T.C
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ
KİMYA BÖLÜMÜ

HÜMİK MADDELER VE UYGULAMA ALANLARI

BİTİRME ÖDEVİ

Ece ERDURUR

Danışman : Doç. Dr. Ahmet TUTAR

MAYIS 2009

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR…….....….ii

İÇİNDEKİLER……...….iii

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ…….....vii

ŞEKİLLER LİSTESİ……..……...…viii

TABLOLAR LİSTESİ…….....xi

ÖZET…….....x

BÖLÜM 1. GİRİŞ…….....1

BÖLÜM 2. HUMUS……...……..2

2.1. İlk Humus Kavramı…….....2

2.1.1. Üçüncü Bin Yılda Humus Kavramı……....2

2.1.2. Hümik Madde Kavramı…….....3

2.1.3. Hümik Maddelerdeki Humus…….....3

2.1.4. Hümik Maddelerdeki Sahici Bileşikler……...4

2.1.5. Hümik Maddelerdeki Humus Bileşimi……...6

BÖLÜM 3. HÜMİK MADDELER……...…….....7

3.1. Hümik Maddelerin Özellikleri…….……..7

3.1.1. Hümik Madde Kavramları…….....7

3.1.2. Hümik Maddenin Yirminci Yüzyıl Kavramları……..8

3.1.3. Modern Kavramların Doğuşu…….8

3.1.4. Hümik Maddenin Dağıtımı…….9

3.1.5. Topraklarda Bulunan Hümik Madde.....9
3.1.6. Sulak Alanlardaki Topraklarda Bulunan Hümik Madde.....10
3.1.7. Sulu Ortamlarda Bulunan Hümik Madde.....11
3.1.8. Jeolojik Tortuda Bulunan Hümik Madde.....11
3.1.9. Tarımda, Endüstriyel ve Belediye Atıklarındaki Hümik Madde.....12
3.2. Hümik Maddelerin Sınıflandırılması.....12
3.2.1. Sulak Alan Hümik Maddesi.....12
3.2.2. Jeolojik Hümik Madde.....13
3.2.3. Zirai Hümik Madde.....13

BÖLÜM 4. HÜMİK MADDELERİN EKSTRAKSİYONU VE FRAKSİYONU.....14

4.1. Ekstrantların Araştırılması…….....14
4.1.1. İnorganik Ayıraçlar…….....14
4.1.2. Organik Ayıraçlar…….....15
4.1.3. Su İle İlgili Hümik Maddelerin Toplanması İçin Kullanılan Ayıraç……..16
4.2. Karasal Hümik Maddedeki Ekstrantlar…….....17
4.2.1. Ekstraksiyon Metotları……..……..17
4.2.2. Fülvik Asitin Fraksiyonu……..……..18
4.3. Suda Bulunan Hümik Maddedeki Ekstrantlar……..….....18
4.3.1. Ekstraksiyon Metotları……..……..18
4.3.2. Sudaki Hümik Maddenin Fraksiyonu……..…...19
4.4. Hümik Madde Çeşitleri……...……...20
4.4.1. Fülvik Asit…….....20
4.4.2. Hümik Asit…….....21
4.4.3 Hümin.....23

BÖLÜM 5. HÜMİK MADDENİN KİMYASAL KOMPOZİSYONU.....24

5.1. Elementel Kompozisyon.....24
5.1.1.Ağırlık Yüzdesi.....24
5.1.2. C/N Oranı.....25
5.1.3. Atomik Yüzde.....25
5.1.4. Hümik Maddelerin İç Oksidasyonu.....27
5.1.5. Atomik Oranlar.....27
5.1.6. Formül Ağırlıklarının Hesabı.....30
5.2. Moleküler Yapılar.....30
5.2.1. Fenol-Protein Yapısı.....32
5.2.2. Şeker-Amin Yapısı.....33
5.3. Hümik Asit Yapılarının Bilgisayardaki Modelleri.....34

BÖLÜM 6. HÜMİK MADDELERİN ZİRAİ ÖNEMİ.....35

6.1. Hümik Maddelerin Topraklardaki Önemi.....35
6.1.1. Hümik Maddelerin Toprağın Fiziksel Özelliklerine Etkisi.....35
6.1.2. Hümik Maddelerin Toprağın Kimyasal Özelliklerine Etkisi.....35
6.1.3.Hümik Maddelerin Topraklardaki
İndirgenme Yükseltgenme Reaksiyonlarına Etkisi.....35
6.1.4. Hümik Maddelerin Toprağın Biyolojik Özelliklerine Etkisi.....36
6.2. Hümik Maddelerin Bitkilerin Büyümesindeki Önemi.....36

BÖLÜM 7. HÜMİK MADDENİN ÇEVRESEL VE ENDÜSTRİYEL
AÇIDAN ÖNEMİ.....37
7.1. Hümik Maddenin Çevresel Önemi.....37
7.1.1. Hümik Maddedeki Organik Maddenin Korunumu.....37
7.1.2. Hümik Maddelerdeki Elementlerin Seferberliği.....38
7.1.3. Biyolojik Detoksifikasyon.....38

7.1.4. Toprak Ekosisteminin Bozunumu.....39
7.2. Hümik Maddelerin Endüstriyel Önemi.....39
7.2.1. Hümik Maddelerin Gübre Endüstrisine Olan Etkisi.....39
7.2.2. Hümik Maddelerin Ticari Hümeytlerin Üretimine Olan Etkisi.....40
7.3. Hümik Maddelerin İlaç Endüstrisindeki Önemi.....41

BÖLÜM 8. SONUÇ.....42
KAYNAKLAR …….....….....43
ÖZGEÇMİŞ …….....44

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Hümik asit genellikle koyu kahverengi ve siyah arasında olan kolloidal bir maddedir. Bu madde hidrofilik özellik gösterir ve asitlidir. Nemli haldeyken hümik asitin tadı acı ve asitlidir. Molekül ağırlığı çok yüksektir. Hümik asitin kristal yapıda olmadığı düşünülmesine rağmen, dondurucu kurutmadan sonra hümik asitin parçacıklarının çoğu şekil olarak şekerin taneli kristalleri gibi rombiktir. Bu parçalar yüksek elektrostatik şarza sahiptir çünkü bu parçacıklar anında metal bir spatüle doğru çekilir. Bu özellik, ince ve küçük parçacıklar için geçerlidir.

Hümik asit bileşiğinin kül oranı genellikle düşük olur. Eğer saflaştırma esnasında seyretilmiş HCl - HF karışımı tedavi için kullanılırsa, hümik asit genellikle NaOH metodu ile ekstrakte olan hümik asitten daha yüksek oranda kül içerir. Bu polifosfat, ekstrakte yüksek metal oranından kaynaklanır ve kül oranını düşürmek için yapılan tedaviler hümik asit kaybına neden olur.

Hümik asit, fülvik asit gibi ısınınca erimez. Fakat, hava atmosferinde veya vakum içinde ısınınca bozulur. Vakum içinde ısıtma sırasında reçinenin benzer bir madde oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu madde su salımı ile meydana gelir. Fülvik asite benzer olarak, hümik asit de yanmaz. Fakat, 150-240^{0}C arasında oksitlenmeyle yanmaya başlayabilir. Geri dönüşü olmayan değişiklikle, 105^{0}C ısıtma da görülebilir fakat hümik asitlerin çalışmalarında yüksek sıcaklıkların kullanımını tavsiye edilmemektedir. Hümik asit kurutması daha iyi bir yöntem olarak önerilir. Bu yöntemde, P_2O_5 üzerine 50^{0}C de bir vakum içinde yürütülür.

BÖLÜM 2. HUMUS

2.1. İlk Humus Kavramı

Toprağın organik özü, toprak biyokütlesinin canlı ve organik özünden oluşur. Bu, tarımın ilk günlerinden bu yana büyük bir ilgi çekmektedir çünkü toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik durumu üzerinde tarımın belirgin bir etkisi vardır. Ekinlerin büyümesi ve verimli olması, organik bakımdan zengin olan topraklarda büyümelerine bağlıdır. Topraklara ve bitkilere olumlu yönde etkileri konusundaki şüpheler, geçmişteki bilimsel veri eksikliğinden kaynaklanmaktadır. Toprağın organik öz terimi, ölü organik kesimi belirtmek için çok sık kullanılır fakat canlı kesim genellikle önemsenmez. Ölü kesimi, organik kalıntıların kimyasal ve biyolojik bozunumu ile oluşur. Burada bahsedilen ilk grup, materyalin coğunu içerir, toprağın fiziksel özelliklerin üzerinde belirgin bir etkisi vardır. Bu etki, toprak taksonomisinde pratik uygulama sağlar. Buradaki fark orantılı bozunum derecesine dayalı olarak bulunur. Fibrik (Latince fibra = lif) kesimi en az derecede çürümüş iken, hemik (Yunanca hemi = yarım) kesimi kısmen çürümüş haldedir. Üçüncü kısım, tamamen çürümüş parça olarak tanımlanmaktadır. Toprak kimyası ve hümik özü açısından çürümüş kısmı oluşturmasına rağmen çürümemiş olan bu grubun, az da olsa bir etkisi vardır. Döküntü terimi ise genellikle toprağın yüzeyinde bulunan bu tür organik maddeler için kullanılır. Bu organik maddeler orman ve topraklardaki beslenme döngü sürecinde önemlidir.

2.1.1. Üçüncü bin yılda humus kavramı

Bugünki humus kavramı, birçok teoriye kıyasla pek de değişmemiştir. Hala ölü organik kısmın bir çürümüş parçasını kapsamaktadır. Toprak taksonomisinde bu, çürük malzeme olarak söz edilir. Bu sözcük, Yunanca sapros teriminden gelir ve çürük anlamını verir dolayısıyla en yüksek bozunmuş olan organik kısımdır. Renk olarak, saprik malzemeleri genellikle koyu gri ve siyah arasında olur. Fibrik ve hemik kısımlar ile karşılaştırıldığında görülür ki, zamana karşı fiziksel ve kimyasal olarak çok az da olsa değişir. Humus teriminin düsünülmesi ve yerine nonhümik

madde ve hümik madde kullanılması ilk olarak Page ismindeki bir bilim adamı tarafından önerilmiştir. Koyu renk, hümik maddeden farklı olan fulvik asit ve organik maddenin renksiz ayrışma ürünleri, Page tarafından nonhümik madde isminin altında gruplanmıştır. Buna karşı, Waksman tüm bu terimleri silmeyi tercih etmiştir ve humus adını, sadece hümik maddelerden bahsetmek için kullanılmasını önermiştir.

2.1.2. Hümik madde kavramı

Geçmişte hümik madde tanımı eksikti, fakat günümüzde birkaç bilim adamı, bu tanım üzerine daha kesin veriler oluşturmaya çabaladı. Yine de hümik asit bilimindeki birçok yetkili SOM ismini kullanmaktadır. Toprak organik madde teriminin tam anlamına göre, döküntü isimli kısım veya bozulmamış organik kısım da bu tanıma dahildir. Yukarıda açıklandığı gibi, bugünlerde humus, hümifiye edilmiş ve edilmemiş organik materyal karışımı olarak tanımlanır. Bu hümifiye fraksiyonları, Christman ve Gjessing tarafından hümik materyal olarak tanımlanır. Page'in daha önce koyu renkli ve yüksek molekül ağırlıklı organik kolloidleri isimlendirirken kullandığı gibi, bu maddeler de hümik madde olarak geçer ve bu maddeler organik madde terimi şeklinde adlandırılır. Toprak organik maddenin çürümüş ve çürümemiş bileşen karışımı gibi veya kilin çeşitli kil minerallerin bir koleksiyonu gibi, hümik madde de çeşitli hümik özlerden olusur. Buna örnek olarak, hümik asit, melanoik asit, fulvik asit, ve hümin gösterilebilir.

Alman ve Rus edebiyatında, hümik madde humus asit veya humussäure olarak adlandırılır. Geçmişte ise bu kısım toprak humus olarak kabul edilmiştir. O yıllarda, humusu hümik madde ile aynı anlamda kullanmak, bunu göz önüne almak gayet normal bir yaklaşımdı. Hatta şimdi bile bazı bilim adamları humus ve hümik madde veya hümik öz terimlerini birbirlerinin yerine kullanmaktadırlar.

2.1.3. Hümik maddelerdeki humus

Yapayların konusu, hümik maddeler biliminin doğuşu sırasında başlamış ve o tarihten bu zamana kadar ciddi bir şekilde önemli bir kavram olarak görülmüştür. Berzelius ve Mulder tarafından izole edilen, krenik ve apokrenik asitlerin – eski isimleri fulvik asitler - varlığına yönelik tartışmalar ilk günlerde başlamıştır. Karşıt görüşlüler ise kreniklerin, hümik madelerin oksitlenmiş ürünleri olduğunu savunmuş ve kimyasal kompozisyonlarda doğruluğunu tartışmışlardır. İnsanlar, yıllarca biriken veriler ile doğal bileşiklere benzeyen laboratuvar ürünlerini dikkate almakta direnmişlerdir. Yirminci yüzyıl başlarında, hümik maddelerin kesin olarak kimyasal bileşikler olmadığı, sadece ekstraksiyon prosedürlerinden oluşan maddeler olduğu hakkındaki kavram, sağlam şekilde kabul edilmiştir. Kompozisyon olarak, bu bileşikler ve özler heterojendir. Yani, kimyasal bileşikleri sınıflandırmak için kullanılan kategorideki polisakkaritler, proteinler, amino asitler, lignin bu bileşikler ve özler için kullanılamaz. Bu yüzden de, hümik özlerin moleküler yapılarının net olmadığı düşünülür. Clapp tarafından özetlendiği gibi, ağır makromoleküller karışımları her hangi bir gruptaki, iki hümik molekülle farklı olacaktır. Bu organikler özel biyokimyasal fonksiyonları gerçekleştirmek için biyolojik olarak oluşturulmamıştır. Bu nedenle özel fonksiyonel koşullar olarak tercüme edilemezler. Çoğu insana göre hümik asit kavramı kafa karıştırıcı olduğu için, özellikle 1970 - 1980'li yılların başında, hümik maddenin yaşadığı bariz bir özdeşlik krizinden dolayı bu sorun yaşanmıştır. O zamanlarda, bu konu cok az ilgi çekerdi ve birkaç toprak bilim adamı ve organik kimyagerler, hümik özleri 'pislik' olarak gören bilim adamlarıyla karşılasıyorlardı. Hümik asit bilimini ilerletmek için, bu tür tartışmalar o kadar yararsızdı ki Schnitzer, New Delhi'deki International Congress of Soil Science'de bu konuya itiraz etmek zorunda kalmıştır. Uluslararası Hümik Özler Kurumu'nun buluşu, hümik özlerin varlığına daha fazla sergi yaratarak katkıda bulunmuştur ve bu bilimsel toplumun kurulması için sorumlu olan bilim adamları R. L. Malcolm ve US Geologic Survey ve Water Division'dan meslektaşları, İngiltere'de bulunan Birmingham Üniversitedeki Kimya Departmanından M. H. B. Hayes. ile bir araya gelmiştir.

2.1.4. Hümik maddelerdeki sahici bileşikler

Son yirmi yılda, hümik asit kimyasının ilerlemesi ile başka bir hümik madde kavramının oluştuğu görülmektedir. Bu kavram, daha önceden bahsedilen kavrama tamamen ters düşmektedir. Bazı bilim adamları bu konu hakkında daha rahat konuşabiliyor iken, bazıları ise daha sessiz kalmaktaydı. Bu konunun birçok taraftarı özellikle belirtmese de, moleküler yapıyı sunmaya yönelik çabaları ile hümik maddelerin, kesin kompozisyonlara sahip sahici bileşikler olduğunu düşündüklerine işaret etmişlerdir. Hayes tarafından gösterildiği gibi bir molekülün yapısı, bir elementel kompozisyon tarafından tanımlanan, sadece gerçek bir bileşik için yapılabilir. Hümik maddeleri gerçek bileşikler olarak dikkate almak yeni bir kavram değildir ve beklendiğinden de daha çok sayıda insandan destek almaktadır. Bilim adamlarının hümik maddeler üzerine calışmaları bu desteğe örnektir. Bu öncülere ek olarak, Mulder isimli bir bilim adamı hümik maddelerin belirli bir kompozisyon ile nitelendirilmiş olan kesin kimyasal bileşikler olduğuna inanmaktadır. Oden tarafından sunulan yeni kanıtlar, yirminci yüzyılda bu düşünceyi tekrar gözler önüne sermiştir. Kononova ise bunların hakkında şüpheci bir inceleme yazmış, bu fikrin neden yanlış olduğunu göstermeye çalışmamıştır. Sadece elementel kavram hakkında endişelenmiştir. Kononova'ya göre, hümik maddeler N içermeliydi ve bu, humik asitin ile ilgili yazarın yayınlamış olduğu varsayımlı yapı ile belli oluyordu. Orlov bu konudaki görüşlerini daha açık bir biçimde sunduğu için humus asitlerinin gerçek olduklarının kabul edilmesi gerektiğini belirtmiştir.

Hümik asitler topraklarda, su ortamlarında, denizlerde ve göllerin içinde mevcuttur. Orlov tarafından alkali ve asitli reagentları kullanan normal prosedürler, humus asitlerini izole edebildiğini öne sürmüştür. Orlov'un fikrine göre, spektral karakteristikler sadece, yeniden üretilebilir değil aynı zamanda spektral özellikler, topraklardaki ekstrakte ve ekstrakte olmayan humus asitleri ile aynı olmaktadır. Alman bilim adamlarından olan Flaig'in çalışmaları, doğada oluşan kimyasal bir bileşik olan ve belirli moleküler yapıları ile karakterize olan hümik maddelerin kavramı üzerinedir. Ayrıca hümik maddelerin kimyasal kompozisyonundaki değişen özelliklerinin humusun dinamik veya geçici karakterinden kaynaklandığı, Flaig tarafından açıklanmıştır.

Faig'in hümik madde terimi, bitmez çürümesi ve yeni oluşum karekteristiği ile önemli bir yere sahiptir.

2.1.5. Hümik maddelerdeki humus bileşimi

Kimyasal bileşim terimindeki elementel kompozisyon, fonksiyonel grup kompozisyonunu ve hümik maddenin molekülünü oluşturan temel bileşikleri kapsamaktadır. Hayes ve Malcolm'a göre, hümik maddelerde peptitler, şekerler, nükleik asit ve benzerleri bulunmamaktadır. Bu öngörü, çoğunlukla elementel kompozisyon üzerine olmuştur. Bu elementel kompozisyon, karakteristik bir kompozisyon problemi yaratmaya başlamıştır. Gruplardan bir tanesi, karakter kompozisyonunun olmadığını iddia etmektedir. Diğer taraf ise, hümik maddeleri diğer organik bileşiklerden ayıran bir kimyasal kompozisyonu olduğunu kabul etmektedir. Bu refrakter karekteristiği, çeşitli kompozisyonlu hümik fraksiyonların izole edilebildiğini göstermiştir. Fakat, hiç bir kimyasal bileşim, hümik maddeler için karakteristik değildir ancak izolasyon ve fraksiyon prosedürlerine bağlı olarak herhangi bir kompozisyon elde edilebilir. Bu grup içinde en güvenilir bilim adamları arasında Hayes vardır. Hayes, hümik maddelerin tek bir moleküler ağırlıklarının olamadığını savunmaktadır. Bu, elementel kompozisyonu temel özelliği olarak kabul edilir ve bu elementel kompozisyon sadece ayrı bir kimyasal bileşik ile belli olur. Kompleks stokiyometrik karışımlardan oluşan hümik maddeler ise ampirik formüller ile temsil edilemez çünkü onların elementel kompozisyonları sadece moleküllerden oluşan büyük grupların ortalama değerleridir.

BÖLÜM 3. HÜMİK MADDELER

3.1. Hümik Maddelerin Özellikleri

3.1.1. Hümik madde kavramları

Hümik maddeler, daha önce de tanımlandığı gibi, çeşitli maddelerden oluşmaktadır. Hümik maddeler, bu maddelerin alkali ve asidik çözünürlükleri içinde iken, kendi çözünürlüklerine göre ayırmları ile elde edilebilir. İzole edilen ilk hümik maddeler bazlarda, asitli solüsyonlarda ve suda çözülebilen bileşiklerdir. İsveç'de Brezelius tarafından ekstrakte edilmişlerdir. Brezelius bugünki fulvik asitlerin, krenik ve apokrenik asitlerin isimlerini vermiştir. Bu araştırma, Berzelius'in eski oğrencisi Mulder tarafından sürdürülmüştür ve sonraki senelerde de daha çok humik fraksiyonları izole edilmiştir. Mulder bunları renk ve çözünürlüğüne bağlı olarak, krenik ve apokrenik asit, sarımtırak ve kahverengi arasında ve suda çözünür olan fraksiyonlar ve fulvik asit ve hümik asit olan, alkali de çözülen ama asitte çözülmeyen ve sırasıyla kahverengi ve siyah fraksiyonlar olarak sınıflandırmıştır. Hümin alkali, asitte ve suda çözülmeyen fraksiyonlar. himatomelanik asitin buluşu Mulder'in başarısını 27 yıl sonra takip etmiş ve bu sayede Hoppe - Syeler tarafından hümik asitin etanolde çözünür olması izole edilmiştir. O zamandan bugüne kadar, hümik maddelerin çalışmaları ve izolasyonuyla ilgili olan önemli başarıların, Oden'in kavramından önce yani yirminci yüzyılın başında meydana gelmesi beklenmemekteydi. Bu kavram bazı bilim adamlarına göre, daha sağlam bir bilimsel temele dayanarak, Mulder'ın sınıflandırmasının bir revizyonu olarak kabul edilmiştir. Oden bu sınıflandırmayı, krenik ve apokrenik terimlerinin yerini alan fülvik asit, alkali da çözülen ve asitte çözülmeyen fraksiyon için olan hümik asit, etanolda çözülen hümik asit ve hümin ve ülminin yerini alan humus kömürü olarak yapmıştır.

3.1.2. Hümik madenin yirminci yüzyıl kavramları

Öden'in teorisine yıllarca itiraz eden bilim adamları olmasına rağmen bu itiraz, bugün ki kavramların ve hümik madde tiplerinin gelişmesine yol açmıştır. Bu teorinin başında çok araştırma yapılmış ve bir kaç kişi tarafından protein teorisi tanıtılmıştır. Bu teori, çoğunlukla bitki dokunun iki önemli parçalarını, lignin ve protein arasındaki reaksiyonların ürünü olan hümik madde olarak kabul etmiştir. Bunu, Flaig kendi hümik asit kavramı için temel olarak kullanmış olsa bile, bir zaman sonra hümik asit hakkında olan bilgiler arttıkça, diğer teoriler de sunulmaya başlanmıştır. Bu konu biyokimya ve hümik maddelerin oluşumu bakımından önemlidir. Yeni isim geliştirmeleri, araştırma faaliyetlerinin çokluğundan kaynaklanmış ve bu, hümik maddelerin bilimsel adlandırmasının içinde sonuçlanmıştır. Rotteprodukte (çürümüş ürünler) ve echte huminsäuren (gerçek hümik asit) gibi isimler Simon ve Speichermann tarafından önerilmiştir. Humoligninsauren ve lignohuminsauren (lignin- yada lignohümik asit) isimleri Springer tarafından önerilmiştir. Hümik asiti, birkaç alt tür olarak ayırıp daha da çok isim türetmek mümkündür.

3.1.3. Modern kavramların doğuşu

Hümik asit, yirminci yüzyılın başlarında, ortada olan kimlik krizi nedeniyle, bazı araştırmalarda öne geçmiştir. Kimyagerler, jeokimyagerler, hidrologlar ve çevreciler ekosistemde olan hümik maddelerin her yerde bulunmalarına hayran olmaktadır. Bahsedilen bilim adamları diğer toprak bilim adamlarının çoğundan farklıdır. Hümik maddelerin çevredeki etkilerinin endüstriyel, nükleer atıkların ve diğer kirleticilerin hareketsizleştirmeler üzerine olan etkilerinin bilincindedirler. Hümik maddeler endüstride, ilaç ve eczacılık alanında değerli kimyasal madde üretimi için potansiyel kaynaklar olarak kabul edilmiştir. Surfaktant, bunu yağlarda araştırma yapmak ve insan sağlığı açısından değerlendirmek için ticari olarak uygulayabilmektedir. Nehirleri, gölleri ve okyanusları hümik maddelerin merkezleri yapmak için, hümik madde ile ilgili yapılan araştırmalarda toprak biliminden uzaklaşılmıştır. Kopropel ismi bir hümik madde sunulmuş ve bu madde Stevenson tarafından humus olarak

tanıtılmıştır. Bu madde, göllerin ve bataklıkların içindeki mikroskobik bitkilerin bozunumu ile oluşmuştur. Göllerin ve koyların derin hipolimnetik alanlarında hümifiye edilmiş siyah renkteki materyalin ismi sapropel'dir. Sapropel, selülozca zengin bitkilerde bulunur. Bazı bilim adamları tarafından förna olarak adlandırılır. Förna, distrofik göllerin içindeki hümik asitli ve detritusli allochthonous çökeltiden oluşan tortudur. Çürümüş plankton deniz balçığına pelogoea denilir. Turba bataklıklarının içinde veya altında birikmiş amorfusun sakızlı hümik maddesine ise dopplerite adı verilir. Günümüzde bulunan hümik maddeler için bu isimler artık pek de fazla kullanılmamaktadır.

3.1.4. Hümik maddenin dağıtımı

Hümik maddelerin dağıtımı, toprakların ekosistemi ve iklim koşulları ile sınırlı değildir. Hümik maddelerin başta sadece topraklarda mevcut olduğu düsünülmüştür fakat daha sonra yeryüzünde organik karbon içeren ve en yaygın olarak bulunan materyal olduğu kabul edilmiştir. Bu madde, tropikal ve arktik bölgelerde olan toprakların, akarsuların, göllerin, okyanusların ve onların köpüklerinin içinde mevcuttur. Jeokimyagerler bile, bu hümik maddelerin büyük hazneleri olduğunu düşünür. Bu hümik maddelerin çoğu çevrede doğal bir ürün olarak sentezlenmiş olmasına rağmen, bazıları kirli sular, drenaj hendekler, atık gölcük yada atık kıyı gölleri gibi anthropogenik kökenli olduklarını düsünürler. Özellikle Avrupa gibi 'Eski Dünya'daki' hümik madde, liman ve şehir sedimanlarının humusu olarak tanımlanmaya baslanmıştır. Gelişmiş medeniyetlerde senelerce biriken organik atıklardan dolayı bu tür hümik maddelerin, dünyanın başka bölgelerinde olduğundan da hiç şüphe yoktur.

3.1.5. Topraklarda bulunan hümik madde

Hümik madde toprak humusu açısından çok önemli bir yere sahip olduğu için, her çeşit toprakta bulunur. İklim farklılıklarından kaynaklanan içerik varyasyonu belirli olmasına rağmen ovalarda, yüksek tropik dağlarda ve soğuk iklimlerin topraklarında hümik madde bulunabilir. Ayrıca nemli ve kuru bölgelerdeki toprakların içinde de mevcuttur. Yarı nemli bölgelerin çimen altlarındaki topraklar da organik maddeler

bakımından zengindir. Organik karbon için, miktar %5 ile %6 arasında bir değer olarak kabul edilmiştir. Bu, neredeyse %9 - %10 arasında organik maddeye eşittir. Bu oranın yarısının hümik madde olduğu tahmin edilmektedir. Fülvik asitin hümik asite oranı 0.9 / 0.6 olmaktadır ve bu orandan, humik asitin içindekilerin fülvik asitin içerisindekileri hakim ederek karakterize ettiği belli olur. Yüksek hümik madde içeriği olan bir başka benzer toprak andosoldur. Bu toprak, hem nemli tropikal bölgelerde hem de arktik bölgelerde bulunur. Hümik maddelerin türü belirgin bir şekilde farklıdır. Fülvik asitteki bu içerik, andosolsdaki hümik maddenin yarısından fazlasını oluşturmaktadır. Bu yüzden hümik madde ile belirli bir kontrast içinde olabilmektedir.

3.1.6. Sulak alanlardaki topraklarda bulunan hümik madde

Sulak alanlarda buluna topraklar genellikle iyi bir şekilde dejenere olurlar ve böylece aerobik kondisyonlardaki bozunum sürecinin hızlandırılmasında yardımcı olurlar. Fakat kötü drenaj etkisi altında olanlar yani bataklıklarda veya genel olarak sulak alanlarda bulunan topraklarda anaerobik bozunum devam eder. Oksijen eksikliğinden dolayı tamamlanmış değilseler, bozunum süreçleri cok yavaş olur. Yani büyük miktarlardaki organik madde birikimine katkıda bulunurlar. Çoğu sulak alanları ve bazı göl alanları ötrofiktir. Bazı otların ve bitkilerin aşırı derecede büyümesine yardımcı olurlar. İkinci olarak aşırı ölü bir organik artık bolluğu sağlar ve böylece yavaş yavaş ıslak alanları doldurur. Bu kısmen çürümüş organik madde sonunda bataklık, turba ve çamur bataklığına dönüşür. Turba ve çamur bataklığına dönüşüm, kömür ve fosil yakıtın oluşmasına neden olur. Kondisyonlar müsait ise sapropel, kopropel ve benzerleri de turba ve bataklıklara dönüşebilir. Turbadan kömür dönüşümünü sağlayacak birikim ve geliştirme için anaerobik ortamlar gerekmektedir. Turba tortuları iklim kondisyonlara sınırlı olmamakla birlikte, biyokütlelerin büyük miktardalarda olduğu ve organik atıklarda inhibe edildiği için dünyanın her yerinde bulunabilir. Brezilya'nın tropikal Amazon Havzasından ve Sumatra'nın kıyısal bolgelerinden, Endonezya'dan, Avrupanın Kıyılarından, Alaska'dan ve diğer arktik bolgelerinden dağıtılırlar. Ayrıca aşırı suya ek olarak, tunduranın çok soğuk olması da organik tortunun bozunumuna engel olan bir başka sebeptir.

3.1.7. Sulu ortamlarda bulunan hümik madde

Hümik maddenin topraklar ile sınırlı olmadığı akarsularda, göllerde, okyanuslarda ve onların sedimanlarında bulunduğu tespit edilmiştir. Bu hümik maddeler, taban suyunun özelliklerini etkileyebilir. Hümik maddelerin, çeşitli sistemlerdeki organik karbonun jeokimyasal döneminde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Bu maddeler, çözünmüş organik madde (DOM) veya çözünmüş organik karbon (DOC) olarak bulunurlar. Aiken'e göre hümik maddeler iki büyük gruba göre -hidrofobik ve hidrofilik- sınıflandırılabilir. Her iki grup da asidik, bazik ve nötr alt gruplara ayrılabilir. Hümik maddeler DOC'nin hidrofibik asitli fraksiyonunun en onemli kısmını olusturur. Konsantrasyon olarak taban suyunda 20 μg/L bulunmakta ve yüzey suyunda ≥30 μg/L'ye kadar bulunmaktadır. Amerika'da bulunan farklı göllerdeki DOC, Steinberg ve Muenster tarafından %80 hümik maddeler içerdiği rapor edilmiştir. Nehirlerin, göllerin ve deniz suyunun, doğal su köpüğündeki konsantrasyonu 10 ile 20 kere daha fazla olduğu dikkati çeker. Köpüğün içindeki DOC'nin %90 (ağırlık olarak) hümik maddedir. DOC'nin veya DOM'nin varlığı genellikle suyu sarı veya koyu bir renk yapar. Dünyanin her yerinde büyük miktarda koyu kahverengi organik-zengin suların aktığı görülebilir. Bu su tiplerinin genellikle bataklarda veya iyi dejenere olmayan alanlarda, denizlerde ve nehirlerde aktığı görülür. Özellikle yağışlardan sonra görülmeleri mümkündür. Bu sular, siyah su olarak Tan isimli bir bilim adamı tarafından adlandırılmıştır. Brezilya'da Amazon Nehri'nin akarsularından aktığı görülür. Burada Rio Negro, çarpıcı örneklerden bir tanesidir. Sumatra'nın ve Papua'nın kıyısal akarsularında turba tortularının aralarından, Orta Afrika'nın nehirlerinden, göllerinden ve bataklarından, İskandinavya ile Arktik tundura bölgesinden geçtiği görülür. Amerika'nin kıyısal akarsuları ve batakları da bu koyu renkli suyu taşımaktadır.

3.1.8. Jeolojik tortuda bulunan hümik madde

Hümik madder linyit, kömür, ve fosil yakıt gibi geniş jeolojik tortularda oluşur. Amerika'nın Utah, Kuzey Dakota, Idaho, Yeni Meksika ve Teksas bölgelerinde bulunmaktadır. Yüksek kalite sınıfında yer alan linyit veya leonardite %80 ve %90

arasında hümik madde içerir. Ancak ticari sınıftaki linyit ortalama olarak %60 - %70 hümik maddeden oluşur.

Stevenson tarafından %30 ve %60 arasında olarak rapor edilir. Jeolojik tortular, hümik madde açısından zengin olan turba ve çamurlu bataklığını oluştururlar. Bu dönüşüm sürecine jeokimyagerler tarafından diagenesis adı verilir. Toprak biliminde ise böyle bir dönüşüme metamorfizma adı verilir. Yüksek basınç ve sıcaklık şiddetli kimyasal değişiklikler için gereklidir. Turbanın kömüre dönüşmesinde, hümik asit, şiddetli değişimlere uğrar. Van Krevelen ve Stach tarafından sunulan teoriye göre, turbanın linyite ve kömüre dönüşümü, hümik asitin hümine yoğunlaştırılması ile gerçekleştirilir. Toprak biliminde bu reaksiyona yoğunlaşma yerine polimerleşme denilir. Brege ve Hatcher'e göre, hümin miktarının kömürleşme sürecinde artığı ve bitümlü kömüre, antrasite ve grafite dönüştüğü düşünülür. Turba ve turba tortusundan oluşan iki kömür çeşiti mevcuttur. Bunlar, vasküler bitkilerden türetilen ve hümik madde içeren turbalardan oluşan hümik kömürü ve su yosunun artıklarından oluşan ve sapropelden türetilen turbadan oluşan sapropelik kömür olarak sınıflandırılır.

3.1.9. Tarımda, endüstriyel ve belediye atıklarında bulunan hümik madde

Tarımdaki endüstriyel ve diğer işlemler, modern topluluğumuzda büyük miktarlarda atığa sebep olmaktadır. Bu atıkların bazıları organiktir bazılari ise inorganiktir. Genellikle bu atıkları elden çıkarma yeri, toprak alanları olmaktadır. Eski zamanlardan beri, atıkların buraya atılmalarının sebebi o zamanlarda halk nüfusunun az olmasından dolayı dünyada çöp atmak için fazla yer bulunmamasıdır.

3.2. Hümik Maddelerin Sınıflandırılması

3.2.1. Sulak alan hümik maddesi

Hümik madde, ekosistemlerdeki materyaldan türetilir. Bu ekosistemler, yoğun bataklık, turba, ve çamurlu bataklık tortuları olarak birikir. Bunlar fülvik ve hümik asitten oluşur ve hümik asitin içeriği turbadan çamurlu bataklığa doğru artar.

Hüminin önemli miktarda bir fraksiyon olabilirliği ve hümik maddelerin değişik turbalardaki özelliklerinin farklı olduğu şu an bilinmemektedir çünkü bataklık yosunundan oluşan turba, kimyasal olarak funda turbadan veya odunsu ağaçlardan oluşan turbadan daha farklıdır. Toprak ekosistemine benzer sistemlerde dejenere olayı hariç oluşan hümik asit özelliklerine benzer. Teknik ve enstrümanlar ileride daha geliştiğinde, iyi dejenere edilmiş ve iyi dejenere edilmemiş sistemler arasındaki hümik maddenin farklıkları bulunacaktır. Sapropelik turbada bulunan hümik asitin özellikleri ise toprak kopyasından daha farklıdır.

3.2.2. Jeolojik hümik madde

Jeolojik hümik madde, linyit veya leonarditteki çeşitli kömür tiplerinden olan hümik maddedir. Bu hümik madde çoğunlukla, hümik asitten meydana gelir ve çok fazla hümin içerir. Bekleme sürecinden dolayı fülvik asitlerin çoğu diagenesis reaksiyonları ile sıkıştırılarak ve polimerize edilerek hümik asit formuna çevrilir. Liyçink (leaching) gibi çevresel proseslerden dolayı, fülvik asitin içeriği azalır böylece tortuların jeolojik yaşlarına göre, jeolojik ve paleontolojik hümik madde alt grupları oluşturulabilir**.**

3.2.3. Zirai hümik madde

Antropojenik hümik madde, tarımsal, endüstriyel, yerel atık ve kirlenmiş sulardaki materyalden türetilmiştir. Bu tip hümik maddeler, fülvik asit ve hümik asitten oluşur. Kirlenmiş kanallarda ve hendeklerdeki su çoğunlukla sarımtrak ve kahverengi arasında olan bir renktir. Bunun sebebi fülvik asitin fazla miktarda bulunmasıdır. Kümes hayvanlarının gübresinden türetilen fülvik asit, toprak fülvik asiti ile birbirlerine benzer olarak kabul edilmiştir.

BÖLÜM 4. HÜMİK MADDELERİN EKSTRAKSİYONU VE FRAKSİYONU

4.1. Ekstrantların Araştırılması

Sahici hümik maddelerin ekstraksiyonunu yapabilmek için düzgün bir analitik süreç gereklidir. İzolasyon ve saflaştırma prosesi, ekstraksiyon sürecinin önemli kısımlarıdır. Buradaki amaç, sahici hümik bileşiği birbirinden izole etmektir ve eşit ekstraksiyon materyallerinden veya kontaminantlardan ayırmaktır. Protein ve diğer bileşiklerin karışımından fülvik asiti ayırmadan ve saflaştırma süreci ile temizlemeden önce bu karışıma hümik asit denilemez. Kimya endüstrisinde, formik asit ile diğer organik asitlerin karışımına ise formik asit denilemez. Eğer bu asit diğer asitlerden ayırılırsa ve saflaştırılırsa, o zaman formik asit ismi ile kullanılabilir.
Ekstraksiyon prosesin başarısı, doğru ekstraksiyon kullanımına bağlıdır. Daha önceden bu ekstraksiyon için NaOH kullanılmıştır. Bu madde, hümik maddeler için ideal bir ekstranktant olarak kabul edilmiştir.

4.1.1. İnorganik ayıraçlar

Senelerdir bir çok inorganik çözücü, hümik bileşiklerin ekstraksiyon prosesindeki etkinlik gücüne göre değerlendirilmektedir . Böyle bir ideal ekstraktant için istenilen şartlara ulaşılırken, karışık sonuçlar ile karşılaşılabilir. Bazı maddeler örneğin seyretilmiş bazlar, hümik fraksiyonların nicel olarak uzaklaştırılması için belirlenmiş şartları sağlayabilir. Fakat bütün bazların, ekstraksiyon edilmiş olan hümik maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilediği ve modifiye ettiği düşünülebilir. Ekstraksiyonda kullanılan bazı inorganik maddeler tabloda listelenmiştir. Listelenmiş maddelerin arasında, özellikle NaOH, diğer listelenmiş kimyasallara göre ideal ekstraksiyon koşullarına daha fazla uymaktadır. Bu ayıraçın yeniden ortaya çıkmasına 1919'da Oden sebep olmuş ve o zamandan bu zamana NaOH ile yapılan ekstraksiyon metotu geniş çapta kabul edilmiş bir metot olarak

kabul edilmiştir. Günümüzde Oden'in orjinal ekstraksiyon prosedürü temel olarak aynıdır, fakat yeni modern standartlara uyum sağlaması için bazı modifikasyonlar yapılmıştır. NaOH, toprakta bulunan ve nicel olarak izole edilebilen hümik maddedeki en etkiliyici ayıraçtır. Saflaştırma prosesi esnasında kolayca çıkartılması da avantajdır.

Tablo 4.1. Hümik maddelerin ekstraksiyonu için kullanılan inorganik ayıraçlar

Asitler	Bazlar ve tuzlar
0.1 N HCl	0.1 N NaOH
0.025 N HF	0.5 N NaOH
% 1 H_3BO_3	0.1 M Na_2CO_3
0.1 N HI	0.5 M Na_2CO_3, pH 10. 5
0.01 N HBr	0.2 M Na pH 7. 0
0.0125 N H_2SO_4	0.1 M NaF
	0.1 M $Na_4P_2O_7$, pH 7. 0
	0.1 M $Na_4P_2O_7$, pH 9-10
	0.2 M Na_2 - EDTA
	0.1 M $Na_2B_4O_7$

4.1.2. Organik ayıraçlar

Toprakta bulunan hümik maddenin izolasyonunda ve ekstraksiyonunda organik ayıraç kullanımının sebebi, ekstrakte edilmiş üründe kimyasal değişikliği görebilmektir.

Tablo 4.2 Hümik maddelerin için kullanılan organik reaktifler

Asitler	Organik Çözücüler
Formik asit	Aseton nitril
Oksalik asit	Asetil-aseton
Asetik asit	Benzen
HCl	Kloroform
HBr	Diklorometan
HF	DMF
HI	DMSO
Hidrojen sülfür	Dioksan
Nitrik asit	Dietilsülfat
Sülfürik asit	Etanol
Nitrik asit	Eter
Hidrojen sülfür	Etilendiamin
Perklorik asit	Formamid
	Hekzametilentetramin
	Metilizobütilketon
	Fenol
	Piridin

Çeşitli organik çözücüler Tablo 4.2'de listelenmiştir. Bu maddeler, tek ayıraçlar gibi değişen konsantrasyonlardaki karışımlar olarak kullanılmıştır. Organik çözücü kullanımı, inorganik çözücü kullanımından daha fazla problem yaratır. Daha güçsüz ekstraktanttırlar. İnorganik ayıraçlardan farklı olarak, örneğin NaOH kolayca çıkartılan bir madde olarak, organik ayıraçlar saflaştırma prosesinde çok daha zorluk çıkarır.

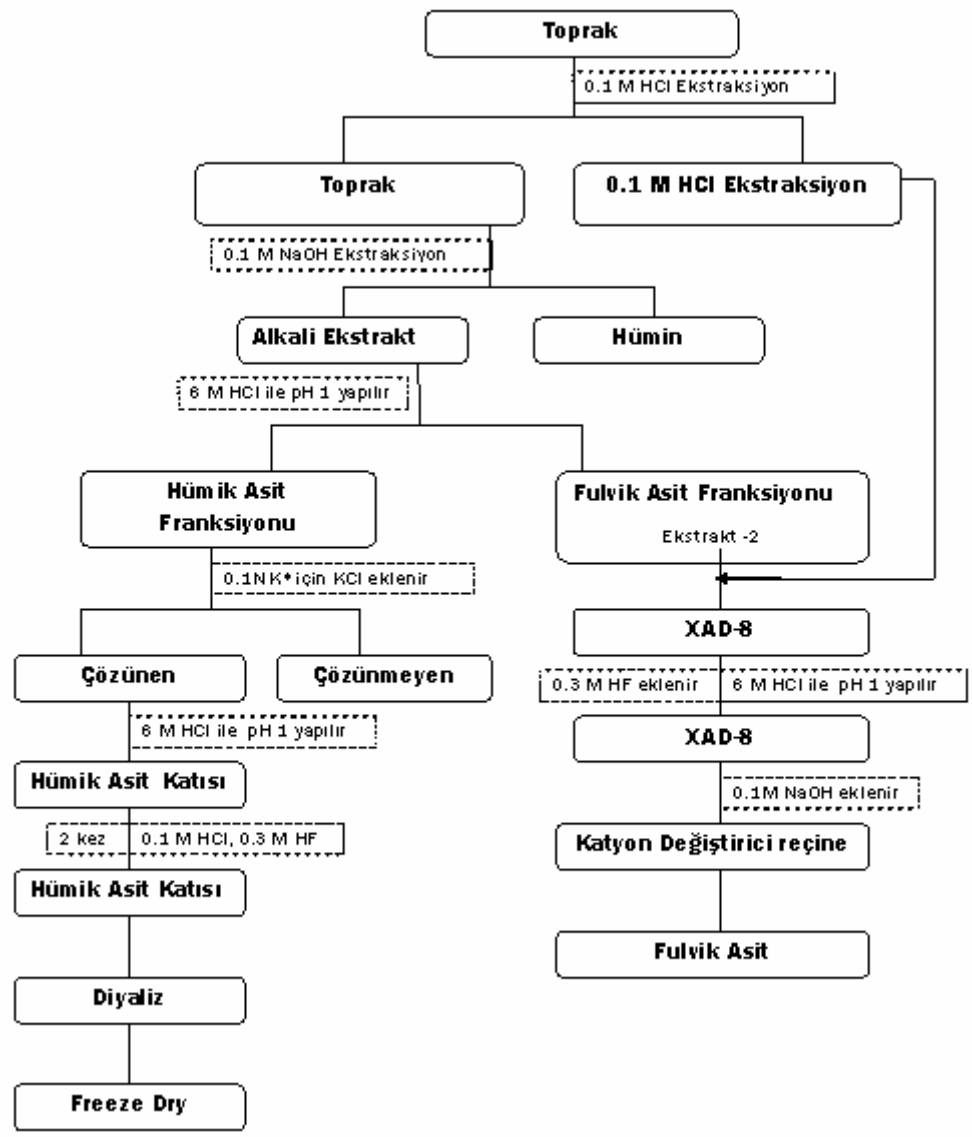
4.1.3. Su ile ilgili hümik maddelerin toplanmasi için kullanılan ayıraçlar

Su ile ilgili hümik maddelerin ekstraksiyonu ve izolasyonu için farklı yöntem seçilmesi gerekir çünkü bu hümik maddeler, dağıtılmış formlarında veya 'solüsyon' formundadırlar. Gerçekte bunlar makromoleküler kolloidler olarak 0.45 μm olmalıdır. Bunların, sudaki düşük konsantransyonlarından dolayı, düzgünce izole edebilmek için, konsantre olmaları gerekir ve analiz için de yeterli miktarda numune elde edilmesi gerekir. Bu sebepten dolayı bir çok metot geliştirilmiştir. Bu metotlar fiziksel ve kimyasal metotlar olarak ayırt edilebilir.

4.2. Karasal Hümik Maddedeki Ekstrantlar

4.2.1. Ekstraksiyon metotları

Topraklardan, turbalardan ve jeolojik tortulardan hümik maddelerin ekstraksiyonu için birçok metot mevcuttur. Bu metotların NaOH kulanılan prosedürden farkı yoktur. Sadece ekstrakte edilen materyalin fraksiyonu ve saflaştırılması ile değişir. Bilim adamlarının çoğunun kullandıkları temel prosedürler aşağıda açıklanacak ve saflaştırma varyasyonları incelenecektir.



Şekil 4.1. Topraklardan, turbalardan ve diğer karasal tortulardan ekstrakte edilen hümik maddelerin ekstraksiyonunun akış diyagramı

Hümik moleküller küresel olarak düşünülürse, kürenin büyüklüğü ne kadar büyük olursa, hümik asitin moleküler ağırlığının numerik değeri de o kadar büyük olur. Diğer faktörler, örneğin, özgül ağırlık bu ilişkiyi bozar. Çoğu bilim adamı hümik maddelerin spiral olduğuna karşı gelir, ama daha iyi bir genel kavram ilerleyene kadar bu yazarların hipotezi, sorunu yeterli bir şekilde çözebilir. Bilim adamlarının çoğu lineer büyüklük limitleri ile moleküler ağırlık limitlerini birbirinin yerine kullanır.

4.2.2. Fülvik asitin fraksiyonu

Fülvik asitin moleküler ağırlığının büyüklüğünden dolayı fraksiyonu, hümik asitin fraksiyonundan çok daha azdır. Sephadex jel filtrelemede, iki tane fülvik asit alt fraksiyonları elde edilir. Biri ağırlıklı bir fraksiyondur. Değişik bir prosedür kullanarak Stevenson, fülvik asitin sadece iki fraksiyona ayrılmasından taraftardır. Hümik asitin çeperleme ile ayrıldıktan sonra elde olan asiti, sızınım torbasına transfer edilir ve saf suya karşı sızınımı elde edilir. Üç dört gece sonra torbadaki renkli su ve diyalize olmayan fraksiyon toplanır ve XAD-8 reçine ile temizlenir. Waksman ise daha önceden fülvik asiti iki fraksiyona ayırdığını iddia etmiştir. Fülvik asit solüsyonun pH'ını 4.8'e ayarlayarak bunu hümik asit fraksiyonu ile asitleştirme ve çeperleme ile çıkardıktan sonra B-hümik asit isimli bir çökelti elde etmiştir.

4.3. Suda Bulunan Hümik Maddedeki Ekstrantlar

4.3.1 Ekstraksiyon metotları

Suda bulunan hümik maddenin ekstrasyonu ile ilgili olan proses, solüsyondaki hümik kolloidlerın konsantre edilebilmesi açısından büyük bir önem taşır. Bu hümik kolloidler genellikle sadece küçük konsantrasyonlarda mevcut değil, aynı zamanda fülvik asitleri de içeren bir kompozisyon ile boyut veya moleküler ağırlık olarak en küçük hümik maddelerdir. En yüksek kalitedeki materyali elde etmek için, gözenek büyüklüğü <0,42 mm olan bir mikro gözenek ile filtreleme, XAD veya Duolite A-7 reçine üzerine tutunma ile konsantrasyon bulma, inorganik ve organik kontaminanlardan izolasyon, ve dondurarak kuruma ile ekstraksiyon uygulanır.

Dondurarak kurutma ile ekstraksiyon metotu, suda hümik maddeyi toplamaya yarayan çok basit fiziksel bir metottur. Akarsuların ve bataklıkların siyah sularındaki hümik maddelerin ekstrasyonu ve izolasyonu için bu metot Tan tarafından kullanılmıştır. Bu metotta siyah su, mikrofiltrasyon (0,45 mm) ile filtre edilir ve hümik maddeyi konsantre edip toplamak için dondurularak kurutulur. Daha sonra, bu hümik ve fülvik asit, 0.1 M NaOH prosedürü ile dondurarak kurutulmuş numuneden izole edilir. Saflaştırma işlemi ekstraksiyon prosedürünün önemli bir parçasıdır ve önceden bahsedildiği gibi uygulanır. Tablodaki verilerden görüldüğü gibi, bu metot tavsiye edilmiştir ve IHSS XAD-8 reçine tekniğinin elde ettiği oranla aynı miktarda hümik madde vermiştir. İki metot arasındaki ekstrakte edilmiş hümik ve fülvik asitlerin total konsantrasyonlarında önemli değişiklikler görülmemektedir yani bu metotların ikisi de suda olan hümik maddenin ekstrasiyonu ve izolasyonu için uygundur. Fakat sulu bir ortamdan ekstrakte olan fülvik ve hümik asitlerin orantılı kompozisyonunda çok büyük bir değişiklik dikkate alınabilir. Dondurarak kurutma ile elde edilen hümik asit içeriği XAD-reçine metotu ile ekstrakte edilenden her zaman daha büyüktür. Bu FA/HA oranlarından da net bir şekilde yansımaktadır.

Tablo 4.3. Amerika'nın güneydoğusunda bulunan siyah sulardaki XAD-8 reçinesi ve yarıçapı

Siyah su	XAD-8 reçine (g/kg)	Yarıçap (g/kg)
550-230 / 2.3	720 - 280 / 2. 6	675 - 375 / 1. 8
430-240 / 1.4	726 - 274 / 2. 6	600 – 400 / 1. 5
405-104 / 1.2	725 - 275 / 2. 6	696 – 304 / 2. 3

4.3.2. Sudaki hümik maddenin fraksiyonu

Suda bulunan hümik maddelerin fraksiyon teknikleri konsantrasyon ve izolasyon teknikleri kadar gelişmemiştir. Çünkü çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaları, hümik maddeler için bir sorundur. Yani fraksiyon, sadece suda olan hümik maddelerin izole edildikten sonra ve yeterli miktarlarda toplandıktan sonra mümkündür. Konsantrasyon ve izolasyon teknikleri, hümik maddeyi tekrar bölmek için ilk adımdır. Verimli prosedürler, suda hümik maddelerin konsantrasyonu ve izolasyonunda mevcut olduğu için bu bileşiklerin fraksiyon edilmeleri kolay gözükmektedir. Leenheer tarafından bahsedilen çökelme metotu, çözücü ekstraksiyonu, adsorpsiyon kromatografisi, elektroforez ultrafiltrasyon gibi kimyasal

ve fiziksel fraksiyonlar buna örnek olarak verilebilir. Bu metotlar, karasal hümik ve fülvik asit fraksiyonlarından daha kısa olmasına rağmen aynıdır. Günümüzde ise karasal hümik madde için birkaç tane verimli fraksiyon prosedür geliştirilmiştir. Şu anda karasal hümik madde için oluşturulan fiziksel ve kimyasal posedürlerin, su ortamlarındaki hümik ve fülvik asitlerin fraksiyonu için uygulanmasında bir sakınca görülmemektedir.

4.4. Hümik Madde Çeşitleri

Hümik ve fülvik asit isimleri hümik madde çeşitlerini kapsar. Bu iki bileşik, ister sahici ister yapay veya operasyonal bileşikler olsun, ne hümik maddeleri fraksiyon ederek elde edilebilir, ne de hümik ve fülvik asitlerdendir. Hümik madde, hümik madde karışımdan meydana gelir. Bu karışımı oluşturan iki hümik madde hümik ve fülvik asitlerdir. Bu problem humusun örneksemesi ile açıklanabilir. Bu karbonhidrat protein veya lignin, humusu oluşturan bir bileşen tipidir ve karbonhidrat fraksiyonu veya protein fraksiyonun kil kısmını içerir. Toprağın kil kompleksi çeşitli kil mineralerinden oluşur. Örneğin kaolinit, halloisit, smectit, vermikulit ve klorit gibi. Kaolinit bir kil çeşitidir ve kil kompleksinin kaolinit fraksiyonu olarak da düşünülür.

4.4.1. Fülvik asit

Fülvik asit, alkali asit, suda çözülebilir hümik bileşik çeşitlerindendir. Sarı ve kahverengi-siyah renkli bir kolloid ve poli-dağıtılmış, amorfus hümik maddedir. Fülvik asit, hidrofilik özellikte olan yüksek asitli özelliklere sahiptir ve üç önemli hümik madde çeşitleri içinden moleküler boyutu diğerlerinden küçüktür.

Tablo 4.4**.** Hümik madde tiplerinin alkali, asit ve suda çözünüp çözünmemeleri

Hümik madde tipleri	Alkali	Asit	Su
Fülvik asit	çözünür	çözünür	çözünür
Hümik asit	çözünür	çözünmez	çözünmez
Hümin	çözünmez	Çözünmez	çözünmez

4.4.2. Hümik asit

Bu hümik madde çeşitli çözücülerde eriyebilen ama suda eriyemeyen hümik bir maddedir. Hümik asit; topraklarda, turbalarda ve su ortamlarında mevcuttur. Suda hümik asitin yoğun formuna kerogen adı verilir. Aerobik topraklardan gelen hümik asit, oksijensiz ortamlardan gelen hümik asitie benzer şekilde özellik gösterir. Hümik asit genellikle koyu kahverengi ve siyah arasında olan bir kolloideal poli-dağıtılmış bir maddedir. Bu madde hidrofilik özellik gösterir ve asitlidir. Nemli haldeyken hümik asitin tadı acı ve asitlidir. Moleküler ağırlığı çok yüksektir. Hümik asitin amorfus olduğu düşünülmesine rağmen, dondurucu kurutmadan sonra hümik asitin parçacıklarının çoğu, şekil olarak şekerin taneli kristalleri gibi rombiktir. Bu parçaların yüksek elektrostatik şarja sahiptir çünkü bu parçacıklar anında metal bir spatüle doğru çekilir bu özellikler, ince ve küçük parçacıklar için geçerlidir. Hümik asit bileşiğinin kül oranı genellikle düşük olur. Eğer saflaştırma esnasında seyretilmiş HCl - HF karışımı tedavi için kullanılırsa, hümik asit genellikle NaOH metodu ile ekstrakte olan hümik asitten daha yüksek oranda kül içerir. Stevenson'a göre bu polifosfat, ekstakte yüksek metal oranından kaynaklanır ve kül oranını düşürmek için yapılan tedaviler hümik asit kaybına neden olur. Hümik asit, fülvik asit gibi ısınınca erimez. Fakat, hava atmosferinde veya vakum içinde ısınınca bozulur. Vakum içinde ısıtma sırasında reçinenin benzer bir madde oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu madde su salımı ile meydana gelir. Fülvik asite benzer olarak, hümik asit yanmadan yer alır fakat 150-240^{0}C arasında oksitlenmeyle yanmaya başlayabilir. Geri dönüşü olmayan değişiklikle, 105^{0}C ısıtmada görülebilir. Hümik asitlerin çalışmalarında yüksek sıcaklıkların kullanımını Orlov tavsiye etmemektedir. Hümik asit kurutması daha iyi bir yöntem olarak önerilir. Bu yöntemde, P_2O_5 üzerine 50^{0}C de bir vakum içinde yürütülmesi gerekir.

Hümik asit fraksiyonları

Himatomelanik asit: Etanolde çözülen hümik asittir. Hümik asitin en çok bilinen fraksiyonudur. Ester bağlarında polisakkarit bileşikleri içermektedir.

Alfa (α) hümik asit: Bu fraksiyonun ayrılımından sonra geri kalan hümik asit fraksiyonudur yani etanolde çözülmeyen fraksiyondur. Daha önceden bu fraksiyona

hümik asit denilirdi ve etanol tedavisinden evvel ki orijinal hümik asite α-hümik asit ismi verilmişti. Fakat anlatıldığı gibi parçadan geri kalan hümik maddeye α-hümik asit ismi vermek ve orijinal maddeye hümik asit ismi kullanmak daha doğrudur.

Beta (β) hümik asit: Bu fraksiyon fülvik asit solüsyonundan Waksman tarafından izole edilmiş bir fraksiyondur. Fülvik asitin asitli solüsyonun pH'ını 4.8'e ayarlayarak bir tortu üretilir ve bu tortuya β-beta hümik asit denilir. Fakat hala fülvik asitin nasıl bir hümik asit fraksiyonu verebildiği sorgulanır. Bazı bilim adamlarına göre bu madde Al-humeyte kıyaslanabilir. Fakat şu anda, Al-fulveyt ismi daha uygundur. Fülvik asiti asitli solüsyonlarda çözünebilir açıklamasına rağmen Al-fulveyt formunda iken pH 4.8'de tortu yapabilir.

Kahverengi hümik asit: Bu hümik asit fraksiyonu, tuz solüsyonlarında (0.1 M NaCl veya KCl) çözülebilir.Yüksek dağıtımlı ve asitli reaksiyonlarda kahverengi zamanla kaybolur. Bu fraksiyon turbalarda, kahverengi kömürde ve alfisolstaki hümik asitlerde bulunur.

Gri hümik asit: Bu hümik asit fraksiyonu doğal tuz, (0.1 M NaCl veya KCl) solüsyonlarda çözülmeyen hümik asit fraksiyonudur. Kahverengi hümik asidi kadar asitli değildir ve gri rengi zamanla kaybolur. Bu gri hümik madde fraksiyonu, su içinde dağılmasına rağmen kolayca koagüle olmasıyla dikkati çeker.

Yüksek moleküler ağırlık fraksiyonu (m.a > 30,000): Bu hümik asit fraksiyonu sephadex G-50 jel filtrasyon ayrılımından ilk elute olan hümik asit fraksiyonudur. Toplam hümik asit bileşiğin %50'sini oluşturur.

Düşük moleküler ağırlık fraksiyonu (m.a = 30,000 – 50,000): Bu hümik asit fraksiyonu sephadex G-50 jel filtrasyon ayrılımından sonra hümik asit fraksiyonu yapılır. Neredeyse, toplam hümik asit bileşiğin %50'sini oluşturur.

A, B, Rp ve P fraksiyonları: Dört çeşit hümik asit, A, B Rp ve P şekilde ayırt edilir. A ve B hümik asit fraksiyonları ve Simon ve Speicheman'in eski mototuna göre, 1 N $MgSO_4$ kullanarak fraksiyon elde edilmiştir. $MgSO_4$'da çözülmeyen fraksiyona A tipi denilir. Çözülen fraksiyona B tipi denilir. Bu yüzden bu tip hümik

asitler fraksiyon bölümünde bahsedilir. Hümik asit, Rp ve P tipleri absorpsiyon spektra ve log k değerlerinden ayırt edilebilir. P tipindeki hümik asitler, jel kromatografi kullanarak Pb (kahverengi) ve Pg (yeşil) fraksiyonlarda bölünebilir. Yeşil hümik asit fraksiyonun varlığı bir kısım bilim adamı tarafından reddedilmiştir.

4.4.3 Hümin

Bu tip hümik madde, alkali ve asitli çözücülerde çözülemez. Hümin, hümik ve fülvik asitler için seyretilmiş alkali ile toprağın ekstraksiyonu yapıldıktan sonra, geri kalan maddedir. Bu maddenin çözülememesi ekstraksiyonda ve izolasyonda yaşadığı zorluklardan dolayıdır. Bu yüzden hümin, en az dikkati çeken bileşiktir. Yoğunlaştırılmış hümik asitlerin kil mineralleri, mantarlı melaninlerin ve paraffinik bileşiklerin karışımları hümini oluşturur. Hatcher, hüminin kil-hümik asit kompleksi olduğuna karşı gelir ama diğerleri, hüminin kompozisyonunun, hümik asitlerinkine onun kadar aromatic olmasına rağmen benzediğine inanır. Hümin moleküldeki alfatik polisakarit bileşiklerine bağlıdır bu yüzden hümin, alkali çözücülerde çözülemez.

BÖLÜM 5. HÜMİK MADDENİN KİMYASAL KOMPOZİSYONU

5.1. Elementel Kompozisyon

5.1.1 Ağırlık yüzdesi

Hümik maddenin elementel kompozisyonu çok önemli bir konudur çünkü bir grup elemental kompozisyonun varlığını cok eleştirilmiş ve diğer grup hümik maddeyi karakterize eden bir elemental kompozısyonun varlığını savunulmuştur. Ekstraksiyon prosedürleri, hümik maddelerin elemental kompozisyonundaki değişiklikleri etkiler. Fakat, bu konunun daha net olmadığı ve daha detaylı araştırma ile çözülmesi gerekir. Elemental kompozisyon ölü bir konu gibi gözükse de, çoğu, tropikal ve ılımlı topraklar için büyük bir önem taşır.

Tablo 5.1. Tropikal ve ılımlı bölge topraklarından ve çeşitli çevrelerden ekstrakte edilen hümik asitlerin (HA) ve fülvik asitlerin (FA) elementel kompozisyon özeti

Topikal bölge toprakları için,

	% C	% H	% O	% N	% S	% C / N
HA Alfisoller	52. 3	5. 2	37. 2	3. 6	n. d	14. 5
HA Andosoler	58 .5	3. 9	34. 8	3. 8	0. 3	15. 4
HA Oksisoller	54. 5	4. 4	38. 0	3. 1	n. d	17. 5
FA Andosoler	48. 9	4. 3	44. 5	2. 3	n. d	21. 3

Ilımlı bölge toprakları için,

	% C	% H	% O	% N	% S	% C/ N
HA-Alfisoller	56. 8	5. 0	33. 6	4. 6	n. d	12. 3
HA-Aridisoller(s.)	54. 5	4. 1	36. 4	5. 0	n. d	10. 9
HA-Histosoller (t)	58. 7	5. 0	32. 9	3. 4	n. d	17. 3
HA-Inseptisoller	51. 4	5. 4	39. 1	4. 1	n. d	12. 5
HA-Mollisoller	53. 7	4. 3	36. 6	3. 7	0. 4	15. 2
HA-Spodosoller	53. 1	4. 9	39. 2	3. 5	0. 5	12. 9
HA-Ultisoller	50. 5	5. 2	40. 0	3. 9	n. d	18. 4
FA-Inseptisoller	47. 9	5. 2	44. 3	2. 6	n. d	37. 8
FA-Spodosoller	50. 6	4. 0	44. 1	1. 8	0. 3	28. 1
FA-Ultisoller	45. 1	4. 5	48. 0	2. 2	0. 3	20. 5
Linyit	52. 6	2. 8	31. 8	2. 0	0. 7	26. 3
HA-Linyit	57. 4	3. 9	36. 8	1. 2	0. 8	47. 8
FA-Linyit	46. 4	4. 4	45. 8	1. 5	0. 6	30. 9
HA-suda	49. 6	4. 8	43. 5	2. 1	n. d	23. 6
FA-suda	50. 8	4. 3	43. 1	1. 6	n. d	37. 8
HA-yapay	59. 8	4. 8	33. 6	1. 8	n. d	33.2

Bu bölgelerdeki çeşitli topraklardan ekstrakte olan hümik ve fülvik asitlerdeki C, H, O, N, ve S içerikleri analiz edilmiştir. Bunlar Hümik maddenin en önemli elementleri sayılır ve özeti örnek verilmiştir. Listelenmiş linyit numuneleri Kuzey Dakotadaki tortularından ve linyit-hümik ve fülvik asitlerin verilerinden elde edilmiştir. Mathur, Parnham, Steelink, Tan, Lobartini verilerden rapor edilmiş verilerin ortalamaları incelemiştir. Sudaki hümik asit ve fülvik asitin elemental kompozisyonları da Lobartini, Thurman ve Malcolm tarafından incelenmiştir. Bu hümik maddelerin ekstraksiyonu için siyah su numuneleri, Amerikan'ın Okefenokee bataklarından, Satilla, Ohopee, ve Suwannee akar sularından temin edilmiştir.

5.1.1. C/N oranı

Karbon ve azot çoğunlukla ekin tortularının bozunum prosesinin indeksi olarak bilinir. Sebze ekinler için bu değer 13 ve 20 mm arasında değişir. Mısır saplarında 40 mm, saman ve tahıl ekinlerinde 80 mm ve talaşta 500 ve 800 mm arasındadır. Bitki tortuların bozunumu, karbon ve azotun kaybı ile sonuçlanır. Yani karbon ve azot devirinden gelen proseslere bağlıdır. Fakat, serbest olan C'nin birazı ve fazlaca N miktarı mikrobiyal hücrelere katılmıştır veya hümik maddelerin formasyonu için kullanılan maddelerin içine katılmıştır. Bu prosesler C/N oranının değerlerinin düşmesine sebep olur ve sonunda topraklarda sabit değerlere ulaşır. Çoğu topraklarda, bozunum hemen hemen bitmek uzere iken C/N oranı 10 ve 15 mm arasındaki dar limitler içinde olur, yani burada organik madde bozunumu yeni organik materyallerin sentezi ve birikimi ile eşittir

5.1.2. Atomik yüzde

Hümik maddelerin yapısal formüllerini çalışmak ve keşfetmek için atomik yüzdelikleri kullanılır. Hümik maddenin temel kompozisyonunu ifade etmek için kullanılan metot Doğu Avrupa ülkelerinde yaygındır. Atomik yüzdeler, bu maddelerin kompozisyonunu ve moleküler yapılarındaki rollerini, ağırlık yüzdelerinden daha iyi ifade edilir. Orlov, atomik yüzdelerini, moleküler ağırlıkları ve formülleri belirlemek için ve hümik asitlerin iki grubunun (birinin atomik yüzdesi %40 - %42 C, diğerinin ise %37 - %38 C) tanıtımı için kullanmıştır. Atomik

yüzdeleri ve atomik oranları, iki tip hümik asitlerin tanıtımı ve hümik maddelerin yapısal formüllerini tasarlamaya yardımcı olmaktadır.

Tablo 5.2. Tropikal ve ılımlı bölge topraklardan ve çeşitli çevrelerden ekstrakte olan hümik asitlerin (HA) ve fülvik asitlerin (FA) elementel kompozisyonun atomik yüzde olarak özeti

Tropikal bölge toprakları için,

	% C	% H	% O	% N
HA-Alfisoller	35. 9	42. 8	19. 2	2. 1
HA-Andosoller	43. 4	34. 8	19. 4	2. 4
HA-Oksisoller	39. 4	38. 1	20. 6	1. 9
FA-Andosoller	36. 0	38. 0	24. 6	1. 4

Ilımlı bölge toprakları için,

	% C	% H	% O	% N
HA-Alfisoller	38. 9	41. 1	18. 5	2. 2
HAAridisoller(s.)	40. 3	36. 4	18. 7	2. 3
HAHistosoller(t)	40. 1	41. 0	19. 0	2. 5
HA-Inseptisoller	34. 5	43. 5	19. 7	2. 4
HA-Mollisoller	39. 6	38. 0	20. 1	2. 3
HA-Spodosoller	36. 8	40. 7	20. 4	2. 1
HA-Ultisoller	34. 5	42. 7	20. 5	2. 3
FA-Inseptisoller	32. 9	42. 8	22. 8	1. 5
FA-Mollisoller	32. 1	37. 1	30. 1	0. 7
FA-Spodosoller	38. 0	36. 0	24. 8	1. 2
FA-Ultisoller	30. 9	37. 4	30. 8	0. 9
Linyit	47. 1	30. 1	21. 3	1. 5
HA-Linyit	43. 2	35. 2	20. 8	0. 8
FA-Linyit	34. 4	39. 1	25. 5	1. 0
Turba	37. 6	43. 9	16. 8	1. 7

Bu verilere göre, her C atomu için en azından bir tane H atomu vardır. Ayrıca, hümik madderlerin, yaklaşık olarak bir O atomu ve iki C atomuna içerdiği bellidir. Yine de, hümik asitin N içeriği fülvik asitinkinden daha çoktur. Karasal topraklardaki hümik asitlerin nitrojen atomik yüzdeleri, fülvik asitlerinkinden yaklaşık olarak iki kat kadar daha fazladır. Ağırlık yüzdeleri ile karşılaştırınca, atomik yüzdelerin ifade edilmiş kompozisyonundaki varyasyonu oldukça küçüktür. Topraklarda ve su ortamlarında hümik ve fülvik asitler, oldukça dar ve sabit limitler arasında C, H, O, ve N atomik yüzdeleri gösterilmiştir. Bu sayede kullanıma hazır olan maddelerin yerine, sahici doğal bileşiklerin varlığı görülmüştür.

5.1.3. Hümik maddelerin iç oksidasyonu

Tablo 5.2'deki parametreler, hümik maddelerin iç oksidasyon değerlerini içermektedir. Bu değer hümik maddelerin diamagnetik değişikliklerini incelemek adına çok önemli bir yer tutar.

5.1.4. Atomik oranlar

Yapısal formülleri veya ağırlıklarını oluşturmak için H/C, O/H, O/C, ve N/C atomik yüzdelerin oranlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu atomik yüzdelerin oranlarını hümik maddelerin tanıtımı için kullanılır. Bu nedenle, Tablo 5.2'deki verilerden atomik oranlar hesaplanarak Tablo 5.3'te listelenmiştir. H/C atomik oranları 0.90 ve 1.35 arasında olan hümik maddeleri standart değerlere uygundur. Bu verilere göre hümik molekülünde her karbon atomuna bağlı bir hidrojen atomu vardır. Su da hümik maddenin atomik H/C oranları da belirlenmiş limitler arasına denk gelmektedir. Fakat Ishiwatari'nin göllerindeki hümik maddelerin H/C oranları topraktakilerinden daha yüksektir. Hümik maddeler için şuanki 1.35 maksimumu, H/C oranları > 1.3 iddasına uygun olduğu ve hümik olmayan bileşiklerin varlığına işaret etmektedir. Tablo 5.3'de gözüktüğü gibi, bitki tortuların H/C oranı 1.5'tir. O/C atomik oranları, standart değerlere uymaktadır. Bu verilere gore, toprak hümik asitleri toprak fülvik asitlerden ayrılabilir. Hümik asitler 0.421 ve 0.657 arasındaki O/C değerlerden karakterize olur. Bu atomik oranlar, hümik asitlerde (ortalama 0.5) fülvik asitlerinkinden (ortalama 0.7) daha düşüktür. O/C oranı, hümik bileşiklerin birbirinden ayrılmasındaki en iyi parametredir. Sudaki linyit hümik maddenin O/C oranları, toprak hümik maddenin O/C oranlarına yaklaşık bir değerdedir. Bu değerler linyitden ekstrakte edilmiş hümik asitlerin, fülvik asit bileşiklerinkinden daha düşüktür. Fakat, suda bulunan hümik ve fülvik asitlerin aralarında O/C değerlerin pek farkı yoktur bu yüzden sudaki fülvik asitin O/C oranı, hümik asitinkinden daha yüksektir. Tablo 5.3'teki verilere göre, N/C oranları da hümik ve fülvik asitleri ayırt etmek için yeterlidir. Dikkat edilirse, toprak hümik maddeleri 0.048 ve 0.077 arasında N/C oranlarını belirtir ve fülvik asitlerin N/C oranları sadece 0.022 ve 0.046 arasındadır.

Tablo 5.3. Hümik ve fülvik asitlerlerde ve çeşitli materyallerde bulunan elementlerin atomik oranları

	H / C	O / H	O / C	N / C
HA-Alfisoller	1.192	0.449	0.539	0.058
HA-Andosoller	0.802	0.559	0.447	0.055
HA-Oksisoller	0.967	0.540	0.523	0.048
FA-Andosoller	0.055	0.647	0.683	0.039
HA-Alfisoller	1.021	0.392	0.432	0.071
HA-Aridisoller(s.)	0.903	0.055	0.501	0.077
HA-Histosoller(t.)	1.022	0.412	0.421	0.050
HA-Inseptisoller	1.352	0.417	0.564	0.069
HA-Mollisoller	0.960	0.529	0.508	0.058
HA-Spodosoller	1.105	0.501	0.554	0.057
HA-Ultisoller	1.237	0.480	0.594	0.067
FA-inseptisoller	1.301	0.533	0.693	0.046
FA-Mollisoller	1.155	0.811	0.938	0.022
FA-Spodosoller	0.947	0.689	0.653	0.032
FA-Ultisoller	1.210	0.824	0.997	0.029
Linyit	0.639	0.708	0.524	0.032
HA-Linyit	0.815	0.591	0.481	0.019
FA-Linyit	0.136	0.652	0.741	0.029
Turba	1.167	0.383	0.837	0.044

Elementel kompozisyona ek olarak, grup kompozisyonuda hümik maddeleri karakterize etmek için kullanılabilir. Bu kompozisyon sayesinde elementlerin atom veya bileşiklerin kimyasal parçaları bilinebilir. Grup kompozisyonu, hümik maddelerin kimyasal ve yapısal özelliklerinin belirlemelerinde önemli bir rol oynar. Hümik maddelerin yapısal bir formülü oluşturmak ve kimyasal davranışlarını incelerken, grup kompozisyonu hakkında bilgi olmadıkça bu inceleme eksik olur. Hümik maddelerin kimyasal reaksiyon karakteristikleri belirli bir grup kompozisyonuna bağlıdır. Bu, hümik molekülde kaç tane atomun mevcut olduğunu bilmek için yeterli değildir. Fakat atomların oluşturduğu parçaların hakkında bilgi edinmek için gereklidir. Grup kompozisyonu ile ilgili, literatürde çok kez bahsedilmesine rağmen. Şu andaki bilgilere göre, fonksiyonel grup kompozisyonu ve grup-bileşik kompozisyonudur.

Karboksil gruplar: En çok kullanılan belirleme metotu Ca-asetat titrasyon metotudur. Bunun dışında başka kimyasal metotlar da mevcuttur. Karbon-13 NMR spektroskopisi ve röntgen ışının kırınım analizi hümik maddelerde bulunan COOH miktarını belirlemek için kullanılan bir metottur . Rapor edilen değerler çok büyük variyasyonlar gösterir. Bunun sebebi, metotların farklıklarından kaynaklanmaktadır. Bu verilerin uyuşmazlık yarattığı ve değerlendirilmesi gerektiği düşünülmesine

rağmen, aynı analitik prosedürlerle elde edilen veriler uyuşmakta ve varyasyonları sadece dar limitler arasındadır

Tablo 5.4. Jeolojik tortularda, nehirler ve bataklıklarda ve tropikal bölgelerdeki hümik maddelerin meg /g cinsinden toplam asidite özeti

	Karboksil	Fenolik hidroksil	Toplam asidite
HA-Alfisol'ler	3. 9	2. 8	6. 8
HA-inseptisol'ler	2. 4	3. 6	6. 0
HA-Spodosol'ler	5. 4	3. 5	8. 9
HA-Ultisol'ler	3. 7	4. 4	8. 1
FA-Spodosol'ler	8. 5	3. 8	12. 3
FA-Ultisol'ler	5. 2	0. 9	6. 1
HA-Linyit	6. 6	4. 9	11. 5
FA-Linyit	3. 4	2. 5	5. 9
HA-suda	4.1	2. 4	5.8
FA-suda	3. 9	2. 3	6. 2

Fülvik asitlerdeki COOH miktarı, hümik asitlerdekinden daha yüksektir. COOH grupların miktarı moleküler ağırlıkları ile ters bir ilişkisi vardır. Fülvik asitlerin moleküler ağırlıkları, hümik asitlerin moleküler ağırlıklarından daha azdır. Bu, oksijen içeren fonsiyonel grupların, diğer doğal organik polimerlerdense, fülvik asitlerde en yüksek olduğunu kanıtlar. COOH konsantrasyonu karbonizasyon ile azalır. Hümik madde formasyonu ve dönüşü Kumada tarafından geliştirilmiştir. Hümik asit ve fülvik asit bütün biyolojik saldırmaları sonucunda diamagnetik olarak kerojen veya kömüre dönüşür. Alifatik, aromatik karbonların tepeleri, orjin (topraklardaki değişikliklerden) ve analiz edilen hümik madde çeşitine göre değişebilir. Bu tepe çözümleri, grup kompozisyonu, yüzdelerin spektranın entegrasyonu ile hesaplanmasının temelini oluşturur. Grup kompozisyonu verileri Tablo 5.5 te verilmiştir. Fülvik asitler genellikle, alfatik C için kuvvetli bir sinyal ile idare edilen bir spektra sergiler. Entegrasyon ile alifatik karbonun yüksek yüzdeliklerini verir. Atomik C sinyalleri genelde çok zayıf tepeler olarak görülür bunlar fülvik asitlerde olan aromatik karbonun düşük yüzdeliklerine çevrilir. Hümik asitler zayıf sinyalli alifatik spektra gösterir, ama aromatik bölgelerde çok güçlü sinyaller verir. Bu, entegrasyon ile alifatik karbonun düşük yüzdeliklerini ve aromatik karbonun yüksek yüzdeliklerini verir. Bu veriler, siyah akarsularda bulunan fülvik asitin grup kompozisyonunu, toprak fülvik asitlerinkine benzediğini gösterir. Örnek olarak Güneydoğu Amerika'nın akarsularında bulunan sudaki fülvik asit allochthonous'dır. Aromatiklik veya alifatiklik ile ilgili veriler, sadece denge, ve

hümik maddelerin kimyasal davranışlarına değer biçmek için değil, aynı zamanda hümik maddelerin çeşitlerini ayırt etmek için de önemlidir.

Tablo 5.5. Siyah sulardan ve linyitten ekstrakte edilen hümik ve fülvik asitlerin ortalama grup bileşiklerinin kompozisyonları.

	Alifatik	Aromatik	Karboksil
Humik asit (top.)	37. 3	51. 6	11. 1
Fulvik asit (top.)	61. 6	20. 7	17. 7
Fulvik asit (siyah su)	61. 6	22. 3	16. 1
Linyit (jeo.)	63. 3	30. 6	6. 1
Humik asit (jeo.)	27. 2	63. 8	9. 0
Fulvik asit (jeo.)	45. 7	34. 9	19. 4

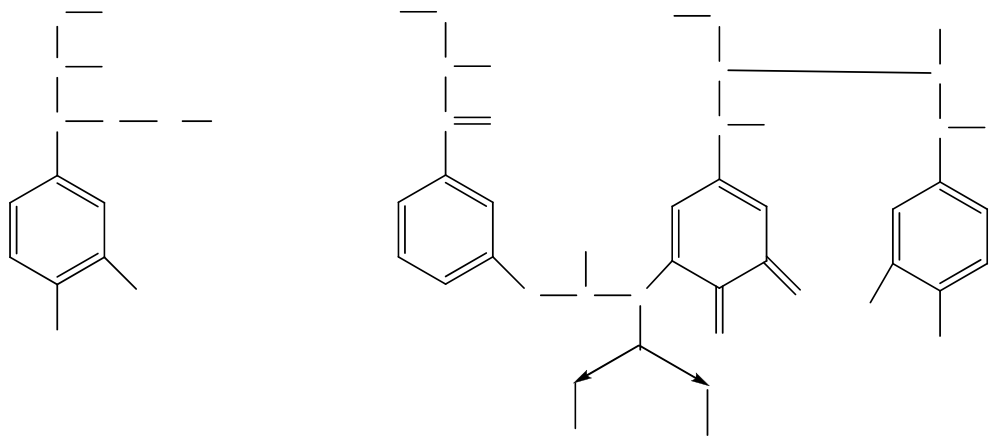
5.1.5. Formül ağırlıklarının hesabı

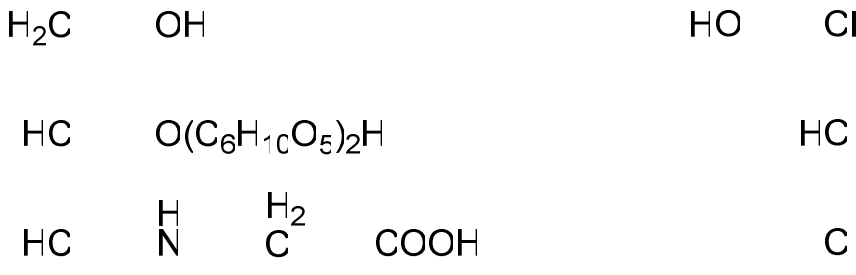
Hümik asitin formül ağırlıkları da ilgi çekmiştir. Krenik ve apokrenik asitler için ilk formüller Berzelius tarafından sunulmuştur. Hümik asit kimyası, modern bilim olarak geliştikçe ve daha fazla formüller meydana çıktıkça, ağırlık formülleri, bir tartışmaya dönüşmüştür. Maalesef, fikirler arasındaki farklar bilimsel topluluğu polarize etmiş ve sonuç olarak ikiye bölünmüştür. Gruplardan biri hümik maddelerin formül ağırlıklarının varlığına inanır. Diğer grup ise bu konuda çok eleştiride bulunmuştur. Formüllerin oluşturulması için, bir çok metotlar ortaya sunulmuştur. Hümik asitler için uygun yapısal formüller oluşturulabilir mi sorusunu Steelink net bir şekilde ‘evet’ ile cevaplamıştır. En modern metotlar Schnitzer ve Schulten tarafından rapor edilmiştir. Bu metotlar, hümik yapıların formüllerini ve grafik modellerini görebilmek için, pyrolysis-alan kütle spektrometri ve curie-puan pyrolysis-gaz kromatografi gibi gelişmiş metotları incelemiştir. Bu metotlar çok komplekstir aynı zamanda çok pahalıdır ve bundan dolayı, bazı bilim adamları için ulaşılmazdır. Steelink ve Orlov tarafından önerilen metotlar o kadar kompleks değildir, ama yine de niteliklidir ve kolayca takip edilebilir. Sonuç olarak ikisi de, atomik yüzde olarak elemental kompozisyonları, hümik maddelerin formül ağırlıklarının hesaplamaları için atomik oranları kullanılmıştır.

5.2. Moleküler Yapılar

Hümik maddeler için moleküler yapının formasyonu, moleküler formüller ile ilişkilidir. 1989’da Humic Substances II. In Search for Structure başlığın altında,

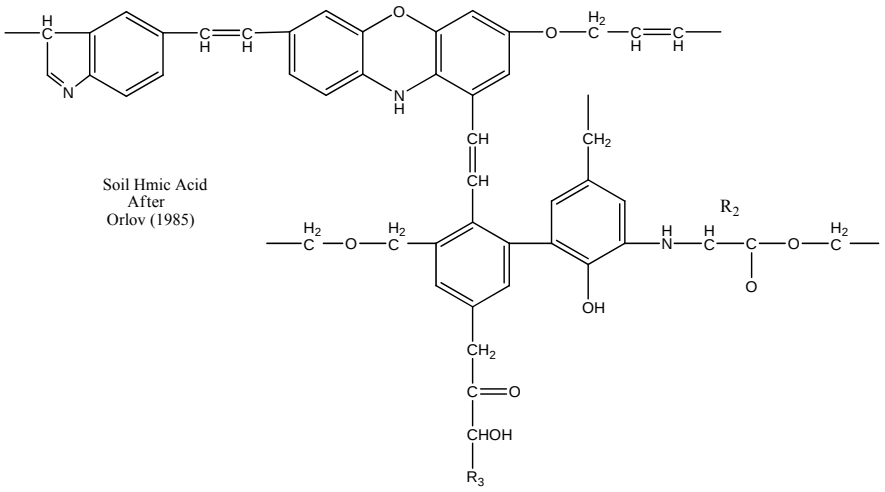
International Humic Substances Society (IHSS) tarafından bir monografi yayınmıştır. Fakat, moleküler yapının çalışmaların detaylarını, Stevenson ve Orlov açıklamıştır. Bu moleküler yapılar ile ilgili teorilerin hepsi, hümik maddelerin çeşitli bozunum analizlerinden elde edilen aromatik bileşenlere veya fenolle etki etmiştir. Bu, özellikle IHSS monografisi ile gösterilmiştir ve bozunum teknikleri üzerine çok etkileri vardır. Fakat yapısal kavramları ve hümik maddelerin karakterize eden dizaynları üzere eksik kalır. Oksidatif bozunum, hidrolitik bozunum, indirgeyici yarılma ve ısıl bozunum teknikleri her zaman fenol veya benzoik-benzen üniteleri verir. Örnek olarak metoksibenzaldehitler, metoksibenzenkarboksilik asit, hidroksibenzen, dihidroksibenzen verilebilir. Flaig ve Steelink'in protein kavramına gore hümik asit yapıları şu şekilde yazılabilir:



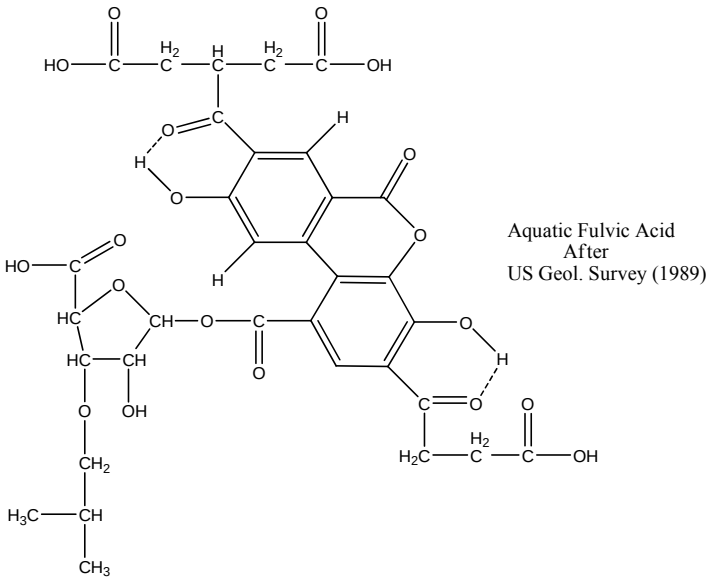


5.2.1. Fenol- Protein Yapısı

Orlov ve U. S. Geologic Survey'den gelen fenol-protein teorisinin yapısal modelleri şu şekilde yazılabilir:



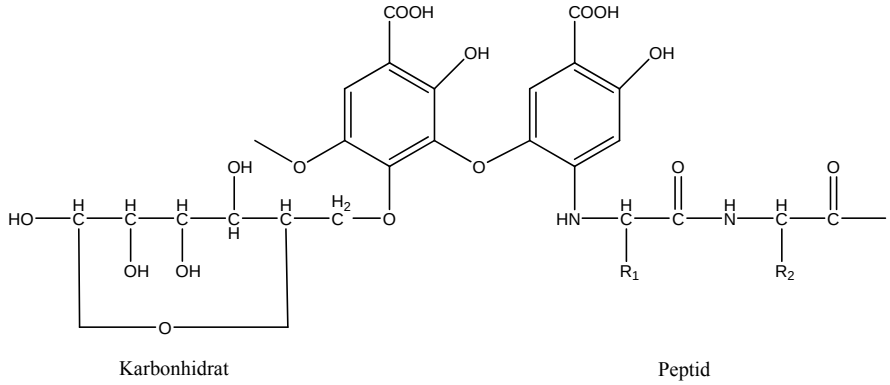
Şekil 5.1. Fenol protein yapısı (a)



Şekil 5.2. Fenol protein yapısı (b)

5.2.2. Şeker-Amin Yapısı

Stevenson'ın dimer kavramına dayanan revizyon edilmiş bir hümik asit yapısal modeli ise şu şekilde yazılabilir:



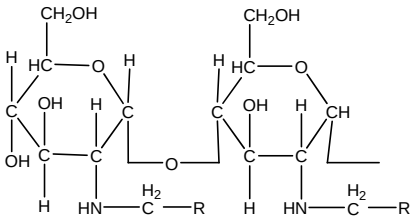
Şekil 5.3. Şeker amin yapsı

Bu tip yapılar, suda bulunan hümik maddeler için karekteristiktir. Suda bulanan hümik asit yapıları için en önemli maddeler şeker, amin veya amino asittir. Sulu ortamlarda hümik madde formasyonu için gerekli bitki materyalleri linyit içermemektedir. Özellikle deniz çevrelerinde, varillerde, yosunlarda, ve planktonlarda hümik asit sentezi için önemli kaynaklar çoğunlukla karbonhidratlardan oluşturulmaktadır. Bu nedenle bu tip hümik asitler eğer karasal materyallerden etkilenmiyorlarsa, sadece karbonhidrat ve protein ünitelerden oluşan moleküler yapılarını sergiler. Daha önceden de bahsedildiği gibi, glikozlamin isimli şeker amin kompleksler, maillard reaksiyonunda üretilir. Glikozamin ünitelerinin yoğunlaşmalarını veya polimerizasyonunu, hümik maddelerin oluşturdukları düşünülebilir. Hümik asitin yapısal modelinde görüldüğü gibi iki veya daha çok glucosylamine grupları birbirine oksijen bağları ile bağlanmıştır.

5.3. Hümik Asit Yapılarının Bilgisayardaki Modelleri

Bilgisayar teknolojisinin son günlerdeki ilerlemeleri ile hümik maddelerin moleküler yapıları, birçok bilgisayar model denemeleri yapılmıştır. Birçok metotun mevcut olmasına rağmen, benzerlikten dolayı sadece üç tane metot üzerine durulacaktır.

Şeker amine yoğunlaşma teorisini göre, iki glikozamin bağlantısından oluşan hümik asitin yapı şu şekilde yazılabilir:



Şekil 5.4. İki glikozaminden oluşan hümik asit yapısı

BÖLÜM 6. HÜMİK MADDELERİN ZİRAİ ÖNEMİ

6.1. Hümik Maddelerin Topraklardaki Önemi

Toprak organik maddesi, toprakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik karekteristiklerini pozitif bir şekilde etkiler. Hümik asit, bu etkinin sebebi ile organik ve humus fraksiyonunun aktif parçaları olarak kabul edilir.

6.1.1. Hümik maddelerin toprağın fiziksel özelliklerine etkisi

Toprakların fiziksel özellikleri, hümik maddeyi oluşturan toprak organik maddesinin ilavesinden dolayı değişir. Bu değişiklikler genellikle birbirlerine bağlıdır ve bir fiziksel özellikteki değişikliğin ardından diğer fiziksel özelliklerin değişiklikleri de takip edilir. Yüksek organik maddeli topraklar genellikle yüksek su tutma kapasitesine sahiptir. İyi gelişmiş yapılar, düşük yoğunluk değerleri sergiler ve bu organik maddeler genellikle dallanmış bir yapı gösterirler.

6.1.2. Hümik maddelerin toprağın kimyasal özelliklerine etkisi

Hümik madde, toprağın kimyasal özelliklerini çeşitli şekillerde etkiler çünkü hümik madde bir çeşit kimyasal reaksiyonları meydana getirir. Daha önceden de bahsedildiği gibi, hümik maddenin kimyasal davranışı, genellikle iki fonksiyonel grupla kontrol edilir. Bunlar, karboksil ve fenolik-OH gruplarıdır. Karboksil gruplarının protonları, pH 3.0 ile ayrılmaya başlar. pH > 3.0 iken, yük çok küçük veya sıfır bile olabilir. pH 9.0 iken fenolik-OH gruplarının protonları ayrılır ve hümik molekülü negatif bir yüke sahip olur. Bu yüzden doğal topraklardaki hümik maddelerin fonksiyonel gruplarının ayrılımındaki pH dereceleri önem taşır.

6.1.3. Hümik maddelerin topraklardaki indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarına etkisi

Topraklarda indirgeme ve yükseltgenme reaksiyonları (redoks) kimyasal prosesler ile ilgilidir. Bunlar, hümik maddenin formasyonunu ve birikmesini etkiler. Yükseltgenme ortamlarına kıyasla indirgenme ortamlarında daha fazla hümik madde oluşur. Bu, turba formasyonlarından da belli olur. Hümik madde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarına sebep olduğundan dolayı çevredeki redoks sistemlerini de etkiler.

6.1.4. Hümik maddelerin toprağın biyolojik özelliklerine etkisi

Hümik maddeler, enerji bakımından iyi bir materyaldir. Bitkilerdeki mikrobiyal büyüme ve topraklardaki biyokimya dönüşümünde önemli bir rol oynar. Bu hümik maddeler, mikrobiyal maddelerden oluşur. Bunlar, karbonhidratlardan ve proteinlerden daha dengelidir. Fakat çok fazla enerji içerdiği için, hümik bileşiklerin bozunumu çoktur. Bu yüzden toprak organizması tarafından CO_2 ve H_2O şeklinde ayrılır.

6.2. Hümik Maddelerin Bitkilerin Büyümesindeki Etkisi

Toprakdaki organik madde, bitkinin büyümesi açısından büyük bir önem taşır. Bu etkinin sebebinin hümik bileşikler olduğu yeni açıklanmıştır. Hümik madde, toprağın çeşitli organik ve inorganik parçaları ile kompleks reaksiyonlarına girer. Bitki büyümesini ve ekin üretimini doğrudan etkiler. Hümik madde toprağın üretkenliğini etkiler ve bu etki, toprakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik koordinasyonlarını değiştirerek yapılır. Bundan dolayı, hümik asitlerin direk etkisi görülür. Hümik asit ile ilgili bilgiler arttıkça, hümik maddenin bitkileri etkilediği kanıtlanmıştır. Bitkilerin beslemesinden, bitki fizyolojisindeki proseslerden, bitki büyüme ve ekin üretiminden dolayı hümik madde, bir şekilde bitkinin bütün bir hayatını etkilemektedir. Ayrıca hümik asitteki bulunan küçük miktarlardaki organik maddeler de bitki büyümesinde büyük bir etkiye sahiptir.

BÖLÜM 7. HÜMİK MADDENİN ÇEVRESEL ve ENDÜSTRİYEL AÇIDAN ÖNEMİ

7.1. Hümik Maddenin Çevresel Önemi

Hümik madde, farklı elektrokimyasal ve iyon değişimi davranışlarından dolayı, çevrede çok önemli bir rol oynar. Topraklarda ve biyokimyasal dönüşümlerdeki fonksiyonu o kadar önemlidir ki, hümik maddenin yokluğu bütün biyokimyasal aktiviteleri durdurabilir. Toprakların bozunumu, hümik maddenin yok edilmesi ile başlar ve bununla beraber birçok çeşitli çevresel felaketleri de beraberinde getirir. Hümik madde, karbon ve azot dönüşümlerine katılır ve bu dönüşümler ile toprak ekosisteminde, çevreyi korur. Organik karbon ve proteinli bileşiklerin, hümik madde formunda sabitlenmesi, bu dönüşümlerin bir parçasıdır ve toprak organizmalarının yaşamı için, toprakları organik madde ve azot ile zenginleştirir. Hümik maddenin sonraki bozunumu ile, sabitlenmiş karbon ve azot yeniden salınır ve bu dönüşümlerin devamına neden olur. Hümik maddenin sentezi olmassa, karbonun çoğu CO_2 gaz formunda hızlı bir şekilde atmosferde kaybolur ve bu yüzden toprak organik maddesiz olarak bırakılır. Toprak bozunumunun etkileri birçok yöntem ile durdurulabilir. Bu yöntemler topraklardaki olan hümik maddenin birikimi ve bakımı ile ilgilidir.

7.1.1. Hümik maddedeki organik maddenin korunumu

Toprak organik madde, toprağın en önemli parçasıdır ve tarımın ilk günlerden beri ilgi çekmektedir. Karşıt düşüncelere rağmen, ekinlerin büyümesi ve verimi, organik madde açısından zengin olan topraklarda daha iyi olduğu kanıtlanmıştır. Bundan dolayı mollisols gibi organik maddeli topraklar, mısır, buğday ve soya fasulyesinin üretimini savunabilir. Bu nedenle, Amerika'da, mısır kuşağı ismi verilmiş ve Rusya'da bu toprakların meşgul ettiği bölgelere, Avrupanın buğday kuşağı adı verilmiştir. Mollisols'lu olan büyük bölgeler artık Kanada, Arjantin, Afrika ve Çin'in lös ve bozkır bölgelerinde bulunur. Bu topraklar, yüksek miktarda toprak organik madde içeren kalın siyah A ufuklar ile karakterize olur. Doğal koordinasyonlarda,

%6 Corg içeriklik rapor edilmiştir. Geçmişte bu miktar, %10'dan %12'ye kadar toprak organik madde olarak çevrilmiştir. Özellikle, yarı nemli iklimsel koordinasyonlar, büyük miktarlardaki organik maddelerin çevresel faktörleri organik maddenin birikimi için önemlidir. Oluşan hümik maddeler Ca^{+2} ve/veya Mg^{+2} iyonları ile doyurulur. Bu iyonlar, kireçli materyallerden türetilir ve sınırlı proseslerden dolayı toprak solüsyonunda biriktirilir. Ca bu şekilde çökeltilir ve etkileşimler sonucunda Ca köprü mekanizmaları ile hareketsizleştirilir. Humo kompleksler formunda, organik maddenin korunumu sağlanır.

7.1.2. Hümik maddelerdeki elementler

İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları toprak elementlerinin varlığında önemli bir rol oynar. Toprağın formasyonunda, toprak üretkenliğinde ve zeno biyotiklerin bozunumuna katkıda bulunur. Hümik madde, toprak elementlerini indirgeyebilme özelliğinden dolayı bitkilerin beslenmesinde gereklidir. Hümik madde, metal iyonlarını yükseltgeme durumdan indirgenme durumuna getirebilir. Hümik maddenin etkisiyle onların çözünür olmasına yardımcı olur. Böylece bitkilerin hümik maddeyi kabul edebilmesi de daha kolay olur. Al, Fe, ve Mn'nin etkisi bu redoks durumundan kaynaklanır Bu topraklar açısından çok önemli bir durumdur. Al, Fe ve Mn'nin etkisi, maden cevherlerindeki tortu nakliyesinde görülür. Topraklar için çok önemli olan bu proses, mineral tortuların formasyonları için de çok önemli olan bir çevre prosesidir. Hümik maddenin redoks davranışı, kimyasal reaksiyonları da etkiler ve bu, zenobiyotiklerin bozunumuna yardımcı olur. Bu bir detoksifikasyon reaksiyonudur.

7.1.3. Biyolojik detoksifikasyon

Hümik maddenin kıskaçlama kapasitesi, topraklarda ve çevrede büyük bir tampon etkisi sağlar. Seneler geçtikçe, çeşitli agrokimyasal ve endüstriyel artıkların, topraklardaki miktarı artmıştır. Bu zinobiyotiklerin sadece birkaç tanesi zararsızdır. Al, Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Hg, ve Cd gibi yoğun metaller, topraklarda boşaltılmış lağım pisliğinden oluşur. Bu kıskaçlamadan dolayı hümik asitler ile etkileşime girer. Hümik maddenin bu rolü, elementlerin detoksifikasyonu için çok önemlidir.

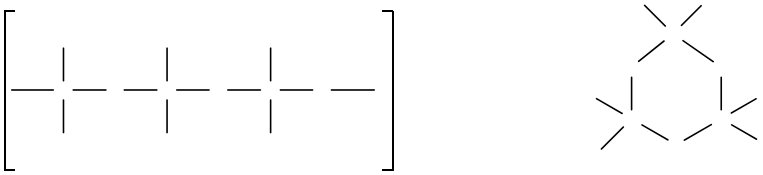
7.1.4. Toprak ekosisteminin bozunumu

Toprak bozunumu sadece tarımsal bir sorun değildir aynı zamanda çevresel de bir sorundur. Bu, fiziksel toprak bozunumu, kimyasal toprak bozunumu ve biyolojik toprak bozunumu olarak ayrılabilir. Toprak bozunum prosesleri, doğal proseslerdir bu yüzden tüm topraklar bu proseslerden etkilenir. Doğada, bu prosesler çok yavaştır. Hayvan, bitki ve insanın yaşam koşullarına göre yaşlanma prosesi olarak düşünülebilir.

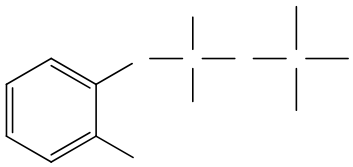
7.2 Hümik Maddelerin Endüstriyel Önemi

7.2.1 Hümik maddelerin gübre endüstrisine etkisi

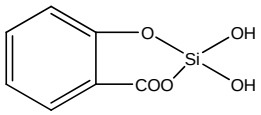
Hümik maddelerin metal kıskaçlama özellikleri, bugünki gübre endüstrisinde uygulanmaktadır. Avrupa'da hümik maddeli gübre üretmek ve pazarlamak için çok zaman harcanmıştır. Hümik madde ile kaplanmış mineral gübre taneleri, toprağın entropik davranışlarını azaltır. Bundan dolayı gübre verimi oldukça yüksektir. Silikonun yapısı şu şekilde yazılabilir:



Şekil 7.1. Silikonun yapısı



Şekil 7.2. kompleks dizilişi



Şelat

Şekil 7.3. Şelat yapısı

7.2.2. Hümik maddelerin ticari hümeytlerin üretimine etkisi

Hümik asitler, topraklarda ve tarımda kullanımı için çeşitli bileşiklerin üretimlerinde uygulanmaktadır. Birçok ülkede, bu tip hümik ürünler ticari hümeytler veya sadece hümeytler olarak adlandırılır. Bilimsel olarak bu isim uygundur. Çünkü hümeytler, hümik veya fülvik asitlerin tuzlarıdır. Bu hümeytler, gübre gibi çeşitli formlarda bulunur. Tarlalarda kullanmı için arındırma gereksizdir ve maliyeti artırabilir bu yüzden maddi durumu iyi olmayan çiftçiler tarafından kullanılamayabilir. Geçmişte bilim adamlarının çoğu, hümeyti 'çamur' ve araştırmaya değmez bir madde olarak görüyorlardı ve hala bir çoğu bu maddeden hoşlanmamaktadır. Fakat, beğenilme veya beğenilmemelerine rağmen, bu ticari hümeytler kalıcıdır. Çünkü toprağa ve bitkilere görünülür faydaları vardır. Şu anda, multi-milyon dolar bir ticaret olarak görülmektedirler. Bu yüzden önemleri yakın bir zamanda daha da artacaktır. Hümeytleri üreten ve pazarlayan şirketlerin günden güne türediği dünya çapında dikkati çeker. Bu sektörde rekabet fazladır bu yüzden bazı şirketlerin birkaç sene sonra, rakip ticaretlerden dolayı işleri sona erer.

7.3. Hümik Maddelerin İlaç Endüstrisindeki Önemi

Hümik maddeyi ilaç endüstrisinde kullanma fikri, çeşitli sebeplerden dolayı türetilmiştir. En eski sebep turbalardan kaynaklanmaktadır bu, tedavi özellikleri için çeşitlilik sağlar. Geçmişte, turba banyoları jinekolog ve rumatik hastalıkların tedavileri için kullanılırdı. Çamur banyoları bugün hala sağlık kliniklerinde ve spalarda kullanılmaktadır. Tedavi veya ölü deriyi temizleme amacıyla modern kozmetik endüstrisinde yüz çamurları pahalı fiyatlarda sunulmaktadır. Bu iyileştirme özellikleri direk turbanın dominant parçasına, yani hümik asite bağlıdır. Bugünlerde, hümik maddenin adsorpsiyon, dağılım, emülsifikasyon özellikleri ve diğer nitelikleri, modern bilim ve ilaç endüstrisinin ilgisini çekmektedir. Almanyanın Erfurt bölgesindeki tibbi okul, hümik asitlerin virüs-önler, anti-inflamatör, estrojenik,

profibrinolitik ve anti-koagülen ajanları olarak kullanımlarını araştırmaktadır. Tromboflebitis'in (thrombophlebıtıs) başarılı bir tedavisi Klocking tarafından hümik asitin anti-koagülen özelliğinin üstünde durur.

Hümik asitin, tıbbi uygulamalarda bir pıhtılaşma hastalığının tedavisi için onaylanmış biyolojik bir bileşik olduğu bilinmektedir. Hemofili A olan ve bir kanama hastalığı olan hastaların tedavisi için Hümeyt-P onaylanmıştır. Bu isimlemenin sebebi, Hümeyt-P'nin hümik asit türevi olmadığından dolayı toprak hümik madde ile ilgisi olmadığından kaynaklanmaktadır. Buradaki P harfi fosfor demek değildir, ürünün sterilize olması gerektiği için 'pastörizasyon' demektir. Bu arındırılmış bir üründür ve insanın kan plazmasından türetilir. Bu yüzden Plasma-P veya Plasmeyt-P ismini taşıması gerekir. Plazmaların hümik asit içerdiği kanıtlanmadıkça, hümeyt-P ismini kullanmak doğru değildir.

BÖLÜM 8. SONUÇ

Hümik maddelerin topraklarda ve biyokimyasal dönüşümlerdeki fonksiyonu o kadar önemlidir ki, hümik maddenin yokluğu bütün biyokimyasal aktiviteleri durdurabilir. Toprakların bozunumu, hümik maddenin yok edilmesi ile başlar ve bununla beraber birçok çeşitli çevresel felaketleri de beraberinde getirir. Hümik madde, karbon ve azot dönüşümlerine katılır ve bu dönüşümler ile toprak ekosisteminde, çevreyi korur.

Organik karbon ve proteinli bileşiklerin, hümik madde formunda sabitlenmesi, bu dönüşümlerin bir parçasıdır ve toprak organizmalarının yaşamı için, toprakları organik madde ve azot ile zenginleştirir. Hümik maddenin sonraki bozunumu ile, sabitlenmiş karbon ve azot yeniden salınır ve bu dönüşümlerin devamına neden olur. Hümik maddenin sentezi olmasaydı, karbonun çoğu CO_2 gazı halinde hızlı bir şekilde atmosferde kaybolurdu ve bu yüzden toprak organik maddesiz olarak kalırdı.. Toprak bozunumunun etkileri birçok yöntem ile durdurulabilir. Bu yöntemler topraklardaki olan hümik maddenin birikimi ve bakımı ile ilgilidir.

KAYNAKLAR

Bu tez aşağıdaki kitabın bazı bölümlerinin tercümesinden oluşmuştur. Kaynaklar için ilgili kitaba bakılabilir:

Kim H. Tan Humic Matter in Soil and the Environment, Marcel and Dekker, Inc, New York, 2003

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İstanbul'da doğdu.İlk ve orta öğrenimini İstanbul Kadıköy'de bulunan Nihat Işık İlköğretim Okulu' nda tamamladı. 2005 yılında 50. Yıl Tahran Lisesi' nde lise eğitimini tamamladı.2005 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. Lisans eğitimini halen bu bölümde sürdürmektedir.

Ece ERDURUR