116	126	118	0.8	0.8	0.8	0.4
4	114	123	125	0.6	0.6	0.6	0.4
5	133	134	130	0.8	0.8	0.8	0.4
6	108	123	119	1.3	1.4	1.4	0.4
7	142	105	108	0.6	0.5	0.5	0.2
8	120	122	117	0.4	0.4	0.4	0.2
9	105	103	104	0.6	0.6	0.6	0.2
10	148	145	147	0.6	0.6	0.6	0.2
11	103	125	126	0.7	0.8	0.8	0.2
12	104	105	104	0.7	0.7	0.7	0.2
13	121	120	124	0.7	0.7	0.7	0.2
14	104	103	106	0.4	0.4	0.4	0.2

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sezin AŞIK
Doğum Yeri : Konya
Doğum Tarihi : 15.06.1982
Medeni Hali : Bekâr
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Anıttepe Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı) (2000)
Lisans: :Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Teknolojisi
Bölümü (2005)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü
(2008)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar

Topraksız Tarım Alanında: 2006-2007
T.C. Ziraat Bankası A.Ş.: 2008-