

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARİFİYE TURBASININ O₂ VE N₂ İLE
ETKİLEŞTİRİLMESİYLE ELDE EDİLEN HUMİK
ASİTLERİN KAREKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Mümin DİZMAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet TUTAR

Şubat 2014

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARİFİYE TURBASININ O₂ VE N₂ İLE
ETKİLEŞTİRİLMESİYLE ELDE EDİLEN HUMİK
ASİTLERİN KAREKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ


Kimya Yük. Müh. Mümin DİZMAN

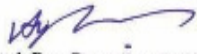
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 24/02/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Ahmet TUTAR
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Metin TURAN
Üye


Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR
Üye


Yard. Doç. Dr. Ayhan HORUZ
Üye


Yard. Doç. Dr. A. Kemal KARADENİZ
Üye

Bu alıřma SAŰ Bilimsel Arařtırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiřtir
(BAP 2012-02-04 031 ve FBDTEZ 2014-50-02-0002).

TEŐEKKÜR

Başta humik asit araŐtırmaları sırasında beni bulan, doktora yapmama teşvik eden, akademik camia ile taŐıtırarak, çalıŐmamı yönlendiren, her türlü bilgi ve tecrübesinden istifade ettiğim danıŐman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet TUTAR'a;

Tez çalıŐmamın bir kısmını birlikte yürüttüğümüz, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, tez izleme komitesinde yer alan Sayın Yard. Doç. Dr. Ayhan HORUZ'a;

Bilimsel anlamda bana birçok konuda yardımcı olan ve tez çalışması sırasında turbadan ayırıtırılan humik asitlerin elemental analizlerini alan Sayın Prof. Dr. Metin TURAN'a;

Tez izleme sırasında görüŐ ve nerileri ile tezin Őekillenmesine katkı sağlayan Sayın Yard. Doç. Dr. Kemal KARADENİZ'e;

SEM ve FTIR ölçümlerinde takip edilmesi gereken bazı laboratuvar işlemlerinde yardımlarını gördüğüm yüksek lisans Ğrencileri RaŐit Fikret YILMAZ ve Yeliz AKYİĞİT'e;

Turba numunelerini karŐılıksız veren Engin TUMBAK'a;

Uzun süren doktora tez çalıŐmam boyunca sabırları ile bana destek olan eŐim ve çocuklarıma sonsuz Őükran ve hürmetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	iii
TABLolar LİSTESİ.....	v
ÖZET.....	vii
SUMMARY.....	viii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. Turbanın Tanımı.....	2
1.2. Turbaların Toprak ve Bitki Besleme Açısından Faydaları.....	3
1.3. Turbaların Kullanım Alanları.....	4
1.4. Turbaların Sınıflandırılması.....	4
1.5. Turba Oluşumu.....	9
1.6. Oksidasyon.....	14
1.7. Turbadaki Humik Maddeler.....	20
1.8. Humik Maddelerin Kimyasal Reaktifliği.....	22
1.9. Humik Maddelerin Topraktan Alımı ve Besleyicilerin Topraktan Alımındaki Önemi.....	24
1.10. Humik Asitlerin Bitki Büyümesine ve Mineral Alımına Etkileri.....	28
1.11. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	33
1.11.1. Çalışmanın amacı.....	33
1.11.2. Çalışmanın literatürdeki yeri.....	34
1.11.3. Arifiye turbası.....	34
1.11.4. O ₂ /N ₂ gazları ile etkileşim.....	34
1.11.5. Mısır bitkisi ile deneme.....	34

BÖLÜM 2.

MATERYAL VE METOT.....	36
2.1. Kimyasallar.....	36
2.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	36
2.3. Spektroskopik Yöntemler.....	38
2.4. Arifiye Turba Numunelerinin Toplanması.....	38
2.5. Arifiye Turba Numunelerinin Kurutulması, Öğütülmesi ve Elenmesi.....	38
2.6. Arifiye Turbasının Fiziksel ve Kimyasal Analizleri.....	38
2.7. Arifiye Turbasından Humik Asidin Ekstraksiyonu.....	39
2.7.1. O ₂ /N ₂ gazları verilmeden yapılan ekstraksiyon.....	39
2.7.2. O ₂ /N ₂ gazlarının verilmesi ile yapılan ekstraksiyon.....	40
2.8. Humik ve Fulvik Asit Karışımından Humik Asidin Çöktürülerek Ayrılması.....	40
2.9. Süzüntülerden Fulvik Asidin Elde Edilmesi.....	40
2.10. Elemental Analiz.....	41
2.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	41

BÖLÜM 3.

DENEYSEL BULGULAR.....	42
3.1. Turba Örneklerinin Alındığı Yer.....	42
3.2. Turba Örneklerinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	44
3.3. Spektroskopik Sonuçlar.....	48
3.3.1. UV-visible spektroskopisi ile yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar.....	48
3.3.2. FTIR spektroskopisi ile yapılan çalışmalar.....	48
3.3.3. Arifiye turbasının SEM analizi.....	59
3.3.4. Arifiye turbasının elemental yapısı.....	61

BÖLÜM 4.

MISIR DENEMELERİ.....	63
4.1. Toprağın Kimyasal Analizleri.....	64
4.2. Bitki Analizleri.....	65
4.3. İstatistiksel Analizler.....	65

4.4. Deneme Sonuçları.....	65
4.5. İstatistiksel Analiz Sonuçları.....	71
BÖLÜM 5.	
SONUÇ.....	76
KAYNAKLAR.....	78
ÖZGEÇMİŞ.....	89

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

- E₄ : 446 nm'de absorbans
E₆ : 650 nm'de absorbans
EC : Elektrik iletkenliği
FA : Fulvik asit
HA : Humik asit
KDK : Katyon değişim kapasitesi
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
STK : Su tutma kapasitesi
UV : Ultraviyole
KM : Kuru madde
FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Turba türlerinin SEM görüntüleri.....	5
Şekil 1.2.	Organik madde ve kömürün oluşumu.....	10
Şekil 1.3.	Alt-bütim kömürün 100°C'da %10 O ₂ ile oksidasyonu.....	16
Şekil 1.4.	Alt-bütim kömürün 225°C'da %10 O ₂ ile oksidasyonu.....	17
Şekil 1.5.	Alt-bütim kömürün 275°C'da %21 O ₂ ile oksidasyonu.....	18
Şekil 1.6.	Alt-bütim kömürün 300°C'da %15 O ₂ ile oksidasyonu.....	18
Şekil 1.7.	Oksidasyon işleminin 250°C sıcaklığın üstünde şematik gösterimi.....	19
Şekil 1.8.	Kömürün humik asitlere dönüşmesi.....	20
Şekil 1.9.	Humik asit modeli.....	23
Şekil 2.1.	Turbanın işlendiği deney düzeneği.....	37
Şekil 3.1.	Arifiye turbası: (a) Arifiye haritası, (b), (c) dere yatağı, (d) depolanmış turba.....	43
Şekil 3.2.	Arifiye turbasının pH ve elektrik iletkenliği değerleri.....	44
Şekil 3.3.	Arifiye Turbası'nın organik karbon, organik madde, humik ve fulvik asit içerikleri.....	46
Şekil 3.4.	Arifiye Turbası'nın su tutma ve katyon değişim kapasiteleri.....	48
Şekil 3.5.	Arifiye turbasının UV-visible spektrası.....	49
Şekil 3.6.	Arifiye Turbasının ekstraksiyonu sonrası absorbans değerleri.....	50
Şekil 3.7.	Arifiye Turbasının O ₂ /N ₂ ile etkileştirilerek yapılan ekstraksiyonu sonrası absorbans değerleri.....	51
Şekil 3.8.	Farklı Arifiye turbası numunelerinin FTIR spektrumu.....	56
Şekil 3.9.	Farklı Arifiye turbası numunelerinin ekstraksiyonu sonrası FTIR spektrumu.....	57
Şekil 3.10.	Farklı Arifiye turbası numunelerinin O ₂ /N ₂ ile etkileştirilerek yapılan ekstraksiyonu sonrası FTIR spektrumu.....	58
Şekil 3.11.	Arifiye turbasının SEM görüntüsü.....	59

Şekil 3.12.	Arifiye turbasının O_2/N_2 ile etkileştirilmeden önce yapılan ekstraksiyonun SEM görüntüsü.....	60
Şekil 3.13.	Arifiye turbasının Arifiye turbasının O_2/N_2 ile etkileştirilmeden önce yapılan ekstraksiyonun SEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.1.	Besinsiz humik asit ile fosfor kapsamı arasındaki ilişki.....	74
Şekil 4.2.	Normal humik asit ile O_2/ N_2 'li humik asit dozu x mısır sap verimi arasındaki interaksiyon.....	74

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Von Post göstergesi.....	6
Tablo 1.2. Turbalık materyalin biyokimyasal bileşimi ve humik madde ile bitüm ekstraksiyonundan sonraki değişimleri.....	11
Tablo 1.3. Element içeriği ile beraber kömür oluşma safhaları.....	13
Tablo 3.1. O ₂ /N ₂ gazları ile uygulamadan önce ve sonraki Arifiye turbasının bazı kimyasal özellikleri.....	47
Tablo 3.2. O ₂ /N ₂ gazları ile uygulamadan önce ve sonraki Arifiye turbasının elementer analizi.....	47
Tablo 3.3. Arifiye turbasının aromatiklik derecesini ve belirlemede kullanılan moleküler ağırlığını E ₄ /E ₆ oranları.....	50
Tablo 3.4. Arifiye turbasının normal ekstraksiyonu ve O ₂ /N ₂ ile etkileştirilerek yapılan ekstraksiyonu sonrası aromatiklik derecesini belirlemede kullanılan E ₄ /E ₆ oranları.....	52
Tablo 3.5. Arifiye turbası numunelerinin FTIR spektrasındaki band titreşimi grupları.....	54
Tablo 3.6. Arifiye turbasının elemental içeriği.....	62
Tablo 4.1. Deneme toprağının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	64
Tablo 4.2. Humik asitlerin uygulanmasıyla elde edilen mısır sap verimi.....	66
Tablo 4.3. Humik asitlerin mısır bitkisinin azot ve fosfor kapsamına etkisi.....	67
Tablo 4.4. Kireçli toprağa uygulanan humik asit ile elde edilen mısır bitkisinin verim değerleri.....	68
Tablo 4.5. Besinli ve besinsiz normal ekstraksiyon ürünü humik madde ve O ₂ /N ₂ ile ekstrakte edilmiş humik maddenin azota etkisi.....	69
Tablo 4.6. Besinli ve besinsiz normal ekstraksiyon ürünü humik madde ve O ₂ /N ₂ ile ekstrakte edilmiş humik maddenin fosfor alımına etkisi...	70
Tablo 4.7. Humik asit uygulanmasıyla elde edilen mısır sap verimi.....	72
Tablo 4.8. Humik asitlerin mısır bitkisinin azot ve fosfor kapsamına etkisi.....	73

Tablo 4.9. Humik madde ve O ₂ /N ₂ ile zenginleştirilmiş humik madde x doz interaksiyonunun mısır bitkisinin fosfor beslenmesine etkisi.....	73
---	----

ÖZET

Anahtar kelimeler: Arifiye, turba, humik asit, O₂/N₂ gazları

Turba yatakları bakımından Türkiye, özellikle de Sakarya'daki Sapanca gölü çevresi, büyük bir zenginliğe sahiptir. Teknolojik ve tarımsal uygulamalarda turbaya giderek artan bir ilgi mevcuttur. Arifiye turbası yeni bir kaynaktır. Bu kaynağın kimyasal ve fiziksel özelliklerinin aydınlatılmasına ihtiyaç bulunmaktadır. Bu nedenle, bu tez çalışmasında üç aşamalı bir süreç izlenmiştir. Tezin ilk bölümünde Arifiye Turbasındaki humik asitler fiziko-kimyasal ve enstrümantal analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Arifiye turbasının "Sedge Turba" türüne benzediği SEM görüntüleri ile teyit edilmiştir. İkinci bölümde ise Arifiye turbası, humik madde ve azot miktarının artırılması amacıyla O₂/N₂ gazları ile etkileştirilmiştir. Etkileşme öncesi ve sonrası ayrıştırılan humik asitlerin fiziko-kimyasal ve enstrümantal analiz sonuçları araştırılmıştır. Özellikle, etkileşimde azot artışı üç katı kadar yüksek olmuştur. Buna mukabil, humik madde miktarı fazla artmamıştır. Son bölümde ise O₂/N₂ gazları ile etkileştirilmeden önceki ve sonraki ekstraksiyon ürünleri (humik maddeler) sera şartlarında mısır bitkisinde uygulanmıştır. Ekstraksiyon sonucu oluşan her iki humik maddeli ürünün mısır bitkisi üzerine etkileri çalışılmıştır. Gazlar ile etkileşim sonucu elde edilen humik maddeler, içeriğindeki azotun yüksekliği sebebi ile de mısır bitkisinin gelişimine olumlu bir etki sağladığı gözlemlenmiştir.

THE CHARACTERIZATION OF HUMIC SUBSTANCES PRODUCED BY THE INTERACTION OF O₂/N₂ GASES WITH ARIFIYE PEAT

SUMMARY

Key Words: Arifiye, peat, humic acids, O₂/N₂ gases

There is a fortune of the peat resources in Turkey, particularly around Lake Sapanca in Sakarya. There has been increasingly attention to peatlands in technological uses and agricultural applications. The Arifiye peat is a new resource. It needs to be elucidated by characterization of its chemical and physical properties. For this reason, a process with three steps was followed in this study. In the first part of the study, the Arifiye Peat was characterized by the physico-chemical and instrumental analysis techniques. It was confirmed that Arifiye Peat resembles a “Sedge Peat” type with SEM photograph. In the second part, the Arifiye peat was interacted by O₂/N₂ gases to increase humic substances and nitrogen amounts. The extraction results before and after the interaction was detected by techniques in the first part. Especially, nitrogen amounts increased three times of the original one in the interaction. On the other hand, humic substances increased slightly throughout the extraction. In the last part, the products (humic substances) before and after the interaction by O₂/N₂ gases was applied to maize (*Zea mays* L.) in the greenhouse condition. Both humic substances produced by the extractions was investigated how they affected maize during the vegetation. The humic substances obtained by the interaction of O₂/N₂ gases provided a positive effect to the growth of maize due to nitrogen in their content.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Turba terimi genellikle doğada büyük çoğunluğu organik maddelerden meydana gelen dünya kabuğunun bir tabakasını tarif etmede kullanılmaktadır. Turba su içine batmış veya oldukça nemli ortamlarda yetişen bitkilerin kalıntılarından ve bitki ürünlerinden özel şartlarda oluşmuştur. Bataklık turbası, evrensel olarak soğuk ve nemli iklimlere sahip yerlerdeki ılıman bölgelerin birçoğuna dağılmıştır. Turba toprakları ise drenaja edilmiş turba bataklıklarından meydana gelmiştir [1]. Turbanın organik karbon içeriklerinin oldukça yüksek olup genellikle % 12–70 arasında değişmektedir. Bu geniş değer organik maddenin çeşidine ve ayrışma derecesine bağlı olup, muhtemelen kullanılacak analitik yöntemin belirlenmesinde de etkin rol oynamaktadır. Organik karbon içeriğinin tayin edilmesi için Walkley Black'in yaş yakma yöntemi kullanılmakla beraber bu yöntemle toplam organik karbonu doğru tayin etmek mümkün olmayabilir [2]. Turbanın botaniksel orijini turba özelliklerinin belirlenmesindeki en önemli faktörlerden birisidir [3]. C/N oranı, turbanın ayrışma derecesine bağlı olarak % 12–60 arasında değişim göstermektedir. Turba materyallerinin bulunduğu alanlarda, yüzey toprağından alt katlara doğru gidildikçe karbon miktarının % 58 den % 25'e kadar değişmektedir [4].

Ayrışma dereceleri birbirinden farklı turba materyallerinin laboratuarda yapılan fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları da birbirlerinden farklıdır. Bu durum analiz uygulamalarının farklı kişiler tarafından yapılmasından ve örneklerin aynı yapıda olmamasından kaynaklanmaktadır [5]. Genellikle ülkemizde bulunan turbalar, % 16,83 - % 58,18 arasında organik madde ve % 0,78 - % 2,39 arasında toplam azot içermektedir [6].

1.1. Turbanın Tanımı

Turba anaerobik şartlarda kısmen ayrışmış bitki ve hayvan artıklarının birikmesiyle oluşmuş bir toprak katmanıdır. Turba kömür oluşumunun birinci aşaması olarak kabul edilir. Kuru bazda (nemi alındıktan sonra) karbon içeriği yaklaşık % 60 ve oksijen içeriği yaklaşık % 30'dur. Orijinal bitkisel maddelerin yapıları içerisinde görülebilir. Turba bitkilerin, kısmen de hayvansal artıkların ve yeraltı su düzeyinin üzerinde genellikle 'sphagnum' denilen yosunlar ve bataklık sazlarının su dibinde çökerek, su altında hava ile ilişkisi kesilmiş bir ortamda yıllarca çürüyüp birikmesinden oluşan % 100 doğal bir malzemedir.

Organik madde içeriği % 20 ve daha fazla olan topraklar organik topraklardır. Organik topraklar histosollerde yer alır. Histosoller ise üst 80 cm'lik katmanın yarısından çoğunun organik olduğu veya taban suyunun bulunmadığı durumlarda yarık ve çatlakların organik materyal ile dolu olduğu kaya ya da taş parçaları üzerinde bulunan organik toprak çeşitidir.

Dünyada bulunan turba rezervi değişik kaynaklarca farklı verilmekle beraber bu rakam yaklaşık olarak 520 milyon hektar olarak tahmin edilmektedir. Ülkemizde ise turba ile kaplı sahalar yaklaşık 25 bin hektardır [7].

Dünyadaki turba sahalarının oluşumu ve dağılım desenleri buzullaşmanın etkisinde kalmıştır. Pleistosen (Buzullaşma) periyodunda Kuzey Avrupa ve Kuzey Amerika kıtaları değişik büyüklükte buzullar ile kaplanmışlar, buzullar zemin kayalarını kopararak aşındırmış, vadiler boyunca rasgele etrafa yayılmışlardır. Bu vadilerde oluşan turba materyalleri besin maddesi içeriği yönünden ülkemizdeki turbalara göre daha fakir bulunmaktadırlar. Moren, esker ve kum örtüleri buzul hareketinin belirtileri olup, ülkemiz turbaları ile Avrupa turba oluşumları arasındaki farkı açık olarak ifade etmektedirler. Ülkemiz buzullaşmanın etkisinde kalmadığından turbalar Avrupa'dakilerden hem botaniksel ve hem de oluşumları bakımından farklı özelliktedirler.

Türkiye'deki turba oluşumlarında besinsel statünün eutropik, botaniksel orijinin sfagnum yosunu değil de otsu bitkilerden oluşması, ayrışma derecesinin yüksek olması, turbaların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tropik ve soğuk kuzey ülkelerinin turbalarından önemli derecede farklı olduğunu göstermektedir [6].

Genellikle yerli turbaların; pH, EC, hacim ağırlığı, tane yoğunluğu ve ayrışma derecesi daha yüksek, organik madde ve havalanma kapasitesi daha düşüktür. Avrupa'daki turbalar botaniksel orijini yosun olan Sphagnum turbalarıdır. Sphagnum turbasının organik madde miktarı, su tutma kapasitesi ve havalanma özellikleri yüksek olup, hacim ağırlığı ve kireç içerikleri çok düşüktür. Ülkemizde ise daha çok otsu ve odunsu karakterli turbalara rastlanılmaktadır [7]. Otsu ve odunsu (Sedge-Carex) turbalar ise yukarıda sözü edilen özellikler açısından daha az elverişlidirler.

1.2. Turbaların Toprak ve Bitki Besleme Açısından Faydaları

Turba materyalleri, toprağı organik ve mineral maddelerce zenginleştirir. Kullanıldığı alanlarda bitki kökleri iyi havalandığından bitkinin gelişim hızını artırır. Bitki yetiştirme ortamının bir parçası olup üstün çimlendirme ve köklendirme özelliğine sahiptir. Turba toprağın su tutma kapasitesini, bitkiyi besleme gücünü ve biyolojik aktivitesini artırır. Suda çözünebilir gübrenin topraktan yıkanarak kaybolmasını önler.

Toprağın uzun süreli nemli kalmasını ve gevşemesini sağlarlar. Turbalar kendi ağırlığının yaklaşık 20 katı su tutarlar ve suyu bitkinin ihtiyacına göre yavaşça toprağı bırakırlar. Toprağın yapısını gevşeterek ve havalandırarak köklerin sağlıklı gelişimini sağlarlar. Kumlu toprakların içine katılarak suyun ve besinlerin tutulmasına yardımcı olurlar. Her türlü toprak karışımının, su ve hava tutma kapasitesini artırırlar. Turba, perlit ile eşit miktarlarda karıştırıldığı zaman en iyi köklendirme malzemelerinden birini oluşturmaktadır.

Turba bir organik toprak düzenleyicidir. Köklerin etrafındaki toprağın hava ve nemliliğini düzenleyerek, ideal bir büyüme ortamı sağlar. Turbaların besleyici özelliğı bulunmamakla birlikte çok su tutması ve iyon değişimi yoluyla, suyun ve

gübrenin bitkiye yavaşça ve düzenli bir şekilde verilmesini sağlaması önemli faydaları arasındadır.

1.3. Turbaların Kullanım Alanları

Turba pH'sı nötr veya alkali topraklarda toprağın su tutma kapasitesini arttırmak amacıyla rahatlıkla kullanılabilir. Seracılık, kültür mantarı üreticiliği, çimlendirme, bahçe düzenlemeleri, fidecilik ve çiçek üretim ve bakımında kullanılır. Örtü Altı yetiştiriciliğinde malçlama malzemesi olarak kullanılır. Çevre düzenlemeleri, golf alanları, futbol sahaları, park-bahçe gibi her türlü rekreasyon alanlarının tesisi amacıyla kullanılır.

1.4. Turbaların Sınıflandırılması

Günümüzde kullanılmakta olan sınıflandırma sistemleri aşağıdaki bazı temel noktalara dayalıdır [2]:

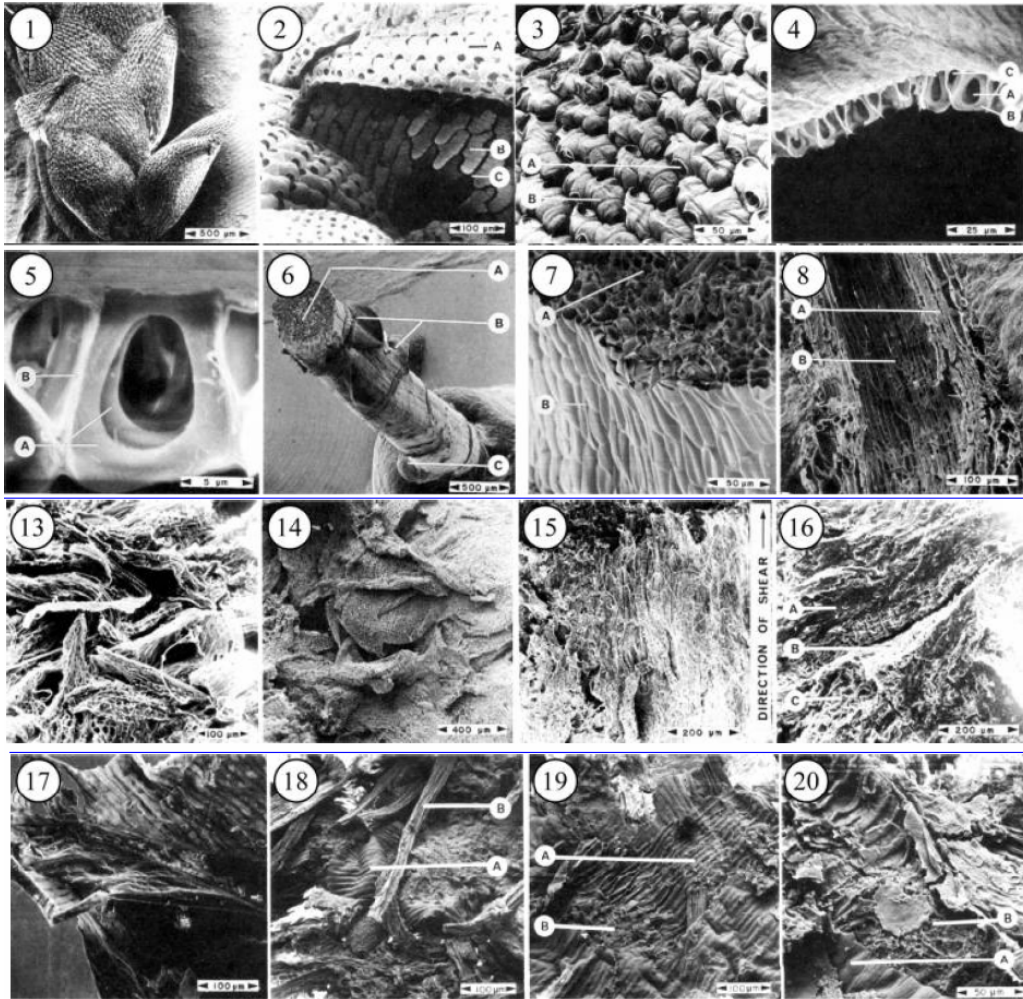
- a. Topografya ve Jeomorfoloji
- b. Yüzey vejetasyonu
- c. Turbanın kimyasal özellikleri
- d. Turbanın fiziksel özellikleri
- e. Turbanın botaniksel özellikleri
- f. Turba bataklıklarındaki genetiksel olaylar

Organik materyalin kimyasal yapısı bitki örtüsü, ayrışma derecesi ve orijinal çevre tarafından etkilenir. Turba bilimi turbayı genellikle aşağıdaki ana organik bileşenlere göre gruplandırmıştır [2].

- a. Suda çözünebilir bileşikler
- b. Eter ve alkolde çözünebilir bileşikler
- c. Selüloz ve hemiselüloz
- d. Lignin ve lignin türevleri
- e. Azotlu materyaller ve ham proteinler

Von Post çizelgesi baz alınarak yapılan sınıflandırmaya göre turbalar üç ana kategoriye ayrılır:

- a. Açık renkli turba, H1-3
- b. Koyu renkli turba, H4-6
- c. Siyah turba, H7-10



Şekil 1.1 Turba türlerinin SEM görüntüleri: 1. Sphagnum tepe demeti, 2. Tepe demeti üzerinde Sphagnum yaprakları, 3. Sphagnum yaprağı, üst delikli yüzey, 4. Sphagnum yaprak kesiti, 5. Sphagnum yaprak kesiti, 6. Sphagnum kökü, 7. Sphagnum kökü, 8. Sphagnum turbadan gelen kök boyuna kesit, 9. Sphagnum turba yaprakları, 10. Sphagnum turba, 11. %85 sıkıştırma ve fırın kurutmadan sonra turbanın yüzeyi, 12. Bütün yaprak hücresinin detayı, 13. Sphagnum turba yüzeyi, 14. Büyük halka geriliminden sonraki turba kesiti, 15. Zayıf gerilimli turba, 16. Bozulmuş turbanın çatlak kenarı, 17. Sedge turbası, 18. Sedge kökü ve lifleri, 19. Sedge kökleri, 20. Sedge kökleri [9]

Bitki türlerine göre turbalar dört grup altında incelenir [8]:

- a. Sphagnum (bataklık bitkileri, yosunlar)
- b. Hypnum yosun turbası
- c. Sedge (Saz-Kamış turbaları, otsu turba)
- d. Odunsu bitkiler (ağaçlar v.b.)

Turbayı fiziksel özelliklerine göre ilk sınıflandıran bilim insanı Von Post olduğu bilinmektedir. Von Post, kendi adıyla anılan yöntemde, ayrışma derecelerini on birimde sınıflandırmıştır. H1 (ayrışmamış) ıskalanın en basında yer alırken, H10 (ayrışmış) ıskalanın en sonundadır (Tablo 1.1). Bu yöntem arazide turba örneği el içinde sıkılarak çıkan suyun rengi ve bulanıklığının incelenmesi esasına dayanmaktadır [10, 2].

Tablo 1.1. Von Post göstergesi.

H1	Tamamen ayrışmamış bitki artıkları görülebilmekte, taze turba örnekleri avuç içerisinde sıkıldığında parmaklar arasından hemen hemen renksiz su çıkışı meydana gelir.
H2	Hemen hemen tamamen ayrışmamış bitki artıkları görülmekte, avuç içerisinde sıkıldığında parmaklar arasından çıkan suyun rengi açık kahverengidir.
H3	Çok zayıf ayrışmış bitki artıkları mevcut, avuç içerisinde sıkıldığında parmaklar arasından çıkan suyun rengi kahverengi ve bulanıktır.
H4	Zayıf ayrışmış bitki artıkları görülebilmekte, avuç içerisinde sıkıldığında parmaklar arasından çıkan suyun rengi koyu kahverengi ve bulanıktır.
H5	Oldukça kuvvetli ayrışmış bitki artıklarının orijinal yapıları görülebilmekte, avuç içerisinde sıkıldığında parmaklar arasından peat sızıntısı meydana gelir.
H6	Oldukça kuvvetli ayrışmış bitki artıkları mevcut, bitki artıklarının, orijinal yapısı belli belirsiz, avuç içerisinde sıkıldığında parmaklar arasından turbanın yaklaşık 1/3 ü sızar.
H7	Kuvvetli ayrışmış bitki artıkları; avuç içerisinde sıkıldığında parmaklar arasından turbanın yaklaşık yarısı sızar. Çıkan suyun rengi bulanıktır.
H8	Çok kuvvetli ayrışmış bitki artıkları; avuç içerisinde sıkıldığında, parmaklar arasından turbanın 2/3'ü sızar. Elde kalan bitki, artıkları ayrışmaya karşı son derece dayanıklıdır.
H9	Neredeyse tamamen ayrışmış bitki artıkları; avuç içerisinde sıkıldığında parmaklar arasından hemen hemen turbanın tamamı sızar, herhangi bir bitki yapısını tanımak oldukça zordur.
H10	Tamamen ayrışmış bitki artıkları; avuç içerisinde sıkıldığında parmaklar arasından turbanın tamamı sızar.

Organik toprakların oluştuğu evrede bulunan suyun içerisindeki mineral madde miktarı, organik ana materyalin tipini ve özelliklerini geniş ölçüde etkiler. Bunlar üç ana grup altında toplanır:

- a. **Eutropik:** Mineral maddece zengin taban sularının etkisiyle birikirler. Doğal saz ve ağaç yetişir.
- b. **Oligotropik:** Son derece az mineral madde içeren suların etkisinde gelişmiş organik topraklardır. Sadece yosun yetişir.
- c. **Mesotropik:** Eutropik ve Oligotropik ortam arasında yer alır. Otlar, carex ve diğer vejetasyon gelişimi görülür.

Modern sınıflandırma sistemini esas alan toprak taksonomisinde de turba materyalini karakterize etmek için prensip olarak ayırşma derecesi benimsenmiştir. Toprak taksonomisinde, Von Post Skalası üç sınıfa indirilmiş olup gözlemsel hükümler ortadan kaldırılmakta, lif büyüklüğü ve lif kapsamı gibi kriterler esas alınmak suretiyle turbalar az ayırşmıştan çok ayırşmışa doğru sırasıyla fibrik, hemik ve saprik olarak isimlendirilmektedirler.

Turbanın ayırşmasında mikroorganizmaların yeri ayrıdır. Bataklıkların yüzey kısımlarında bitki kalıntılarını parçalama yeteneğine sahip bulunan fungus, aktinomiset ve aerobik bakteriler gibi aerobik organizmalar aktiftir. Alt kısımlarda ise fakültatif ve anaerobik bakteriler aktiftir. Bu bölgede ayırşma hızı yavaştır ve mikroorganizmaların sadece bitki materyalindeki organik bileşiklerin bazılarını parçalamaları nedeniyle sınırlıdır. Organik bileşiklerden geri kalan kısım ise peat olarak ifade edilmektedir. Lignin, hemiselüloz ve azotlu bileşikleri içeren turbalar, fen turba olarak ve ayrıca bunlara ilaveten selüloz ve yağları içerenler de Sphagnum turba olarak isimlendirilmektedir [11].

Ayırşmayı etkileyen diğer bir faktörde turbanın kimyasal bileşimidir. C/N oranı da ayırşmanın bir ls olarak kullanılmaktadır. C/N oranı ne kadar geniş olursa ayırşmada o kadar az olmaktadır. Başlangıçta C/N oranı 100 kabul edilirken, fazla ayırşmış bir turbanın C/N oranı 10/1 dolayında olabilmektedir. Bununla beraber bu değer, toprak tipi ve oluşum koşullarına göre değerrişim göstermektedir [12].

Fen turbaların C/N oranı 24/1, azot kapsamı % 2 civarındadır. Sphagnum turbası ise daha az azot içermekte olup C/N oranı 44/1'dir [13]. Turbalar oluşum olarak iki ana grup altında toplanmışlardır. Birincisi, atmosferik yağışların etkisinde oluşan turbalar olup, 'Zonal Oluşum' olarak adlandırılırlar. Sphagnum turbası bu grup içinde yer almaktadır. Bunlar Avrupa ve Kuzey Amerika'da yaygındır. Kabartı tipi olanlar tarımsal amaçlı ve turba yakıtı olarak yoğun bir şekilde kullanılırken, yamaçlarda yer alanlardan iklimsel ve fiziki olumsuzluk nedeniyle yeterince yararlanılamamaktadır. İkincisi ise yeraltı sularının etkisinde kalarak oluşan turbalardır. Bunlara 'Azonal Oluşum' denilmektedir. Odunsu (Carex), saz ve kamış turbaları bu grubun tipik çeşitleridir. Besin maddeleri yönünden daha zengin olan bu turbalar ülkemizde özellikle Trabzon, Bolu, Antalya, Muş ve Kahramanmaraş yörelerinde bulunmaktadır.

Turba depozitleri, fosil kalıntıları, çalılar, sazlar, çayırlar, otlar ve yosunlardan oluşmaktadır. Özellikle Finlandiya'da bataklık (Bog) tipi turbalar yaygındır. Ancak, bataklıkta oluşan her toprak turba olarak ifade edilemez. Bunların birbirinden ayırt edilebilmesi turba materyalinin varlığına ve gleyleşme derecesine bağlıdır. Bunlar üç bölüm altında incelenir:

- a. Turbalı topraklar (moor, turba)
- b. Turbalı gleyik topraklar
- c. Çayır gleyik topraklar

Turbalı topraklar 50 cm ve daha fazla kalınlıkta turba içeren topraklardır. Turbalı gleyik topraklarda bu kalınlık 50 cm den az olup hemen altında mineral horizon yer alır. Çayır gleyik topraklarda herhangi bir turba katmanı bulunmaz [14]. Organik toprakların botaniksel orijinleri, ayrışma dereceleri ve besin madde kapsamı dikkate alınarak sınıflandırılmışlardır [15].

1.5. Turba Oluşumu

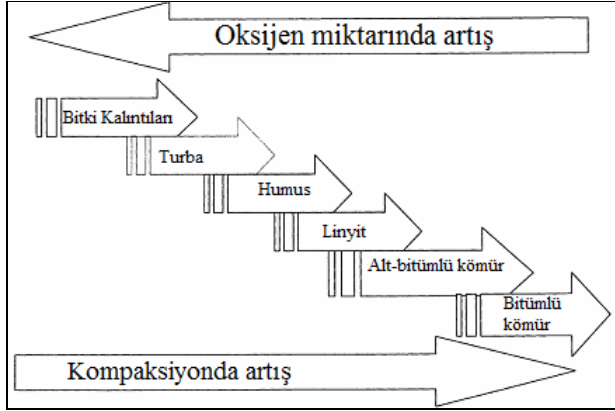
Turba genellikle ıslak ortamlarda, bataklıklarda yetişen bitkilerin yığınlar halinde havasız koşullarda birikmesi ve çürümesi sonucu oluşur. Biriken bitkisel malzemeler bu uygun ortamlarda çöker, ortamın kimyasal, fiziksel, ve bakteriyel koşullarından etkilenirler. Ufalanıp, bazı reaksiyonlara (aerobik ve anaerobik) maruz kalan organik madde, ilk şeklinden çok daha farklı bir yapıya dönüşür. Fiziksel ve kimyasal özellikleri gittikçe değişmeye başlar. Bataklık ürünü malzeme kurdukça, renkleri açılarak sarımsı renklere dönüşür. Organik madde gömülüp, değişim sürecine katıldığında daha sonra kahverengimsi ve siyahî renklere sahip olur.

Turbaların materyallerinin oluşumu için;

- a. Bitkisel maddelerin birikebileceği uygun bir depresyon (çukur v.s.) ortamı olmalı,
- b. Ortamda bitki bolluğu olmalı ve ortama organik madde gelişi olmalı (birikim olabilmeli),
- c. Uygun iklim olmalı (ılık ve yağışlı iklim bitkilerin daha fazla gelişmesine ve daha çabuk dekompoze olmasına neden olur),
- d. Aşırı sıcak (fazlaca gelişen mikrobiyal faaliyet organik maddenin yok olmasına neden olabilir) veya ortam soğuk olmamalı,
- e. Yeraltı su seviyesinin yavaş bir şekilde yükselmesi veya yavaş yavaş organik maddenin, arttıkça, dibe doğru çökmesi olmalıdır.

Turba yatakları organik kalıntıların toplandığı, yüzeyden 30–40 cm derinlikten başlayarak metrelerce derinliğe uzanan, suya doymuş veya suyla kaplı yerler olarak da bilinmektedir [16]. Bir dizi karmaşık bitki bozunmalarının sonucu oluşan ürün ve bu tür ortamın birikintileri turba olarak değerlendirilmektedir. Turba yatakları drenajsız halde en az 30 cm derinlikte turba oluşturan ve birkaç turba katmanı içeren ekosistemlerdir [17]. Yılın tamamı veya çoğunda organik maddelerin büyük ölçüde parçalanmaması için fazla sulu ortamlarda oluşmaktadırlar. Bunun bir sonucu olarak da organik maddeler turbayı yapmak üzere tortu şeklinde birikmektedirler. Bitki artıkları sadece birikmemekte, aynı zamanda fiziksel ve kimyasal dönüşüme de

uğramaktadırlar. Bu dönüşüm, mikroorganizmal faaliyetin bir sonucu olarak organik maddenin kaybı, fiziksel yapının bozulması ve kimyasal halin değişmesi ile karakterize edilmektedir [18]. Şekil 1.2’de bitki kalıntılarında başlayıp kömürle sonuçlanan humifikasyon süreci ifade edilmektedir.



Şekil 1.2. Organik madde ve kömürün oluşumu

Turba yataklarının alanı için tahminler $2,3-9,5 \times 10^{12} \text{ m}^2$ arasında yapılmaktadır. Sabit karbon havuzu da $570 \times 10^{15} \text{ gr}$ içerecek şekilde tahmin edilmektedir. Turba yaşının 1700–15000 yıl arasında değiştiği rapor edilmiştir [19].

Turba yataklarındaki humik maddeler hakkında bilinen günümüz bilgileri Mathur ve Farnharm [20] tarafından ortaya konmuştur. Bu bilgiye göre, Histosol’lerde humik maddeler değişkenlik arz etmekte ve genellikle mineral topraklardaki yapılara benzemektedir. Turba organik maddesinin biyokimyasal yapısı turba türüne ve derinliğine göre değişmektedir. En üst katmandaki *fibrik* adı verilen ve yüksek oranda (>% 40) lif bulunduran turba türleri halen parçalanmamış bitki kalıntıları içermektedir. Genelde, turba yataklarının yüzey tabakalarının hemen altı *hemik* veya *mesik* adı verilen büyük ölçüde selüloz ve hemiselüloz (organik karbonun % 15–30’si) gibi % 10–40 arası lif içeren malzemelerle ve düşük ölçüde de humik madde (organik karbonun % 10’nundan az) ile kaplıdır. Turba yataklarının daha derin tabakaları *saprik* adı verilen daha az lifli (<% 10) ve karbondhidrat malzemeleri barındırırken daha fazla lignin ve humik madde materyali (organik karbonun % 10–25’i) içermektedir [21].

Mineral topraklardan türetilen katyonların etkisi zamanla azaldıkça turbanın birikmesi genellikle artan bir şekilde daha çok asidik ve besin maddesi bakımından zayıf şartlara neden olmaktadır. Turba organik maddesi yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptir ve katyonları hidrojen iyonu ile değiştirmeye meyletmektedir. Sonuçta, birçok kimyasal turba partikülleri üzerinde tutulmakta iken fraksiyonlar ise doğal olarak çözeltide serbest olmaktadır. Kimyasal sistem iki grupta toplanabilmektedir. Birinci grup; elektrik iletkenliğine, kalsiyum içeriğine ve turba tabanının zenginliğine bağlı pH'daki değişikliklerdir. Diğer grup ise bitki besinlerinin elverişliliğidir. Birçok çevresel ekosistemlerde olduğu üzere, azot anahtar elementtir. Fakat fosfor ve potasyumun fazlalığı mineral topraklara nazaran turba yataklarında daha çok belirleyicidir [21].

Tablo 1.2. Turbalık materyalin biyokimyasal bileşimi ve humik madde ile bitüm ekstraksiyonundan sonraki değişimleri.

Bileşikler		Turba	Bitümsüz turba	Humik asitsiz turba	Humik asitsiz ve bitümsüz turba
Toplam materyal (% k.m.)	Lipidler	4,8±1,8	1,15±0,01	10,7±2,1	0,85±0,03
	Azot	0,68±0,05	0,46±0,05	0,38±0,05	0,24±0,05
	Kül	4,3±0,2	4,8±0,2	6,6±1,4	10,6±1,2
Hidrolize materyal (g/L)	Lipidler	11,4±0,4	2,1±0,7	20,6±3,7	1,4±0,04
	Azot	1,2±0,1	1,6±0,1	0,75±0,03	1,4±0,02
	Kül	8,5±0,6	10,3±0,4	12,5±0,8	17,4±1,2
	Karbohidratlar	49,4±0,4	24,1±0,6	26,4±2,4	18,2±0,9
	Şekerler	11,6±1,3	15,0±0,36	11,1±1,1	13,1±0,5

Hidrofobik malzeme (bitümen kömür) bitki artıklarından türeyen mumların, yağların ve reçinelerin sınırlı oksidatif bozunması nedeni ile toplam organik karbonun % 10'undan daha fazladır. Tablo 1.2 turbadaki humik maddeler karşılaştırıldıktan sonra kalan karbonhidratın, lipidin ve azotun dağılımını göstermektedir. Tablo 1.2'e göre karbonhidratlar çoğunlukta görünmektedir. Fakat humik maddelerin ekstrakte

edilmesi sonucunda lipidler ile birlikte ciddi bir düşüşe geçmiştir. Burada toplam ve hidrolize edilebilir azot konsantrasyonları göreceli olarak hafifçe artmıştır [22].

Ülkemizdeki turba alanları yaklaşık 25000 hektardır [23]. Bu alan mineral alanlarla kıyaslandığında ülkemizde organik tarım arazilerinin toplam tarım alanlarının 1/1000'ininden daha az olduğu ve söz konusu toprakların ülkemiz toprakları için bir servet niteliği taşıdığı görülmektedir [24].

Turba yataklarının en önemli özelliği düşük pH, yüksek organik madde, KDK ve düşük baz saturasyonudur. Ülkemizde humik maddeler ve turba ile alakalı çalışmalar son zamanlarda artış göstermesine rağmen yetersizdir. Farklı fiziksel, kimyasal, biyolojik ve fizikokimyasal özellikler gösteren değişik humik materyallerdeki organik maddeyi tanımlayıcı analizlerin yapıldığı çalışmalara ihtiyaç bulunmaktadır [24].

Ülkemizin birçok bölgesine dağılmış şekilde linyit ve turba kömürü rezervleri mevcuttur. Türkiye'nin toplam linyit rezervi 12,4 milyar ton seviyesinde olup işletilebilir rezerv miktarı ise 3,9 milyar ton düzeyindedir [25]. Linyit rezervlerimiz ülkemizin çeşitli bölgelerinde farklı kalite ve tipte yer almasına rağmen, 2 milyar ton düzeyi ile en büyük linyit rezervimiz, düşük ısı değeri ve kalitesi, fakat yüksek humik asit içeriği ile Kahramanmaraş–Afşin –Elbistan bölgesinde bulunmaktadır. Bu tip kömürlerin bazıları halen ısınma ve elektrik üretimi amacı ile kullanılmalarına rağmen, içerdikleri belli orandaki azot, humik asit ve diğer organik bileşikler dolayısı ile organik gübre olarak değerlendirilmeleri mümkündür. Düşük kaliteli linyit kömürlerinin veya turbaların değerlendirilmesi için yakılarak enerji elde edilmesi kadar organik tarımda uygulanabilir niteliklerde ve katma değeri yüksek ürünlerin elde edilmesi, örneğin humik asit üretimi de ekonomi açısından önem arz etmektedir [26].

Türkiye’de linyiti benzeri, genç ve kömürleşme derecesi iyi olmayan kömürler ve turbalar yeterli rezerve sahiptirler. Ancak, kalori değerleri düşük, nem ve kül yüzdeleri yüksektir. Diğer taraftan, Kural [27] tarafından yapılan çalışmalar sonucu linyitlerdeki kül yapıcıların bilinen fiziksel yöntemlerle uzaklaştırılmasının oldukça zor olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle günümüzde linyitler termik santrallerde

yakılarak enerji üretmek amacı ile tüketilmektedir. Hâlbuki bu tür linyitlerden kazanılabilen humik asit bileşikleri yeni ve alternatif kullanım alanları olarak karşımıza çıkmaktadır.

Vauquelin [28] kömürlerdeki organik maddeyi bir kimyasal yapı olarak tanımlamıştır. Vauquelin, yapısında potasyum karbonat (K_2CO_3) olduğuna inandığı bu maddenin kurduğunda siyahlaştığını farketmiştir. Thomsan [29] bitki kökenli organik maddeyi “ulmin” olarak isimlendirmiştir. Doppler [30], Aussee yakınlarında turba yataklarının çevresinde, bataklık üstünde iki metre kalınlığında, pelte yapısında bir tabaka keşfetmiş ve bu maddenin ağırlığının dörtte üçünü kuruyup, kaybederek parlak bir şekil aldığını fark edip, bu durumuyla bu maddenin suda, alkolde ve eterde çözünmediğini ispatlamıştır. Bu buluştan dolayı, bu maddeye “dopplerite” adı verilmiştir. Sonradan yapılan incelemelerde dopplerite ve humik asit arasında kimyasal olarak birçok benzerlik olduğu ortaya çıkmıştır. 1841’de Liebig [31] bu maddeye “humus”, alkalide çözünen kısımlarına da “humik asit” adını vermiştir. Literatürde humik maddelerin bütün kömürlerin en önemli kısmını teşkil ettiği, bitkisel ve odunsal kısımların ya da ağaçların kimyasal değişimi sonucu meydana geldiği ifade edilmiştir [32].

Tablo 1.3. Element içeriği ile beraber kömür oluşma safhaları [35].

		Elementler, % ağırlık					
		C	H	O	H/C		
Artan sıcaklık, basınç, zaman	Ağaç	49	7	55	1,7	Artan aromatikleşme	
	Turba	60	6	34	1,2		
	Linyit kömürü	70	5	25	0,9		
	Alt bitüm kömürü	75	5	20	0,8		Azalan oksijen
	Bitüm kömürü	85	5	10	0,7		
	Antrasit kömürü	94	3	3	0,4		

Turbalar en genç karbonizasyon sürecine girmiş olan bitki kökenli tabakalardır. Daha ileri karbonizasyona girebilmektedirler. Turbaların kömür rezervlerine dönüşebilmesi için çok uzun bir sürecin yanında havanın neden olacağı oksidasyondan korunmuş, yeterli tabaka oluşturacak şekilde yığılmalara ihtiyaç vardır. Aksi halde, bitkisel kalıntılar havanın serbest oksijeniyle parçalanmakta ve turba yerine CO_2 ile H_2O

oluşmaktadır. Bu nedenle, turba oluşumu sırasında depolanan organik madde miktarının, havada bozunan madde miktarından fazla olması ve depolanma sırasında, organik maddelerin yanı sıra havanın oksijeni ile bozunmasına engel olacak kil ve silt gibi inorganik madde birikiminin de bulunması gerekmektedir [33].

Ağaçtan antrasit kömüre kadar kömürün oluşumu, şematik olarak Tablo 1.3'de gösterilmektedir. Yoğun bitki büyümesi ve bunlardan arta kalan bitki parçalarının havanın oksijeninden nispeten korunmaları, bataklıktaki durgun su seviyesinin altında çökmesiyle mümkündür. Yeşil bitkiler, fotosentez olayı sırasında, su ve karbondioksiti güneş enerjisi ile karbonhidratlara dönüştürmektedir. Bitki büyüdükçe, sayılamayacak derecede çok glikoz molekülü, polimerizasyonla, nişasta gibi karbonhidratları oluşturacak büyük molekülleri meydana getirmektedir. Bitkilerin önemli organik bileşiklerini karbonhidratlar, glikozitler, tanenler, pigmentler, terpenler, α - ve β -hidroksi asitler, yağ asitleri, reçineler, protein ve enzimler oluşturmaktadır. Turbalıkta çöken organik maddeler, bakteri faaliyeti sonucu, hidroliz, oksitlenme ve indirgenme süreçlerini içeren biyokimyasal değişikliklere uğramakta ve böylece turba gelişmektedir. Turba oluşumu sırasında, önce organik maddelerden humik asit meydana gelir. Humik asitlerin asidik karakterlerini kaybetmesi sonucu huminler oluşur. Humin ve bozunmakta olan organik madde (odun), turba olarak isimlendirilmektedir. Bataklıktaki su derinliği çok olursa, turba yerine, organik çamur veya kömür dışı sedimentler çökelecektir. Bir turba bataklığının değişik kesimlerinde su seviyesine, tuzluluğa ve temel kayaç türüne bağlı olarak, farklı bitki toplulukları ve değişik özelliklere sahip turbalar gelişmektedir [34].

1.6. Oksidasyon

Kömürdeki düşük molekül ağırlıklı bitkisel yapılardan yüksek molekül ağırlıklı organik yapılar oluşturmak için oksidasyon işlemi en uygun araçtır. Kömürün oksitlenmesi sonucu karboksil grupları artmakta ve oksitlenme işlemi önce alkalide çözünmeyen humik asitler oksitlenme işleminden sonra alkalide çözünür hale gelmektedir [35]. Yıldırım [36] Elbistan linyit kömürünün hava ile oksitlenmesi sırasında karboksil gruplarınca temsil edilen ve alkalide çözülebilen humik asitlerin

artışlarını belirleyen deneysel çalışmalar yapmıştır. Oksitlenme reaksiyonu, açık sistemde bir etüvde atmosferik şartlarda 90–150°C'lar arasında gerçekleştirilmiş ve 90°C'de 144 saat ısıtma sonucu % 85 humik asit kazanma verimine ulaşılmıştır. Yıldırım [37], Kangal linyitinin oksidasyonu ile yaptığı bir başka çalışmasında 70°C ve 90°C sıcaklıklarda alkalide çözünebilir humik asitlerin artışını incelemiştir. Bu çalışmada kuru bazda % 75.53 oranında, havanın oksijeni ile 96 saatte ve $-0.246 + 0.104$ mm parçacık boyutunda potasyum humat tuzu elde edilmiştir. Yürüm ve Altuntaş [38] Beypazarı linyitini 50°C, 100°C ve 150°C sıcaklıklarda hava ile oksidasyona tabi tutmuşlardır. Çalışmalarında oksidasyon reaksiyonlarının sıcaklığı arttıkça alifatik C–H grupların absorbansının azaldığını ve C=O grupların absorbansının önemli oranda arttığını tespit etmişlerdir. Yürüm ve Altuntaş bu çalışmalarından oksidasyon reaksiyonlarının alifatik gruplarını etkilediği ve aromatik grupların ise etkilenmediği sonucuna varmışlardır. Erdoğan ve ark [39] düşük yanma dereceli Hazro ve Halifan kömürlerini 120°C ve 200°C sıcaklıklarda 10 gün boyunca havanın oksidasyonuna tabi tutmuşlardır. En iyi humik asit neticelerini yüksek sıcaklıkta ve uzun zaman sürecinde elde etmişlerdir.

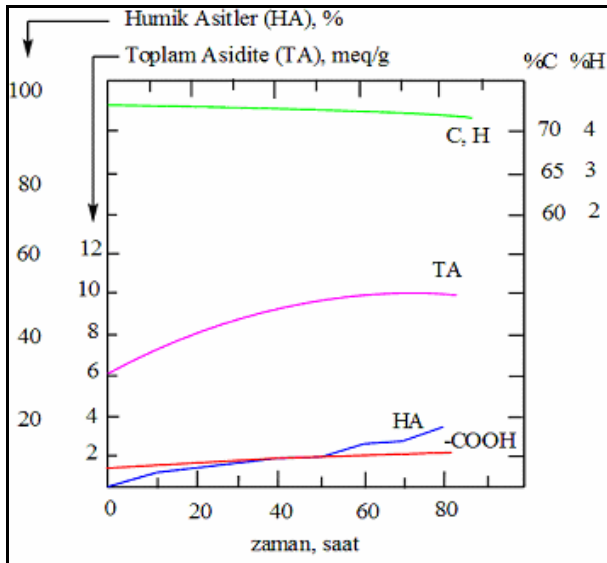
Kömürün yanma değeri arttıkça humik maddeler alifatik gruplarını, oksijen içeren gruplarını, özellikle de karboksilik ve fenolik gruplarını kaybetmektedir [40]. Kömür türlerinden humik maddelerin ve türevlerinin üretimi birçok değişik yöntemle yapılmıştır:

- a. hava ile oksidasyon [41, 42],
- b. termo-oksidasyon [19],
- c. nitrik asit oksidasyonu [43],
- d. alkali-hava oksidasyonu [44],
- e. alkali oksidasyon [45].

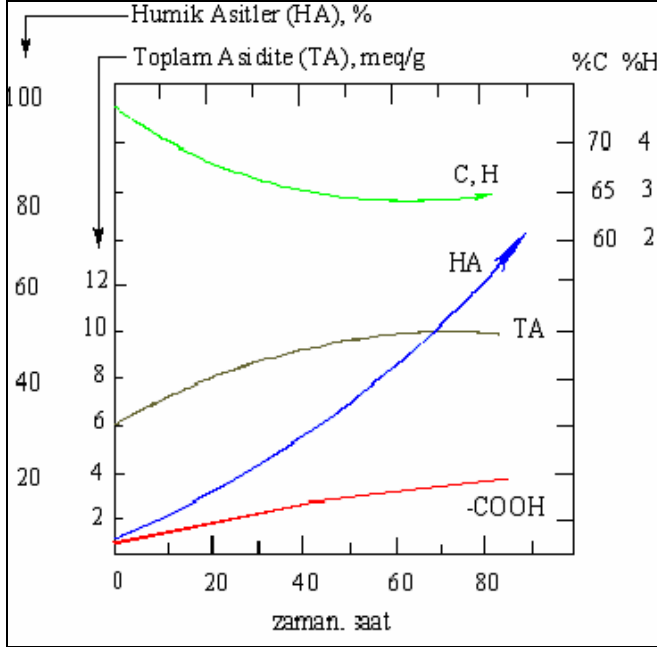
Özellikle antrasit olmayan turba gibi kömür türleri oksidasyona karşı duyarlı olduğundan kimyasal işlem olarak yüksek sıcaklıkta sisteme oksijen verildiğinde zamanla humik madde oluşumu gerçekleşmektedir. Birkaç günden az sürede ortam sıcaklığında madenden yeni çıkarılmış kömürün havaya maruz kalması sadece kalıplanma eğiliminin bozulmasına neden olmaz, aynı zamanda, onun çözünürlülüğünü, tar eldesini, ısıtma değerlerini ve benzer diğer özelliklerini de

etkilemektedir. Böylesine bozulmaların sorumlu olduğu kimyasal değişimlerin detayları tam olarak bilinmemesine rağmen, bu detayların kömür molekülündeki aromatik olmayan konfigürasyonların düzenli oksidatif bozulmaları ile doğrudan alakalı oldukları konusunda tam bir fikir birliği bulunmaktadır. Oksidasyonun ilk kademeleri aromatik ve aromatik olmayan yüzey sitelerinde oksijenin alınması ile karboksilik, karbonil ve fenolik gibi fonksiyonel grupların oluşması şeklinde belirtilmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınç oksidasyonu hızlandırmaktadır. Fakat 70°C'den büyük sıcaklıklarda ilk oksidasyon ürünlerinden bazılarının ısıl kararsızlığından kaynaklanan artan sıcaklıktaki oksidasyon ile sıradan oksidasyon arasında önemli nitelik farklılıkları bulunmaktadır [46]. 70°C'den aşağısı, ayırt edici geçiş sıcaklığı olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkta oksidasyon hızı kömürün türüne bağımlı değildir. Oksidasyon, fonksiyonel grupları ve peroksitleri üretmede yeterli olmamaktadır. Reaksiyon kömürün hidrojen değeri yaklaşık % 3'e düştüğü zaman sona ermektedir. Oksidasyon oldukça yavaş bir şekilde yürütüldüğünde önemli oranda humik maddenin çok uzun sürede oluştuğu tespit edilmiştir [46].

70–150°C sıcaklıklarında oksidasyon hızı ile peroksitlerin ısıl kararsızlığı ve kömürün iç yüzeylerine oksijenin transferinin kontrolü gerçekleşmektedir.



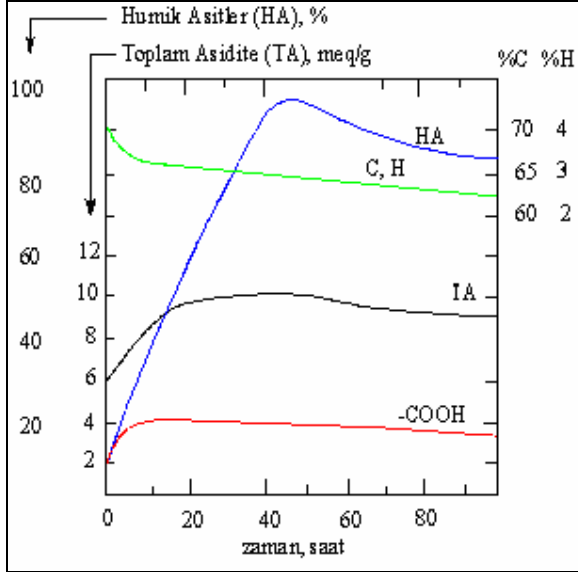
Şekil 1.3. Alt-bütim kömürün 100°C'da %10 O₂ ile oksidasyonu



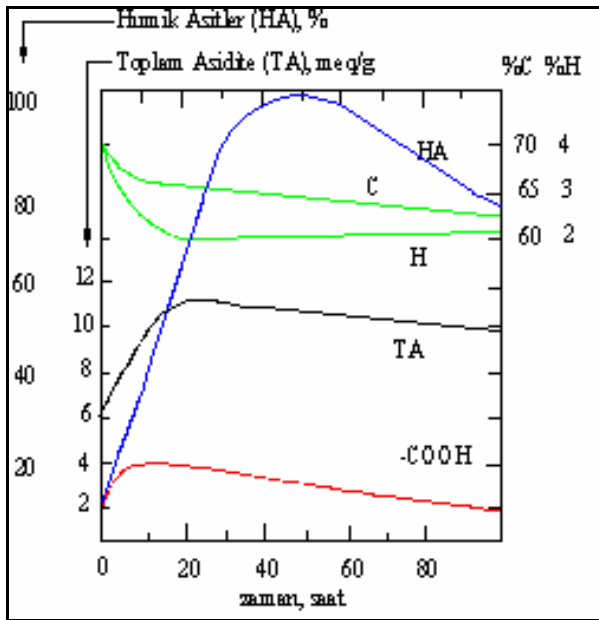
Şekil 1.4. Alt-bütüm kömürün 225°C'da %10 O₂ ile oksidasyonu

Burada oksidasyon hızının tamamı kömür gözenekliliğine bağlı kalmaktadır. Kömürün derecesi veya partikül çapı arttıkça bu hız azalmaya meyletmektedir. Peroksitler ya geçici olarak oluşmakta veya hiç oluşmamaktadır. Fonksiyonel grupların peroksitlerden daha fazla kararsız olmalarından dolayı CO:CO₂ oranında ters oran (CO₂>CO) meydana gelmektedir. Şekil 1.3 alt bitüm kömürün 100°C'de oksidasyonunu göstermektedir [46].

Humik maddelerin oluşumu sadece 150°C'in üstündeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Humik maddelerin bozulmaları ise 250°C'in altında gözlenmemektedir (Şekil 1.4, Şekil 5 ve Şekil 1.6).



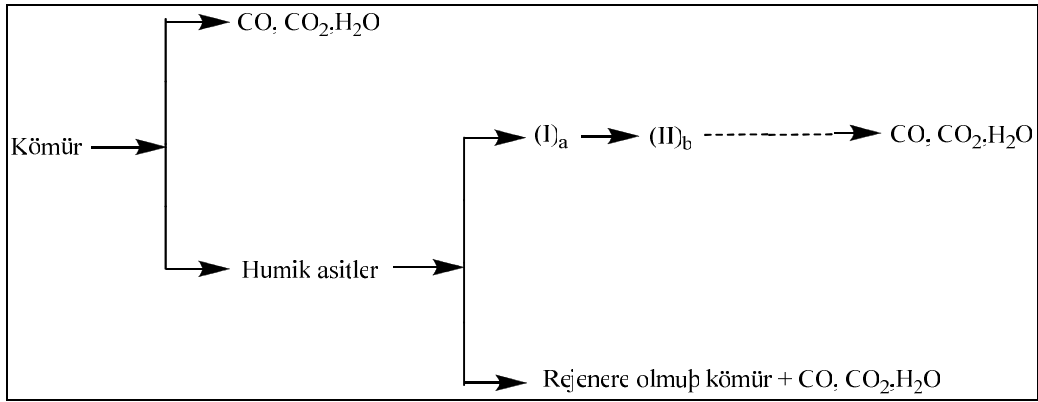
Şekil 1.5. Alt-bütüm kömürün 275°C'da %21 O₂ ile oksidasyonu



Şekil 1.6. Alt-bütüm kömürün 300°C'da %15 O₂ ile oksidasyonu

Fakat oksidasyon reaksiyon hızları sıcaklığı bağlı olduğu kadar oksijenin kısmi basıncına da bağlıdır. Humik maddelerin yapılarının bozulması 250°C'in üstündeki sıcaklarda fonksiyonel grupların kaybı meydana gelmektedir [46].

Şekil 1.7, 250°C'in üstündeki sıcaklarda oksidasyon işlemini ifade etmektedir. Şekil 1.7'deki (1) numaralı reaksiyon çözünmeyen kömür malzemesindeki asit fonksiyonel grupların yok olmasını göstermektedir. Reaksiyon (2) seri olarak humik maddelerin ikincil bozulmalarını göstermektedir. Reaksiyon (3) ise humik maddelerin ısıl dekarboksilasyonunu ve dehidroksilleşmesini ifade etmektedir. Bu reaksiyon alkali çözünürlülüğün seri şekilde kaybı ve kömür benzeri maddelere tekrar dönmesi ile gerçekleşmektedir [46].

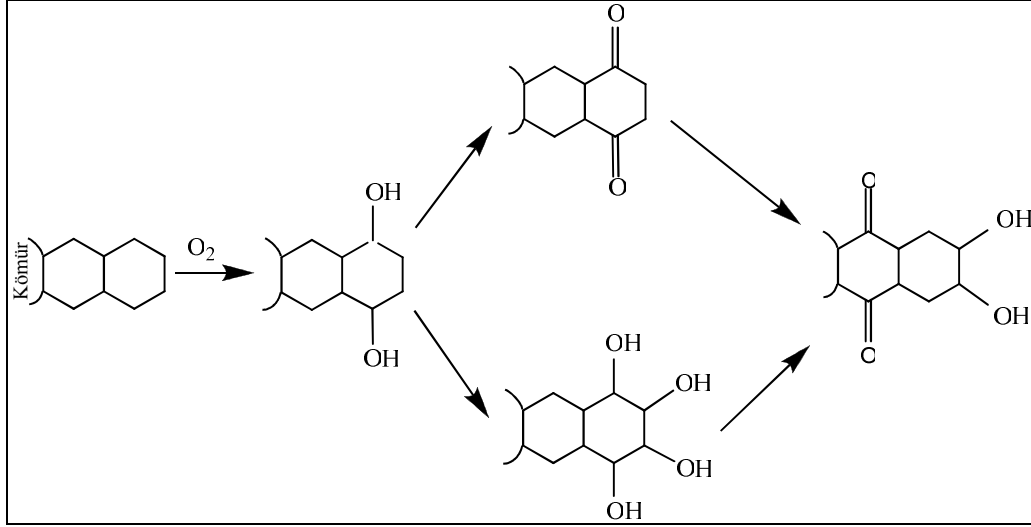


Şekil 1.7. Oksidasyon işleminin 250°C sıcaklığın üstünde şematik gösterimi

Humik maddeler, okside edilmiş kömürden sıvı alkali ortamda kolayca elde edilebilmektedir. Ayrıca, inorganik asit çözeltileri ile asidifikasyona maruz kalıp kurutuldukları zaman kolay kırılabilir parlak siyah katıları oluşturmaktadır. Humik maddelerin kömüre benzerliğini tespit bakımından onların IR ve X-ray deneylerinden (i) humik maddelerin kömürdeki eş moleküllerinden çok daha fazla uzaklaştırılmadığı ve (ii) humik maddeler için rapor edilen (600–10000 dalton) geniş molekül ağırlığı aralığının kömür molekülünün oksidatif ayrışması ile oluştuğu anlaşılmaktadır [46].

Humik maddelerin çok fazla oksijen hücumu sayesinde bazı hidroaromatik konfigürasyonları içerdiğinin gözlenmesi yukarıda anlatılan görüşle uyumludur. Tronov'a [47] göre oksidasyon fenollerin oluşması ile başlamaktadır. Daha sonra, oksidasyon kuinonlardan ve asit anhidritlerden karboksilik asitlere ilerlemektedir. Moschopedis'in [48] yapmış olduğu detaylı kimyasal ve spektroskopik çalışmalar

Tronov'un bu görüşünü teyit etmektedir. Kömürün humik maddelere dönüşmesi ile ilgili yüzeysel moleküler değişiklikler Şekil 1.8'da gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Kömürün humik asitlere dönüşmesi (Tronov)

Canlı yapısının dört temel elementi C, O, H ve N yanında, bileşimlerinde önemli oranda karboksilik asit grupları, fenolik ve alkolik hidroksil keton ve kinon gibi organik kimyanın önemli öğelerini barındıran humik asitler günümüz tarımında giderek daha etkin bir rol oynamaktadır. Humik maddeler topraktaki suyun buharlaşma hızını düşürmenin yanında, toprakların katyon değişim kapasitelerini (KDK) artırır ve toprak verimliliğini yükseltir. Humik maddelerin eşsiz özelliği ise geniş bir pH aralığında tampon özelliği göstermesidir. Humik asitler negatif yükleri sayesinde katyonları bağ yaparak tutarlar, böylece bitki kökleri tarafından kolayca emilirler [49].

1.7. Turbadaki Humik Maddeler

Humik maddeler doğal olarak oluşan, renkleri sarıdan siyaha değişebilen, yüksek moleküler ağırlığa sahip, bozulmaya dayanıklı, heterojen maddeler olarak tanımlanmaktadır. Humik maddeler şekilsiz, kısmen aromatik ve çok iyi bir şekilde tanımlanan organik bileşikler gibi kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmayan maddelerdir. Humik maddeler asit ve bazlardaki çözünürlüklerine göre humik asit,

fulvik asit ve humin olarak üç gruba ayrılırlar [50]. Chen ve Avnimelech [51] humik maddeler ile fulvik asitleri humustan başlayarak sınıflandırmışlardır. Fulvik asit, humik asite göre daha küçük bir moleküler yapıya sahiptir, topraktaki kalıcılığı daha azdır ve daha kolay mikrobiyal bozunmaya uğramaktadırlar [52].

Huminler, hem asit hem de alkali ortamlarda çözünemeyen humik maddelerdir [53, 54]. Humik asit ise büyük bir moleküler ağırlığa sahiptir ve parçalanması daha uzun sürmektedir. Bu nedenle genel olarak toprak uygulamalarında humik asitlerden faydalanılmaktadır [49, 51]. Topraklara değişik yollarla gelmiş olan çok çeşitli organik maddelerin değişimi, önce parçalanmaları daha sonra da mineralizasyona (ayrışma) ve humifikasyona uğramaları ile işlerlik kazanmaktadır [55]. Organik bileşiklerin toprakta çeşitli faktörlerin etkisiyle parçalanarak inorganik maddeler haline dönüşmesine mineralizasyon adı verilmektedir. Topraktaki mineralizasyon olayı sürerken, parçalanma olayları sırasında oluşan bir kısım ara ürünler de kendi aralarında tepkimeye girerek polimerize olmakta ve koyu renkli, kolloidal özellikte aromatik yapılı ve yüksek molekülü organik bileşikler oluşmasına da “huminleşme” denilmektedir [56].

Aynı kaynaktan elde edilen humik maddeler arasında farklılıklar bulunurken onların bazı özelliklerinin benzerlikleri, farklılıklarından daha da etkileyicidir. Buna ek olarak, farklı coğrafya ve iklim tiplerinden elde edilen humik maddeler arasında benzerlikler bulunabilmektedir. Dünyanın her yerindeki humik maddelerin elementsel yapıları fark edilir bir şekilde benzerdir. Bütün humik maddeler aynı genel fonksiyonel gruplara sahiptirler. Eski ve yeni humik materyaller arasında önemli bileşimsel farklılıklar bulunmamakla birlikte aynı tip reaksiyonları ve etkileşimleri gösterdiği belirlenmiştir. [57].

Bütün toprakların humik maddelerin her bir çeşidini içerdiği umulmaktadır. Buna karşın, bu dağılım topraktan toprağa değişmektedir. Örneğin, orman topraklarının humusu yüksek miktarda fulvik asit içerirken turbalar ve çayır alanları ise yüksek miktarda humik asit içerdiği bilinmektedir. Bununla birlikte orman topraklarının humik asidi kahverengi humik asit çeşidi iken çayırıkların toprakları gri humik asitten ibaret olduğu söylenebilir [51].

Humik maddelerin saf halini elde etme denemelerinde, ayrımsal çöktürme gibi klasik metotlardan başlayarak kromatografinin bütün çeşitlerine ve elektroforez gibi daha modern ayrıştırma metotlarının hemen hemen hepsine başvurulmuştur. Fakat, bütün saflaştırma çalışmalarında, elde edilen küçük parçaların oldukça kompleks bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir [57]. Bundan dolayı humik maddelerin düzenli bir şekilde devam eden ve tekrarlayan yayılmış bir moleküler iskeletten yoksun olduğu anlaşılmıştır [58].

Kimyasal olarak kararlı, koyu renkli ve yüksek moleküler ağırlıklı yapıya sahip olan humik maddelerin yapısı % 44–58 karbon (C), % 42–46 oksijen (O), % 6–8 hidrojen (H) ve % 0,5–4 azot (N) içermektedir [59]. Azot belirgin metallerle çok kuvvetli bağlar oluşturmak için önemli bir rol oynamaktadır. Humik maddedeki hidrojenlerin % 80'i karbona, geri kalanları da oksijene bağlıdır. Asit-baz titrasyonlarından, nükleer manyetik rezonans (NMR) ve İnfrared (IR) spektroskopisi gibi analitik metotlardan elde edilen veriler humik maddelerin fenolik ve karboksilik OH içeren bir sıra zayıf asit gruplarına sahip olduğunu göstermektedir.

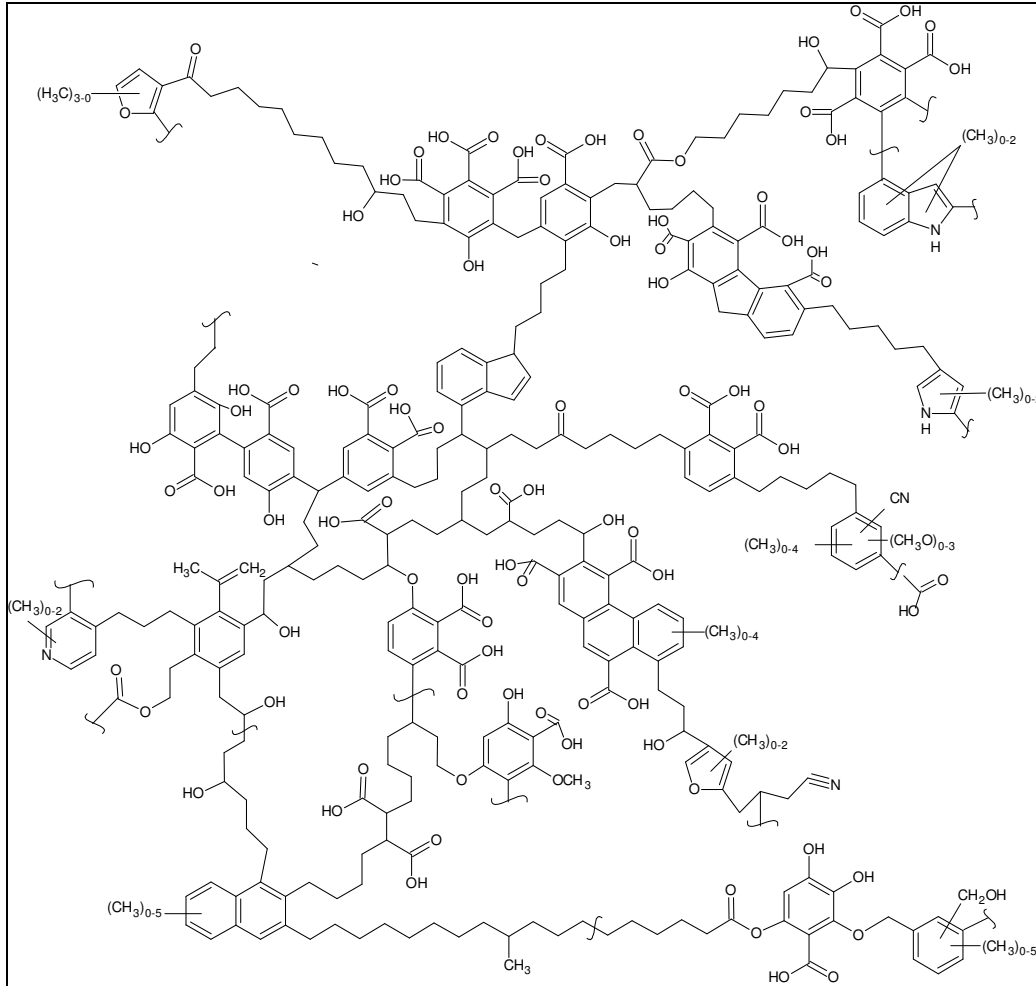
Humik moleküllerin doğal yapısı benzen halkaları, alifatik kısımlar, heksoz, pentoz ve az sayıdaki amino asit gibi yapılar, karboksil, hidroksil, amin gibi fonksiyonel gruplar ile ester, amid, eter gibi bağları içermektedir [60].

Kimyasal karakterleri benzer olan humik ve fulvik asitlerin temel yapısının aromatik halkasının $-CH_2-$, $-O-$, $-NH$, $-N\equiv$, $-S-$ ve diğer grupların bağlarından oluştuğuna inanılmaktadır [51, 60].

1.8. Humik Maddelerin Kimyasal Reaktifliği

Humik ve fulvik asitlerin kimyasal reaktifliği onların belli başlı karakteristiklerinden biridir. Humik maddeler bol miktarda karboksil ve aynı zamanda zayıf asidik fenol gruplarına sahiptirler (Şekil 1.9). Humik maddelerin bu asidik özelliğe sahip olmalarına ilaveten, sahip oldukları bu gruplar onların karmaşıklığına ve iyon değişim özelliklerine katkıda bulunmaktadır. Humik maddeler aynı zamanda redoks

aktivite sağlayanlar olarak da bilinirler ki bu aktivite onların jeokimyasal ve çevresel olarak önemli oluşumlar olduklarını ortaya koyar. Humik maddeler serbest radikallere sahip olduklarından ötürü, hidrojen bağları ve polar olmayan etkileşimlerle küçük moleküllere kolaylıkla bağlanabilirler. Humik maddeler hidrofobik ve hidrofilik karakteristiklerin her ikisini birden gösterirler ve minerallerin yüzeylerine tutunabilirler [57].



Şekil 1.9. Humik asit modeli

Humik moleküllerin içerisindeki çok çeşitli fonksiyonel gruplar, birçok değişik yollarla, metallerle kompleks oluştururlar [61]. —COOH fonksiyonel grubuna ek olarak, bu maddelerin negatif yükleri fenolik —OH, enolik —OH, alkolik —OH, =NH ve C=O yapıları gibi yüksek miktarda oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu grupların varlığı toprak organik maddesinin

topraktaki katyonlarının süzülmemesini sağlamaktadır ve topraklarda doğal şelat olarak görev yapmaktadır. Humik maddelerin metal iyonlarıyla stabil kompleksler oluşturmalarının sebebi, üzerlerinde bulunan fonksiyonel gruplarla ilişkilidir [62].

Ortamdaki metal konsantrasyonunun düşmesi ve humik asit konsantrasyonunun artışıyla birlikte, metallerin humik asite bağlanma meyli artış göstermektedir. Bu etki aynı zamanda pH'ın yükselmesiyle birlikte de meydana gelmektedir. Humik asidin üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar arasında metallerin bağlanması için bir rekabet olduğunun kanıtları bulunmuştur. Bu fonksiyonel gruplar metal iyonlarıyla, metal oksitlerle, metal hidroksitlerle ve minerallerle metal-organik komplekslerini oluşturmaktadırlar [63].

Humik maddelerin sahip oldukları fonksiyonel grupların varlığı kabul edilmesine karşılık, onların bütün detaylarının yeterince anlaşılmasının sebebi tam olarak saflaştırılmamalarına bağlıdır. Her ne kadar metallerle oluşturdukları kompleksin mekanizması açıklanamamış olsa da, humik maddeler metallerin çözünürlüğü ve biyolojik elverişliliği gibi davranışları değiştirmektedir.

1.9. Humik Maddelerin Topraktan Alımı ve Besleyicilerin Topraktan Alımındaki Önemi

Humik maddelerin yapılarında bulunan önemli orandaki karboksilik asit grupları, fenolik ve alkolik hidroksil keton ve kinon gibi ögeler, onlara negatif (-) elektriksel yük kazandırarak katyonları absorbe etmelerine ve topraklarda doğal şelat olarak görev yapmalarına olanak vermektedir. Humik maddeler toprakların katyon değişim kapasitelerini (KDK) artırır ve toprak verimliliğini yükseltir. Humik maddelerin katyon değişim gücü, kil minerallerinden oldukça fazladır [62]. Bundan dolayı, toprakta bulunan tüm gerekli metaller humik asitlerle şelat yapabilmektedir.

Toprak içerisindeki besin elementleri arasında rekabet olmakta, uygulanan besin elementleri bitkinin alamayacağı formlara dönüşmekte ve bazı kayıplar kaçınılmaz olmaktadır. Örneğin; demir, bakır, çinko, mangan gibi elementler humik asitlerce fakir, kireçli topraklarda bitkilerce alınamayan metal karbonatlara, oksitlere, sülfütlere ve hidroksitlere dönüşebilirler. Humik asitler, demir gibi elementlerin

kristalize olmasını önlerler ve bu gibi metalleri şelatlayarak bitkinin rahatlıkla kullanabileceği şekilde kök çevresinde tutabilirler.

Kumlu topraklarda bulunan besin maddeleri, suyla birlikte kök çevresinde tutunamayarak toprağın alt kısımlarına doğru kolayca süzülüp giderler. Humik asitler negatif yükleri sayesinde kationları bağ yaparak tutarlar, böylece bitki kökleri tarafından kolayca emilirler. Humik asitler elementlerin topraktan bitkiye geçişi için son derece önemli bir ortam oluşturur. Kök sistemi de humik asitler gibi negatif yüke sahiptir. Fakat kök sisteminin sahip olduğu bu negatif yük, humik asitlerinkinden daha büyüktür. Böylece, humik asitlere bağlanan mikroelementler ayrılarak kökteki hücrelerin zarından bitkiye geçerler [49, 60, 64].

Bir toprağın kimyasal niteliğinin ölçülmesindeki en önemli faktörlerden birisi toprak pH'sıdır. Besin maddelerinin topraktan bitkilerce alınımını da etkilemektedir. Bundan dolayı toprak pH'ı bitki yetiştirme ortamının en önemli unsurlarından biridir. Toprağın asidik, bazik ya da nötr olması çeşitli bileşiklerin çözülmesini, iyonların nispi bağlarını ve toprak sistemi içerisinde bulunan mikroorganizmaların aktivitesini etkilemektedir. Örneğin; toprak pH'sı 5'in altına düştüğünde toksik alüminyumun ortaya çıkmasına, veya pH'nın 7,8–8,2 aralığında olmasında kalsiyum karbonatın varlığına işaret edilmektedir. Asidik topraklarda P, Ca ve Mg gibi besin elementlerinin eksikliği veya yüksek konsantrasyonlarda bulunmaları ile toksik olan Al, Mn gibi elementlerin ortaya çıkışı, ürün verimini olumsuz etkileyebilmektedir. Alkalın topraklarda ise Fe, Zn gibi elementlerin noksanlığı sıkça görülmektedir. Özetle, uygun olmayan pH değerinde, topraktan yeterli besin elementleri bitkiler tarafından alınamamaktadır [65].

Humik maddelerin eşsiz özelliği geniş bir pH aralığında tampon özelliği göstermesidir. Bu tampon kapasitesi dar bir pH aralığında yetişen bitkiler için çok önemlidir [62]. Humik maddeler toprak pH'ını nötralize etmektedir. Toprak pH'ı nötralize olduğu zaman, toprakta bağlı duran ve bitki kökleri tarafından alınamayan birçok iz element alınabilir hale gelmektedir [49]. Humik maddeler ayrıca toprakta bulunan kalsiyum karbonattan (kireç) karbondioksiti serbest hale getirirler. Serbest hale gelen CO₂ bitki tarafından alınabilir [59]. Humik asitler bitki büyümesi ve

gelişmesi üzerine toprağın yapısını iyileştirerek katkıda bulunurlar. Topraktaki kil tabakaları birbirinin üzerinde bulunurlar. Topraktaki tuz, toprağın negatif elektrik yükünü azaltır. Fakat kilin kenarlarındaki pozitif yüklerin artmasını sağlar. Bu pozitif yükler kilin yüzeyinde bulunan negatif yüklerin birbirlerini çekmesiyle toprağın daha da sıkılaşmasını ve bitki köklerinin büyümesini zorlaştırır. Humik asitler kil partiküllerinin olduğu yere su girişini sağlarlar. Bunu humik asitler iki yolla gerçekleştirirler. İlk olarak, humik asitler tuzu ayrıştırarak tuzları kil partiküllerinin yüzeyinden uzaklaştırırlar. Net negatif yükteki artıstan dolayı kil partikülleri birbirlerini iterler ve toprak yapısını gevşetirler. Ayrıca humik asit molekülünün üzerindeki negatif yüklü karbon grubu (karboksil grubu) pozitif yüklü kil parçacığının kenarına bağlanarak kilin üzerindeki net negatif yükü azaltır. Bu da kil parçacıklarının birbirlerini iterek toprağı gevşetmesini sağlamaktadır [51].

Humik asitler topraktaki suyun buharlaşmasını yavaşlatırlar. Bu, özellikle, kilin olmadığı ya da az olduğu topraklarda su tutma kapasitesini arttırmak için önemlidir. Suyun varlığında absorbe olmuş katyonlar kısmen iyonize olurlar ve humik asitlerin okside olmuş bölgelerinden ayrılırlar. Bu humik asitlere bağlanmış iyonlarda pozitif bir çekim gücü oluşturur. Su molekülleri dipolar ve elektriksel olarak nötrdür. Su molekülü içeriğinde bulunan oksijen atomları iyonlarla zayıf olarak bağlanır. Hidrojen veya su molekülünün negatif sonu kısmen nötrleşmesi ve sonucunda hidrojeni ile pozitif çekim kuvveti artar. Negatif uçlu oksijen atomu başka bir su molekülüne, hidrojen atomunun pozitif çekim gücüyle bağlanır. Bu sayede humik asitler kumlu ve kilsiz topraklarda suyun %30 oranında buharlaşmasını azaltırlar.

Humik maddeler kalsiyum karbonatla bağlandığında zayıf çözünebilir kalsiyum humatları oluştururlar. Humik maddeler toprağın kil minerallerine bağlandığında da kil-humik komplekslerini oluşturmaktadır. Bu kompleksler birbirlerine bağlı olarak toprak yapısında bulunmaktadır. Kil-humik kompleksleri topraklarda küçük toprak porlarını oluşturmaktadır. Bu porlar hava veya su ile doludur. Bu porlar toprak organizmalarının yaşadığı çevreyi de oluşturmaktadır. Ayrıca humik maddeler yapılarındaki C, N, S ve P gibi elementler sayesinde mikroorganizmalar için bir rezerv niteliğindedir. Bu özelliğinden ötürü, humik maddeler toprağın mikroflorasını zenginleştirirler [49, 59].

Pestisitler ve herbisitler, tarımı yapılan ürünlerin yetiştirilmesinde dünyada oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu kimyasalların çevredeki hareketleri hayati derecede önemlidir. humik bileşiklerin reaktif yan gruplarının iyon değiştirme kapasitelerinden ötürü, bu bileşiklerin yer değiştirme reaksiyonlarıyla pestisitleri bağlama rolünde büyük bir önem taşımaktadır. Humik maddeler pestisitler ve herbisitlerle etkileşip kararlı yapılar oluşturarak onları bitkiler ve yeraltı suları için zararsız hale getirirler [66].

Bitki kökleri, belirli konsantrasyonlardaki humik maddelerle temas halinde olduklarında, bitkinin köklerinin ya da tamamının katyonik ve anyonik makro besinlerinin miktarında bir artış görülmektedir. Humik maddelerin besin alınımındaki etkilerinin, membran taşıyıcılarının görevleri ve senteziyle ilgili olduğu düşünülmektedir. Hodges ve ark. [67], plazma mebranının H-ATPaz enzimi üzerine çalışmışlardır ve bu enzimin bitki gelişiminde ve mineral besinlerin alınımındaki rolünü net olarak belirtmişlerdir. Gerçekten, bu enzim hücre apoplastına protonların taşınmasından ve minerallerin hücre zarının karşı tarafına taşınması için gerekli enerji olan elektrokimyasal gradientin oluşumundan sorumludur. Hücre zarı, sitoplazma ile kök bölgesi arasındaki ana bariyerdir. Bundan dolayı membran kendisi ve ilgili aktiviteleri humik maddelerin ilk etkilediği yerdir. Humik moleküllerin plazma membranının H-ATPaz aktivitesi ve besin alımı mekanizmaları üzerine olan etkisinin kanıtı, bu moleküllerin nitrat alınımıyla ilgili olan çalışmalardan elde edilmektedir. Suda çözülebilir humik madde ile köklerin teması nitrat alım kapasitesinin artmasıyla birlikte plazma membrandaki ölçülen H-ATPaz aktivitesinde de hızlı bir artış görülmektedir [68].

Humik asitlerle hormonlar arasında yakın bir ilişkinin olduğu bilinmektedir. Organik maddece zengin topraklar bitki gelişiminde etkili olan oksin ve diğer hormonların etkilerini gösterebilen humik maddeleri içermektedir [69–72]. Humik asit içeren bütün örneklerde, humik asitlerin koleoptillerin büyümesine yararlı bir etki yaptığı saptanmıştır. Fakat, en büyük etkiyi karboksilik ve aromatik grup içeriği düşük ama moleküler ağırlığı yüksek olan gri renkli humik asit göstermiştir. Bu gerçek, humik maddelerin oksin gibi aktivitelerini doğrulamaktadır [64].

1.10. Humik Asitlerin Bitki Büyümesine ve Mineral Alımına Etkileri

Eyheraguibel ve ark. [73], kavak talaşından elde edilen humik maddelerin mısır bitkisinin büyüme ve gelişimiyle birlikte mineral kompozisyonuna olan etkisini araştırmışlardır. Su kültüründe yetiştirilen mısır fidelerine humik asit uygulanmasının sonucunda köklerin, gövdelerin ve yaprakların yaş ağırlıklarında sırasıyla % 48,8, % 60 ve % 57,3 oranlarında artış sağlanmıştır. Humik asit mısır köklerinin, gövdelerinin ve yapraklarının kuru ağırlıklarını ise kontrole göre % 35,8, % 102,2 ve % 53,2 oranında arttırmıştır. Bununla birlikte mısır fidelerine humik asit eklenmesi ile bitkilerin kök ve gövde uzunluklarında sırası ile % 23 ve % 72,5 oranında artış gözlenmiştir.

Ferrara ve ark. [74], topraktan ve komposttan elde ettikleri humik asiti üzüm (*Vitis vinifera* L.) bitkilerine yapraktan uyguladıklarında, humik asitin ürün miktarını ve niteliğini kontrol gruplarına göre oldukça olumlu etkilediğini saptamışlardır. Topraktan elde edilen humik asidin 5 ve 20 mg/L konsantrasyonlarda uygulanması sonucu asmalardan ortalama olarak sırasıyla 32,2 ve 29,9 kg üzüm elde edilirken, humik asit verilmeyen kontrol grubunda ise bu miktar sadece 28,2 kg olarak ölçülmüştür. Her iki çeşit humik asitin de asmalara verilmesi, üzüm tanelerinin boyunda, çapında ve ağırlığında belirgin artışlar yaratmıştır.

Ayçiçeğinde (*Helianthus annuus* L.) fide gelişimi üzerine olan etkilerini belirlemek amacıyla uygulanan 60 g humik asit dozunun, kök uzunluğu, bitki boyu ve fide kuru ağırlığında artış sağladığı [75], karpuz *Citrullus lanatus* (Thunb.) Matsum. & Nakai hibritlerinin ürün miktarında ve kalitesinde belirgin olmak üzere, humik asit uygulanan karpuzların ortalama uzunluğunda, çap ve ağırlığında artışlara neden olduğu rapor edilmiştir [76].

Sharif ve ark. [77] çalışmalarında, toprak içeren saksıların içerisinde yetiştirilen mısır (*Zea mays* L.) fidelerine 0, 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mg/kg oranındaki linyit kömüründen türevli humik asitle birlikte N, P ve K uygulamışlar; 50 ve 100 mg/kg eklenen humik asitin, mısır bitkisinin gövdelerinde sırasıyla % 20'lik ve % 23'lük artışa sebep olduğunu rapor etmişlerdir. Toprağın N konsantrasyonu ve bitkilerin N

alınımı kontrol grubuna göre belirgin olarak artmıştır. Kimyasal ve mikrobiyal yollardan bozunmaya uğramış kavak talaşından elde edilen humik maddelerin delice otu bitkisinin (*Lolium temulentum* L.) yapraklarında artan P konsantrasyonu sonucunda yaprak kuru ağırlığının da arttığı kaydedilmiştir [78]. Humik asitin 50, 100, 150 ve 200 ml/L'lik konsantrasyonlarının domates ve patlıcan fidelerinin makro ve mikro besin içeriklerinin bitkilerin yaprak sayılarını, yaprak alanlarını, kök ve gövdelerin yaş ve kuru ağırlıklarını belirgin bir şekilde arttırdığı [79]; ayrıca 0, 640, 1280 ve 2560 mg/L humik asitin sera ortamında sınırlı besin içeriğine sahip çözeltide yetiştirilen domates fidelerinin büyümesine ve besin alınımına olumlu etkileri olduğu [80] rapor edilmiştir.

Bir başka çalışmada, humik asitin baklanın (*Vicia faba* L.) yaprak yaş ağırlığını kontrol grubuna göre % 10,5, yaprak kuru ağırlığını % 3,8 ve gövde yaş ağırlığını % 6,8 oranında artırdığı rapor edilmiştir. Bu sonuçlar humik asitin baklanın özellikle kök gelişimini olumlu olarak etkilediğini ortaya konmuştur. Humik asitin bakla fidelerinin saçak ve yan kök gelişimine yaptığı olumlu etkiler sonucunda bitkilerin besin maddelerini ve suyu topraktan daha rahat alabilmeleri, humik asit uygulamasının bitki büyüme ve gelişimini olumlu olarak desteklediğini, ayrıca, humik asitin köklenmeyi teşvik eden oksinlerin yarattığı benzer morfolojik değişikliklere sebep olduğunu düşündürmektedir [81]. Baklaya humik asit uygulaması sonucunda, fidelerin toprak altı ve üstü organlarının mineral kompozisyonlarının oldukça etkilendiği belirlenmiştir. Humik asit, bakla köklerinin Na ve K içeriğini sırasıyla kontrole göre % 86,4 ve % 111,4 oranında belirgin olarak artırırken, toprak üstü organların Na ve K miktarlarını ise % 52 ve % 6,7 oranında yükseltmiştir. Humik asit uygulaması, köklerin Ca miktarında % 32,5, toprak üstü organların Fe ve Mn içeriklerinde sırasıyla % 427,7 ve % 49 oranında artışa sebep olmuştur [81–83].

Humik asit, mısır (*Zea mays* L.) fidelerinde Zn, Fe, Mn ve Cu gibi mikro-elementlerinin içerikleri ile K, Ca, N, P, Cu, Mn, Zn ve Fe alınımını arttırmıştır [29, 73]. Ayrıca humik maddelerin delice otu fidelerinin kök gelişimini olumlu olarak uyararak N, K, Cu ve Mn alınımını arttırdığı belirtilmiştir [78]. Kullanılan farklı dozlardaki humik asidin domates (*Lycopersicon esculentum* L.) ve patlıcan (*Solanum*

melongena L.) yapraklarında N, P, K, Na, Mg, Ca, Mn, Fe, Zn ve Cu içeriklerinde kontrol gruplarına göre belirgin olarak artış sağladığı [79], 1280 mg/l oranında eklenen humik asitin domates gövdesinde P, K, Ca, Mn, Fe, Mg ve Zn birikimini belirgin olarak yükselttiği, köklerde ise daha fazla K ve Ca birikiminin gerçekleştiği [80]; karpuz yapraklarında ise N, P ve K içeriklerini arttırdığı rapor edilmiştir [76].

Bu sonuçlar bize humik asitin kök hücrelerinin zar geçirgenliğini arttırarak Na, K, Ca, Fe ve Mn gibi besin maddelerinin alımı ve bitkide taşınmasını olumlu olarak etkilediğini göstermektedir. Ayrıca, humik asit uygulamasıyla besin minerallerinin bitki tarafından alınmasındaki artış, humik asitin kök hücrelerinin H-ATPaz enzim aktivitesini uyarabildiğini kanıtlamaktadır.

Büyükkeskin [81], Büyükkeskin ve ark. [82], Büyükkeskin ve Akinci [83] tarafından yapılan çalışmalarda, humik asitin Al^{+3} gibi çok değerlikli metallerle yaptığı bağların Na^+ , K^+ , Ca^{+2} gibi alkali metallerle oluşturduğu bağlardan daha kuvvetli olduğu gösterilmiştir. Bu sebeple Al^{+3} 'ün bitkiye alınmasının humik asit tarafından engellendiği anlaşılmaktadır. Humik asit, 50 ve 100 μM Al içeren ortamda yetiştirilen baklanın büyüme parametreleri üzerine olumlu etkiler yapmıştır. 50 μM Al varlığında humik asit, bakla bitkisinin boy uzunluğunu, yaprak sayısını, yaprak yaş ve kuru ağırlığını, gövde yaş ve kuru ağırlığı ile kök yaş ağırlığını kontrol grubu bitkilerine göre belirgin olarak arttırmıştır. 100 μM Al varlığında uygulanan humik asit baklanın yaprak sayısını, yaprak yaş ve kuru ağırlığı ile kök yaş ağırlığını belirgin olarak yükseltmiştir. pH'sı 4,5 olan bakla bitkisinin yetiştirildiği ortama 50 μM Al eklenmesiyle ortaya çıkan alüminyum toksisitesine rağmen, humik asit, köklerin Na, K, Cu, Mn ve Zn içeriğinde, 100 μM Al varlığında ise bakla köklerinin Na, K, Ca, Mn ve Zn miktarlarında kontrol bitkilerine göre belirgin artışlar sağlamıştır. Humik asit baklanın toprak üstü organlarının Na, K ve Ca konsantrasyonlarını da anlamlı olarak yükseltmiştir. Fakat Mn ve Fe içeriklerinde sebep olduğu artışlar belirgin değildir. 50 ve 100 μM Al toksisitesi altında yetiştirilen baklanın hem toprak üstü hem de toprak altı organlarının Al konsantrasyonlarında, uygulanan humik aside bağlı olarak düşüşler kaydedilmiştir. Baklaya "humik asit uygulaması" ile alüminyum toksisitesinin bitki büyümesine ve mineral kompozisyonuna olan zararlı etkilerinin giderebileceği ortaya konulmuştur [81–84].

Humik asitin bakla yapraklarının klorofil miktarını % 5,6 ve protein içeriğini ise % 412 oranında arttırması, bakla gelişimini ve ürün kalitesini belirgin olarak etkileyebilecek olduğunu düşündürmektedir. 50 ve 100 µM Al varlığında yetiştirilen baklalara humik asit uygulaması sonucu yaprakların klorofil içerikleri az da olsa yükselmiştir. Humik asit 50 µM Al varlığında yaprakların protein miktarını % 18,1 kadar, 100 µM Al varlığında ise % 14,6 oranında arttırmıştır. Bu sonuçlar, humik asitin bitki metabolizmasını doğrudan etkileyerek klorofil ve protein sentezi üzerinde etkili olabileceğini düşündürmektedir [84].

Turba gibi doğal organik madde kaynaklarından elde edilen humik maddeler ile bitki gelişimi arasındaki olumlu ilişkiler birçok araştırma ile de ortaya konmuştur [85–87]. Önemli bir humik ve fulvik asit kaynağı olan turbanın organik madde düzeyi % 50'nin üzerinde olup, % 40 düzeyinde humik asit içermesi önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca uygun pH (6,5) düzeyi, tuzsuz olması ve topraktaki kimyasal gübre ve pestisit kalıntılarının yarattığı toksik kirliliği ve yüksek alkaliniteyi regüle etmesi, turbanın tarımsal açıdan kullanımında büyük yararlar sağlamaktadır. Tamamen bitkisel kökenli olan ve oluşumu binlerce yıl alan turba toprağa organik madde dışında humik ve fulvik asit sağlayarak toprağın kimyasal ve fiziksel kalitesini olumlu yönde geliştirmektedir. Turba özellikle Türkiye gibi toprakları kireççe zengin ortamlarda sağladığı organik asitlerle bitki besin maddelerinin alımını arttırmaktadır. Turba yüksek su tutma kapasitesi nedeniyle sulama suyunun topraktan hemen uzaklaşmasını engelleyerek düşük su tüketimini sağlamaktadır. Turba yüksek oranda humik asitler içeren tamamen doğal organik maddedir. Oluşumu binlerce yıl öncesi bitki kalıntılarının sıcaklık, nem, basınç, oksidasyon ve çok özel jeolojik şartlar altında oluşur. Humik asitlerin başlıca faydaları;

- a. Toprakta oluşan sertleşmeyi çözerek bitkinin daha kolay köklenmesini sağlar ve kök gelişimini teşvik eder,
- b. Suyun ve havanın toprak içindeki hareketini düzenler,
- c. Topraktaki aşırı sodyumu (Na) ortadan kaldırıp, çoraklaşmayı giderir,
- d. Topraktaki kireci çözerek pH'ı düzenler,
- e. İyon alış verişini artırır,
- f. Toprak verimliliğine daha pek çok önemli katkılarda bulunur.

Turbanın doğrudan toprağa karıştırılarak organik toprak kondisyonlaşıcı olarak kullanılması, hem sıvı hem de granül formda konsantre humik asit türevlerinin sprey ve damla sulama sistemleriyle kullanılmasının bir çok ülkede yaygınlaşmıştır. Daha da önemlisi bor madenlerinde olduğu gibi, çok önemli humat kaynağı olarak turba rezervleri açısından da ülkemiz çok zengindir. Turba çok önemli humik madde kaynağı olmakla birlikte, kendisinin ekstrakte edilmesinden elde edilen humik maddelerin kalitesi başta kaynağı ve ekstraksiyon yöntemi olmak üzere çok sayıda faktöre bağlı olarak değişmektedir. Dolayısıyla, ticari olarak üretilen humik maddelerin özellikleri de önemli farklılıklar göstermektedir. Örneğin humik maddenin yapısında yer alan küçük moleküler yapılu fulvik ve humik asitler bitki köklerinde daha rahat absorbe edilmekte ve mikrobeselementi yarıyışlılığını da artırmaktadır [88]. Araştırma bulguları, bitkilerce besin elementi alımlarının humik maddelerce doğrudan ya da dolaylı olarak etkilendiğini ortaya koymuştur [89, 90]. Humik asit ve fulvik asit içeren humik maddeler kök bölgesinde yer alan metal katyonların toksisitesini önleyici etkiye de sahiptir [91, 92].

Humatların organik gübre olarak potansiyellerinin çok iyi bilinmesine karşılık, farklı turba kaynaklarından elde edilen humik maddelerin özellikleri hakkında halen yeterli bilgi bulunmamaktadır. Potansiyel organik gübre olarak uygun humat bileşiklerinin geliştirilmesi ve bu amaçla farklı turba kaynaklarının incelenmesi, mikrobeselementlerinin bitkilere yarıyışlılığını artırma ya da toksisitesini önlemede önemli katkılara sahiptir.

Etkili gübre kullanımı; maksimum verim, kalite ve ekonomik kazancın elde edilmesi, çevre kirliliği riskinin ise en az düzeyde tutulması ve toprak verimliliğinin sürdürülebilirliği açısından son derece önemlidir. Yapılan gübreleme ile topraktaki bitki besin elementleri arasındaki denge bozulmamalı, bilimsel veriler ışığında bitkinin ihtiyacını tam olarak karşılayabilecek ve toprakta kalıntı düzeyini önemli seviyelere çıkarmayacak oranlarda ve uygun yöntemlerle gübre uygulaması yapılmalıdır. Bu çerçevede, tarımda bitki besin elementi ile ilgili olarak ülkemizde günümüze kadar yürütülen araştırma ve çalışmalardan ortaya çıkan başlıca önerileri aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür:

- a. Bitki besin elementi noksanlığı ve toksisitesine tepki bakımından bitki çeşit ve varyeteleri arasından çok büyük farklılıklar vardır. Bundan dolayı bitki besini alım mekanizmasının ve genotipler element toleranslarının (noksanlık ve toksisite) tespitine yönelik çalışmalar tarımsal açıdan büyük öneme sahiptir.
- b. Bitki besin elementi toksisitesi olan toprakların temizlenmesi için element biriktirebilen bitkilerin tespiti ve geliştirilmesi gereklidir.

Türkiye’de hızla gelişen bitki yetiştiriciliği ile birlikte her geçen yıl türleri sayıca artan tarım ürünlerinin yetiştirilmesinde daha fazla ürün alabilmek için yoğun gübre uygulamaları yapılmaktadır. Diğer taraftan, yüksek verimli yeni çeşitlerin bitki besin elementi alım etkinlikleri ve topraktan besin sömürme durumları da tam olarak bilinmemektedir. Nitekim tarımsal üretimde son yıllarda birim alandan daha yüksek ürün alma isteği, topraktaki besin elementlerini maksimum şekilde kullanan, yüksek verimliliğe sahip sebze türlerinin geliştirilmesi ve tarımda kullanılması hususundaki yaklaşıma ilgiyi artırmıştır. Bu yaklaşım, bitkisel üretimde yalnız besin elementi kullanım randımanını artırmakla kalmamakta, özellikle yüksek kireç, kil kapsamı ve yüksek pH’a sahip topraklarda önemli bir sorun olan kimyasal gübre yarıyışlılığı ve alınabilirliği üzerine de dolaylı bir şekilde olumlu etki yapmaktadır. Yapılan çeşitli çalışmalarda farklı bitki çeşitleri arasında ve hatta aynı çeşidin farklı genotipleri arasında bitki besin elementlerini alım ve kullanım etkinlikleri bakımından önemli farklılıklar olduğu bildirilmiştir [93–96].

1.11. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

1.11.1. Çalışmanın amacı

Bu tez çalışması ile turba yataklarının karakterize edilmesi, yapısındaki humik maddelerin belirlenmesi, O_2/N_2 gazları vererek bunların fonksiyonel gruplarında zenginleştirme sağlanması ve elde edilen ürünlerle tarımdaki etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir.

1.11.2. Çalışmanın literatürdeki yeri

Kömür ve linyit türlerinin oksijen gazları ile değişik sıcaklıklarda oksidasyona tabi tutulması literatürde sık karşılan bir durumdur [41–46]. Fakat, literatürde turba kaynaklarının okside edilmesi ve azotla etkileşmesi bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında bir turba kaynağının (Arifiye turbasının) O_2/N_2 gazları ile etkileşimi sağlanarak literatürdeki bu eksiklik giderilmiştir.

1.11.3. Arifiye turbası

Bu tez çalışmasında Arifiye turbasının tercih edilme sebebi, Sapanca Gölü havzasındaki turbalıkların değerini ortaya çıkarmaktır.

1.11.4. O_2/N_2 gazları ile etkileşim

O_2/N_2 gazları ile Arifiye turbasının etkileşimini sağlamanın amacı, turbanın humik madde değerini ve azotlu bileşenlerini arttırmaktır. Turba türleri oksijence büyük ölçüde doygun olmasına rağmen oksidasyon ile fonksiyonel gruplara oksijen bağlanabileceği düşünülmüştür. Ayrıca, azot gazı verilerek amid, amin ve imin gibi grupların arttırılması hedeflenmiştir.

1.11.5. Mısır bitkisi ile deneme

Bu tez çalışmasında O_2/N_2 gazları verilmeden ve bu gazlar verilerek üretilen humik maddelerin bitki çalışmasında mısır üzerinde yapılması, mevsimsel olarak en uygun bitkinin mısır olabileceği düşüncesidir. Mısırın humik madde, azot ve fosfora karşı yüksek duyarlılığı literatür araştırmalarında da ortaya konmuştur [129].

1.11.6. Tez çalışmasının yürütülmesi

Bu tez çalışması üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada Arifiye turbası kaynağından toplanarak fiziksel ve kimyasal olarak analiz edilmiştir. Turbanın literatürde ifade edilen türlerle benzerliği araştırılmıştır. İkinci aşamada, Arifiye turbası O_2/N_2 gazları ile etkileştirilmiştir. Birinci aşamadaki yapıya benzer şekilde fiziksel ve kimyasal analizleri yapılarak etkileşimin neticeleri araştırılmıştır. Son

aşamada ise oksidasyon 6ncesi ve sonrası elde edilen 6rünlerle bitki 6zerinde çalışılmıştır.

BÖLÜM 2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kimyasallar

Turba numunelerinden humik ve fulvik asitleri ekstrakte etmek için Aldrich marka NaOH kullanıldı.

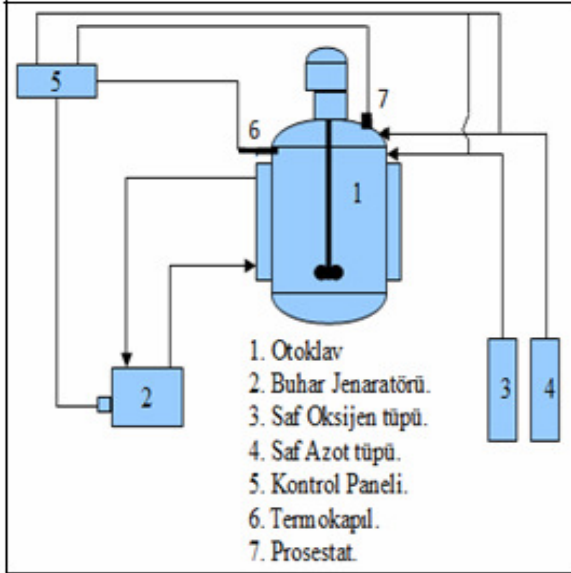
Humik ve fulvik asit karışımından humik asiti çöktürmek için Merck marka % 37'lik HCl kullanıldı.

Elde edilen humik asit numuneleri destile su ile seyreltilerek enstrümantal analizlere hazırlandı.

2.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Humik madde ve humin içeren çözelti karışımından huminin çöktürülmesi, humik ve fulvik asit içeren çözelti karışımından humik asit ayrıştırılması ve humik asitin yıkanması aşamalarında Nüve marka (max. 6000 rpm) santrifüj cihazı kullanıldı.

Turbadan humik maddeyi ekstrakte etmek için turbanın NaOH çözeltisi ile çalkalanması, humik asitin çöktürülmesi ve yıkanması aşamalarında özel tasarlanıp imal edilmiş otoklav (max. 90 rpm) kullanıldı (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Turbannın işlendiği deney düzeneği

pH ölçümlerinde Hanna Instruments pH 211 Microprocessor marka cihaz kullanıldı.

Laboratuar malzemelerinin kurutulması için Nüve marka etüv kullanıldı.

Tartım işlemleri için AND GX-200 (max. 2100 g, min. 0,01 g, e=0,1 g, d=0,01 g) marka hassas terazi kullanıldı.

Öğütme işlemi için ASKASO I-1D marka öğütücü kullanıldı.

İstenilen tanecik boyutunda turba numunelerinin elde ve gereksiz materyallerden ayrılması için 2 mm (10 mesh) elek kullanıldı.

2.3. Spektroskopik Yöntemler

Elde edilen humik ve fulvik asidin yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenebilmesi ve yapı karakterizasyonu için spektroskopik yöntemler kullanıldı.

SHIMADZU-UV-2401 PC (UV-VIS Recording Spectrometer) marka UV spektrofotometresi kullanılarak humik maddelerin analizleri yapıldı.

Humik maddelere ait yapısal bilgiler Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) kullanılarak araştırıldı.

2.4. Arifiye Turba Numunelerinin Toplanması

Farklı turba yataklarında farklı miktarlarda organik ve inorganik madde içeriği bulunduğundan ayrı ayrı örnekler alınması gerekmektedir. Aynı turba yatağı içinde değişik özellik gösteren kısımlar da bulunabilmektedir. Arifiye Turbası yatağından ayrı ayrı 15 adet numune alındı ve torbalanarak etiketlendi.

2.5. Arifiye Turba Numunelerinin Kurutulması, Öğütülmesi ve Elenmesi

Turba numuneleri etüvde 75°C'da bir gece bekletilerek kurutuldu. Öğütücüde öğütüldükten sonra 2 mm (10 mesh) boyutuna kadar elendi.

2.6. Arifiye Turbasının Fiziksel ve Kimyasal Analizleri

pH ölçümü: Humik madde örnekleri saf su ile doymun hale getirildikten sonra ortamın reaksiyonu pH metre ile ölçüldü [97].

Tuz (EC) ölçümü: Humik madde örnekleri saf su ile doymun hale getirildikten sonra

elektriksel iletkenlik değeri EC ile ölçüldü.

Organik karbon ve organik madde analizleri: Humik madde örneklerinde organik karbon 750°C’da kül fırınında gri kül oluşuncaya kadar 4–6 saat bekletilerek ölçülürken organik madde ise organik karbonun 1,724 (organik maddenin % 58’i organik karbon) değeri ile çarpılarak ölçüldü [98].

Katyon Değişim Kapasitesi (KDK): Turba örneklerinin katyon değişim kapasiteleri sodyum ile saturasyon (NaOAC, pH=8,2) yöntemine göre belirlendi [99]. Katyon değişim kapasitesi organik bileşenlerdeki asit tepkimeli grupların (karboksil, fenolik-OH ve enolik gruplar) negatif yükleri oluşturmak için dissosiyeye olmalarından ve parçacıkların yüzeylerinde gerçekleşen kimyasal tepkimeler sonucu özellikle belli iyonların absorbe edilmelerinden meydana gelmektedir [100].

Su tutma kapasitesi (STK): Humik madde örneklerinin su tutma kapasitesi, örneklerin su ile doygun hale getirilmesi ve ortamdaki fazla suyun çekimi ile süzülmesinden sonra humik madde ile tutulan su miktarının gravimetrik olarak ölçülmesi sonucu belirlendi [101].

2.7. Arifiye Turbasından Humik Asitin Ekstraksiyonu

2.7.1. O₂/N₂ gazları verilmeden yapılan ekstraksiyon

Farklı noktalardan toplanan ve öğütülerek elenen 15 adet Arifiye turbasından 10’ar gram ayrı ayrı tartılarak Şekil 2’deki otoklava konuldu. Örneklerin üzerine 1 M NaOH çözeltisinden 50’şer mL eklendi ve bir gece boyunca 90 devir/dakikada karıştırıldı. Ertesi gün her bir numune 2’şer adet 50 mL’lik santrifüj tüpüne alınarak 30 dakika 11000 devirde (rpm) santrifüj edilerek çöktüldü. Her bir numuneye ait birinci süzüntüler koruyucu bir kap içerisinde birleştirilerek saklandı. Ekstraksiyon için aynı işlem 2 kez daha tekrar edilerek humik ve fulvik asit ekstraksiyonu ile humin madde çökeleği birbirlerinden ayrıştırıldılar. Her bir numuneye ait çökeltmeyen süzüntüler daha öncekilerle birleştirildi. Bu süzüntüler humik ve fulvik asitlerin karışımını içerirken çökelti kısmı humini ifade etmektedir.

2.7.2. O₂/N₂ gazlarının verilmesi ile yapılan ekstraksiyon

Farklı noktalardan toplanan ve öğütülerek elenen 15 adet Arifiye turbasından 25 kg ayrı ayrı tartularak Şekil 2.1'deki otoklava konuldu. Örneklerin üzerine 1 M NaOH çözeltisinden 50'şer litre eklendi ve bir gün boyunca 150°C'da 90 devir/dakikada karıştırıldı. Otoklava O₂ ve N₂ gazları verildi. Gazların miktarı, ekstrakte olan humik maddelerin absorplama hızına göre ayarlandı. Absorplama ekstraksiyon hızı ile sınırlı kaldı. Ertesi gün her bir numuneden 2'şer adet 50 mL'lik santrifüj tüpüne alınarak 30 dakika 11000 devirde (rpm) santrifüj edilerek çöktüldü. Her bir numuneye ait birinci süzüntüler koruyucu bir kap içerisinde birleştirilerek saklandı. Ekstraksiyon için aynı işlem 2 kez daha tekrar edilerek humik ve fulvik asit ekstraksiyonu ile humin madde çökeleği birbirlerinden ayrıştırıldılar. Her bir numuneye ait çökeltmeyen süzüntüler daha öncekilerle birleştirildi. Bu süzüntüler humik ve fulvik asitlerin karışımını içerirken çökelti kısmı humini ifade etmektedir.

2.8. Humik ve Fulvik Asit Karışımından Humik Asitin Çöktürülerek Ayrılması

Her bir numune için ayrı ayrı elde edilen humik ve fulvik asitlerin karışımına pH 2 olana kadar % 37'lik konsantre HCl katıldı. Çok küçük çökeltme gözlemlendi. Daha sonra her bir numune 2'şer adet 50 mL'lik santrifüj tüpüne alınarak 11000 devirde (rpm) 20 dakika santrifüj edildi. Çöken kısım humik asit, süzüntü ise fulvik asittir. Çökelek distile su ile yıkayıp santrifüj edildi ve oluşan yıkama suyu atıldı. Saflaştırmanın ikinci aşamasında humik asit örneği 10 mL NaOH ile çözündürüldü. Tekrar pH 2 olana kadar % 37'lik HCl ile çöktürüldü. Üçüncü ve son aşamada distile su ile yıkandı. Elde edilen saf humik asit kurutulmuş olarak saklandı [102].

2.9. Süzüntülerden Fulvik Asitin Elde Edilmesi

Süzüntü fulvik asitten oluştuğu için suyu uçurularak kurutuldu. Elde edilen fulvik asit saklandı.

2.10. Elemental Analiz

Ağır metaller ve diğer elementler Inductively Couple Plasma spectrophotometer (Perkin-Elmer, Optima 2100 DV, ICP/OES, Shelton, CT 06484-4794, USA) cihazında çalışıldı.

Elemental C, H, N değerleri, Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series Elemental Analiz Cihazı ile 900°C sıcaklıkta yaklaşık 2 mg olarak tartılan katı turba ve humik madde örneklerini yakma yoluyla tayin edilmiştir. Cihazda taşıyıcı gaz olarak helyum gazı (He), yakıcı gaz olarak ise oksijen gazı kullanılmaktadır. Aynı şekilde, numuneler 1050°C'de yakılarak oksijen elementinin analizi yapılmıştır.

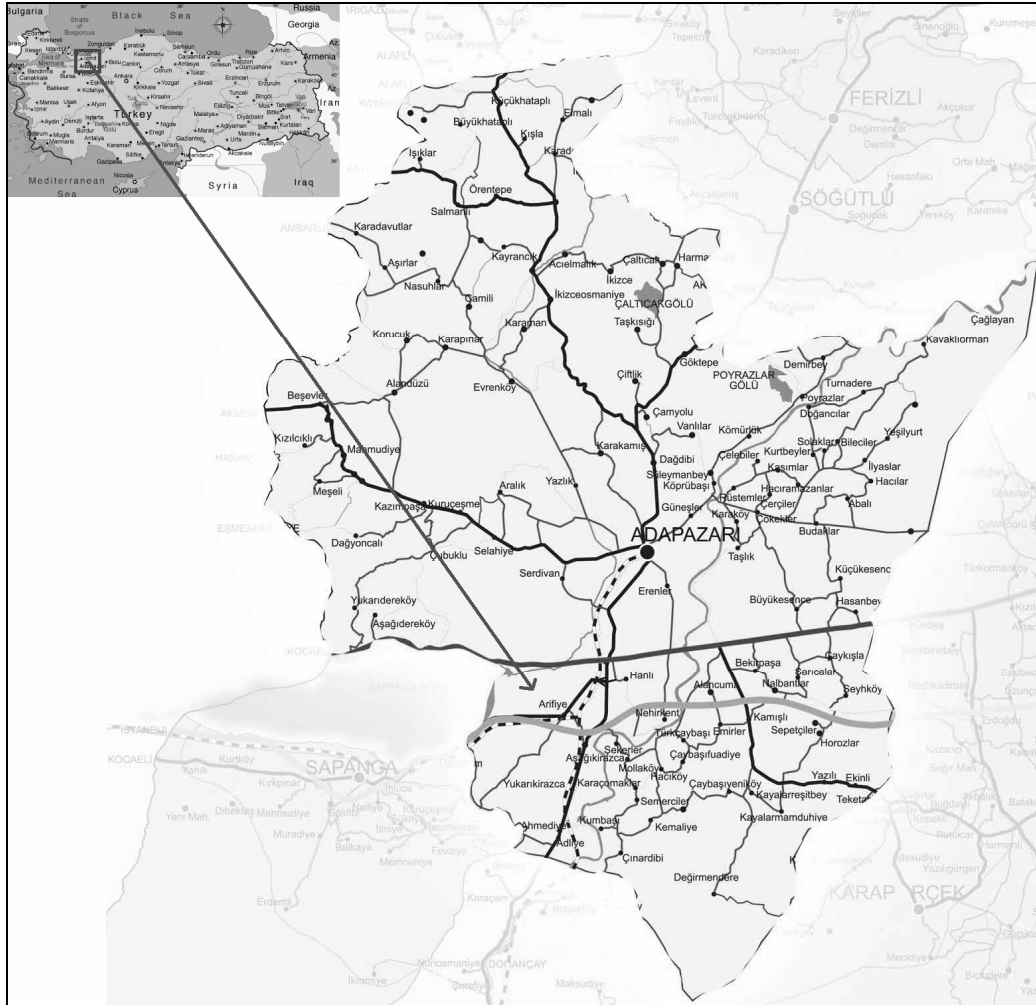
2.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM alışmaları, VEGA/TESCAN cihazında gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL BULGULAR

3.1. Turba Örneklerinin Alındığı Yer

Sakarya ili, Arifiye ilçesi, Kalaycı mahallesi, Sarıgöl mevki'inde (40° 43' 2" N, 30° 22' 31" E) bulunan dere yatağından alınan turba (Arifiye Turbası- Şekil 3.1.a, b, c) örnekleri Webster ve Oliver'in [103] bildirdiği şekilde alınmıştır.



Şekil 3.1. a. Arifiye haritası



Şekil 3.1. b. Dere yatağı



Şekil 3.1. c. Dere yatağı

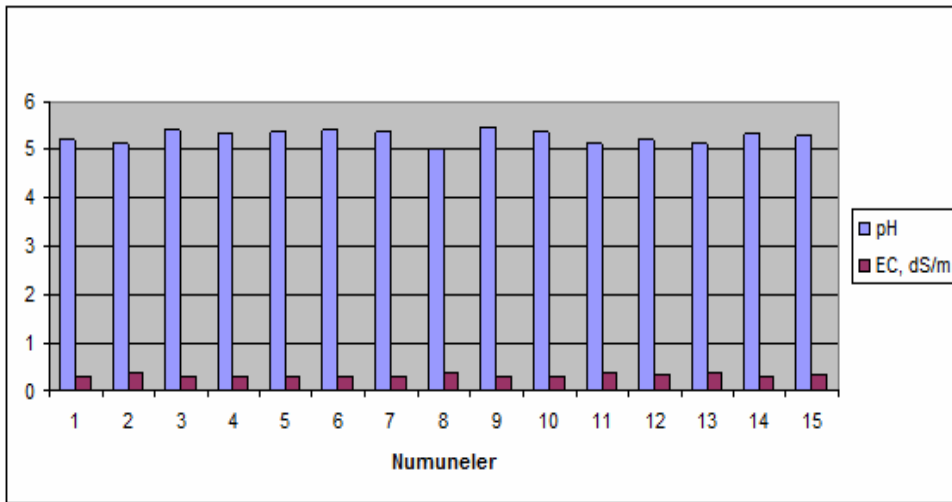


Şekil 3.1. d. Depolanmış turba

3.2. Turba Örneklerinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Turba örneklerinin ortalama pH değeri 5,3 olarak bulunmuştur (Şekil 3.2). Organik maddede bulunan asidik organik grupların (karboksil, fenolik asitler) ayrılmaları sonucu örneklerin pH değerleri asit tepkimeli reaksiyon göstermiştir [104].

Turba örneklerinin tuz içeriği 0,3–0,4 dS/m arası değişmiştir (Şekil 3.2). Bu aralık <0.9 dS/m olduğundan tuz oranı düşük kabul edilmiştir [105].



Şekil 3.2. Arifiye turbasının pH ve elektrik iletkenliği değerleri

Turba numunelerinin organik karbon içeriği ortalama %30 bulunmuştur (Şekil 3.3). Organik madde ise % 52 olarak tespit edilmiştir. Bölgede ortalama sıcaklığın 25–35°C'in altında olması ve ortam pH değerinin düşük olması gibi faktörler humus ayrışmasını yavaşlatacağından dolayı organik madde birikimi artmıştır [105]. O₂/N₂ ile etkileştirilerek yapılan ekstraksiyonda ise oksijen ve azot miktarının artması sonucunda karbon değeri göreceli olarak azalmıştır (karbon içeriği= % 28,1).

Arifiye Turbasının humik madde oranı ortalama % 47,5 bulundu. Bu oranın % 36'sı humik asit ve % 11,5 ise fulvik asitten oluştuğu hesaplanmıştır (Tablo 3.1).

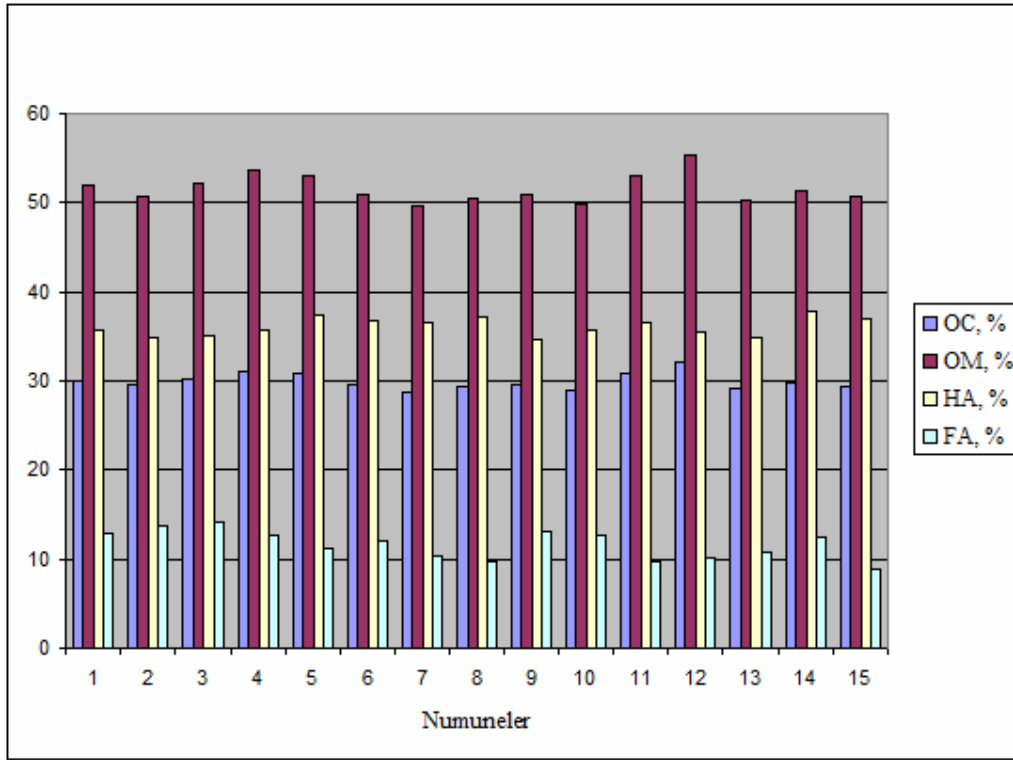
Örnek hesaplama:

- a. 10 g (T1) cevher numunesi 200 ml 0.1 M NaOH ile tek boyunlu 500 ml'lik bir balonda mekanik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılır. Ekstraksiyon işlemi 90 d/d ve 100°C'da bir gece boyu sürdürülür.
- b. Karışım sonunda oluşan çözelti santrifüjde 3000 d/d ve 5 dakika sürede katı-sıvı ayırımına tabi tutulur. Sıvı kısım (humik madde) katı kısımdan (pasosundan) ayrıştırılır.
- c. Humik madde (Sıvı kısım) pH 1 oluncaya kadar konsantre HCl (% 37) ile karıştırılır. Daha sonra, santrifüjde 3000 d/d ve 5 dakika sürede katı-sıvı ayırımına tabi tutulur. Süzüntü kısım ağırlıkça fulvik asit içerdiğinden ayrı bir kapta biriktirilir. Katı kısım humik asittir.
- d. Toplanan katı humik asitler 105°C'da sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulur (T2).
- e. Madde c'de elde edilen sıvı kısım sabit ağırlığa kadar kurutulur. Tartım fulvik asittir (T3).
- f. Madde c'de elde edilen humik asit, opsiyonel olarak madde 1 ve 4 arası yapılan işleme 3 defa tabi tutulur. Fakat, bunun yerine, hesaplama esnasında düzeltme (safsızlıkları uzaklaştırma) katsayısı 0,9 ile çarpım, aşağı-yukarı 3 defa yapılacak işleme denk gelmektedir. Çalışma sonucunda bu var olan ilişki korelasyon yardımıyla yeniden belirlenebilir.
- g. Hesaplama

$$\text{Toplam humik madde (THM)} = \left\{ \left[\frac{T2}{T1} \times 100 \right] + T3 \right\} \times 0,9$$

$$\begin{aligned}
 \text{Örnek: THM (\%)} &= \{[(T2/T1) \times 100] + T3\} \times 0,9 \\
 &= \{[(4/10) \times 100] + 12,77\} \times 0,9 \\
 &= 47,5
 \end{aligned}$$

Arifiye turbasının humik madde değeri Rydin ve Jeglum [106] tarafından ifade edilen değer ile uyumlu olduğu belirlendi. Humik maddeler turbanın KDK'sına, su tutma karakteristiğine, hidrolojik özelliklerine ve karbon dengesine desteklemektedir. Humik maddelerin menşei humifikasyonu açıklamada anahtar rol oynamaktadır. Ayrıca, humik maddeler çözünmüş organik maddenin de en önemli parçasını teşkil etmektedir. O₂/N₂ ile etkileştirilerek yapılan ekstraksiyonda ise toplam humik madde oranı küçük bir artış göstermiştir (% 49,8).



Şekil 3.3. Arifiye Turbası'nın organik karbon, organik madde, humik ve fulvik asit içerikleri

Tablo 3.1. O₂/N₂ gazları ile uygulamadan önce ve sonraki Arifiye turbasının bazı kimyasal özellikleri.

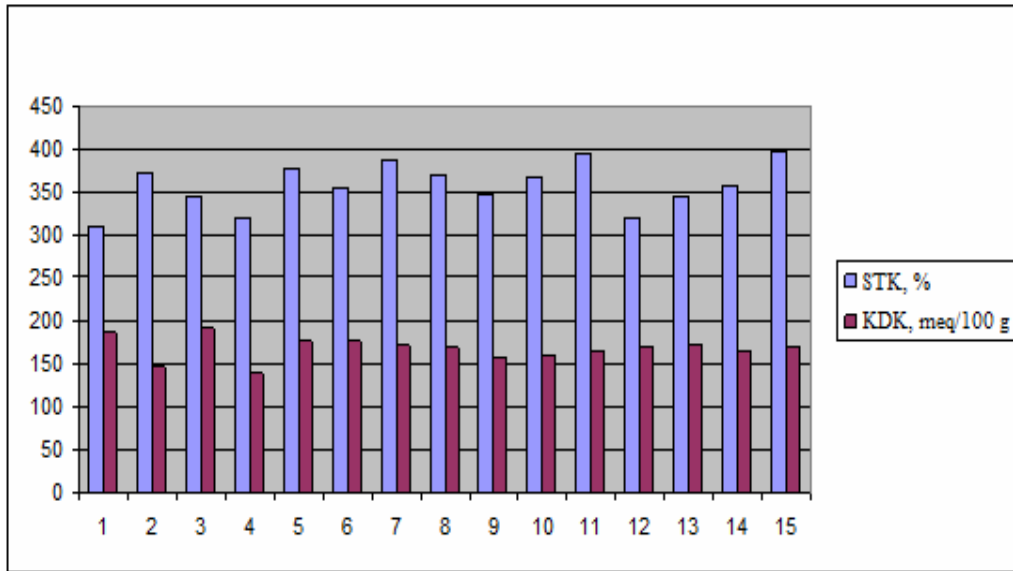
Numune	O ₂ ve N ₂ verilmeden önce				O ₂ ve N ₂ verildikten sonra			
	OC, %	OM, %	HA, %	FA, %	OC, %	OM, %	HA, %	FA, %
1	30,1	51,9	35,6	12,8	28,1	48,5	37,3	13,4
2	29,5	50,8	34,9	13,8	28,5	49,1	37	14,5
3	30,3	52,2	35,1	14,1	27,7	47,8	37,2	15,5
4	31,1	53,6	35,6	12,6	28,1	48,4	38,2	13,1
5	30,8	53,1	37,4	11,2	27,9	48,1	37,8	12,6
6	29,5	50,9	36,8	12,1	28,4	48,9	37,7	13,7
7	28,8	49,6	36,5	10,4	27,8	47,9	36,9	11,4
8	29,3	50,5	37,1	9,7	28,9	49,8	38,6	10,7
9	29,6	51	34,6	13,1	27,6	47,6	35,7	13,5
10	28,9	49,8	35,7	12,6	27,4	47,3	36,5	13,8
11	30,8	53,1	36,6	9,7	28,7	49,5	37,5	10,5
12	32,1	55,3	35,4	10,2	29,2	50,4	36,5	10,5
13	29,2	50,3	34,8	10,8	27,7	47,8	35,5	11,2
14	29,8	51,4	37,8	12,5	28,2	48,7	38,5	12,7
15	29,4	50,7	36,9	8,9	27,4	47,2	38,5	9,8

Tablo 3.2. O₂/N₂ gazları ile uygulamadan önce ve sonraki Arifiye turbasının elemental analizi (%).

Numune	O ₂ /N ₂ gazları ile uygulamadan önce				O ₂ /N ₂ gazları ile uygulamadan sonra			
	C	H	N	O	C	H	N	O
1	30,1	5,4	0,6	24,4	28,1	5,2	3,2	26,7
2	29,5	5,1	0,7	25,6	28,5	5,1	3,3	27,3
3	30,3	5,2	0,9	23,2	27,7	4,8	3	25,2
4	31,1	5,2	0,9	24,5	28,1	4,9	2,9	26,8
5	30,8	4,8	1,7	27,8	27,9	4,8	2,8	29,1
6	29,5	4,5	0,6	25,6	28,4	4,3	2,7	27,3
7	28,8	4,7	1,9	26	27,8	4,6	3,2	26,5
8	29,3	4,7	0,5	24,3	28,9	4,5	3,2	26,3
9	29,6	4,9	0,7	22,3	27,6	4,7	3,4	25,1
10	28,9	5	0,8	23,5	27,4	4,8	3	25,2
11	30,8	5,1	0,9	22	28,7	4,9	3	24,2
12	32,1	4,9	1	24,9	29,2	4,8	3	25,5
13	29,2	5,3	1,1	26,2	27,7	5,1	3,2	28,2
14	29,8	5,1	0,6	25,3	28,2	5,1	3	27,3
15	29,4	5,2	1	23,7	27,4	4,9	2,9	26,3

Turba numunelerinin KDK değeri ortalama 167 meq/100 g olarak tespit edildi (Şekil 3.4). KDK fonksiyonel gruptaki negatif yükleri nötralize eden, kolaylıkla değişebilir durumda bulunan katyonların toplam miktarını (H, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, vs.) göstermektedir. Fonksiyonel gruptaki negatif yükler silikat minerallerin kafes yapıları arasındaki izomorf yer değiştirmelerden, minerallerin kenarlarındaki ve dış yüzeylerindeki kırılmış bağlantılardan, organik bileşiklerdeki asit tepkimeli grupların dissosiyasyonlarından ve parçacıkların yüzeylerinde gerçekleşen kimyasal tepkimeler sonucu özellikle belli iyonların absorbe edilmelerinden oluşmaktadır [107, 109].

Turba numunelerinin su tutma kapasitesi ortalama %358 olarak bulundu (Şekil 3.4). Bazı turba türlerinde (örneğin, *Sphagnum* turbası) su tutma kapasitesi kuru ağırlığının 15–20 katına çıkabilmektedir [108].



Şekil 3.4. Arifiye Turbası'nın su tutma ve katyon değişim kapasiteleri

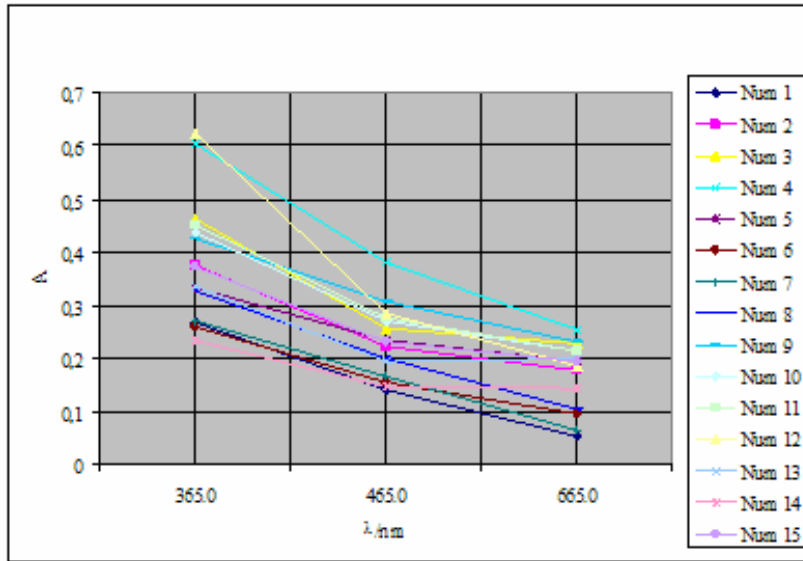
3.3. Spektroskopik Sonuçlar

3.3.1. UV-Visible spektroskopisi ile yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar

Arifiye turbası numunelerinin UV/Vis spektrumları 200–800 nm aralığında kaydedildi (Şekil 3.5). Seyreltik humik madde çözeltilerinin 365, 446 ile 665 nm dalga boyu absorbanlarının oranı (E_4/E_6) humik madde karakterizasyonlarında

kullanıldı. Elde edilen oranlar humik maddelerin toplam karbon miktarı, aromatik grup içeriğine karşı alifatik grup içeriği ve molekül ağırlıkları konusunda bilgi verdi [110]. Numuneler herhangi bir keskin uç nokta göstermemekle beraber 450–470 nm yakınında humik maddelerin karakteristiğini ifade eden hafif bir çıkıntı sergiledi [111]. Bu çıkıntı humik maddelerin doymun olmayan kısımlarını veya aromatik kısımlarının C=C, C=O ve N=N çift bağları ile absorbsansına değinmektedir [112].

Arifiye turbası numunelerinde gözlenen çıkıntudaki değışiklik, aromatik bileşiklerin konsantrasyonlarındaki değışikliklere atfedildi. Neticede, bu değışiklikler humifikasyon sürecindeki farklılığın karakteristik yapısından gelmektedir [113].



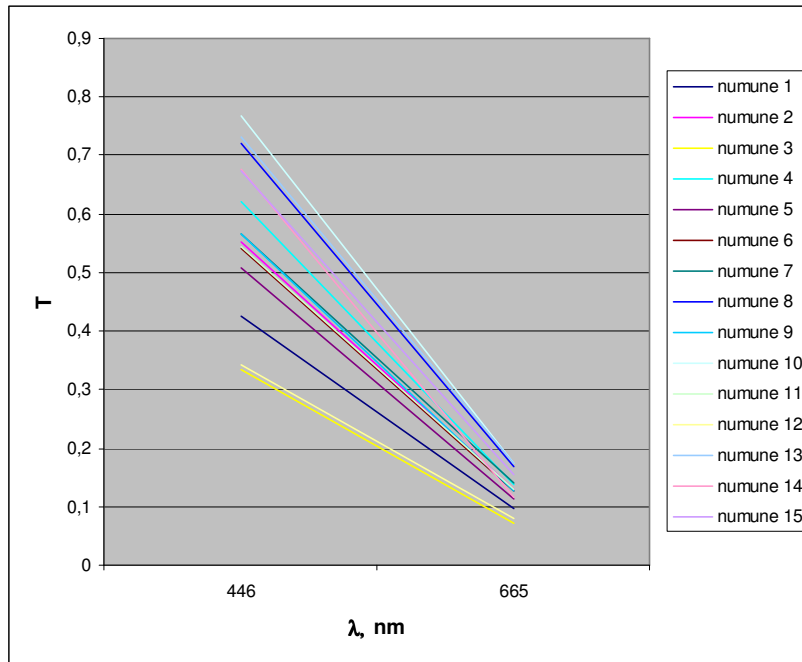
Şekil 3.5. Arifiye turbasının UV-visible spektrumu

Aromatiklik derecesini belirlemede 665 ile 465 nm dalga boylarında absorpsiyonların ölçülmesi ve bu dalga boylarına göre E_4/E_6 oranlarının bulunması esasına dayanır. Humik asitler çok farklı molekül yapıları içerdiğinden hangi yapıya göre ve hangi molekül ağırlığına göre molar absorptivitenin belirlenmesi gerektiği aşikârdır.

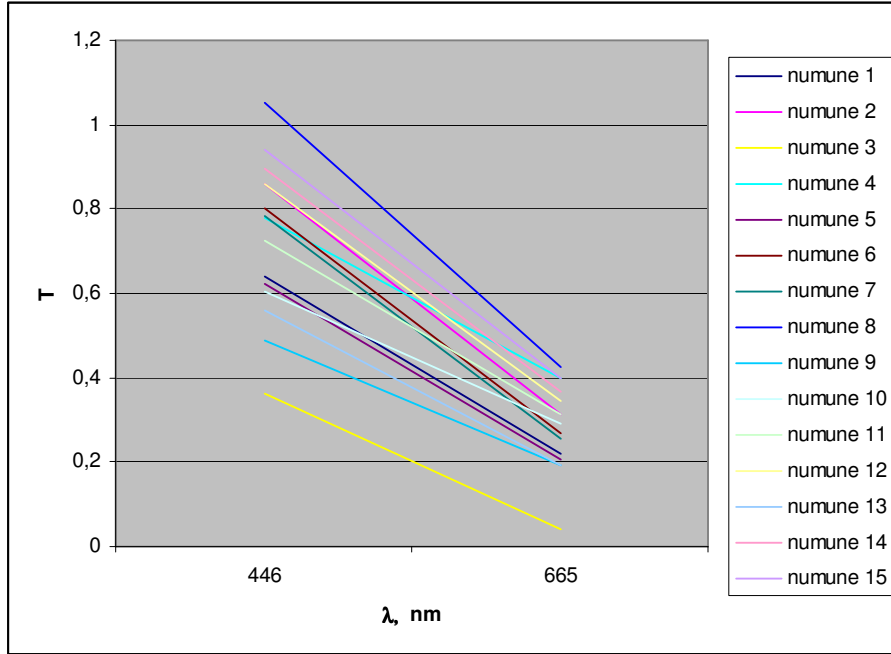
Tablo 3.3. Arifiye turbasının aromatiklik derecesini ve belirlemede kullanılan moleküler ağırlığını E_4/E_6 oranları

Numune	465 nm	665 nm	E_4/E_6
1	0,14	0,0533	2,63
2	0,223	0,177	1,26
3	0,258	0,23	1,12
4	0,38	0,253	1,5
5	0,233	0,195	1,19
6	0,156	0,0963	1,62
7	0,166	0,0657	2,53
8	0,201	0,105	1,91
9	0,309	0,231	1,34
10	0,272	0,215	1,27
11	0,277	0,215	1,29
12	0,284	0,185	1,54
13	0,196	0,199	0,98
14	0,146	0,143	1,02
15	0,232	0,194	1,2

Arifiye turbasının normal ekstraksiyonu ile O_2/N_2 ile etkileştirilerek yapılan ekstraksiyonu sonrası numunelerinde gözlenen çıkıntıdağı değişiklik, aromatik bileşiklerin konsantrasyonlarındaki değişikliklere verildi. Neticede, bu değişiklikler humifikasyon sürecindeki farklılığın karakteristik yapısından gelmektedir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Arifiye Turbasının ekstraksiyonu sonrası absorban değerleri



Şekil 3.7. Arifiye Turbasının O_2/N_2 ile etkileştirilerek yapılan ekstraksiyonu sonrası absorban değerleri

Arifiye Turbasının O_2/N_2 ile etkileştirilerek yapılan ekstraksiyonu sonrası absorban değerleri, normal ekstraksiyona göre daha az keskinlik göstermiştir. Bunun muhtemel nedeni, aromatik grupların azot ile doyunlaşmasıdır. Tablo 3.4’de ekstraksiyonların E_4/E_6 oranlarının da aromatiklik derecesinin düşürdüğünü göstermektedir.

Tablo 3.4. Arifiye turbasının normal ekstraksiyonu ve O₂/N₂ ile etkileştirilerek yapılan ekstraksiyonu sonrası aromatiklik derecesini belirlemede kullanılan E₄/E₆ oranları.

Numune	Arifiye turbasının normal ekstraksiyonu			O ₂ /N ₂ ile etkileştirilerek yapılan ekstraksiyonu sonrası		
	446 nm	665 nm	E ₄ /E ₆	446 nm	665 nm	E ₄ /E ₆
1	0,4246	0,09611	4,4179	0,6414	0,2188	2,93144
2	0,5528	0,1292	4,2786	0,8619	0,3115	2,76693
3	0,3336	0,07225	4,6173	0,3613	0,04222	8,55756
4	0,6205	0,1372	4,5226	0,7802	0,3963	1,96871
5	0,5073	0,112	4,5295	0,6236	0,2055	3,03455
6	0,5403	0,1272	4,2476	0,8007	0,2699	2,96665
7	0,5647	0,1408	4,0107	0,7849	0,2553	3,07442
8	0,7197	0,1677	4,2916	1,0508	0,426	2,46667
9	0,5651	0,127	4,4496	0,4879	0,1935	2,52145
10	0,7678	0,1748	4,3925	0,6058	0,2912	2,08036
11	0,5428	0,1301	4,1722	0,7273	0,3117	2,33333
12	0,3421	0,07981	4,2864	0,8578	0,346	2,47919
13	0,731	0,1735	4,2133	0,5593	0,1945	2,87558
14	0,6762	0,1148	5,8902	0,895	0,3675	2,43537
15	0,6724	0,1543	4,3578	0,9415	0,397	2,37154

Absorbanstan sorumlu kromoforlar konjuge çift bağ ve oksijen, kükürt, halojen atomları gibi bağ yapımına katılmamış elektronlar içermektedir [114]. Absorbans muhtemelen temelde aromatik halka yapıları sebebi ile oluşmaktadır [115]. Ayrıca, moleküllerin rotasyonu ve intermoleküler etkileşimler spektrayı etkilemektedir [116]. Absorbans pH, aromatisite, toplam C içeriği ve moleküler ağırlık ile artmaktadır [117].

3.3.2. FTIR spektroskopisi ile yapılan çalışmalar

FTIR spektroskopi ölçümleri IR Prestije-21 kullanılarak MID IR bölgesinde 600 ile 4000 cm⁻¹ aralığında ve her numune için 25 tarama yapılarak gerçekleştirildi. Tüm numunelerden ekstrakte edilen humik asitler kurutulduktan sonra herhangi bir işleme tabi tutulmadan spektrumları alındı. Her bir numuneye ait fonksiyonel grup analizleri spektrumların karşılaştırılması ile yapıldı. Yapılan ölçümler aynı pH değerlerinde hazırlanmış numunelerle mukayese edildi.

Değişik bölgelerden toplanan numuneler ait FTIR spektrumları birbirine benzerlik gösterdiği belirlendi. Genel olarak 3600–2000 cm^{-1} bölgesinde geniş ve örtüşmüş pikler ortaya çıktı. 3400–3000 cm^{-1} aralığındaki geniş bant hidrojen bağı yapmış hidroksil guruplarını gösterdi. 3100–3000 cm^{-1} bölgesinde ortaya çıkması gereken aromatik C–H gerilme titreşimleri ise geniş bant içerisine kayboldu. 2920–2850 cm^{-1} bölgesindeki pikler aromatik gruplara bağlı olan alifatik CH, CH₂, CH₃ guruplarına ait gerilme titreşimlerini gösterdi. 2570 cm^{-1} bölgesindeki omuz karboksil guruplarındaki OH titreşimidir. Spektrumlarda ortak görülen bantlardan 1712 cm^{-1} bandı karboksil, aldehit ve keton karbonillerine ait piki göstermekte, ama karboksil grubunun durumuna göre bu pikin yüksekliği hidrojen bağlanmış durum veya iyonlaşmış duruma göre değişmeler görülmekte ve değişik bölgelerden izole edilen humik asitlerde bu pik yükseklikleri bazılarında farklılıklar göstermektedir. Bu farklılık COOH grubunun asit ve tuz formlarının titreşim farklılıklarından kaynaklanmaktadır. COOH guruplarının COO⁻ ye dönüşmesi durumunda 1380 cm^{-1} pikinin yüksekliğinde 1712 cm^{-1} pikine göre artmalar meydana gelmektedir. Bu durumda farklı bölgelerden elde edilen numunelerdeki karboksil grup miktarları arasında farklar olacağını göstermektedir. Çünkü humik asitlerin ayrılmasında aynı basamaklar ve aynı kimyasallar kullanılmıştır. 1620 cm^{-1} piki ise amit guruplarına ait karbonil gurupları, kinonlar ve nitratlardan gelmektedir. 1600 cm^{-1} deki pik ise aromatik yapıda yer alan C=C grubundan ve hidrojen bağı C=O grubundan ortaya çıkmaktadır. Yaklaşık 1540 cm^{-1} civarında ortaya çıkan bant ise peptit guruplarından ortaya çıkan amit bantları ve 1510 cm^{-1} civarındaki pik ise aromatik C=C grubu olabilir. 1460 cm^{-1} piki ise alifatik C–H eğilme titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. 1290–1220 cm^{-1} civarındaki pik grubu ise C–O gerilme ve OH bozulmasından ortaya çıktığı kabul edilmiştir. 1120 cm^{-1} deki pik ise alifatik CH₂, OH veya C–O gurupları ve 995 cm^{-1} 'deki geniş pik grubu ise karbonhidratlara ait C–O gerileme titreşiminden ve silikatlara ait Si–O ortaya çıkmaktadır.

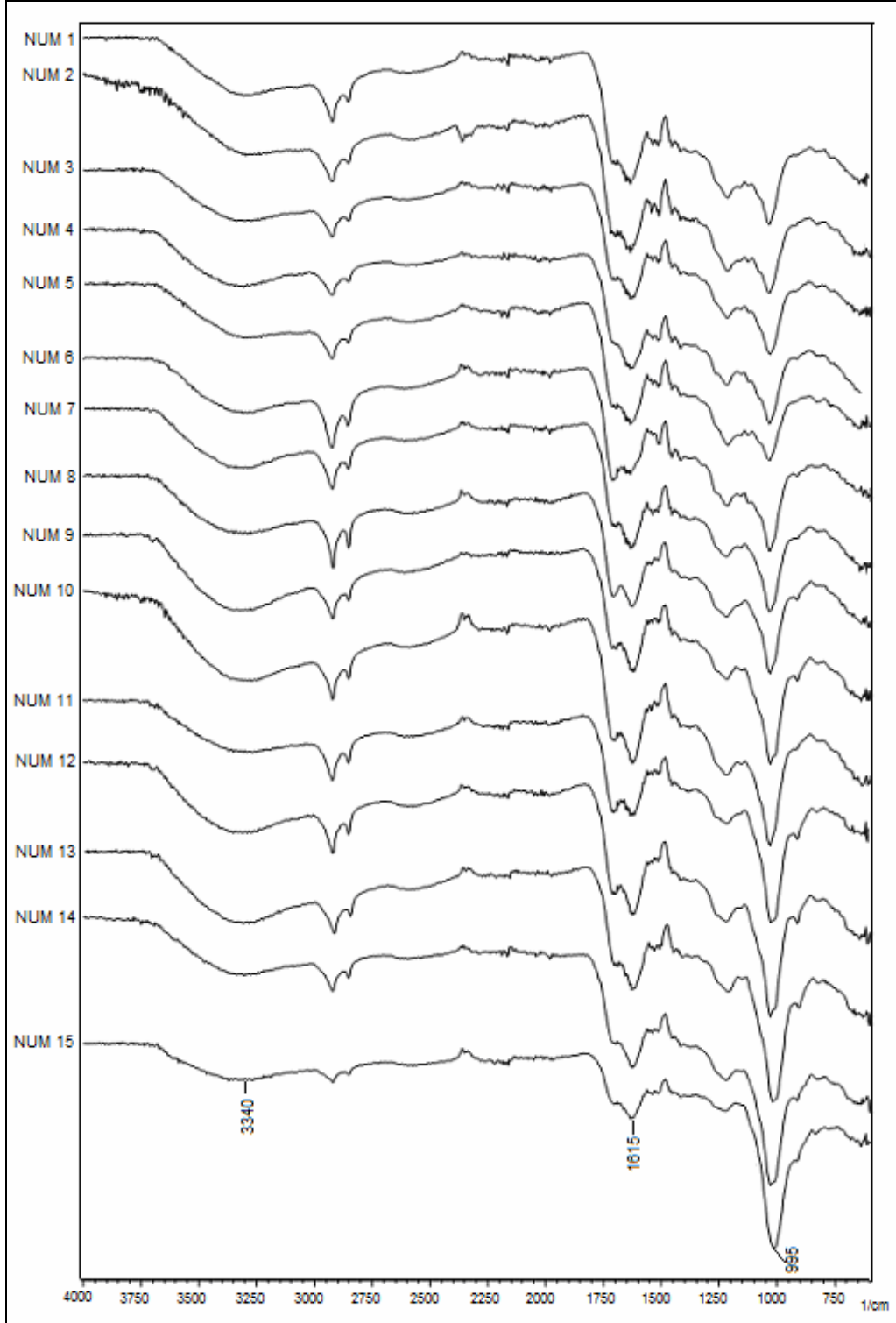
Elde edilen spektrumlar karşılaştırıldığında alifatik gurupların yapıdaki miktarları bir miktar farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durumda büyük olasılıkla bazı numunelerde tam humik madde oluşumunun tamamlanmamış olması olabilir. Ayrıca, 995 cm^{-1} pik yüksekliğinde ise belirgin bir farklılık ortaya çıkmaktadır. Bu pik büyük olasılıkla karbonhidratların yanı sıra numune içerisindeki kil, silika gibi

minerallerden gelen piklerdir. Tablo 3.5’de humik asitin FTIR spektrumunda ortaya çıkabilecek mümkün olan titreşimler ve hangi gruplara ait olduğunu göstermektedir [2].

Tablo 3.5. Arifiye turbası numunelerinin FTIR spektrasındaki band titreşimi grupları

Dalgaboyu, cm^{-1}	Gruplar
3626	N-H
3410-3083	H- bağlı O-H
2957-2849	Alifatik C-H
1739	C-O (ester)
1720-1705	C-O (keton ve/veya karboksilik asit)
1700	C-O (amin)
1665	C=C, C=N (alifatik imin)
1661	C=C, aromatik C-C
1659-1537	C=C
1537-1514	C-N (amid)
1511	COO ⁻
1506	Aromatik C=C
1455	N-H (amin ve imin)
1452-1450	Alifatik C-H
1420-1332	O-H (alkol ve fenol)
1330-1315	O-H (alkol ve fenol) ve C-H (alken)
1270-1263	O-H (alkol) ve C-O-C (arileter)
1228	O-H (alkol ve fenol) ve C-O-C (arileter)
1224-1199	O-H (fenol) ve C-O-C (arileter)
1161-1146	C-O (alkol), C-O-C (eter)
1126-1124	Aromatik C-H, C-O-C (eter)
1116	C-O-C (eter), C-N (amid)
1107-1083	C-O (alkol), C-O-C (eter)
834-795	C-H (alkin)

Arifiye turbası IR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 3.8’de görülmektedir. Şekil 3.8’den de anlaşılacağı gibi 15 farklı numunenin FTIR spektrumu da benzer olduğu anlaşılmaktadır. Bu da humikleşme sürecinin benzer olduğunu göstermektedir.

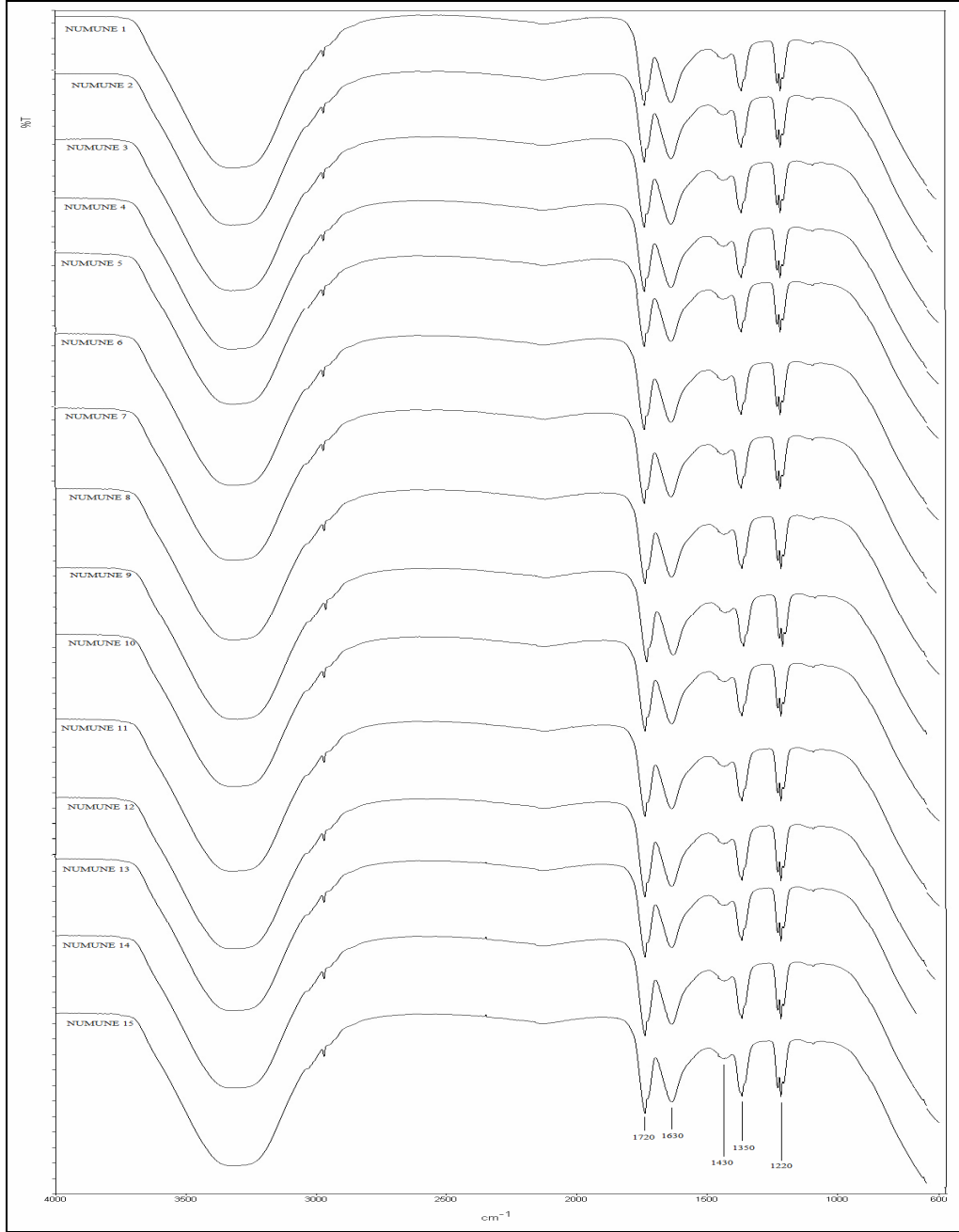


Şekil 3.8. Farklı Arifiye turbası numunelerinin FTIR spektrumu

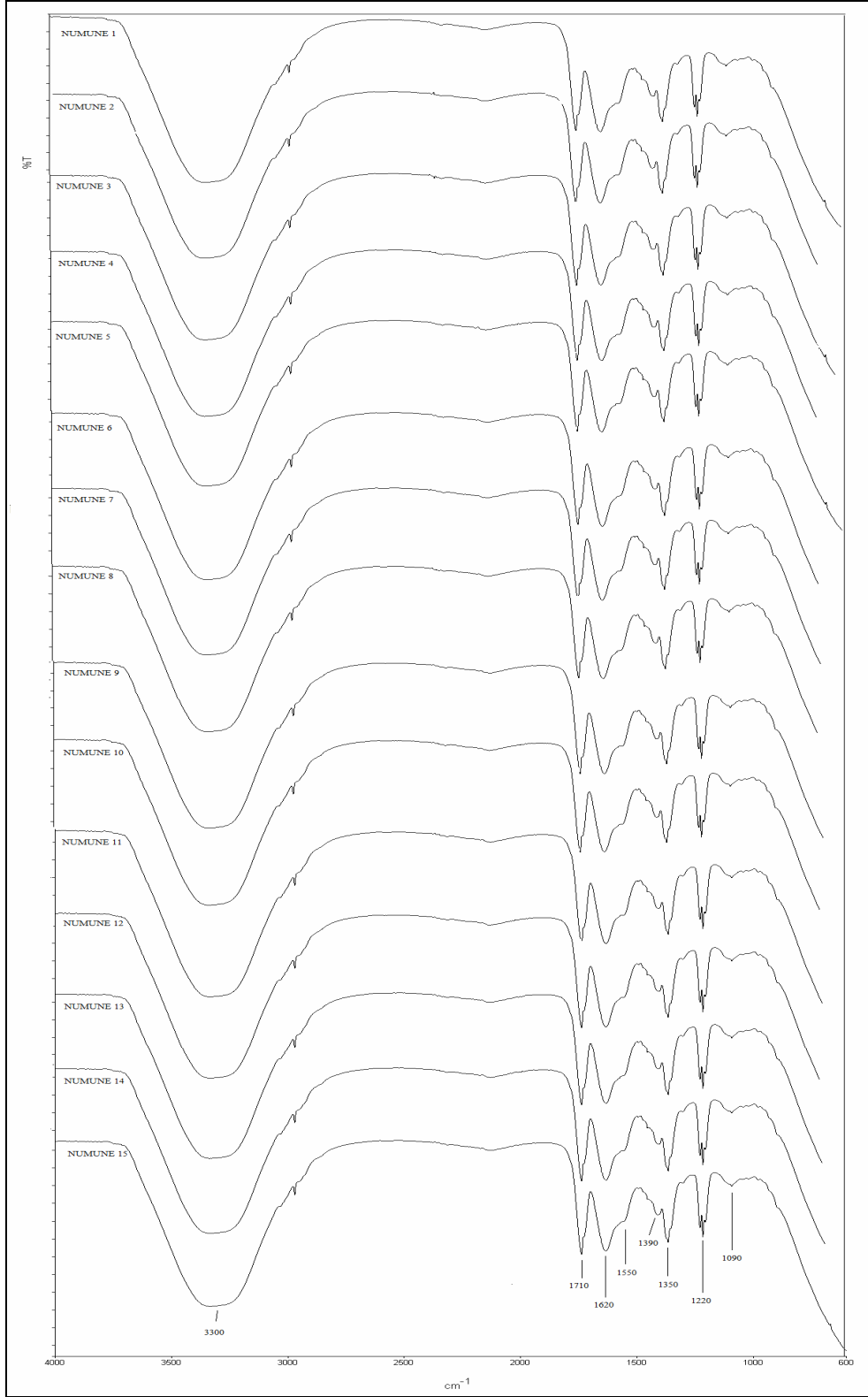
Şekil 3.9'den de anlaşılacağı gibi 15 farklı numunenin FTIR spektrumu da benzer olduğu görülmektedir. Şekil 3.8'e bakıldığında benzer grupların aynı dalga boyunda olduğunu gözlemlenebilmektedir.

Şekil 3.10, oksijen ve azot gazları ile etkileştirme sonrası IR spektrumunu göstermektedir. Etkileşim, 1700 ve 1100 cm^{-1} bandında önemli değişikliklere sebebiyet vermiştir. 1665 cm^{-1} bandında alifatik imin, 1537-1514 cm^{-1} bandında amit, 1455 cm^{-1} bandında amin ve imin, 1116 cm^{-1} bandında amit oluşumlarının gerçekleştiği gözlenmektedir.

Ayrıca 1511 cm^{-1} bandındaki gerilimin oksijen artımı ile karboksilik grup oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. 1430 cm^{-1} bandındaki pikin fenolik grupların arttığı düşüncesini vermektedir.



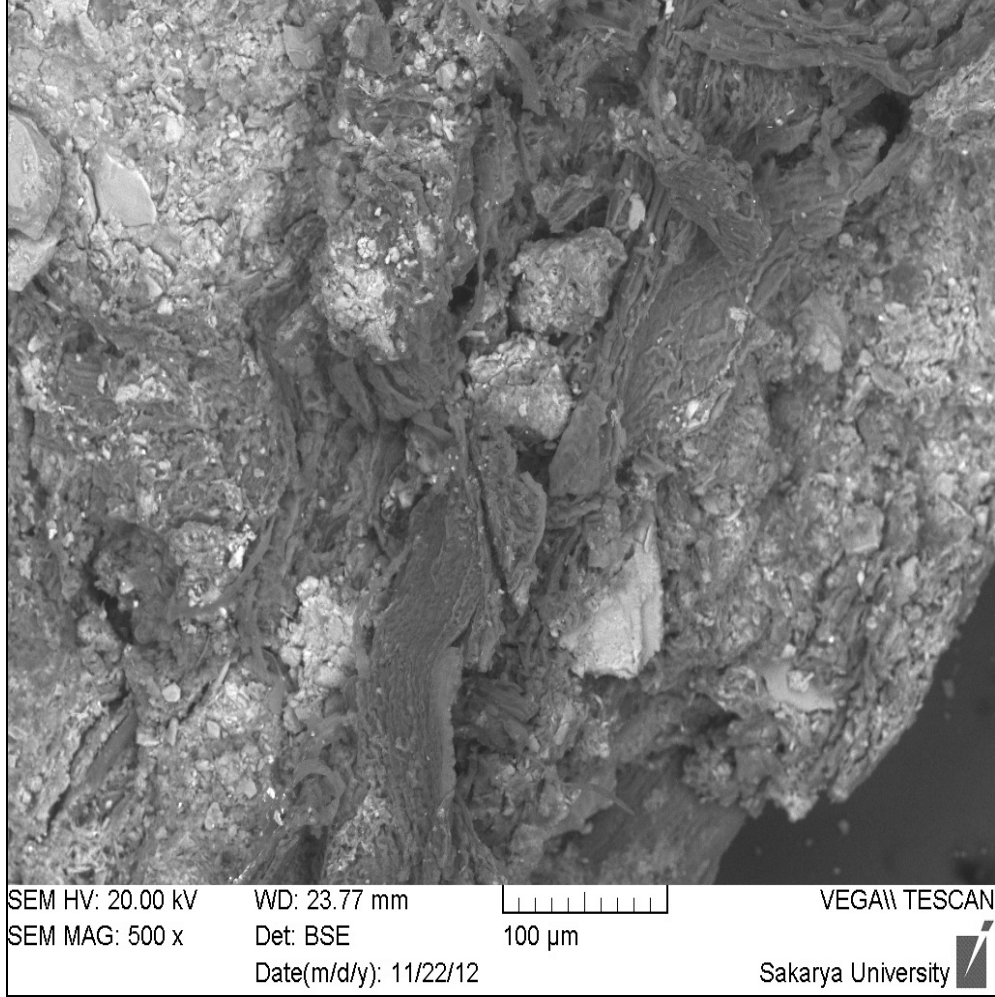
Şekil 3.9. Farklı Arifiye turbası numunelerinin ekstraksiyonu sonrası FTIR spektrumu



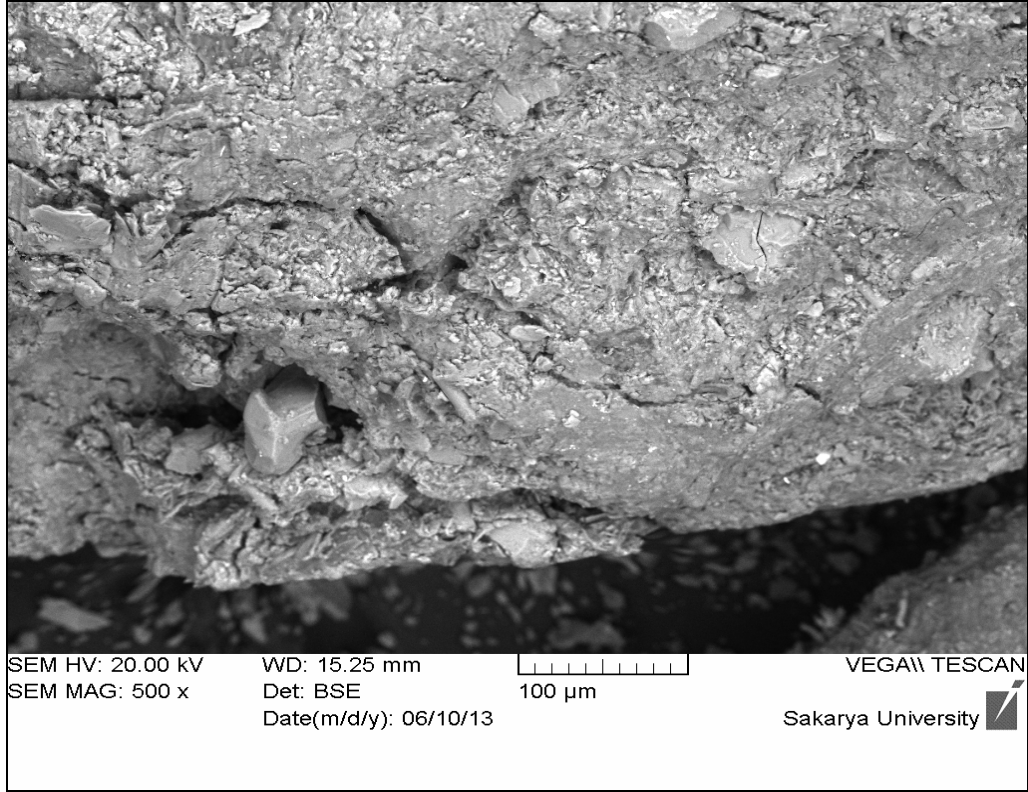
Şekil 3.10. Farklı Arifiye turbası numunelerinin O_2/N_2 ile etkileştirilerek yapılan ekstraksiyonu sonrası FTIR spektrumu.

3.3.3. Arifiye turbasının SEM analizi

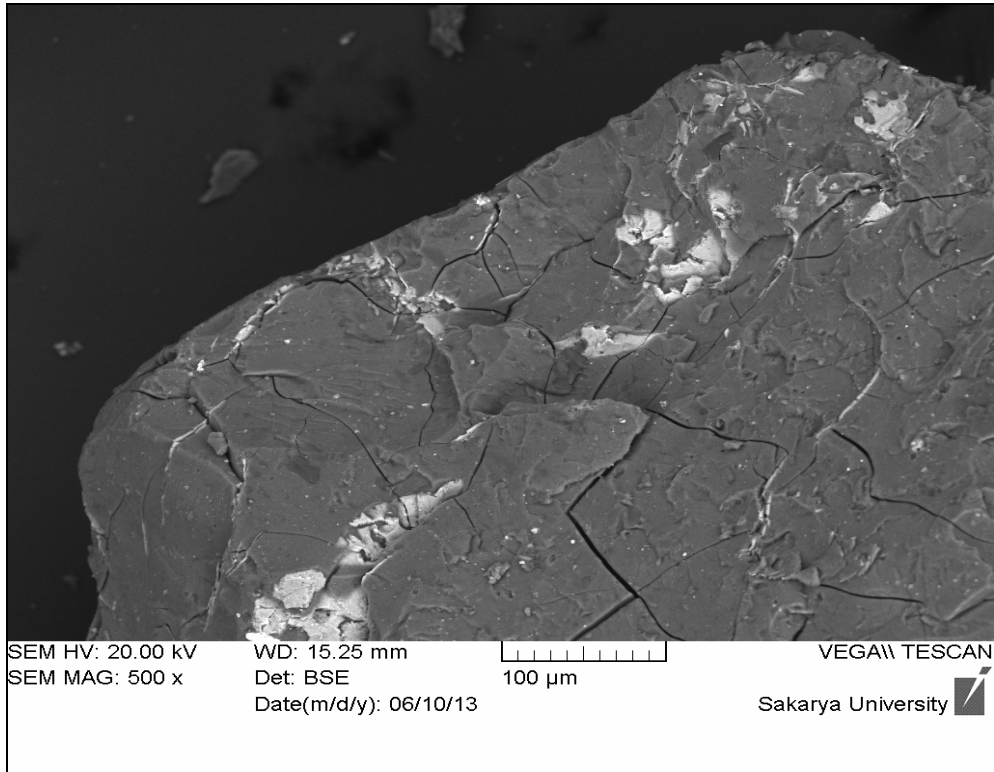
SEM çalışmaları humik madde hazırlamadan önceki ve sonraki kristal yapılarındaki değişiklikleri belirlemeye yardım etmektedir. Dolayısı ile SEM, numunelerin kristal yapıda olup olmadığını gözlemlemek için yapıldı. Arifiye turbasının SEM analizi sonucu elde edilen yüzey görüntüsü Şekil 3.11’de görülmektedir.



Şekil 3.11. Arifiye turbasının SEM görünümü



Şekil 3.12. Arifiye turbasının O₂/N₂ gazları verilmeden önceki ekstraksiyonunun SEM görüntüsü



Şekil 3.13. Arifiye turbasının O₂/N₂ gazları verildikten sonraki ekstraksiyonunun SEM görüntüsü

Şekil 3.11'e göre, turbanın kristal yapıda olmadığı, daha çok polimerik veya kristallenmeyen makromoleküler yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Moleküllerin çöktürülmesi sonucu meydana gelen humik madde tozunun nano boyutlu toplanmış yapılar içerdiği görülmektedir. Bu sonuç da humik madde için önerilen yapı ile örtüşmektedir [9].

Şekil 3.12'de Arifiye turbasının O₂/N₂ gazları verilmeden önceki ekstraksiyonunun SEM görüntüsü verilmektedir. Şekil 3.11'e benzer özellikler taşıyan bu görüntüde polimerik ve kristallenmeyen makromoleküler yapı görülmektedir.

Şekil 3.13'de Arifiye turbasının O₂/N₂ gazları verildikten sonraki ekstraksiyonunun SEM görüntüsü verilmektedir. O₂/N₂ gazları verildikten sonra polimer yapının daha pürüzsüz ve homojen bir şekle dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu değişikliğin O₂ gazı ile humik maddelerin artması sebebi ile olduğu düşünülmektedir. Yüzey üzerindeki beyaz lekelerin ise N₂ gazı ile oluşan yapılar olduğu anlaşılmaktadır.

3.3.4. Arifiye turbasının elemental yapısı

Tablo 3.6'da görüldüğü üzere, turba türleri arasında mineral içeriği bakımından geniş bir aralık söz konusudur [2]. Fakat karbon, hidrojen, azot ve oksijen haricinde temel bileşenler silis veya kalsiyumdur. Arifiye turbasında silis miktarı küçük bir miktar çıkmıştır. Arifiye turbasında silisin sebebi, dere yatağında su hareketliliğinin getirdiği tortular veya yakın çevreden rüzgârla uçan toprak olabilir. Kalsiyum Andriesse [2] tarafından bildirilen değerden yüksek çıkarken magnezyum içeriği turba türleri ile kıyaslandığında çok yüksek bulunmamıştır. Bunun sebebi, magnezyumun iyonik formda kolloidal organik partiküllere kuvvetlice yapışmasından kaynaklanabilir. Demir ve sodyum turba türleri için önerilen [2] içerik aralığından yüksek çıkmasına rağmen alüminyum değeri Arifiye turbasında düşük çıkmıştır. Ayrıca, turba rezervi etrafında kirletici konumunda herhangi bir faktör olmadığı için kadmiyum ve kurşun düşük seviyede belirlenirken cıva, arsenik gibi ağır metallerle radyoaktif maddelere rastlanmamıştır. Çevresel değişikliklerinin bir neticesi olarak turba yataklarının değişik tabakaları elemental bileşimde farklılık göstermektedir. Genel anlamda Arifiye turbası elemental içerik olarak diğerleri kıyaslandığında böyle bir farklılık göstermemiştir.

Tablo 3.6. Arifiye turbasının elemental içeriği.

Numune	Al	B	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Se	Si	Zn
1	1,45	0,38	7995	0	0,08	1,15	2512	20,41	201,8	254,2	8,62	13,7	33	0,8	1,1	6280	52,6
2	1,61	0,23	7330	0,01	0,11	1,19	2406	25,3	199,6	276,8	14,0	14,9	29,4	0,9	2,0	6105	47,3
3	1,117	0,28	6670	0,01	0,08	1,02	2781	11,41	261,5	233,8	11,0	16,2	25,5	0,8	2,3	5371	54,5
4	1,105	0,31	6905	0,01	0,06	1,38	2686	21,99	252	235,9	10,4	16	35,4	1,0	1,9	5741	59,5
5	0,984	0,32	6935	0,01	0,11	1,72	2976	11,14	314,6	310,1	5,0	17,1	27,2	1,2	2,1	5786	64,9
6	0,575	0,34	6920	0,01	0,08	2,01	2802	23,54	281,4	329,6	5,93	18,4	34,2	1,2	2,1	5777	49,9
7	1,026	0,34	6820	0	0,07	1,48	2622	20,37	330	317	10,5	18,7	33,8	0,9	2	5683	61,0
8	2,266	0,35	7045	0,01	0,12	1,25	2854	14,62	260,1	258,1	6,03	15,3	32,4	1,0	2,1	5987	50,0
9	1,174	0,33	7005	0,01	0,1	1,58	2819	28,71	314,2	276,1	4,0	19,1	26,3	1,0	2,4	5927	76,2
10	1,012	0,31	7030	0,01	0,08	1,13	2830	13,89	270,9	241,9	4,17	17,8	30	0,7	2,4	5945	67,2
11	0,507	0,48	7995	0	0,01	0,07	2634	57,65	263,3	262,9	5,54	17,9	31,3	0,8	1,2	6280	62,1
12	1,141	0,34	7025	0,01	0,08	1,31	2615	144,7	260,8	274,8	4,42	17,9	37,8	0,9	2,1	5945	89,3
13	0,983	0,31	7015	0,01	0,1	1,54	2827	22,48	289,5	279,5	0,93	17,4	29,5	1,0	2,3	5938	61,6
14	1,256	0,29	6865	0,01	0,11	1,65	3279	128,4	313,3	275,4	0,15	20,2	30,5	1,1	2,6	5652	72,3
15	0,795	0,37	6990	0,01	0,08	1,7	2745	33,62	302,9	292,1	3,53	19,4	31,5	1,1	2,3	5821	53,3

BÖLÜM 4. MISIR DENEMELERİ

Arifiye turbasından normal metotlarla elde edilen humik asit ve O_2/N_2 ile etkileştirilerek elde edilen humik asitlerin mısır bitkisinin verim ve N-P kapsamına etkilerini belirlemek için Ondokuzmayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesine ait çiftliğinde saksı denemesi kurulmuştur.

Bu amaçla toprak örnekleri Samsun'un Atakum ilçesi Kurupelit beldesinden alınmıştır. Humik asitler topraklara besinli ve besinsiz olmak üzere 2 kısımda tam şansa bağlı blok deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak uygulanmıştır. Besinsiz uygulamalarda hiçbir besin elementi bulunmazken; besinlide ise 4 kg fırın kuru toprak içeren her bir saksıya 200 ppm N, 80 ppm P, 50 ppm K, 60 ppm Mg, 20 ppm Fe, 15 ppm Mn, 10 ppm Zn, 5 ppm Cu, ve 0,5 ppm B uygulanmıştır. Azot ise ekimle birlikte 100 ppm ve çıkıştan 3 hafta sonra 100 ppm olmak üzere 2 eşit kısımda verilmiştir. 20.05.2013 tarihinde saksılara Sakarya F1 (FAO-600) mısır (Zea mays L.) tohumundan 5 adet ekilmiş, çıkışlardan sonra her saksıda 3 adet bitki bırakılmıştır. Saksılar deneme tarla kapasitesinde tutulmaya çalışılmıştır. Mısır bitkileri çıkıştan 75 gün sonra 05.08.2013 tarihinde toprak yüzeyinden kesilerek hasat edilmiştir. Örnekler saf su ile yıkandıktan sonra 65°C'de kurutulmuş ve kuru madde miktarları belirlenmiştir. Daha sonra çelik değirmende öğütülerek analizlere hazır hale getirilmiştir [118]. Deneme toprağının bazı fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Deneme toprağının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Toprak özelliği	Besin element kapsamı
pH	7,89
EC, %	0,04
Kireç, %	8,79
OM, %	1,75
Kum, %	26,24
Silt, %	18,06
Kil, %	55,7
Toplam N, %	0,025
P₂O₅, kg/da	0,39
K₂O, kg/da	80
Fe, ppm	16,03
Mn, ppm	5,93
Zn, ppm	0,21
Cu, ppm	2,18

4.1. Toprağın Kimyasal Analizleri

Toprak reaksiyonu (pH) ölçümü saturasyon çamurunda cam elektrotlu pH-metre kullanılarak yapılmıştır [119].

Elektriksel iletkenlik, saturasyon çamurunda cam elektrotlu kondaktivimetre aleti kullanılarak yapılmıştır [119].

Kireç deneyi Scheibler kalsimetresi kullanılarak hacimsel olarak yapılmıştır [120].

Organik madde analizi Modifiye Walkley-Black yöntemi kullanılarak yapılmıştır [121].

Tekstür (Kum, silt ve kil fraksiyonları) Bouyoucos hidrometre yöntemine göre yapılmıştır [122].

Toplam Azot: Mikro Kjeldahl metodu kullanılarak yapılmıştır [123].

Yarayışlı Fosfor (P₂O₅) analizi Olsen ve ark. yöntemine göre yapılmıştır [123].

Yarayışlı Potasyum (K_2O) analizi 1 N amonyum asetatla (NH_4OAc) ekstrakte edilerek yapılmıştır [123].

Fe, Mn, Cu ve Zn DTPA ile ekstrakte edilebilir mikro elementlerdir [124].

4.2. Bitki Analizleri

Azot Kjeldahl yöntemine göre, fosfor spektrofotometrik yöntemle Kaçar ve İnal (2008)'a göre belirlenmiştir [118].

4.3. İstatistiksel Analizler

Elde edilen sonuçlar SPSS 17.0 version paket programı kullanılarak 2X5X3 tesadüf parsellerinde faktöriyel deneme desenine göre varyans analizine tabi tutulmuştur. Gruplar arasındaki farklılık ve faktörler arasındaki interaksiyon tek yönlü varyans analizinde Duncan çoklu karşılaştırma testi ($p<0,05$) uygulanarak, Yıldız ve Bircan (1991)'e göre değerlendirilmiştir [125].

4.4. Deneme Sonuçları

Batı Karadeniz Bölgesi Sakarya İline bağlı Arifiye bölgesi turbasının normal ve O_2/N_2 ile etkinleştirilmesiyle elde edilen humik asitler kireçli toprağa uygulanarak mısır bitkisi yetiştirilmiştir. Deneme sonunda mısır sap verimi Tablo 4.2'de, N ve P kapsamı Tablo 4.3'de verilmiştir.

Elde edilen verilere göre, besin maddesi verilmeden uygulanan normal humik asit mısır sap verimini 7,22 (kontrol)-8,98 (HA-400) g KM/saksı arasında, O_2/N_2 'li humik asit ise 5,75 (HA-100)-8,26 (HA-800) g KM/saksı arasında değiştirmiştir. Besin maddesi uygulayarak normal humik asit mısır sap verimini 63,25 (HA-400)-71,90 (HA-800) g KM/saksı arasında, O_2/N_2 'li humik asit ise 63,65 (kontrol)-79,02 (HA-400) g KM/saksı arasında değiştirmiştir (Tablo 4.4). O_2/N_2 'li humik asitin mısır sap verimini normal humik asite göre daha fazla artırmış, ancak kontrole göre

istatistikî bakımdan önemli bir fark bulunmamıştır. En yüksek sap verimi besinsiz normal humik asitte 400 ppm (8,98 KM g/saksı), O₂/N₂'lide 800 ppm (8,26 KMg/saksı) dozunda elde edilmiştir. Besinli normal humik asitte 800 ppm (71,90 KM g/saksı), O₂/N₂'lide 400 ppm (79,02 KM g/saksı) dozunda elde edilmiştir. Ayrıca normal ve O₂/N₂'li humik asit uygulamalıyla elde edilen mısır sap veriminin kendi aralarındaki varyans analiz değerlerine göre besinli O₂/N₂'li humik asidin normal humik asit'e göre istatistiki bakımdan daha önemli olduğu ve O₂/N₂'li humik asitin daha düşük dozunda daha yüksek mısır sap verimine ulaşılmıştır.

Tablo 4.2. Humik asitlerin uygulanmasıyla elde edilen mısır sap verimi.

Humik asitler	Dozlar	Sap verimi, g KM/saksı	
		Besinsiz	Besinli
Normal	0	7,22	63,35
	100	7,89	69,20
	200	7,82	68,53
	400	8,98	63,25
	800	7,44	71,90
O ₂ /N ₂	0	7,22	63,35
	100	5,75	68,49
	200	7,49	67,53
	400	6,77	79,02
	800	8,26	77,92

Azot kapsamı besinsiz normal humik asit uygulamasında % 2,00 (HA-200)-2,15 (HA-800) arasında, O₂/N₂'li humik asit uygulamasında % 1,65 (HA-200)-2,35 (HA-800) arasında değişmiştir (Tablo 4.5). Besinsiz humik asit uygulamasında azot kapsamının 100 ve 400 ppm HA dozların artış, 200 ve 800 ppm HA dozlarında azalma göstermiştir. Yani inişli çıkışlı azalış ve artışlar elde edilmiştir. O₂/N₂'li humik asit uygulamasında 100 ve 200 ppm HA dozlarında düşüş, 400 ve 800 ppm HA dozlarında ise artış sağlanmıştır. Her iki humik asit uygulamasında da kontrole göre istatistikî bir fark bulunmamıştır. Besinli normal humik asit uygulamasında azot % 1,20 (HA-800)-1,47 (kontrol) arasında, O₂/N₂'li humik asit uygulamasında %

1,26 (HA-100) - 1,51 (HA-800) arasında değişmiştir. Normal humik asit uygulamalarında kontrole göre keskin düşüşler görülürken, O₂/N₂'li humik asit uygulamasında 100-400 ppm HA dozlarında düşüş, 800 ppm HA dozunda hafif yükseliş görülmüştür.

Tablo 4.3. Humik asitlerin mısır bitkisinin azot ve fosfor kapsamına etkisi.

Humik asitler	Dozlar	N, %		P, %	
		Besinsiz	Besinli	Besinsiz	Besinli
Normal	0	2,04	1,47	0,080	0,074
	100	2,14	1,32	0,081	0,088
	200	2,00	1,30	0,060	0,094
	400	2,11	1,34	0,078	0,092
	800	2,15	1,20	0,061	0,099
O ₂ /N ₂	0	2,04	1,47	0,080	0,074
	100	1,68	1,26	0,083	0,100
	200	1,65	1,36	0,083	0,106
	400	2,31	1,37	0,110	0,131
	800	2,35	1,51	0,076	0,125

Fosfor kapsamı besinsiz normal humik asit uygulamasında % 0,060 (HA-200)-0,081 (HA-100) arasında, O₂/N₂'li humik asit uygulamasında % 0,076 (HA-800)-0,110 (HA-400) arasında değişmiştir (Tablo 4.6). Besinsiz humik asit uygulamasında fosfor kapsamı genelde düşüş göstermiş, O₂/N₂'li humik asit uygulamasında kontrole göre 400 ppm HA dozuna kadar artış göstermiş, 800 ppm HA dozunda ise azalışa geçmiştir. Besinli normal humik asit uygulamasında ise % 0,074 (kontrol)-0,099 (HA-800) arasında, O₂/N₂'li humik asit uygulamasında % 0,074 (kontrol) - 0,131 (HA-400) arasında değişmiştir. Normal ve O₂/N₂'li humik asit uygulaması fosfor kapsamını kontrole göre tüm dozlarda artırmıştır. Normal ve O₂/N₂'li humik asit uygulamasıyla elde edilen fosfor kapsamlarını kendi aralarında ayrı ayrı varyans analizi ile incelediğimizde normal humik asit dozları istatistikî bakımdan önemli bulunmazken, O₂/N₂'li humik asit dozlarının önemli (P<0,05) olduğu ve en etkili dozun 400 ppm HA olduğu bulunmuştur. Ayrıca normal ve O₂/N₂'li humik asit uygulamasıyla elde edilen mısır sapı fosfor kapsamını kendi aralarındaki varyans

analiz değerlerine göre besinli O₂/N₂'li humik asidin normal humik asit'e göre istatistikî bakımdan daha önemli olduğu ve aynı dozda humik asit uygulamalarıyla O₂/N₂'li de daha yüksek fosfor kapsamı elde edilmiştir. Yani aynı dozda humik asit uygulamalarında O₂/N₂'li humik asit mısır bitkisinin fosfor beslenmesi (% 0,131) üzerine daha etkili olmuştur.

Normal ve O₂/N₂'li humik asit uygulamalarının etkisini incelediğimizde ise dozlar arasında interaksiyon önemli bulunmuştur. Buna göre en yüksek fosfor kapsamı (% 0,11) besinsiz fosfor uygulamalarının O₂/N₂'li 400 ppm humik asit dozunda elde edilmiştir (Tablo 4.6).

Tablo 4.4. Kireçli toprağa uygulanan humik asit ile elde edilen mısır bitkisinin verim değerleri (KM).

No:	Besinsiz Humik Asit	KM g/saksı	No:	Besinli Humik Asit	KM g/saksı
1	HA-01 (Kontrol)	6,43	16	HA-01 (Kontrol)	57,88
2	HA-02 (Kontrol)	9,68	17	HA-02 (Kontrol)	62,99
3	HA-03 (Kontrol)	5,54	18	HA-03 (Kontrol)	69,19
4	HA-100-1	6,80	19	HA-100-1	77,35
5	HA-100-2	8,47	20	HA-100-2	68,40
6	HA-100-3	8,40	21	HA-100-3	61,85
7	HA-200-1	8,46	22	HA-200-1	53,00
8	HA-200-2	7,95	23	HA-200-2	80,09
9	HA-200-3	7,05	24	HA-200-3	72,51
10	HA-400-1	5,44	25	HA-400-1	54,15
11	HA-400-2	8,86	26	HA-400-2	73,28
12	HA-400-3	12,63	27	HA-400-3	62,31
13	HA-800-1	7,57	28	HA-800-1	68,36
14	HA-800-2	7,06	29	HA-800-2	73,41
15	HA-800-3	7,69	30	HA-800-3	73,94

Tablo 4.4. Kireçli toprağa uygulanan humik asit ile elde edilen mısır bitkisinin verim değerleri (KM)
(devamı).

No:	Besinsiz N ₂ /O ₂ 'li HA	KM g/saksı	No:	Besinli N ₂ /O ₂ 'li HA	KM g/saksı
31	N ₂ /O ₂ +HA 100-1	7,80	43	N ₂ /O ₂ +HA 100-1	63,97
32	N ₂ /O ₂ +HA 100-2	5,21	44	N ₂ /O ₂ +HA 100-2	70,41
33	N ₂ /O ₂ +HA 100-3	4,24	45	N ₂ /O ₂ +HA 100-3	71,09
34	N ₂ /O ₂ +HA 200-1	7,08	46	N ₂ /O ₂ +HA 200-1	61,63
35	N ₂ /O ₂ +HA 200-2	7,40	47	N ₂ /O ₂ +HA 200-2	67,00
36	N ₂ /O ₂ +HA 200-3	8,00	48	N ₂ /O ₂ +HA 200-3	73,95
37	N ₂ /O ₂ +HA 400-1	7,79	49	N ₂ /O ₂ +HA 400-1	86,75
38	N ₂ /O ₂ +HA 400-2	6,29	50	N ₂ /O ₂ +HA 400-2	71,28
39	N ₂ /O ₂ +HA 400-3	6,23	51	N ₂ /O ₂ +HA 400-3	79,04
40	N ₂ /O ₂ +HA 800-1	7,49	52	N ₂ /O ₂ +HA 800-1	87,35
41	N ₂ /O ₂ +HA 800-2	10,07	53	N ₂ /O ₂ +HA 800-2	72,99
42	N ₂ /O ₂ +HA 800-3	7,21	54	N ₂ /O ₂ +HA 800-3	73,41

Tablo 4.5. Kireçli toprağa uygulanan humik asit ile elde edilen mısır bitkisinin azot kapsamı.

No:	Besinsiz Humik Asit	%N	No:	Besinli Humik Asit	%N
1	HA-01 (Kontrol)	1,88	16	HA-01 (Kontrol)	1,37
2	HA-02 (Kontrol)	2,11	17	HA-02 (Kontrol)	1,54
3	HA-03 (Kontrol)	2,14	18	HA-03 (Kontrol)	1,51
4	HA-100-1	1,96	19	HA-100-1	1,29
5	HA-100-2	2,21	20	HA-100-2	1,18
6	HA-100-3	2,24	21	HA-100-3	1,50
7	HA-200-1	1,86	22	HA-200-1	1,46
8	HA-200-2	2,30	23	HA-200-2	1,19
9	HA-200-3	1,85	24	HA-200-3	1,26
10	HA-400-1	2,27	25	HA-400-1	1,60
11	HA-400-2	2,13	26	HA-400-2	1,29
12	HA-400-3	1,92	27	HA-400-3	1,13
13	HA-800-1	2,21	28	HA-800-1	1,27
14	HA-800-2	1,96	29	HA-800-2	1,02
15	HA-800-3	2,29	30	HA-800-3	1,32

Tablo 4.5. Kireçli toprağa uygulanan humik asit ile elde edilen mısır bitkisinin azot kapsamı (devamı).

No:	Besinsiz N ₂ /O ₂ 'li HA	%N	No:	Besinli N ₂ /O ₂ 'li HA	%N
31	N ₂ /O ₂ +HA 100-1	2,55	43	N ₂ /O ₂ +HA 100-1	1,22
32	N ₂ /O ₂ +HA 100-2	1,32	44	N ₂ /O ₂ +HA 100-2	1,23
33	N ₂ /O ₂ +HA 100-3	1,18	45	N ₂ /O ₂ +HA 100-3	1,32
34	N ₂ /O ₂ +HA 200-1	2,04	46	N ₂ /O ₂ +HA 200-1	1,47
35	N ₂ /O ₂ +HA 200-2	1,18	47	N ₂ /O ₂ +HA 200-2	1,37
36	N ₂ /O ₂ +HA 200-3	1,74	48	N ₂ /O ₂ +HA 200-3	1,23
37	N ₂ /O ₂ +HA 400-1	2,30	49	N ₂ /O ₂ +HA 400-1	1,46
38	N ₂ /O ₂ +HA 400-2	2,06	50	N ₂ /O ₂ +HA 400-2	1,25
39	N ₂ /O ₂ +HA 400-3	2,58	51	N ₂ /O ₂ +HA 400-3	1,39
40	N ₂ /O ₂ +HA 800-1	2,34	52	N ₂ /O ₂ +HA 800-1	1,46
41	N ₂ /O ₂ +HA 800-2	2,59	53	N ₂ /O ₂ +HA 800-2	1,76
42	N ₂ /O ₂ +HA 800-3	2,13	54	N ₂ /O ₂ +HA 800-3	1,31

Tablo 4.6. Kireçli toprağa uygulanan humik asit ile elde edilen mısır bitkisinin fosfor kapsamı.

No:	Besinsiz Humik Asit	%P	No:	Besinli Humik Asit	%P
1	HA-01 (Kontrol)	0,080	16	HA-01 (Kontrol)	0,075
2	HA-02 (Kontrol)	0,085	17	HA-02 (Kontrol)	0,066
3	HA-03 (Kontrol)	0,074	18	HA-03 (Kontrol)	0,082
4	HA-100-1	0,068	19	HA-100-1	0,074
5	HA-100-2	0,074	20	HA-100-2	0,084
6	HA-100-3	0,102	21	HA-100-3	0,105
7	HA-200-1	0,063	22	HA-200-1	0,105
8	HA-200-2	0,055	23	HA-200-2	0,089
9	HA-200-3	0,061	24	HA-200-3	0,087
10	HA-400-1	0,071	25	HA-400-1	0,076
11	HA-400-2	0,075	26	HA-400-2	0,126
12	HA-400-3	0,089	27	HA-400-3	0,074
13	HA-800-1	0,063	28	HA-800-1	0,105
14	HA-800-2	0,058	29	HA-800-2	0,097
15	HA-800-3	0,063	30	HA-800-3	0,095

Tablo 4.6. Kireçli toprağa uygulanan humik asit ile elde edilen mısır bitkisinin fosfor kapsamı (devamı)

No:	Besinsiz N ₂ /O ₂ 'li HA	%P	No:	Besinli N ₂ O ₂ 'liHA	%P
31	N ₂ /O ₂ +HA 100-1	0,081	43	N ₂ /O ₂ +HA 100-1	0,090
32	N ₂ /O ₂ +HA 100-2	0,078	44	N ₂ /O ₂ +HA 100-2	0,095
33	N ₂ /O ₂ +HA 100-3	0,089	45	N ₂ /O ₂ +HA 100-3	0,102
34	N ₂ /O ₂ +HA 200-1	0,081	46	N ₂ /O ₂ +HA 200-1	0,108
35	N ₂ /O ₂ +HA 200-2	0,078	47	N ₂ /O ₂ +HA 200-2	0,118
36	N ₂ /O ₂ +HA 200-3	0,089	48	N ₂ /O ₂ +HA 200-3	0,091
37	N ₂ /O ₂ +HA 400-1	0,0966	49	N ₂ /O ₂ +HA 400-1	0,155
38	N ₂ /O ₂ +HA 400-2	0,102	50	N ₂ /O ₂ +HA 400-2	0,123
39	N ₂ /O ₂ +HA 400-3	0,131	51	N ₂ /O ₂ +HA 400-3	0,115
40	N ₂ /O ₂ +HA 800-1	0,084	52	N ₂ /O ₂ +HA 800-1	0,124
41	N ₂ /O ₂ +HA 800-2	0,074	53	N ₂ /O ₂ +HA 800-2	0,142
42	N ₂ /O ₂ +HA 800-3	0,071	54	N ₂ /O ₂ +HA 800-3	0,108

4.5. İstatistiksel Analiz Sonuçları

Humik asitin mısır bitkisine uygulamada kuru madde miktarı üzerine etkisi istatistikî yönden önemli bulunmuştur. Mısır bitkisinde kontrole göre N, P alımını besinsizde artırırken besinlide N alınmasını olumsuz yönde etkilemiştir. Tablo 4.7'de besinli normal ekstraksiyonla elde edilen humik asitin mısır bitkisinin kuru madde miktarına etkisi istatistikî olarak gösterilmektedir. Doz yükseldikçe KM verimi de kontrole göre artmıştır (HA-800= 74,91 g/saksı). Aynı şekilde fosfor alımı da kontrole göre artmıştır (HA-800= %0,113). Fakat, azota kontrole göre bir artış olmamıştır.

Tablo 4.7. Humik asit uygulanmasıyla elde edilen mısır sap verimi.

Humik asitler	Dozlar	Sap verimi, g KM/saksı	
		Besinsiz	Besinli
Normal	0	7,22	63,35
	100	7,89	69,20
	200	7,82	68,53
	400	8,98	63,25
	800	7,44	71,90
O ₂ /N ₂	0	7,22	63,35b
	100	5,75	68,49ab
	200	7,49	67,53ab
	400	6,77	79,02a
	800	8,26	77,92a

*: Aynı harflerle gösteriler sütunda %5 seviyesinde fark yoktur.

HM uygulamalarının bitkilerde taze ağırlığı etkilediğini gösteren çalışmalar vardır. Örneğin Haghghi ve ark. marulda, Adani ve ark. domateste humik asit uygulamalarının taze ağırlığı artırdığını; Asli ve Neuman ise mısırdaki azalttığını bildirmişlerdir [126-128]. Asli ve Neumann, humik asitin, suyun köklerden gövdeye taşınımını ve transpirasyonu yavaşlattığını rapor etmiştir [128]. Diğer bir çalışmada da humik asit benzeri bir maddenin mısır fidelerindeki taze ağırlığı % 50, kuru ağırlığı % 200 oranında artırdığı ve bu maddenin mısır fidelerinde % 10–25 oranında daha az miktardaki su ile kontrol bitkilerindeki kadar kuru madde sentezini sağladığı belirtilmiştir [129]. Morard ve ark., çalışmalarında kullandıkları humik asit benzeri maddenin bitkisel bir hormon olan absisik aside (ABA) benzer etkilere sahip olduğunu, Mora ve ark. (2010) ise salatalık köklerine uygulanan humik asidin yapraklardaki ABA miktarını artırdığını ortaya çıkarmışlardır [129, 130]. Bu durumda humik asidin ABA benzer bir etki yaparak ya da mısır köklerinde ABA sentezini uyararak, transpirasyonu yavaşlattığı ve bu şekilde taze ağırlığı artırdığı söylenebilir. Nitekim ABA'nın bitkilerdeki en iyi bilinen fizyolojik etkisi stomaların kapanmasını sağlamasıdır.

Tablo 4.8. Humik asitlerin mısır bitkisinin azot ve fosfor kapsamına etkisi

Humik asitler	Dozlar	N, %		P, %	
		Besinsiz	Besinli	Besinsiz	Besinli
Normal	0	2,04	1,47	0,080bc	0,074
	100	2,14	1,32	0,081b	0,088
	200	2,00	1,30	0,060d	0,094
	400	2,11	1,34	0,078bc	0,092
	800	2,15	1,20	0,061cd	0,099
O ₂ /N ₂	0	2,04	1,47	0,080bc	0,074c
	100	1,68	1,26	0,083b	0,100ab
	200	1,65	1,36	0,083c	0,106ab
	400	2,31	1,37	0,110a	0,131a
	800	2,35	1,51	0,076bcd	0,125a

Besinsiz P için HA:0,001; Doz:0,002; HA X Doz:0,045

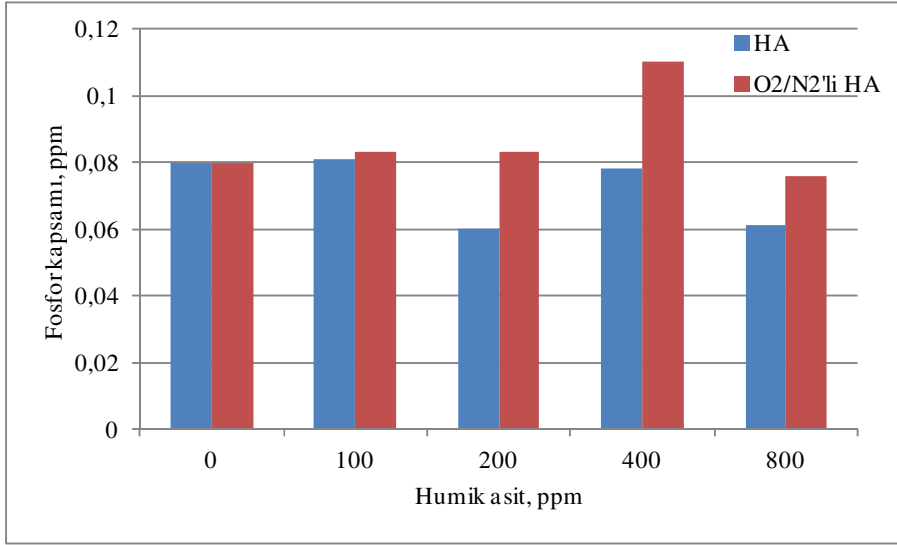
Tablo 4.8’de besinsiz/besinli normal ve O₂/N₂ ile zenginleştirilmiş humik asitin mısır bitkisinin kuru madde N ve P kapsamına etkisi görülmektedir. KM veriminde kontrole göre kısmi bir artış olmuştur. Fakat, bu istatistikî olarak önemli bulunmamıştır. Aynı şekilde azot alımı da kontrole göre artmıştır. Fakat, azotdaki bu artış istatistikî olarak önemli bulunmamıştır. Fosfor alımında HA-400 dozunda artış olmuştur. Diğer dozlarda ise kısmi azalmalar olmuştur.

Tablo 4.9. Normal humik asit ve O₂/N₂ ile zenginleştirilmiş humik asit x doz interaksiyonunun mısır bitkisinin fosfor beslenmesi üzerine etkisi.

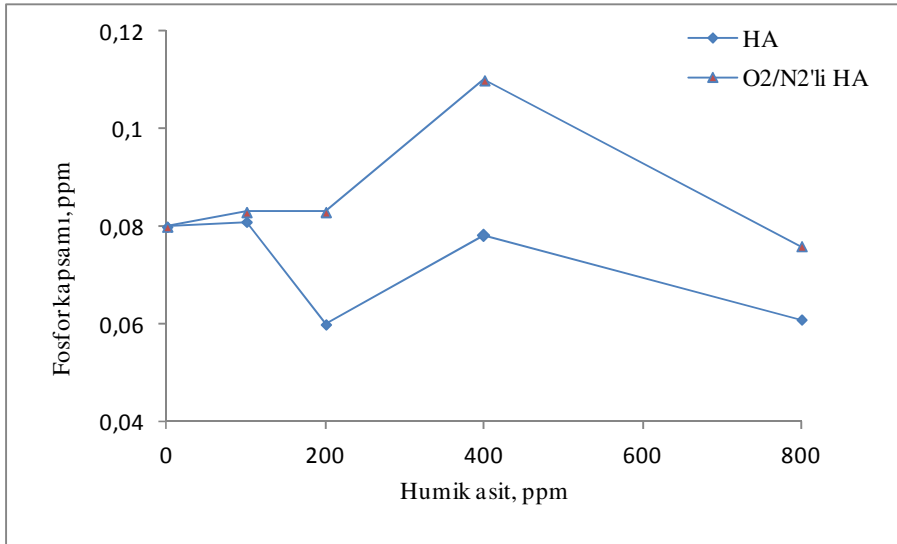
Faktör	Doz	P, %
HA	0	0,0796bc ⁺
	100	0,0813b
	200	0,0597d
	400	0,0783bc
	800	0,0613cd
O ₂ /N ₂ ’li HA	100	0,0827b
	200	0,0827b
	400	0,110a
	800	0,0763bcd
P<0,05		0,047

⁺: Aynı harflerle gösteriler sütunda %5 seviyesinde fark yoktur.

Tablo 4.9’da normal humik asit ve O_2/N_2 ile zenginleştirilmiş humik asit x doz interaksyonunun mısır bitkisinin fosfor beslenmesi üzerine etkisi görülmektedir. Normal ekstraksiyon ürünü humik asitler fosfor alımında etkili olmazken, O_2/N_2 ile etkileştirilmiş humik asitlerin, en yüksek doz olan 800 ppm hariç, doz artımı ile birlikte fosfor alımında etkisi de artmıştır.



Şekil 4.1. Besinsiz humik asit ile fosfor kapsamı arasındaki ilişki



Şekil 4.2. Normal humik asit ile O_2/N_2 'li humik asit dozu x mısır sap verimi arasındaki interaksyon

Normal ve O_2/N_2 'li humik asit uygulamalarının etkisini incelediğimizde ise dozlar arasında interaksyon önemli bulunmuştur (Tablo 4.9). Buna göre en yüksek fosfor

kapsamı besinli fosfor uygulamalarının O_2/N_2 'li 400 ppm humik asit dozunda (%0,131) elde edilmiştir (Şekil 4.1 ve 4.2).

BÖLÜM 5. SONUÇ

Sakarya'nın Arifiye ilçesinde bulunan bir turba yatağı kimyasal analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinde analitik ve enstrümantal analiz yöntemleri kullanılmıştır. Sonuçta, Arifiye turbası genel hatları ile *Sedge* (Saz-Kamış turbaları, otsu turba) yada *Sapric* türü turbaya benzediği anlaşılmıştır. Von Post skalasına göre de büyük ölçüde ayrılmış bitki artıklarının avuç içerisinde sıkıldığında parmaklar arasından hemen hemen turbanın tamamının sızdığı, herhangi bir bitki yapısını tanımanın oldukça zor olduğu anlaşılmıştır (H7).

Arifiye turbasının pH değeri (pH=5,3) turba standartlarında bulunmuştur. Turba örneklerinin tuz içeriği 0,3–0,4 dS/m arası değişmiştir. Bu aralık <0.9 dS/m olduğundan tuz oranı düşük kabul edilmiştir. Turba numunelerinin organik karbon içeriği ortalama % 30 bulunmuştur. Organik madde ise % 52 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler de Arifiye turbasının organik karbon ve organik madde olarak yeterli düzeyde olduğunu göstermektedir. Arifiye Turbasının humik madde oranı ortalama % 47,5 bulunmuştur. Turbalarda humik madde değerlerinin % 45-% 55 aralığında olduğu düşünüldüğünde humik maddece Arifiye turbası standartlar içinde kalmıştır. Fakat, O₂/N₂ ile etkileştirilerek yapılan ekstraksiyonda ise toplam humik madde oranı küçük bir artış göstermiştir (% 49,8). Bunun sebebi ise fonksiyonel gruplardaki oksijen bölgelerinin oksijence zengin olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Humifikasyon sürecinin başlangıcı sayılan turbalarda halen bitki artıklarının temel yapılarını görmek mümkündür. Azot oranı ise yaklaşık üç kat artmıştır.

Turba numunelerinin kation değişim kapasitelerinin değeri ortalama 167 meq/100 g olarak tespit edilmiştir. Turba numunelerinin su tutma kapasitesi ortalama % 358 olarak bulunmuştur.

Arifiye Turbasının azot ve oksijen gazları ile etkileştirilmesi sonucu önemli yapısal değişiklikler de tespit edilmiştir. Etkileşim sonrası ekstraksiyon, normal ekstraksiyon ile kıyaslandığında gerek UV-visible ve gerekse FTIR analizlerinde bu tespitler net bir şekilde görülmektedir. UV-visible ölçülerinde çöküntü şeklinde değişiklikler görülmektedir. Bu değişiklikler, aromatik bileşiklerin konsantrasyonlarındaki değişiklikleri olarak telakki edildi. Neticede, bu değişiklikler humifikasyon sürecindeki farklılığın karakteristik yapısından gelmektedir. Arifiye turbasının normal ekstraksiyonu ve O₂/N₂ ile etkileştirilerek yapılan ekstraksiyonu sonrası numunelerinde gözlenen çöküntüdeki değişiklikler de aynı turbadaki gibi aromatik bileşiklerin konsantrasyonlarındaki değişikliklere benzemektedir. Dolayısı ile aromatik yapılar gerek normalde ve gerekse O₂/N₂ ile etkileştirilmede yapısal değişikliğe uğramadan korunmuştur. Fakat, Arifiye turbasının O₂/N₂ ile etkileştirilerek yapılan ekstraksiyonu sonrası absorpsiyon değerleri, normal ekstraksiyona göre daha az keskinlik göstermiştir. Bunun muhtemel nedeni, aromatik grupların azot ile doymuşlaşması şeklinde yorumlanmıştır.

FTIR spektrumunda ise turba ve normal ekstraksiyon numunelerinin ölçümlerinde benzerlik göze çarpmaktadır. Fakat, O₂/N₂ ile etkileştirilerek yapılan ekstraksiyonu sonrası numunelerde 1700 ve 1100 cm⁻¹ bandında önemli değişikliklere sebebiyet vermiştir. 1665 cm⁻¹ bandında alifatik imin, 1537-1514 cm⁻¹ bandında amit, 1455 cm⁻¹ bandında amin ve imin, 1116 cm⁻¹ bandında amit oluşumlarının gerçekleştiği gözlenmektedir.

SEM görüntülerinde turbanın kristal yapıda olmadığı, daha çok polimerik veya kristallenmeyen makromoleküler yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Arifiye turbasının O₂/N₂ gazları verildikten sonraki ekstraksiyonunun SEM görüntüsü polimer yapının daha pürüzsüz ve homojen bir şekle dönüştüğünü göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] WAKSMAN. S. A., Humus Origin, Chemical Composition, and Importance in Nature. Baltimore, The Williams & Wilkins Company, p. 260, 1936.
- [2] ANDRIESSE, J. P., Nature And Management of Tropical Peat Soils, Fao Soils, Bulletin 59. Rome, (59), p.31, 1988.
- [3] BOHLIN, E., HAMALAINEN, M. and SUNDEN, T., Botanical and Chemical Characterization of Peat Using Multivariate Methods. Soil.Sci., 147: 252–263, 1989.
- [4] KANAPATY, K., Fertilizer Requirement On Peat Soils. Malaysian Agric. Journal, 50: 292–307, 1976.
- [5] SCHIMILEWSKI, G and J. GUNTHER, An International Comparative Study On The Physical And Chemical Analysis Of Horticultural Substrates. Acta Horticulture. 221:425–441, 1988.
- [6] USTA, S. SÖZÜDOĞRU, S. ÇAYCI, G., Ülkemizdeki Bazı Peat ve Peat Benzeri Materyallerin Kimyasal Özellikleri ile Humik ve Fulvik Asit Kapsamları Üzerine Bir Araştırma. Tr. J. Agriculture and Forestry.20,27–33, 1996.
- [7] ÇAYCI, G., Ülkemizdeki Peat Materyallerinin Bitki Yetistirme Ortamı Olarak Özelliklerinin Tespiti Üzerine Bir Arastırma. Ank. Ü.Z.F. Doktora Tezi, 1989.
- [8] PUUSTJARVI, V., Principles Of Fertilizing Peat. Peat & Plant News, 3, 2.27–38, 1969.
- [9] LANDVA, A.O., Characterization of Escuminac peat and construction on peatland, Characterisation and Engineering Properties of Natural Soils, Two Volume Set, Chapter 14, 2135-2197, 2007.
- [10] VON POST, L. Das Genetische System Der Organogenen Bildugen Schwedens. Meraoires Sur La Nomenclature Et La Classification Des Sols. International Committee of Soil Science, 287–304, 1924.
- [11] BARAN, A. Characterization Of Carex Peat Using Extinction Values of Humic Acids. Bioresource Tech., 85, 99–101, 2002.

- [12] ALLISON, F. E, Soil Organic Matter and its Role in Crop Production. p.637, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- [13] KAVANAGH, T. and M. HERLIHY, Microbial aspects. In: Peat in Horticulture (Eds: D. W. Robinson and J. G. D. Lamb). Academic Press-London, 1975.
- [14] DİNÇ, U., S. KAPUR, H. ÖZBEK Ve S. ŞENOL, Toprak Genesisi ve Sınıflandırılması. Ç.U.Z.F. Yay. Ders Kitabı: 7.1.3., Adana, 1987.
- [15] KIVINEN, E., Proposal For General Classification Of Virgin Peat.Proceeding of the International Peat Congress. 47–51, 1980.
- [16] GORHAM, E., Northern Peatlands: Role in the Carbon Cycle and Probable Responses to Climatic Warming, Ecological Applications. 1(2) 182–195, 1991.
- [17] GRUMPELT, H., Peat. In: Elvers, B., Hawkins, S., Schulz, G. (Eds), Ullmann's Encyclopedia of Chemical Industrial Chemistry, 5th edn., vol. A19, Weinheim, pp. 15–48, 1991.
- [18] BOZKURT, S., LUCISANO, M., MORENO, L., NERETNIEKS, I., Peat as a Potential Analogue for the Long-Term Evolution in Landfills, Earth-Science Reviews 53, 95–147, 2001.
- [19] ARMENTANO, T.V., MENGES, E.S., Patterns of Change in the Carbon Balance of the Organic Soil-Wetlands of the Temperate Zone. Journal of Ecology 74, pp. 755–774, 1986.
- [20] MATHUR, S.P., FARNHAM, R.S., Geochemistry Of Humic Substances in Natural And Cultivated Peatlands. In: G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw and P. McCarthy (Eds.), Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization. John Wiley and Sons, New York, 1985, pp. 53-85.
- [21] RYDIN, H., JEGLUM, J. K., Peat and Organic Soil, the Biology of Peatlands, Oxford University Press, p. 86, 2006.
- [22] ANDREUX, F., Humus in World Soils, Chapter 2. In: Piccolo, A. (Ed.), Humic Substances in Terrestrial Ecosystems, Elsevier Science B.V. p. 45, 1996.
- [23] ÇAYCI, G., ATAMAN, Y., ÜNVER, İ., MUNSUZ, N., Distribution of Peat Deposits in Anatolia and their Horticultural Values, Acta Horticulture. 238:189-196, 1989.

- [24] USTA, S., SÖZÜDOĞRU, S., ÇAYCI, G., Ülkemizdeki Bazı Peat ve Peat Benzeri Materyallerin Kimyasal Özellikleri ile Humik ve Fulvik Asit Kapsamları Üzerine Bir Araştırma. Tr. J. of Agricultural and Forestry, 20:27-33, 1996.
- [25] ANONİM, Kömür, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, <http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages&b=komur&bn=511&hn=&nm=384&id=40692>.
- [26] BEKER, Ü. G., KÜÇÜKBAYRAK, S. and ÖZER, A., Briquetting of Afşin-Elbistan Lignite, Fuel Processing Technology. 55, 117-127, 1998.
- [27] KURAL, O., Türkiye Linyitlerinde Hüyük Asit Dağılımının İncelenmesi. İTÜ, Doktora Tezi, 1-99, 1978.
- [28] VAUQUELIN, C., Ann.Chim, 21, 39, 1797.
- [29] THOMSON, T., A System of Chemistry, I, 230-231, III, 196-203, (Edinburgh, 1802).
- [30] DOPPLER, C., Sitz. Akad Wiss, Wien III, 2-239, 1849.
- [31] LIEBIG, J. v., Ueber einige Eigenschaften der Ackerkrume., Ann. Chem. Pharm., 106: 109-144; 1858.
- [32] KURAL, O., Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri. İTÜ, Maden Fakültesi, İstanbul, 785, 1998.
- [33] ATEŞOK, G., Kömür Hazırlama ve Teknolojisi. Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı Yayını, İstanbul, 375, 2004.
- [34] SPEIGHT, J.G., Oxidation and Coal Structure, Coal Science and Chemistry. Elsevier Sci., Amsterdam, 183, 1987.
- [35] LOWRY, H.H., Chemistry of Coal Utilization. Supplementary Vol., 1963.
- [36] YILDIRIM, M., Elbistan Linyitinin Havada Değişik Sıcaklıklarda Oksitlenmesi. Turk J Engin Environ Sci, 25:219-224, 2001.
- [37] Yıldırım, M., Aerial Oxidation of Kangal/Sivas Lignite at 70°C and 90°C. Energy Sources, 25:1023-1032, 2003.
- [38] YÜRÜM Y. and Altuntaş N., Air Oxidation of Beypazari Lignite at 50°C, 100°C and 150°C. Fuel, Vol. 77, No. 15, 1809-1814, 1998.
- [39] ERDOĞAN, S., Düz M. Z., Merdivan, M., Hamamcı, C., Formation And Characterization of Humic Acids From Low Rank Anatolian Coals by Air Oxidation. Energy Sources. 27:423-430, 2005.

- [40] JUAN, R., RUIZ, C., ANDRES, J. M., and ESTEVEZ, M., Production Humic Acids from Lignites and Subbituminous Coals by Alkaline-Air Oxidation. *Fuel*, 69:161–165, 1990.
- [41] ESTEVEZ, M., JUAN, R., RUIZ, C., and ANDRES, J. M., Formation of Humic Acids in Lignites and Subbituminous Coals by Dry Air Oxidation. *Fuel*, 69:157–160, 1990.
- [42] OGUNSOLA, O. I., and RAO, P. D., Formation of Humic Acids from Air-Oxidized Alaskan Subbituminous Coals. *Fuel*, 72(8):1121–1124, 1993.
- [43] BUTUZOVA, L., KRZTON, A., and BAZAROVA, O., Structure and properties of Humic Acids Obtained from Thermo-Oxidized Brown Coal. *Fuel*, 77(6):581–587, 1998.
- [44] MOLINER, R., RUIZ, C., ULIAQUE, C., and GAVILAN, J. M., Action of Nitric Acid on Lignites: Mathematical Models. *Fuel*, 62:1369–1371, 1983.
- [45] NOVAK, J., KOZLER, J., JANUS, P., CEZIKOVA, J., TOKAROVA, V., and MADRONOVA, L., Humic Acids from Coals of the North-Bohemian Coal Field I. Preparation and Characterisation. *React. Funct. Polym.*, 47(2):101–109, 2001.
- [46] BERKOWITZ, N., *An Introduction to Coal Technology*. Academic Press, New York, 2nd ed., 102-106, 1994.
- [47] TRONOV, B.V., *J. Appl. Chem., USSR (Engl. Tranl.)* 13, 1053, 1940.
- [48] MOSCHOPEDIS, J.C., *Fuel*, 41, 425, 1962.
- [49] YILMAZ, C., *Humik ve Fulvik Asit. Hasad Bitkisel Üretim, Ocak*, 260; 2007; 74.
- [50] SPARKS, D. L., *Environmental Soil Chemistry, Second Edition*, Academic Press, San Diego; 2003; 82.
- [51] CHEN, Y. and AVNIMELECH, Y., *The Role of Organic Matter in Modern Agriculture*, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 80, 1986.
- [52] GRENTHE, I.; PUIGDOMENECH, I., *Modelling in Aquatic Chemistry*. OECD, Nuclear Energy Agency, Paris, 1997, 154.
- [53] BANTA, S., MENDOZA, C. V., *Organic Matter and Rice*, International Rice Research Institute, Los Banos, Laguna, Philippines, 1984, 93.
- [54] SPOSITO, G., *The Environmental Chemistry of Aluminum*, CRC Pres, 1996, 186.

- [55] ALTINBAŞ, Ü., ÇENGEL, M., UYSAL, H., OKUR, B., OKUR, N., KURUCU, Y., DELİBACAĞ, S., Toprak Bilimi, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, İzmir, Türkiye, 557, 2004, 175.
- [56] ÖZBEK, H., Tarımda organik maddenin önemi. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yay. No: 13, Ankara, 1971.
- [57] GHABBOUR, E. A.; Davies G., Humic Substances: Structures, Models and Functions, Royal Society of Chemistry, England, 2001, 21.
- [58] MACCARTHY, P., The Principles of Humic Substances, Soil Science, 166, 2001, 738.
- [59] LARCHER, W., Physiological Plant Ecology: Ecophysiology and Stress Physiology of Functional Groups, 4th. Edition, Springer, New York, 2003, 7.
- [60] TIPPING, E., Cation Binding by Humic Substances, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 12, 2002, 4.
- [61] LIVENS, F. R., Chemical Reactions of Metals with Humic Material, Environmental Pollution, 70, 1991, 183.
- [62] STEVENSON, F. J., Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. 2nd Edition, John Wiley and Sons, Inc, New York, 1994, 285.
- [63] KERNDORFF, H., SCHNITZER, M., Sorption of Metals on Humic Acid. Geo Chimica et Cosmochimica Acta, 44, 1980, 1701.
- [64] KULIKOVA, N. A.; STEPANOVA, E. V.; KOROLEVA, O. V., Mitigating Activity of Humic Substances Direct Influence on Biota, Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice, Perminova, I.V.; Hatfield, K. and Hertkorn, N.; Springer, 2005, 285.
- [65] PESSARAKLI, M., Handbook of Plant and Crop Stress, Second Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1999, 51.
- [66] HELAL, A. A.; IMAM, D. M.; KHALIFA, S. M.; ALY, H. F., Interaction of Pesticides with Humic Compounds and Their Metal Complexes, Radiochemistry, 48, 2006, 419.
- [67] HODGES, T. K.; LEONARD, R. T.; BRACKER, C. E.; KENAN, T. W., Purification of an Ionstimulated Adenosine Triphosphate from plant Roots: Association with Plasma Membranes. Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A., 69, 1972, 3307.

- [68] PINTON, R.; CESCO, S.; IACOLETTIG, G.; ASTOLFI, S.; VARANINI, Z., Modulation of NO₃- Uptake by Water-extractable Humic Substances: Involvement of Root Plasma Membrane H⁺-ATPase. *Plant and Soil*, 215, 1999, 155.
- [69] CACCO, G. AND DELL' ANGOLA, G., Plant Growth Regulator Activity of Soluble Humic Complexes, *Canadian Journal of Soil Sciences*, 64, 1984, 225.
- [70] NARDI, S.; PIZZEGHELLO, D.; MUSCOLO, A.; VIANELLO, A.: "Physiological Effects of Humic Substances on Higher Plants", *Soil Biology and Biochemistry*, 34, 2002, 1527.
- [71] CANELLAS, L. P., OLIVARES, F. L., FARANCA-OKOROKOVA, A. L., FARANCA, A. R., Humic Acids Isolated from Earthworm Compost Enhance Root Elongation, Lateral Root Emergence, and Plasma Membrane H⁺-ATPase Activity in Maize Roorts", *Plant Physiology*, 130, 2002, 1.
- [72] QUAGGIOTTI, S., RUPERTI, B., PIZZEGHELLO, D., FRANCIOSO, O., TUGNOLI, V., NARDI, S., Effect of Low Molecular Size Humic Substances on Nitrate Uptake and Expression of Genes Involved in Nitrate Transport in Maize (*Zea mays* L.), *Journal of Experimental Botany*, 55, 2004, 803.
- [73] EYHERAGUIBEL, B.; SILVESTRE, J. and MORARD, P., Effects of Humic Substances Derived from Organic Waste Enhancement on the Growth and Mineral Nutrition of Maize, *Bioresource Technology*, 99, 2008, 4206.
- [74] Ferrara, G., PacIfigo, A., SImeone, P., Ferrara, E., Preliminary Study on the Effects of Foliar Applications of Humic Acids on Italia Table Grape, XXXth. World Congress of Vine and Wine, Budapest, Romania , June, 2007.
- [75] KOLSARICI, Ö., KAYA, M. D., Day, S., İpek, A., Uranbey, S., Farklı Humik Asit Dozlarının Ayçiçeğinin (*Helianthus annuus* L.) Çıkış ve Fide Gelişimi Üzerine Etkileri, *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 18, 2005, 151.
- [76] SALMAN, S. R., ABOU-HUSSEIN, S. D., ABDEL-MAWGOUD, A. M. R., EL-NEMR, M. A., Fruit Yield and Quality of Watermelon as Affected by Hybrids and Humic Acid Application, *Journal of Applied Sciences Research*, 1, 2005, 51.
- [77] SHARIF, M.; KHATTAK, R. A.; SARIR, M. S., Effect of Different Levels of Lignitic Coal Derived Humic Acid on Growth of Maize Plants, *Soil Science and Plant Analysis*, 33, 2002, 3567.

- [78] BIDEGAIN, R.A., KAEMMERER, M., GUIRESSE, M., HAFIDI, M., REY, F., MORARD, P., REVEL, J. C., Effects of Humic Substances from Composted or Chemically Decomposed Poplar Sawdust on Mineral Nutrition of Ryegrass, *Journal of Agricultural Science*, 134, 2000, 259.
- [79] DURSUN, A., GÜVENÇ, İ., TURAN, M., Macro and Micro Nutrient Contents of Tomato and Eggplant Seedlings and Their Effects on Seedling Growth in Relation to Humic Acid Application”, *Improved Crop Quality by Nutrient Management*, Anaç, D.; Martin-Prevel, P. Editors.; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1999, 229.
- [80] DAVID, P. P., NELSON, P. V.; SANDERS, D. C., A Humic Acid Improves Growth of Tomato Seedling in Solution Culture”, *Journal of Plant Nutrition*, 17, 1994, 173.
- [81] BÜYÜKKESKİN, T., Humik Asitin *Vicia faba* L. (Bakla) da Fide Gelişimine ve Alüminyum Toksisitesine Etkisinin Belirlenmesi, Doktora tezi, M.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008, İstanbul.
- [82] AKINCI, Ş., BÜYÜKKESKİN, T., EROĞLU, A., ERDOĞAN, B. E., The Effect of Humic Acid on Nutrient Composition in Broad Bean (*Vicia faba* L.) Roots”, *Not Sci Biol*, 1(1) 2009, 81-87.
- [83] BÜYÜKKESKİN, T.; AKINCI, Ş., The Effects of Humic Acid on Above-Ground Parts of Broad Bean (*Vicia faba* L.) Seedlings Under Al³⁺ Toxicity, *Fresenius Environmental Bulletin*, 20: 3, 2011, 539–548.
- [84] AKINCI, Ş., Humik Asitler, Bitki Büyümesi ve Besleyici Alımı, Marmara Üniversitesi, *Fen Bilimleri Dergisi*, 23(1) 2011, 46-56.
- [85] NARDI, S., PIZZEGHELLO, D., MUSCOLO, A. and VIANELLO, A., Physiological effects of humic substances on higher plants. *Soil Biology and Biochemistry*, 2002, 34 : 1527–1536.
- [86] CHEN, Y., NOBILI, M. and AVIAD, T., Stimulatory effect of humic substances on plant growth. In: Magdoft F., Ray R. (eds): *Soil Organic Matter in Sustainable Agriculture*. CRC Press, Washington, 2004.
- [87] SALMAN, S.R., ABOU-HUSSEIN, S.D., ABDEL-MAWGOUD, A.M.R. and EL-NEMR, M.A., Fruit yield and quality of watermelon as affected by hybrids and humic acid application. *Journal of Applied Sciences Research*, 2005, 1(1):51–58.
- [88] PETTIT, R.E., Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin. *The Wonderful World of Humus and Carbon*, 2006.
- [89] ADANI, F., GENEVINI, P., ZACCHEO, P. and ZOCCHI, G., The effect of commercial humic acid on tomato plant growth and mineral nutrition. *J. Plant Nutr.* 1998, 21:561–575.

- [90] NAIK, S.K. and DAS, D.K., Effect of lime, humic acid and moisture regime on the availability of zinc in Alfisol. *The Scientific World J.*, 2007, 7:198–1206.
- [91] LIVENS, F.R., Chemical Reactions of Metals with Humic Material, *Environmental Pollution*, 1991, 70.
- [92] BÜYÜKKESKİN, T., Effect of humic acid on the growth of *Vicia faba L.* and Al toxicity (In Turkish), Thesis of Ph Dr., Marmara University, İstanbul, 2008.
- [93] ÇAKMAK ve ark., Zinc deficiency as a practical problem in plant and human nutrition in Turkey: a NATO-science for stability project. *Field Crops Research*, 1999, 60(1–2): 175–188.
- [94] KALAYCI, M., ALKAN, A., ÇAKMAK, I., BAYRAMOĞLU, O., YILMAZ, A., AYDIN, M., ÖZBEK, V., EKİZ, H. and ÖZBERİSOY, F., Studies on Differential Response of Wheat Cultivars to Boron Toxicity. *Euphytica*, 1998, 100:123–129.
- [95] SOYLU, S., TOPAL, A., SADE, B. AKGÜN, N., GEZGİN, S. BABAĞLU, M., Yield and Attributes of Durum Wheat (*Triticum Durum.*) Genotypes as Affected by Boron Application in Boron Deficient-Calcareous Soils. *J. of Plant Nutrition*, Vol., 2004, 27:1077–1106.
- [96] KARAMAN, M.R. and ŞAHİN, S., Potential to select wheat genotypes with improved P utilization characters. *Acta Agr. Scand. Soil and Plant Sci.*, 2004, 54:161-167.
- [97] KURUCU, N., BÖREKÇİ, M., GEDİKOĞLU, İ., SÖNMEZ, B., EYÜPOĞLU, F. ve AĞAR, A., Toprak ve Su Analiz Laboratuvarları El Kitabı. (Editor: Aslan Tüzüner) TC. Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müd. s:375, 1990, Ankara.
- [98] ROCHA, J.C., ROSA A.H., FURLAN M., BRAZ, J., *Chem. Soc.*, An Alternative Methodology for the Extraction of Humic Substances from Organic Soils, 1998, 9, 51–56.
- [99] KACAR, B., Bitki ve toprağın kimyasal analizleri III.: Toprak analizleri. Ankara Univ. Ziraat Fak. Eğitim Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları N: 3, 1994, s: 223–253.
- [100] CAMPITELLI, A.P., VELASCO, I.M., CEPPI, S.B., Chemical and Physicochemical Characteristics of Humic Acids Extracted from Compost, Soil and Amended Soil., *Talanta*, 2005 (69) :1234–1239.

- [101] LABUSCHANGE, P., EICKER A., VAN GREUNING, M., Casing Mediums for *Agaricus Bisporus* Cultivation in South Africa, A preliminary report. In: Elliott, T.J. (Ed), *Mushroom Science XIV*, Science and Cultivation of Edible Fungi, Balkema Rotterdam 1995, (1):339–344.
- [102] TATZBER, M., STEMMER, M., SPIEGEL, H., KATZLBERGER, C., HABERHAUER, G., MENTLER, A., GERZABEK, M. H., FTIR-Spectroscopic Characterization of Humic Acids and Humin Fractions Obtained by Advanced NaOH, Na₄P₂O₇, and Na₂CO₃ Extraction Procedures, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2007, 170, 522–529.
- [103] WEBSTER, R., OLIVER, M.A., *Statistical Methods in Soils and Lands, Resource Survey*, Oxford University Press, U.K., 1990, p 319.
- [104] MACHESKY, M.L., *Sci. Technol.*, 1993 (27):1182-1188.
- [105] ÖZBEK, H., KAYA, Z., GÖK, M., KAPTAN, H, *Toprak Bilimi, Ç.Ü., Ziraat Fak. Yayın no: 16*, 1993, (73) 433–457.
- [106] RYDIN, H., JEGLUM, J. K., *Peatland Habitats, the Biology of Peatlands*, Oxford University Press, 2006, p. 5.
- [107] RYDIN, H., JEGLUM, J. K., *Capillarity and water-holding capacity, the Biology of Peatlands*, Oxford University Press, 2006, p. 66.
- [108] RYDIN, H., JEGLUM, J. K., *Peat and Organic Soil, the Biology of Peatlands*, Oxford University Press, 2006, p. 96.
- [109] CARVALHO, S.I.M, OTERO, M., DUARTE, A.C., SANTOIA, E.B.H., *Spectroscopic Changes on Fulvic Acids from a Kraft Pulp Mill Effluent Caused by Sun Irritation*, *Chemosphere*, 73, 1845–1852.
- [110] SCHNITZER, M., in *Proceeding of Int. Meeting of Humic Substances*, Nieuwersluis, Pudoc, Wageningen, 1972, p. 293.
- [111] DOMEIZEL, M., KHALIL, A., Prudent, P., *UV Spectroscopy: A Tool for Monitoring Humification and for Proposing an Index of the Maturity of Compost*, *Bioresource Technol.*, 94 (2004) 177.
- [112] AGARWAL, S. P., ANWER, M. D. K., KHANNA, R., ALI, A., SULTANA, Y., *Humic Acid from Shilajit – A Physico-Chemical and Spectroscopic Characterization*, *J. Serb. Chem. Soc.* 75 (3) (2010), 413–422.
- [113] PEURAVUORI, J., PIHLAJA, K., *Molecular size distribution and Spectroscopic properties of aquatic humic substances*, *Anal. Chim. Acta*, 337, 1997, 133–149.

- [114] MACCARTHY, P., RICE, J. A., Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances, In Humic Substances in Soil, Sediment and Water, eds G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw and P. MacCarthy, pp. 527–559, 1985, Wiley, New York.
- [115] BLOOM, P. R. ve LEENHEER, J. A., Vibrational, electronic and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances, In Humic Substances II, eds M. H. B. Hayes, P. MacCarthy, R. L. Malcolm and R. S. Swift, 1989, pp. 409-446, Wiley, New York.
- [116] KORSHIN, G. V., LI, C.W., BENJAMIN, M. M., Monitoring the Properties of Natural Organic Matter Through UV Spectroscopy: A Consistent Theory, *Wat. Res.* 31, 1997, 1787–1795.
- [117] CHEN, Y., SENESI, N., SCHNITZER, M., Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 1977, 352–358.
- [118] KAÇAR, B. ve İNAL, A.. Bitki Analizleri. Nobel Yayın No. 1241. Fen Bilimleri 63, Ankara, 2008, S.787–792. s.892. Ankara.
- [119] SOIL SURVEY STAFF, Key to Soil Taxonomy. Ninth edition. USDA, Natural Resources Conservation Services, 1993.
- [120] SOIL SURVEY LABORATORY, Procedures for collecting soil samples and methods of analysis for soil survey. Soil Surv. Invest. Rep. I. U.S. Gov. Print. Office, 1992, Washington D.C. USA.
- [121] CHAPMAN, H.D. and PRATT, P.F., Methods of Analysis for Soils and Waters. University of California, Division of Agricultural Sciences, 1961.
- [122] DEMİRALAY, İ., Toprak Fiziksel Analizleri. Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları No:143, 1993, Erzurum.
- [123] KAÇAR, B., Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri III, Analizleri. Ankara Üniv. Ziraat Fak. Eğitim Araş. ve Gel.Vakfı Yay., No:3, 1994, Ankara.
- [124] LINDSAY, W. L. and NORVELL, W. A., Development of a DTPA soil test for Zn, Fe, Mn and Cu. *SSSAJ.* 1978, 42(3): 421–428.
- [125] YILDIZ, N., BİRCAN, H., Uygulamalı İstatistik, Atatürk Üniversitesi Yay., No:704, 290 s., 1991.
- [126] HAGHIGHI, M., KAFI, M. and FANG, P., Photosynthetic activity and N metabolism of lettuce as affected by humic acid, *International Journal of Vegetable Science*, 18(2), 182-189, 2012.

- [127] ADANI, F., GENEVINI, P., ZACCHEO, P. and ZOCCHI, G., The effect of humic acid on tomato plant growth and mineral nutrition, *Journal of Plant Nutrition*, 21(3), 561-575, 1998.
- [128] ASLÌ, S. and NEUMANN, P. M., Rhizosphere humic acid interacts with root cell walls to reduce hydraulic conductivity and plant development, *Plant and Soil*, 336, 313-322, 2010.
- [129] MORARD, P., EYHERAGUIBEL, B., MORARD, M. and SILVESTRE, J., Direct effects of humic-like substance on growth, water and mineral nutrition of various species, *Journal of Plant Nutrition*, 34(1), 46-59, 2010.
- [130] MORA, V., BACAICOA, E., ZAMARRENO, A. M., AGUIRRE, E., GARNICA, M., FUENTES, M. and GARCIA-MINA, J. M., Action of humic acid on promotion of cucumber shoot growth involves nitrate-related changes associated with the root-to-shoot distribution of cytokinins, polyamines and mineral nutrition. *Journal of Plant Physiology*, 167, 633-642, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

08.08.1967'de İzmit'te doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimlerini İzmit'te yaptı. 1985–1986 döneminde Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandı. Buradan 1991'de mezun oldu. 1992-1993'de İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği'nde Yüksek Lisansa başladı. Buradan 1997'de mezun oldu. 1991–1995 yılları arasında Polisan A.Ş.'de çalıştı. 1995 yılından beri kendi iş yerinde çalışmaktadır. Evli ve dört çocuk babasıdır.

M. DIZMAN	ARIFIYE TURBASININ O₂ VE N₂ İLE ETKİLEŞTİRİLMESİYLE ELDE EDİLEN HUMİK ASİTLERİN KAREKTERİZASYONU	ŞUBAT 2014
------------------	---	-------------------