



Hümkik Asit ve Hümkik Asit Kaynaklarının Jeolojik ve Ekonomik Önemi

Faruk AY*

Cumhuriyet Üniversitesi, Edebiyat Fakültesi, Antropoloji Bölümü, 58140, Sivas

Received: 02.10.2014; Accepted: 10.12.2014

Özet. İnsanoğlu tarımsal alanda verimi arttırmak ve kaliteli ürün elde etmek için çok eski çağlardan günümüze değin bir çaba içerisinde. Bu amaca yönelik olarak kimyasal gübre kullanımı uzun zamandan beri başvurulan yöntemlerden biridir. Kimyasal gübreleme ile bitkiler bazı inorganik besin maddelerini bu yolla temin edebilmekte fakat toprağa karıştırılan kimyasal gübreler bitki tarafından yeterince kullanılamamakta, bitki tarafından kullanılmayan kısım yağmur, kar ve sulama suyu vasıtasıyla topraktan uzaklaşıp yer altı kaynak sularına, denizlere, göllere karışarak önemli ekolojik sorunlara neden olmaktadır. Bu nedenle tarımda organik madde kullanımı giderek önem kazanmaktadır. En önemli toprak organik maddelerinden olan hümkik asit ve fulvik asidin bitki gelişimi üzerindeki yararlı etkileri yapılan pek çok araştırmayla belirlenmiştir. Bu hümkik maddelerin toprağın fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerini, dolayısıyla da bitki gelişimini etkilediği bilinmektedir. Ülkemizin birçok bölgesinde linyit ve turba rezervleri bulunmaktadır. Türkiye’de yaklaşık 8,4 milyar ton linyit rezervi saptanmıştır. Bu tür kömürler genellikle ısınma ve Hidroelektrik Santrallerinde kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerde kullanılan linyitlerden fazla miktarda verim sağlanamamaktadır. Topraklarımızın kimyasal gübreler sonucu oluşan deformasyonunu ve verimini artırmak için, ülkemizin birçok alanında bulunan özellikle düşük kalorili linyit yataklarının ekonomik açıdan değerlendirilmesi ve ülkemizin topraklarının zenginleştirilmesi için gerekli olan organik gübre (Hümkik Asit) üretiminde kullanılması daha yararlı olacağı görüşü gittikçe dikkat çekici olmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Linyit, hümkik asit, fulvik asit, organik gübre.

Geological and Economical Importance of Humic Acid and Humic Acid

Abstract. Humankind is in an effort to increase the yield and to obtain high quality products in agricultural fields from very ancient times until today. For this purpose, the use of chemical fertilizers has been one of the methods referenced for a long time. With the chemical fertilization, the plants can use some inorganic food materials but the remaining part which is not used by plants creates ecological problems by mixing with underground water resources, sea waters and lakes. Therefore, the use of organic materials is becoming increasingly important in agriculture. The beneficial effects on the plant growth of humic and fulvic acids which are the most important soil organic matters has been determined with many investigation. It is known that these humic substances affect the physical, chemical and microbiological features of the soils as well as the plant growth. Many regions in Turkey contain lignite and peat reserves. 8.4 billion tons of lignite reserve has been determined in Turkey. In general, this sort of coals has been used in heating and hydroelectric power plants. However, lignite used in these methods cannot provide high quality yield. The idea of the usage of low-calorie lignite reserves for the economical evaluation and enrichment of the country soils is increasingly remarkable.

Key words: Lignite, humic acid, fulvic acid, compost.

* Corresponding author. *Email address:* farukay@cumhuriyet.edu.tr

1. GİRİŞ

Genç ve kömürleşme derecesi düşük, nem ve kül değerleri yüksek linyitler ülkemizde önemli bir rezerve sahiptir [1]. Bu nedenle günümüzde bu tip kömürler termik santrallerde yakılarak enerji üretimi için kullanılmaktadır [2]. Ancak, düşük kaliteli linyitler ve bazı turbalar enerji üretimi amacı dışında da, örneğin içerdikleri yüksek orandaki azot ve hümik asit dolayısıyla son yıllarda tarım endüstrisinde gübre elde etmek amacı ile de kullanılmaktadır [3].

Kömür, bitki ve hayvan kalıntılarının bataklık alanlarda birikmesi sonucu oluşan, organik maddece zengin düzeylerin değişime uğraması sonucunda meydana gelmiştir. Bu tabakalar üzerine çeşitli sedimanların birikmesi ve jeolojik olaylar neticesinde derinlere gömülürler. Gömülen organik maddece zengin tabakalar; artan ısı ve basınca maruz kalarak bünyelerinde fiziksel ve kimyasal değişikliğe uğrayarak kömüre dönüşürler.

Bu süreç milyonlarca yıl içinde gerçekleşmekte olup, kömürleşme sürecindeki değişime bağlı olarak turba, linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömür ve antrasit tiplerine ayrılırlar. Linyit ve kısmen alt bitümlü kömürler genellikle yumuşak, kırılabilir ve mat görünüşte olup, temel özelliği göreceli olarak yüksek nemli ve karbon içeriklerinin düşük olmasıdır. Antrasit ve bitümlü kömürler ise genellikle sert ve parlaktır. Göreceli olarak nem içerikleri düşük olup, karbon oranları yüksektir.

Dünya enerji istatistikleri incelendiğinde, dünyada genel olarak taşkömürü ve linyit rezervinin tahminen 870,9 milyar ton olduğu ve mevcut kullanım alanları ve tüketim trendi düşünüldüğünde, bu rezervin en az 250 yıl boyunca dünya ihtiyacını karşılayabileceği tahmin edilmektedir [4]. Çizelge 1’de dünyadaki ülkeler bazında linyit rezervi verilmiştir.

Çizelge 1. Dünya linyit rezervi (milyar ton) [5, 6].

ÜLKELER	TASKÖMÜRÜ	LİNYİT	TOPLAM
ABD	208,1	30,2	238,3
Rusya	146,6	10,4	157
Çin	95,9	18,6	114,5
Avustralya	39	37,2	76,2
Hindistan	-	-	58,6
Almanya	-	40,6	-
Ukrayna	-	-	33,9
Kazakistan	19,2	12,1	31,3
G.Afrika	-	-	30,4
Diğer	53,2	32,5	85,7
TOPLAM	689,3	181,6	870,9
Türkiye	1,33	12,4	13,73

Türkiye’nin bilinen kömür rezervi, taşkömürü 1,33 milyar ton, linyit 12,4 milyar ton olup, toplam 13,73 milyar tondur [1]. Taşkömürü rezervinin tamamına yakın kısmı Zonguldak Havzası’ndadır. Linyit rezervlerimiz ise ülkemizin çeşitli bölgelerinde farklı kalite ve tipte yer

almasına rağmen, en büyük linyit rezervimiz, düşük ısıl değer ve kalitesi, fakat yüksek hümik asit içeriği ile Kahramanmaraş-Afşin-Elbistan bölgesindedir (Şekil 1).



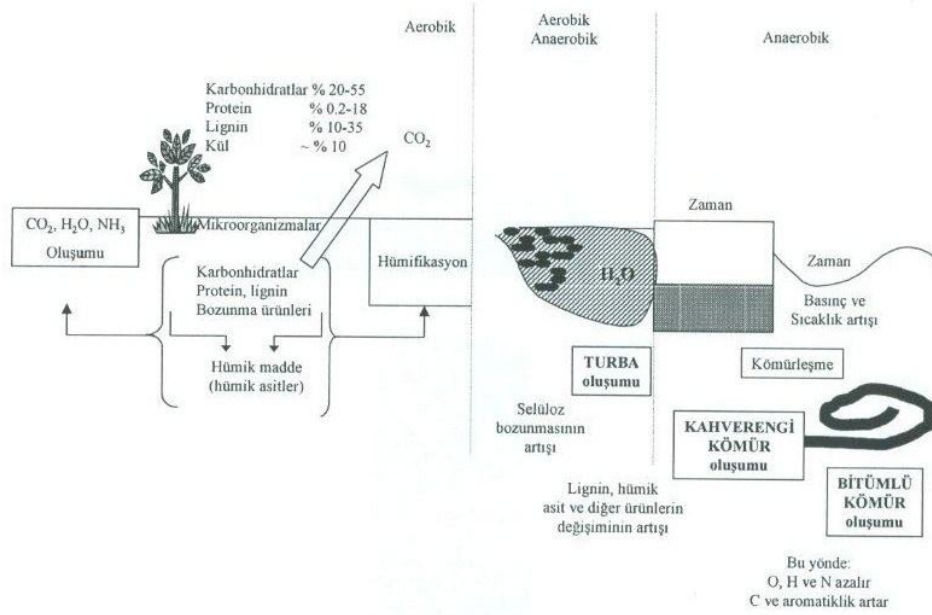
Şekil 1. Türkiye’de bulunan kömür yataklarının haritası

(<http://www.mta.gov.tr/v2.0/daire-baskanliklari/enerji/images/siteharitalar/4.jpg>).

Turbalar en genç kömürler olarak tanımlanabilir. Bunlar kömürleşme sürecinin başlangıcını temsil eder, kömür rezervlerine dönüşebilmesi için çok uzun bir sürecin yanı sıra havanın neden olacağı oksidasyondan korunmuş, yeterli tabaka oluşturacak şekilde yığılmaları gerekir. Turbadan bitümlü kömüre kadar oluşum, şematik olarak Şekil 2’de gösterilmiştir.

Bitkilerin, Şekil 2’de görüldüğü gibi, önemli organik bileşiklerini; karbonhidratlar, glikozitler, tanninler, pigmentler, asitler ve onların tuzları (yağlar ve bal mumu gibi), reçineler, protein ve enzimler oluşturmaktadır. Turbalıkta çöken organik maddeler, bakteri faaliyeti sonucu, hidroliz, oksitlenme ve indirgenme süreçlerini içeren biyokimyasal değişikliklere uğrarlar ve böylece turba gelişir. Turba oluşumu sırasında, önce organik maddelerden hümik asitler, hümik asitlerin asidik karakterlerini kaybetmesi sonucu ise hüminler oluşur. Hümin ve bozunmakta olan organik madde (odun), turba olarak adlandırılır. Bataklıkta büyüyen bitkiler, ortamdaki organik sedimantasyonu sağlamaları yanı sıra, bataklığı koruma (örneğin, akarsu taşkınlarından) görevi de görürler [7].

Hümik Asit ve Hümik Asit Kaynaklarının Jeolojik ve Ekonomik Önemi



Şekil 2. Turba, kahverengi kömür ve bitümlü kömürlerin oluşumu [7].

2. BULGULAR

2.1 Linyitlerin Kullanım Alanları

Ülkemizde bulunan linyitler genellikle termik santrallarda elektrik üretimi, ısınma ve sanayiide kullanılmaktadır. Son yıllarda ise turba, linyit ve leonardit'in gübre olarak kullanılması fikri dikkati çekmektedir. Çizelge 2'de görüldüğü gibi toprak humusu ile kömür humusu arasında önemli bir fark yoktur. Bu nedenle, turba ve linyit gibi humusça zengin kömürlerin tek başına veya yapay gübrelerle karıştırılarak komposit bir gübre olarak kullanımı denenmekte ve hatta uygulama alanı bulmaktadır [8].

Çizelge 2. Kömür ve toprak humusunun karşılaştırılması [8].

Element	Toprak humusu (%)	Kömür humusu (%)
C	60,5	63,92
H	6,62	2,12
N	3,12	2,73
S	1,19	0,30
O	28,57	30,93

2.2 Hümik Maddenin Özellikleri

Vauquelin (1797) kömürlerdeki organik maddeyi bir kimyasal yapı olarak tanımlamıştır. Vauquelin, yapısında potasyum karbonat (K_2CO_3) olduğuna inandığı bu maddenin kurduğunda siyah ve katı olduğunu kanıtlamış, daha sonra Thomsan [9] sebze kökenli olarak tanımladığı organik maddeyi “Ulmin” olarak isimlendirmiştir. Doppler [10], Aussee yakınlarında turba yataklarının çevresinde, bataklık üstünde iki metre kalınlığında, pelte şeklinde 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, maddeye “Dopplerite” adı verilmiştir. Sonradan yapılan incelemelerde dopplerite ve hümik asit arasında kimyasal olarak birçok benzerlik olduğu ortaya çıkmıştır. 1841’de Von Liebig bu maddeye “Humus”, alkalide çözünen kısımlarına da “Hümik Asit” adını vermiştir. Literatürde hümik bileşenlerin bütün kömürlerin en önemli kısmını teşkil etmekte olduğu ve ayrıca bitkisel ve odunsal kısımların ya da ağaçların kimyasal değişimi sonucu meydana geldikleri vurgulanmaktadır [4].

Organik maddece zengin ve özellikle tarımsal çalışmalarda kullanılan bazı organik maddece zengin maddeler ve özellikleri şu şekildedir;

Turba: Milyonlarca yıl önce sazlık, yosun ve canlı mikro organizmaların tatlı su göllerinde çökmesi sonucu yataklanmış kömürleşmemiş organik yığılıdır. Organik madde miktarı yüksek, pH değeri 6-7 olup, ortalama %60-65 nem ve % 10-30 hümik asit içermektedir. Çiçekçilik, fidencilik, iç mekan ve peyzaj süs bitkilerinde kullanımı yaygındır. Kurutma işlemiyle nem içeriği %15 -20 oranlarına düşürülerek ve genellikle 0-3 mm boyutlarında öğütülmüş olarak kullanılır [11].

Hümat: % 30 -50 oranında hümik asit içerir. pH değeri 5-7 arasındadır. Makro ve mikro besin elementlerince zengindir. %30-50 oranında nem içerir. Kurutularak nem içeriği %15-20 seviyelerine kadar düşürülür ve 0-3 mm tane boyutuna öğütülmüş olarak kullanılabilir [12].

Leonardit: Milyonlarca yıl önce tropik ve yarı-tropik bitkilerin, karasal canlı organizmaların tatlı su göllerinde çökmesi, basınç ve sıcaklık altında jeolojik aktiviteler sonucu yataklanması sonucu oluşmuştur. Hümik asit içeriği % 50 -80 arasında değişir. % 25 -40 oranında nem içerir. pH değeri 3 -5 arasındadır. Kurutularak nemi %15 -20 seviyelerine düşürülür. 0-3 mm tane boyutuna öğütülmüş olarak kullanılır. Bitki beslenmesi için gerekli elementlerince zengindir. Organik tarımda kullanımı sonucu hem toprak iyileştirici ve kök geliştirici, hem de bitki besin elementleri takviyesi yönünden oldukça yararlı sonuçlar alınmıştır. Leonarditin doğrudan toprağa karıştırılarak organik toprak kondüsyonlayıcı olarak kullanılması, hem sıvı hem de granül formda konsantre hümik asit türevlerinin sprey ve damla sulama sistemleriyle kullanılmasının bir çok ülkede her geçen gün yaygınlaşması bu sektörde “Tarımın Kara Altını” olarak tanımlanmasına neden olmuştur.

Hümik maddeler, farklı ortamlarda çözünülebilirliklerine göre gruplara ayrılırlar. Hümik asitler ve fulvik asitler alkali-çözünülebilir humus parçalarını simgeler (Çizelge 3). Hümik asitler genellikle seyreltik alkalini kullanılarak ayrıştırılır. Humin çözünmez artığı ifade eder [13].

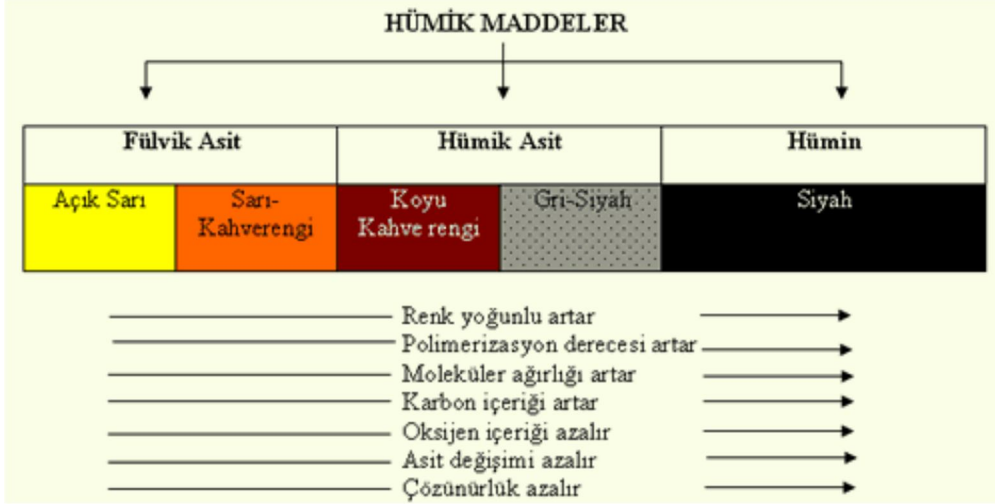
Hümik Asit ve Hümik Asit Kaynaklarının Jeolojik ve Ekonomik Önemi

Çizelge 3. Doğal kaynakların içerdikleri toplam hümik ve fülvik asit oranları [14].

DOGAL KAYNAK	HÜMİK VE FÜLVİK ASİT ORANLARI (%)
Leonardit	40 – 90
Torf	10 – 30
Linyit	10 – 30
Hayvan gübresi	5 – 15
Kompost	2 – 5
Toprak	1 – 5
Arıtma Çamuru	1 – 5
Taş Kömürü	0 – 1

Toprak, linyit, turba kömürü, kanalizasyon suları, kaynak suları ve çökeltilerinde bulunan organik maddelerin çoğunu hümikli maddeler temsil eder. Hümik maddeler üçe ayrılır: Fulvik asitler (FAs), hümik asitler (HAs) ve humin. Hümik maddelerinin en önemli parçalarından biri hümik asitlerdir. Hümik asitler ve fulvik asitler alkali ortamda çözünen humus yapılarını temsil ederler.

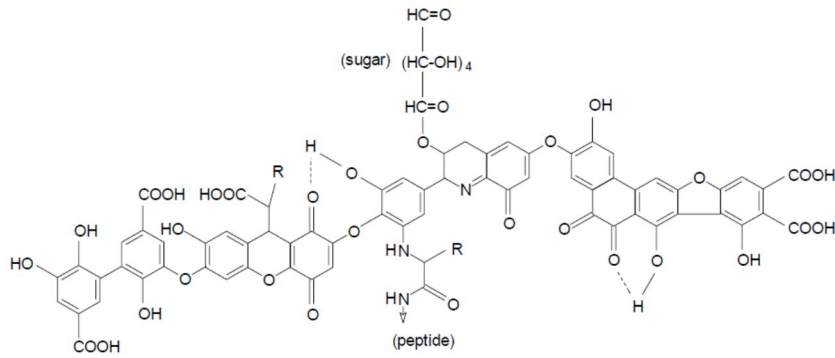
Hümik asit genellikle koyu kahverengi siyah renkli, koloidal bir madde olup (Şekil 3) hidrofilik özellik gösterir ve asitlidir. Nemli haldeyken hümik asitin tadı acı ve asitlidir. Değişik araştırmacılar hümik asitin molekül ağırlığı için 300' den başlayan 90000 g/mol' e kadar farklı değerler vermektedir. Bunun nedeni hümik asit elde etmede kullanılan değişik hammadde, farklı özütleme ve farklı molekül ağırlığı ölçme yöntemlerin kaynaklanmaktadır [15]. Hümik asitin kristal yapıda olmadığı düşünülürse, kurutmadan sonra hümik asitin parçacıklarının çoğu şekil olarak şeker kristalleri gibi rombik şeklindedir.



Sekil 3. Hümik maddelerin sınıflandırılması ve kimyasal özellikleri [16].

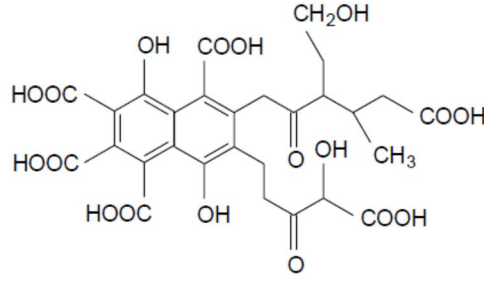
2.3 Hümik Maddenin Kimyasal Bileşimi

LDI-TOF MS (Laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry) vasıtasıyla elde edilen hümik asitlerin kütle spektrumunda düşük değerlerden yükseğe doğru düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin varlığı belirlenmiştir. Farklı hümik asitler için elde edilen kütle spektrumunda birkaç m/z değerlerinin tüm hümik asitleri için aynı olduğunu gösterdiği belirtilmiştir. Bazı bileşenlerin aynı olduğu ve onların hümik asit içerisinde çok farklı kök ve kaynaktan geldikleri iddia edilmiş fakat diğer analitik tekniklerle birleştirilen kütle spektrometlerinden elde edilen sonuçlar önceki sonuçları doğrulamıştır. Fulvik asitlerin ise çoğunlukla ligninden (odun özü) türediği savunulmaktadır [17] [18]. Hümik asit ve fülvik asitin yapı modelleri Şekil 4 ve 5’de görülmektedir.



Şekil 4. Stevenson’a [16] göre hümik asidin yapı modeli.

Hümik Asit ve Hümik Asit Kaynaklarının Jeolojik ve Ekonomik Önemi



Şekil 5. Buffle ve diğerlerine [19] göre fulvik asit yapı modeli.

Hümik maddelerin element analizinde yapılarında en fazla C, H, O, N ve S olduğu saptanmıştır. Hümik asitlerin bileşiminde bu elementlerin bulunma oranları; karbon (C) %53.8–58.7, oksijen (O) %32.7-38.3, hidrojen (H) %3.2-6.2, azot (N) %0.8-5.5 ve kükürt (S) ise %0.1-1.5 düzeyleri arasında değişmektedir [20].

Hümik asitin yapısındaki fonksiyonel grupların dağılımı ise CO₂H: 3.6, fenolik OH: 3.9, alkolik OH: 2.6, C=O: 2.9, OCH₃: 0.6 meq/g'dır [20].

2.4 Hümik Maddelerin Sınıflandırılması

Hümik maddelerin dağılımı sadece toprakların ekosistemi ve iklim koşulları ile sınırlı değildir. Hümik maddelerin başta yalnız topraklarda bulunduğu düşünülmüştür, fakat yeryüzünde organik karbon içeren ve en yaygın olarak bulunan materyal olduğu kabul edilmiştir. Bu maddeler tropikal bölgelerde bulunan toprakların, akarsuların, göllerin, okyanusların ve onların köpüklerinin içinde de mevcuttur. Hümik maddelerin çoğu çevrede doğal bir ürün olarak sentezlenmiş olmasına rağmen, bazıları kirli sular, drenaj hendekleri, atık gölcük ya da atık kıyı gölleri gibi alanlarda da bulunduğu izlenmiştir.

2.5 Sulak Alan Hümik Maddesi

Hümik madde, ekosistemlerdeki materyaldan türetilir. Bu ekosistemler, yoğun bataklık, turba ve çamurlu bataklık tortulları olarak birikir. Bunlar fülvik ve hümik asitten oluşur ve hümik asitin içeriği turbadan çamurlu bataklığa doğru artar. Toprak ekosistemine benzer sistemlerde dejenere olayı hariç oluşan hümik asit özellikleri birbirine benzerdir. Sapropelik turbada bulunan hümik asitin özellikleri ise topraktakinden daha farklıdır.

2.6 Jeolojik Hümik Madde

Jeolojik hümik madde, linyit veya leonarditteki çeşitli kömür tiplerinden oluşan hümik maddedir. Bu hümik madde çoğunlukla, hümik asitten meydana gelir ve çok fazla hümin içerir. Bekleme sürecinden dolayı fülvik asitlerin çoğu diyajenez reaksiyonları ile sıkıştırılarak ve polimerize edilerek hümik asite dönüşür. Genellikle bakterilerin mineral yüzeyine tutunarak

gerçekleştiği oksitlenme gibi çevresel proseslerden dolayı, fülvik asitin miktarı azalır, böylece tortuların jeolojik yaşlarına göre, jeolojik ve paleontolojik hümik madde alt grupları oluşabilir.

2.7 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 sarımsı ve kahverengi arasında olan bir renktir. Bunun sebebi fülvik asitin fazla miktarda bulunmasıdır. Araştırmacılar kümes hayvanlarının gübresinden türetilen fülvik asitin toprakta bulunan fülvik asit ile birbirlerine benzer olduğu belirtmiştir [21].

2.8 Hümik Maddelerin Kullanım Alanları

Humus dünyada bulunan en büyük karbon rezervlerinden birisi olarak kabul edilir. Humus ve humustan elde edilen ürünler endüstride bu zamana kadar nadiren kullanılmıştır. Aksine, kömürün kullanımı daha yaygın olup 19.yy ın ikinci yarısında ve 20.yy ın ilk yarısında kimyasal endüstrinin temelini oluşturmuştur. Bugünlerde hümik yapıların uygulama alanları dört ana kategoriye ayrılmaktadır. Tarım, endüstri, çevre ve biyotıp.

2.9 Tarım Alanında Kullanımı

a) Hümik asitin toprağın fiziksel yapısına olan etkisi

Hümik maddelerin en önemli bileşenlerinden biri olan hümik asitler toprağın yapısı ve dokusunu fiziksel olarak iyileştirir. Toprağa yumusak ve kolay islenebilir özellik kazandırır. Killi, balçık ve sıkıştırılmış zeminleri parçalayarak yumusak ve geçirgen bir yapı oluşturur. Toprağın solunum ve su tutma kabiliyetini artırır, tohumu çimlendirme oranını artırır ve topraktaki mikroflora popülasyonunun gelişmesini ve koloni haline getirmek için alanlar sağlarlar. Ayrıca hümik asitler topraklardan su buharlaşmasını azaltır. Bu özellik balçığın az oranda bulunduğu veya bulunmadığı topraklarda, kurak bölgelerde ve suyu tutmanın mümkün olmadığı kumlu alanlarda büyük önem taşır. Bakteriler, kalsiyum, çözünmeyen kalsiyum fosfattan fosfor, demir ve çözünmeyen demir fosfattan fosforun enzimatik olarak oluşumunu sağlarlar [22] [23].

- Bünyesindeki doğal karbon (%30-36) toprakta faydalı mikroorganizmaların çoğalmasına ve faaliyet yürütmesine ortam hazırlar. Organik karbonun oksidasyonu sonucu ortaya çıkan enerji bitkinin kök bölgesindeki toprağı ılık tutar. Bitkinin soğuğa ve dona karşı direncini artırır [24].
- Toprakta organik madde miktarını artırır. Makro ve mikro besin elementleri takviyesi yaparak, bitki kök bölgesinden uzaklaşmasını engeller. Toprağa uygulanan bitki besin maddelerini (N, P, K, Mg, Ca, Zn, Fe, Cu, Mn, B vb.) alınabilir şekle dönüştürerek, alınımını en yüksek düzeye çıkarır. Toprağın pH'ını düzenleyerek asidik ve bazik toprakları nötr seviyesine getirir [25].
- Mikroorganizmaların topraktaki biyolojik aktiviteleri sonucu oluşan bazı tür mantarlar doğal antibiyotiklerin üremesini ve toprağa salınmasını sağlar. Doğal antibiyotik salınan topraklarda bitkiler enfeksiyon hastalıklarına karşı daha dirençli olur. Bitkilerde doğal koruma sağlanır. İlaç tüketimi azalır [24].

Hümik Asit ve Hümik Asit Kaynaklarının Jeolojik ve Ekonomik Önemi

b) Hümik asitin toprağın kimyasal yapısına olan etkisi

- Organik gübrelerin toprak özellikleri üzerine yaptığı olumlu etkilerin esas nedeni toprakta mikroorganizmalarca ayrışma ve parçalanmasıyla açığa çıkan birçok organik bileşik ve yapısını hümik ve fulvik asitlerin oluşturduğu humustur [16]. Çünkü humus ve yapısını oluşturan hümik ve fulvik asitler kolloidal özelliklere sahip oluşu toprakta kum, silt ve kil fraksiyonlarının bağlanarak agregat oluşumunu artırarak toprak yapısını iyileştirmektedir [26] [16] [27].
- Optimum bitki gelişimi için topraktaki gerekli doğal dengeyi düzenler. Kök bölgesinde ideal pH dengesini (5,5-7), ideal organik madde miktarını (% 4-6) ve mikrobiyolojik aktiviteyi düzenler [24].
- Alkali topraklarda kireci çözerek pH'ı düzenler [24].
- Bünyesindeki zengin hümik asitlerin iyon değiştirme ve organik-metal kompleksi oluşturma özelliği toprakta oksit, sülfat, karbonat, klorit ve silikatlı bileşikler halinde bulunan minerallerin kompozisyonunu bozarak serbestleştirir. Serbest kalan metal iyonlarını organik forma dönüştürerek, kökler tarafından kolay, yeterli ve düzenli özümsemesini sağlar. Besin elementleri ve pigment maddelerinin bitkiler tarafından yeterli miktarlarda alınması bitkilerin daha sağlıklı, güçlü ve dış etkilere dayanıklı olmasını, meyvelerin daha iri ve eşit büyüklükte, daha gösterişli, canlı renkte ve olgun olmasını sağlar [28].
- Organik maddece zenginliği ve metabolizma için gerekli serbest oksijen içermesi, serbest iyonlar halindeki karbon, hidrojen, azot ve kükürt toprakta biyolojik yaşamı düzenleyen faydalı mikro organizmaların gelişmesini ve bitkilerin hücre metabolizmasını düzenler [24].
- Topraktaki kalsiyum karbonatta (CaCO_3) CO_2 'yi parçalayarak serbestleştirir. Böylece suda erimeyen kalsiyum karbonatı suda eriyebilen kalsiyum bikarbonat formuna dönüştürür. Ayrıca, toprakta serbestleşen karbondioksit (CO_2) bitki köklerine alınabilecek formda olup toprak besin elementlerinin salıverilmesi için toprak mineralleri üzerinde parçalayıcı etki gösteren karbonik asitler (H_2CO_3) oluştururlar [24].

c) Hümik asitin üretime-verime olan etkisi

- Hümik asit bitki gelişimini doğrudan veya dolaylı yoldan etkilemektedir. Ticari olarak linyitlerden üretilen hümik asitler toz veya sıvı formdadır. Bitkiye, toprağa veya tohuma uygulanabilmekte, yabancı ot ilaçları ve bitki besin maddeleri ile karışabilmektedir [29].
- Hümik asitçe zengin linyit ve turbalar doğrudan doğruya toprağa uygulanabilir. Bu konuda birçok deneme yapılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Bir kilo toprağa 20 gram linyit tozu atıldığında ürün miktarı ve kalitesinde artış görülmüştür. Kalkerli toprakta azot kaybını linyit tozu azaltmıştır [30]. Organik gübrelerin diğer avantajları, fazla verilmesi durumunda zararlı etkisinin olmaması ve bitki besin elementleri arasındaki dengenin korunmasının daha kolay olmasıdır [31].
- Rusya'da yapılan çalışmalarda bazı linyitlerin doğrudan doğruya ekonomik gübre olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır [32].
- Linyitler uzun bir süre açık havada kaldığında, havanın etkisi ile oksidasyon neticesinde hümik asit oranının arttığı birçok denemelerde görülmüştür. Özellikle linyitte hava teması arttırıldığında daha da verimli olmuştur [33].
- Hümik asitler bitki büyümesine ve mahsul veriminde %10-30 oranında artış göstermektedir [34].

2.10 Endüstriyel Alanda Kullanımı

- Seramik endüstrisinde hümikli maddeler başlıca işlenmemiş seramiklerin mekanik olarak dayanıklılığını artırmak, seramiklerin döküm özelliklerini verimli hale getirmek [35], balçık seramikleri boyamak ve çanak çömleğin hazırlanmasında kullanılır. Buna ek olarak hümik materyaller plastik üretiminde özellikle Naylon 6 veya PVC plastikleri boyamak için, poliüretan köpükleri sertleştirmek veya PVC plastikler için akışkanlaştırıcı maddeler olarak kullanılmaktadır [36].
- Hümik maddeler kâğıt endüstrisinde de kullanılmaktadır. Örneğin, yüksek çekim direncine sahip kâğıdın üretiminde ve kâğıdın geri dönüşümünde de kullanılır. Hümik maddelerin kullanıldığı diğer endüstriyel uygulamalar; iyon değiştirici şeklinde, sentetik hidrokarbonların ve akaryakıtın kaynağı olarak [28]. Yiyecek üretiminde veya uranyumun madenlerden çıkartılmasında kullanılan ekstraksiyon metodunun verimini artırmak için kullanılır [37]. Hümik maddeler geçiş metallere tutulmasında, organometalik bileşikler oluşturmakta büyük potansiyele sahiptir. Hümik asitin içerisindeki selülozun geri dönüşümü ile sıvı ambalaj kartonunun (LPB) üretiminin mümkün olduğu da görülmüştür [38].

2.11 Çevre Alanında Kullanımı

Hümik ve fulvik asit, radyoçekirdekleri (226 Ra, 232 Th ve 40 K) içeren metallerle karmaşık oluşturarak suda çözülebilmeleri açısından önemi bulunmaktadır [39] [40] [41] [42]. Doğal suların içerisindeki hümik maddelerin varlığı doğal topraklar vasıtasıyla radyoçekirdeklerin çekimini etkileyebildiği ve böylece onların yüzeydeki ve zemin altındaki sulara etki edebildiği bilinmektedir [43] [44].

Çevre kimyasında hümik maddelerin görevi zehirli metalleri, antropojenik organik kimyasalları ve diğer kirletici maddeleri sudan uzaklaştırmaktır. Kalsiyum humata dayalı iyon değişim maddeleri demir, nikel, civa, kadmiyum ve bakır gibi ağır metallerin yok edilmesi için ve nükleer güç santrallerinden suya boşaltılan radyoaktif elementleri sudan uzaklaştırmak için uygun olduğu belirlenmiştir. Seçimli bağlayıcı özellikleri ise cephanelerin tahribi ve kimyasal savaşa ajanları farklı amaçlarla kullanılmaktadır [45].

Humusa dayalı filtreler atık su üretimi için geliştirilmiştir. Filtreler kromat tasfiye ocağının atık sularını temizlemek, atık su ve su sistemlerinden boya ve yağları çıkarmak, kentsel ve endüstriyel atıkları filtrelerden süzmek, atık sularda tarım ilaçlarını yok etmek ve sudan fenolü çıkarmak için faydalıdır [46].

Humus içeren materyallerden atık gazların emilimi için de yararlanılmaktadır. Biraz değiştirilmiş olan humatlar kamu gaz rezervlerinden hidrojen sülfür ve merkaptanları baca gazlarından kükürt dioksiti uzaklaştırmak için uygulanabilir [47]. Ot öldürücüler, endüstriyel fungusidler, insektisidler, yuvarlak solucan öldürücüler, dioksinler gibi bileşiklerin farklı grupları ve üstelik ostrojenik bileşikler gibi bazı eczacılıkta kullanılan ürünler çevresel endokrin maddeleri olarak bilinir. Çevredeki organik kirleticileri emme yeteneklerinden dolayı hümik maddelerin su, toprak ve kanalizasyonlardan bu kirleticileri yok etmede etkili olduğu görülmüştür [48]; [49]. Birkaç inorganik ve organik bileşiğin asit-baz ve hümik asitin kompleksleşme özelliklerinden dolayı toprak, su kalitesi ve endüstriyel süreçlerindeki etkisi gittikçe dikkat çekmektedir. Pacheco ve Havel [50] bazı inorganik ve organik kirleticilerin sadece belirli hümik asit bileşenleri ile kuvvetli bir kompleks oluşturduğu belirlenmiştir [50].

Hümik Asit ve Hümik Asit Kaynaklarının Jeolojik ve Ekonomik Önemi

Bu gibi moleküller çok moleküllü stabil bir yapı gösterirler. Hümik materyaller ve mikroorganizmalar arasındaki etkileşimler üzerinde son 30 yıldır yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Fermantasyon bakterisinin hümik maddeleri azalttığı görülmüştür. Bu durum toprak ve tortulardaki anaerobik (havasız yaşayan) bakterilerin birey ekolojisi için önemli bir sonuçtur. Asetatın kümülatif (birikici) üretimi sırasında bu prosesin fermantasyon bakterisine enerji avantajı sağladığı belirtilmiştir [23]. Belirli bakteriler, mantar ve birçok mikroorganizma için enerji kaynağı olarak hümiklerin kullanımı birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır [51]. Hümik asitler petrol ürünleri ile kirlenen yer altı su kaynaklarından aromatik hidrokarbonların bertarafını sağlamakta da kullanılmaktadır [52].

2.12 Biyomedikal Alanda Kullanımı

Ticari düzeyde üretilen hümik maddeler veterinerlik ve eczacılıkta da kullanılmaktadır. Hümik asitlerin etil alkolün sebep olduğu gastritin zararını önemli bir şekilde azalttığı bulunmuştur. Mide ve onikiparmak bağırsağına TPP deneysel olarak uygulandığında hızlı bir şekilde iyileşme gözlenmiştir [53]. Hümik asidin ağızdaki ülserin iyileşme süresini hızlandırdığını belirlenmiştir [54].

Pflug ve Ziechman [55] hümik asitlerin mikrokokus luteus bakterisiyle etkileşebileceklerini bildirmişlerdir. Bu durumda hümik materyaller lizozom enzimi tarafından hücre duvarı bozulmasına karşı organizmayı korumaktadır. Herpes virüsü aracılığıyla hücre kültürlerinin amonyum humat ile enfeksiyonunu bulan Thiel ve diğ., [56] hümik maddelerin işlevini organizmanın koruyucuları olarak belirtmiştir.

Özellikle retroviruslere karşı oldukça etkilidir [57]. Ayrıca koksaki virus A9 [58], HSV-tip 1 [59] HSV-tip 2 [56], HIV [60], grip virüsü tip A [61] ve grip virüsü tip B [62] türü virütik patojenler hümik asitlerin oldukça etkilediği türlerdir. Hümik asitlerin enzimatik sentezi ile enzimatik olmayan sentezi arasındaki kıyaslama şu neticeyi göstermiştir; enzimatik sentezli hümik asitler enzimatik olmayanlardan on kat daha etkili biçimde HSV Tip 1 ve Tip 2'yi tedavi etmiştir [63]. Hümik asitler ayrıca hücre bağışıklığını uyarmaktadırlar. İnsan papilloma virüsü-HPV'yi önlediği tespit edilmiştir. Hümik asitler rahim ağzı iltihabına (cervicitis) şifa olmuştur [64]. Hümik asitler tarafından "heparin-kan inceltici bir ilaç" türü bir hareket gösterilmektedir. Ayrıca hümik asitler "östrojen"e benzer hareket sergilemektedirler. Bu durum, onların rahim kanseri kontrolünde fonksiyonlarının etkili olduklarını hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda göstermişlerdir [65].

Ayrıca, hümik asitler hücresele reseptörlere (alıcılara) virüslerin ileri boyutta yapışmasına engel olmaktadır. Sentetik humatlar ve doğal benzeri olan hümik asitler, enfeksiyona uğramış T hücreleri ve monosit (en büyük ve en az sayıda bulunan akyuvarlar) hücre hatlarında HIV-1'i etkili bir şekilde engellediği tesbit edilmiştir [66].

'X-ray diffraction' analizi ile belirlendiği üzere hümik asitlerin kollajen lifleri ile hidrojen bağı kadar kovalent bağ ve çapraz bağ teşekkülü sağladığı görülmüştür. Ayrıca tendon mukavemetinin %75 oranında arttığı tespit edilmiştir [67].

Hemostaz, tıpta kan kaybının önlenmesi ve kanamanın durdurulması ve trombosit kümeleşmesi üzerine etkileri tespit edilmiştir [68]. Hümik asitlerin sitokin üretimini uyardığı

tespit edilmiştir. Ayrıca sitokine ilaveten interferonları ve tümör nekroz faktörüne uyardıkları tespit edilmiştir ([69]).

Son 10 yılda tıp ve biyolojide hümik materyallerinin kullanımına büyük ilgi bulunmaktadır. Hümik asitlere gittikçe artan ilginin ana sebebi onların antiviral, profibrinolitik, alevlemeyi önleyen ve ostrojenik özellikleri ile açıklanabilir [70]. Ağır metallerle organik bileşikler oluşturmak için hümik maddelerin gücü, ağır metallerin canlı organizmalardan ayıklanmasını sağlamaya fazlasıyla yetmektedir [71]. Su sistemleri ve su çözeltilerindeki hümik materyallerin su tedavisi ve banyo tedavisi ile yakın bir şekilde ilgili olduğu gözlemlenmiştir [72]. Hümik maddelerin anti bakteriyel [73]; [74] ve antiviral [58]; [56]; [75]; [76]; [77] özellikleri sayesinde yeni tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Hastane çalışmaları çocuklarda yaygın olan ağır solunum hastalıklarının fulvik asit besin takviyeleri ile hızlı şekilde iyileştikleri saptanmıştır. Birçok tıbbi çalışma hümik yapıların özellikle fulvik asitlerin kanser ve kansere neden olan virüslere karşı koruyucu bir güce sahip olduğunu göstermiştir. Genellikle özel hümik madde terapileri kullanarak ölümcül kanser ve tümörlerin ilerlemesinin yavaşlatıldığı veya durdurulduğu saptanmıştır [78]; [79]; [80]. Diğer taraftan hümik asitin birçok memeli hücresi için zehirleyici bir faktör olduğu kanıtlanmıştır. Fakat onun sitotoksitesinin (hücreye zehirli olma durumu) spesifik mekanizması belirsizdir. Hümik asitler, lipid peroksidasyonuna katkı sağladığı kadar demirli protein deposundan demir ortaya çıkartabilir ve demirde indirgeyebilir. Bundan dolayı ortaya çıkan demirle birleşen hümik asitler biyolojik sistem içerisindeki redoks dengesini bozabilir ve oksidatif strese neden olabilir. Bu olay hümik asit sitotoksitesi için en önemli mekanizmalardan biridir [81].

Hümik asitler veteriner ilaç tedavisinde kullanılmıştır [82]. Tavuklarda sodyum humatın özelliği üzerine geniş bir biçimde çalışılmıştır [83]. Hümik asitler ağız yolu ile hayvanlara verildiği zaman vücuda giren ağır metallerin zararlarının azaldığını ve tarım ilaçlarının olumsuz etkilerini bertaraf ettiklerini tespit etmişlerdir [84]. Golbs ve arkadaşları hümik asitlerin risk içermeksizin, gebeler dahil, hayvanlarda hastalıklara karşı koruyucu ve “şifalı” bir etkiye sahip olduklarını bulmuşlardır [85].

2.13 Türkiye’deki Hümik Asit Çalışmalarından Bazıları

Fethiye-Köyceğiz turbaları üzerinde yapılan bir çalışmada; orjinal hümik asit yüzdesi %36,3 olan turbaları, iki basamaklı bir yöntem sonucu zenginleştirilerek %70,8 hümik asit ve %8,04 azot içeren bir gübre elde etmiştir [86].

Ülkemizdeki farklı linyit kömürleri üzerinde yürütülen araştırmalarda Elbistan (%50,1), Seyitömer (%26,2), Muğla-Muğla Yatağan (%25,4), 37 Hasan Çelebi (%17,5), Beypazarı (%10,8), Dodurga (%9,2), Soma (%6,6), Tunçbilek (%5,7) ve Çayırılı-Çilhoroz (%4,9) kömür havzalarından hümik asit elde edilmiştir [87].

Elbistan linyitlerinden Amonyum-Nitrohümat üretimi adlı çalışmada Elbistan linyitinden, nitrik asit ile işlem ve bunu takip eden amonyaklama basamaklarını içeren bir yöntem ile amonyum nitrohümat üretimini kapsamaktadır [88].

Hümik ve fulvik asitin, nitrat ve nitrit oluşumu üzerine etkilerini araştırılmıştır. Araştırma sonucunda, nitrit üretiminin pH 7,0 ve 8,0’de 0-320 mg/l düzeyinde hümik asit ve fulvik asit uygulamaları sonucunda lineer bir artış gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Fulvik asit

Hümik Asit ve Hümik Asit Kaynaklarının Jeolojik ve Ekonomik Önemi

oksidasyon işlemi hümik asitten daha fazla etkili olmuştur. Nitrat üretimi, 0-320 mg hümik ve fulvik asit ilave edildiği durumlarda doğrusal bir şekilde azalmıştır. Ayrıca, hümik asitin maksimum nitrifikasyon oranına ulaşmak için gerekli olduğunu ifade etmişlerdir [89].

Fasulye bitkisinin bitki besin maddesi içeriği üzerine hümik asitlerin etkisini araştırdıkları çalışmada, uygulanan hümik asitlerin K, Ca, Na, Cu alımına bir etkisinin bulunmadığını, buna karşılık N, P içeriğini arttırdığını saptamışlardır [90].

Ülkemizdeki turba alanların yaklaşık 2500 hektar olduğunu belirlemişlerdir [91]. Bu alanlarda bulunan mineralleri topraklarla kıyaslamışlar, ülkemizde humus oluşumu gibi organik sahaların toplam tarım alanlarımızın 1/1000'inden daha azını oluşturduğu ve söz konusu toprakların ülkemiz toprakları için servet niteliği taşıdığını savunmuşlardır [92].

Beysehir, Ermenek ve Ilgın linyit örneklerinden elde edilen Hümik Asit ve bundan üretilen bazı organo-mineral gübrelerin düşük verimli ve yapısal özelliği bozuk, yüzeylerinde kabuk tabakası oluşturan tarım toprakların özellikle suya dayanıklı agregat stabilitesinin artırılmasında, buna karşılık yüzeylerinde kabuk tabakası ve erozyon oluşumunun azaltılmasında gübre olarak değerlendirilebileceği görülmüştür [93].

Hümik asit uygulamasının topraklarda agregat oluşum ve stabilitesi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Farklı dozlardaki hümik asidin değişik dokuya sahip topraklardaki yapısal özellikler üzerine olan etkileri incelenmiştir. Deneme üç farklı dozdaki hümik asit uygulamasıyla sera ortamında yürütülmüştür. Topraklar dört kez ıslanma ve kurumaya bırakılıp daha sonra gerekli analizler için örnekleme yapılmıştır. Agregat oluşumu ve stabilitesi, hacim ağırlığı, diğer fiziksel ve kimyasal toprak parametreleri incelenmiştir. Elde edilen verilere göre farklı dokuya sahip topraklara hümik asit uygulamasıyla agregat oluşum ve stabilitesinde önemli düzeyde ($p < 0.001$) farklılık bulunmuştur [94].

2.14 Dünya'da Hümik Asit Çalışmalarından Bazıları

Hümik maddelerin bileşimi üzerine yaptıkları araştırmada, hümik maddelerin çeşitli formlarının, aromatik bileşiklerin biyosentezi ile meydana gelen ürünlerin daha küçük bileşenlere parçalanması sonucunda oluştuğunu saptamışlardır. Bununla birlikte, hümik asitin yapısında kimyasal olarak daha fazla aktif aromatik bileşik bulunduğu ve hümik olmayan bileşikler ile reaksiyona girdiğini görmüşlerdir [95].

Hümik asit ve fulvik asitin bileşimini Piroliz, Gaz Kromatografisi ve Kütle Spektrometre cihazlarında analiz etmişler. Sonuçta, fulvik asitin bünyesinde proteinler ve polisakkaritlerin en büyük grupları oluşturduğu belirlenmiştir [96].

Sabit pH'da hümik asitin bulunduğu çözeltiye belirli bir düzen içerisinde metal iyonları ilavesi yaparak hümik asit tarafından iki değerlikli metal iyonların bağlanma durumlarını değerlendirmiştir. Oluşan bileşiklerin stabilitesinin mükemmel olduğunu bulmuş ve $Cu > Pb > Cd > Zn$ şeklinde kompleks meydana getirdiğini belirtmiştir. Kompleks dayanıklılığını gösteren log K₂ değerinin geniş pH aralığında çok az değiştiğini ve katyonların konsantrasyonunun düşmesi halinde stabilitenin arttığını belirlemiştir [97].

Düşük değerli linyitlerden azotlu gübreler hazırlanması üzerine yapılan araştırmada sera denemelerinde, buğdayın özel gübreler, kömür türevli gübreler ve bu gübrelerin karışımları

halinde gelişmesini izlemiş, gerekli kıyaslamalar yapıldığında kömür kökenli gübrelerin teşvik edici olduğunu belirtmiştir [98].

Araştırmacılar toprağa ilave edilen hümik asitin buğday bitkisinin silisyum içeriği üzerine etkisini çalışmışlardır. Uygulanan hümik aside bağlı olarak buğdayın silisyum kapsamının arttığını bildirmişlerdir. Bu eğilimin toprağın organik maddesinin düşük olduğu ve aşırı toprak işlenmesi sonucunda toprak agregatlarında dayanıklılığın azaldığı durumlarda gerçekleştiğini saptamışlardır [99].

Bu çalışmada araştırmacılar leonarditten elde edilen hümik asitin özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak, leonardit'in aromatik dokudan oluştuğunu ve kısa zincirli aromatik bağların bünyesinde karboksil grubunun fazla olduğunu, çok düşük düzeyde inorganik fosforun bulunduğunu belirtmişlerdir [100].

Montana topraklarda organik madde ve hümik asit durumunu incelemiştir. Tarıma açıldıktan sonra geçen 9 sene sonucunda toprakların üst katmanlarındaki organik madde kapsamında % 53, hümik asit düzeyinde ise % 23 düzeyinde ve toprakların sadece işlendiği alanlarda ise; organik madde kapsamında % 14 ve hümik asit düzeyinde ise %16'lık bir artış olduğunu bildirmişlerdir [101].

Topraktaki ağır metallerin bitkiye faydası üzerine hümik maddelerin etkisini incelemiştir. Topraklara, saflaştırılıp özellikleri belirlenen leonardit'ten ekstrakte edilmiş % 1 ve % 2 oranlarında hümik asit ve Cu, Pb, Cd, Zn, Ni metallerinin her biri için 0, 20, 50 mg / g dozlarını uygulamıştır. Araştırmacı, toprağa hümik madde ilavesinin, çözünebilir ve değişebilir formdaki bütün metallerin mineral topraklarda daha fazla yayılımını etkili bir şekilde immobilize ettiğini saptamıştır [102].

Kömür ürünlerinin formüle edilmiş şeklinde kireçli zengin topraklara Fe ve Zn'nun uygulanması sırasında sentetik Fe ve Zn organik tutucu alternatifleri bir saksı deneyinde araştırılmıştır. Kireçlenmiş kum içine mısır ekilmiş, tam besin solüsyonu ile Fe veya Zn'nun alternatif formları verilmiştir. Kömürden ayrılmış hümik asit, fulvik asit ve oxicool'un diğer kaynaklardan genellikle daha üstün olduğu ortaya çıkmıştır [103].

Linyit ve linyit olmayan çökellerden elde edilen ticari humatların bünyesindeki hümik asit ve fulvik asitlerin mısır bitkisi büyümesi üzerine etkileri ve jeokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Spektral analiz ve infrared analizler sonucunda humatların temelde hümik asit ve çok küçük miktarlarda fulvik asit bileşiminde olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, araştırmacılara göre linyit humatından elde edilen hümik asit, linyit olmayandan elde edilene göre daha çok azot, karbonhidrat ve aromatik bileşikler içermektedir. Mısırın gövde kuru ağırlığında meydana gelen değişime bakıldığında, linyit kökenli hümik asitten, linyit olmayanlara göre daha iyi sonuçlar alınmıştır [104].

Ticari olarak kullanılan bir humatın dekompozisyonu süresince meydana gelen kimyasal değişimi ve özelliklerini araştırdıkları çalışmada, humatın kimyasal bileşiminin % 58 organik madde, % 32 kül ve % 10 nemden oluştuğunu bildirmişlerdir. Hümik fraksiyonun % 76 gibi büyük çoğunluğunun hümik asit, % 18'inin ise fulvik asitten oluştuğunu belirlemişlerdir. Bununla birlikte, humatların bünyesinde bazı parçalanabilir karbonlu bileşiklerin varlığını da vurgulamışlardır [105].

Hümik Asit ve Hümik Asit Kaynaklarının Jeolojik ve Ekonomik Önemi

Araştırmacılar yaptıkları çalışmada topraklara olgunlaşmamış ve kısmen humifikasyona uğramış çeşitli yapı ve orijinlerdeki organik atıkların ilavesinin doğal toprak hümik asitinin kimyası ve kompozisyonunu belirlenebilir şekilde etkilediğini bildirmişlerdir. Bu değişimlerin hümik asit uygulamalarında fulvik asitlerinkinden daha yoğun olduğunu, özellikle protein, lignin ve alifatik yapı içeren organik atıkların hümik asitlerinin ilave edildiklerinde toprak hümik asitleri ile nispeten daha ileriki parçalanmalara dayanıklı yapılar oluşturduğu belirlenmiştir [106].

Araştırılan ve ticari olarak pazarlanan ham linyit materyalinin, bitki gelişimini engelleyecek düzeyde çözünebilir tuz ve iz elementler içerdiğini tespit etmiştir. Bununla beraber, yıkanarak bu yüksek tuz kapsamı düşürülen ham linyitin toprağa artan düzeylerde uygulanmasının bitki gelişimini desteklediği de belirtilmiştir [107].

3. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Türkiye tarım topraklarının %85'i bazik reaksiyonlu, %94'ü organik madde miktarı bakımından fakir (%75,6'sı az ve çok az, %18,3 orta), %58'i kireçli olması [108] nedeniyle yapısal bozuklukları, yetersiz su depolanması, erozyonla kaybı yanında bitki besin elementlerinin elverişli miktarlarının yetersizliği, fiksasyon ve denge bozukluğuna bağlı olarak başta fosfor, potasyum, demir ve çinko gibi elementler olmak üzere bitkilerin yetersiz beslenmesine bağlı olarak bitkisel üretimde verim ve kalite düşüklüğünden dolayı ülkemizde suni (kimyasal) gübre tüketimi hızla artmaktadır. Ancak, verilen kimyasal gübreden bitki yeterince faydalanmamaktadır. Yoğun kimyasal gübreleme sonucu toprak organik madde fakirleşerek biyolojik faaliyetler azalarak toprağın yapısının bozulması ve verimliliğinin düşmesine neden olmaktadır. Kimyasal gübrelemeye devam edilmesi halinde her yıl topraklar daha da bozulacak, bitki gelişmesi, kullanılan kimyasal gübrelemenin miktarına bağlı olarak yavaşlayacak ve hatta durma noktasına gelecektir. Kimyasal gübrelemenin sonucunda toprakta organik madde miktarı ve dolayısıyla humus oranı azalacaktır. Buna bağlı olarak topraktaki canlılarının aktivitesi de azalıp, verilen gübreler toprakta tutunamadığı için yıkanıp gidecektir. Besin elementlerinin, bitkilerin alabileceği şekle dönüşmeleri duracak, böylece toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri bozulacaktır. Bu durum da topraklarımızda; tuz konsantrasyonunun yükselmesine, mikroorganizma faaliyetlerinin azalmasına, yeraltı suyunun kirlenmesine, kimyasal olarak verilen gübrelerin topraktan çabucak yıkanmasına, verim ve elde edilen ürünün kalitesinin düşmesine, erozyonla toprak kaybına neden olacaktır. Organik gübre kullanılması halinde ise, bu durum tamamen tersine dönmeye başlayacak ve giderek topraklarımızın içerdiği organik madde miktarı artabilecektir. Ayrıca, üretilen organik gübre bitkinin ihtiyacı olan mineral maddeleri absorblayarak, bitkinin ihtiyaç duyduğu anda bitkiye verebilecek ve mineral maddelerin de taşınmasını engelleyebilecektir [24].

Ülkemizin iklim ve toprak koşulları göz önüne alındığında üretim girdilerinden gübrenin daha bilinçli bir şekilde kullanılması ile sebze veriminde büyük artışlar sağlanabilecektir. Verimin yanı sıra kalite bakımından da azotun etkin olduğu bir gelişme izlenebilmektedir [109].

Uygulama alanlarının bu kadar geniş ve kaynağının doğadan oluşu hümik maddelerin günümüz endüstrisinde büyük bir önemi olmasına ve birçok yeni alanda kullanılabilecekleri görülmektedir. Hümik maddelerin yapısını aydınlatmak ve endüstri, tarım, çevre, tıp gibi alanlarda etkisini araştırmak için, başta ABD olmak üzere, birçok gelişmiş ülkede hümik madde dernekleri ve araştırma merkezleri kurulmuştur. Ülkemizde özellikle Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Genel Müdürlüğü (TKİ) tarafından sahip olduğu leonardit ve düşük kaliteli linyitlerden üretilen, hümik asit ve fulvik asit, organik tarım alanında yaygın olarak kullanılan hümik maddelerin önemi gittikçe anlaşılmaya başlanmıştır. Bu çalışmadaki amacımız ülkemiz topraklarının gelecek nesil için verimli ve kalıcı bir miras olarak bırakmak için bu konuda çalışma yapacak araştırmacılara hümik asitin önemini vurgulamaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Tuncalı, E., Çiftci, B., Yavuz, N., Toprak, S., Köker, A., Ayçık, H., Gencer, Z. ve Sahin, N., Türkiye Tersiyer kömürlerinin Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri, Maden Tetkik ve Arama yayınları, Ankara: 2002; s. 370-371.
- [2] Kural, O., Türkiye Linyitlerinde Hümik Asit Dağılımının İncelenmesi. Doktora Tezi, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Maden Müh. Böl., İstanbul: 1978; 115s.
- [3] Tuncalı, E., Çiftci, B., Yavuz, N., Toprak, S., Köker, A., Ayçık, H., Gencer, Z. ve Sahin, N., Vakuelin, C. 1797. Ann.Chim, 2002; 21-39.
- [4] Kural, O., Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri. İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul: 1998.
- [5] British Petroleum, Statistical Review of World Energy, London. (www.bp.com/assets/bp.../BP_Annual_Report_and_Form_20F.pdf): 2010.
- [6] WEC (World Energy Council), Survey of Energy Resources. (www.worldenergy.org/documents/ser_2010_report_1.pdf): 2010.
- [7] Ateşok, G., Kömür Hazırlama ve Teknolojisi. Yurt Madenciligi Geliştirme Vakfı Yayını, İstanbul: 2004.
- [8] Peker, C. ve Kural, O., Linyitlerin Gübre Olarak Değerlendirilmesi. Kimya Mühendisliği Dergisi, 1979; 95; 35-38.
- [9] Thomsan, T., A system of chemistry, Bell & Bradfute, London: 1807.
- [10] Doppler, C., Sitz. Akad Wiss. Wien: 1849; III 2-239.
- [11] Öz, Ö., Turba nedir?, Orman Teknikerleri dergisi, Ankara: 1993; sayı: Eylül-Ekim S,14-17.
- [12] Şahin, S., Leonardit (Humat), Organik Kayısı Yetiştiriciliği. Meyvecilik Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Malatya: 2003.

Hümik Asit ve Hümik Asit Kaynaklarının Jeolojik ve Ekonomik Önemi

- [13] Thorn, K.A., Goldenberg, W.S., Youngerand, S.J. ve Weber, E.J., Humic and fulvic acids: isolation, structure, and environmental role. In Gaffney J.S., N. A. Marley, S. B. Clark (Eds): 1996; ACS Symposium Series 651, p. 299.
- [14] Jakson, R.W., Enviro Consultant service of evergreen, Humic, fulvic and Microbial Balance: Organic soil Conditioning, National First Place Nonfiction Award from Writer's Digest Journal, Colorado: 1994.
- [15] Kunç, Ş., Hümik Asitlerin Tarımda Kullanımı (III), Hasad Dergisi, 2002; s.50.
- [16] Stevenson, F.J., Humus chemistry: genesis, composition, reactions., Wiley- Interscience, New York: 1982.
- [17] Kujawinski, E.B., Hatcher, P.G. ve Freitas, M.A., Highresolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of humic and fulvic acids: improvements and comparisons. Anal. Chem. 2002; 74: 413-419.
- [18] Stenson, A.C., Marshall, A.G. ve Copper, W.T., Exact masses and chemical formulas of individual suwannee river fulvic acids from ultrahigh resolution ESI FT-ICR mass spectra. Anal. Chem. 2003; 75: 1275- 1284.
- [19] Buffle, J., Greter F.L. ve Haerdi W., Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes. Analytical Chemistry. 1977; 49:216. 222.
- [20] Schnitzer, M., Soil Organic Matter. Editörs: M. Schnitzer and S.U. Khan, Elsevier Scientific Publishing Co., New York: 1978.
- [21] Erdurur, E., Hümik Maddeler ve Uygulama Alanları. Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü, Yayınlanmamış Bitirme Ödevi: 2009.
- [22] Bhardwaj, K.K. ve Gaur, A.C., Studies on the growth stimulating action of humic acid on bacteria. Zentralbl. Bakteriöl. Parasitenkd. Infektionskr. Hyg. 1971; 126:694-699.
- [23] Benz, M., Schink, B. ve Brune, A., Humic acid reduction by Propionibacterium freudenreichii and other fermenting bacteria. Appl. Environ. Microbiol. 1998; 64:4507 4512.
- [24] Özkan, S., Türk Linyitlerinden Hümik Asit ve Gübre Üretimi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Yayınlanmamış): 2007.
- [25] Senn, T.L. ve Kingman, A.R., Agricultural experiment station A review of humus and hümik asids, South Carolina: 1973.
- [26] Martin, J. A. Senn, J, T, L. Moore, M, A. E., Influence of humic acids on growth, yield and quality of certain horticultüre crop. South Caroline Agricultural Experiment Station. Clemson College, 1962; Research series No.20.
- [27] Mayhew, L., Humic Substances as Agronomic Inputs in Biological Agricultural Systems. Edited by Gary Zimmer Humic Substances in Biological Agricultural Systems. Acres USA Magazine, Midwestern Bio-Ag: 2005.

- [28] Duncan, D.A., Bodle, W.W. ve Banejerd, D.P., Energy from biomass and waste. 5th Symposium, Papers: Institute of Gas Technology, Chicago: 1981; pp. 917.
- [29] Kolsarıcı, Ö., Kaya, M.D., Day, S., Cpek, A. ve Uranbey, S., Farklı Hümik Asit Dozlarının Ayçiçeğinin (*Helianthus annuus* L.) Çıkışı ve Fide Gelişimi Üzerine Etkileri. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi dergisi, 2005; 18 (2); 151-155.
- [30] Kozak, M., Examination of several hungarian lignite powders in pot experiments: 1967.
- [31] Aktaş, M., Bitki Besleme ve Toprak Verimliliği. Ankara Üniversitesi Ziraat Fak. Ankara: 1991.
- [32] Nosochenko, V.S., Chenets, T.V., Kolondintseva, L.A., Vtyurıana, G.V. ve Murzına, L.G., Lignite from abanskii deposits of kansk-achinks basin as raw material for the production of coal-humic acid fertilizers: 1969.
- [33] Birgauz, R. ve Kukharenko, T.A., Oxidation of Brown of the kansk-Achinks Basin during storage in a thin layer: 1972.
- [34] Faust, R. H., in a paper presented at the Conference of the International Federation of Organic Agriculture Movements; Copenhagen, Denmark: October, 1996; P2, 20.
- [35] Waksman, S.A., Humus: origin, chemical composition, and importance in nature. Williams and Wilkins Co., Baltimore: 1938.
- [36] Majakova, E.F. ve Proskurjakov, V.A., Proc. 4th International Peat Congress, Ontaniemi, 1972; p. 235.
- [37] Schmeide, K., Pompe, S., Bubner, M., Heise, K.H., Bernhard, G. ve Nitsche, H., Uranium(VI) sorption onto phyllite and selected minerals in the presence of humic acid. Radiochim. Acta 88: 2000; 723-728.
- [38] Koivula, N. ve Hanninen, K., Biodeterioration of cardboard-based liquid containers collected for fibre reuse. Chemosphere 38: 1999; 1873-1887.
- [39] Lubal, P., Siroky, D., Fetsch, D. ve Havel, J., The acidobasic and complexation properties of humic acids. Study of complexation of Czech humic acids with metal ions. Talanta 47: 1998; 401-412.
- [40] Lubal, P., Fetsch, D. ve Siroky D., Potentiometric and spectroscopic study of uranyl complexation with humic acids. Talanta 51: 2000; 977-991.
- [41] Pacheco, M.L. ve Havel, J., Capillary zone electrophoretic study of uranium(VI) complexation with humic acids. J. Radioanal. Nucl. Chem. 248: 2001; 565-570.
- [42] Ghabbour, E.A., Davies, G., Ghali, N.K. ve Mulligan, M.D., The effect of temperature on tight metal binding by peat and soil derived solid humic acids. Canad. J. Soil. Sci. 2001; 81:331-336.
- [43] Bondietti, E., Environmental migration of long-lived radionuclides. IAEA, Vienna: 1982.

Hümik Asit ve Hümik Asit Kaynaklarının Jeolojik ve Ekonomik Önemi

- [44] Samanidou, V., Papadoyannis, I. ve Vasilikiotis, G., Mobilization of heavy-metals from river sediments of Northern Greece, by humic substances. *J. Environm. Sci. Health A26*: 1991; 1055-1068.
- [45] Ghabbour, E.A. ve Davies, G. (Eds.), *Humic substances: structures, models and functions. Based on proceedings*, RSC, Cambridge: 2001; p. 401.
- [46] Verstraete, W. ve Devliegher, W., Formation of nonbioavailable organic residues in soil: perspectives for site remediation. *Biodegradation* 7: 1997; 471-485.
- [47] Green, J.B. ve Manahan, S.E., Absorption of sulphur dioxide by sodium humates. *Fuel* 60: 1981; 488-494.
- [48] Shin, D., Chung, Y. ve Choi, Y., Assessment of disinfection byproducts in drinking water in Korea. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 1999; 9: 192-199.
- [49] Loffredo, E., Pezzuto, M. ve Senesi, N., *Humic Substances: Versatile Components of Plants, Soils and Water*. E.A. Ghabbour and G. Davies (Eds.): RSC, Cambridge, 2000.
- [50] Pacheco, M.L., ve Havel, J., Capillary zone electrophoresis of humic acids from American continent. *Electrophoresis*, 2002; 23: 268-277.
- [51] Bhardwaj, K.K. ve Gaur, A.C., *Studies on the growth stimulating action of humic acid on bacteria*. 2000.
- [52] Xu, H., Lesage, S., Durham, L. ve Novakowski, K., in *Proceedings of the Fourth Annual Symposium on Groundwater and Soil Remediation*; Calgary Alberta: 1994, Sep. 21-23; 635-646.
- [53] Brzozowski, T., Dembinski, A. ve Konturek, S., Influence of Tolpa Peat Preparation on gastroprotection and on gastric and duodenal ulcers. *Acta Pol. Pharm.* 1994; 51:103-107.
- [54] Çalışır, M., Akpınar, A., Dizman, M. ve Tutar, A., Oral Aftöz Ülserler Üzerinde Hümik Asidin Etkileri: Bir Vaka Raporu. *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, 2012; 119-130.
- [55] Pflug, W. ve Ziechman, W., Humic acids and the disruption of bacterial cell walls by lysozyme. *Soil Biol. Biochem.* 1982; 14, 165-166.
- [56] Thiel, K.D., Klöcking, R., Schweizer, H. ve Sprossig, M., In vitro studies of the antiviral activity of ammonium humate against herpes simplex virus type 1 and type 2. *German Zentralbl. Bakteriol.* 1977; 239: 304-321.
- [57] Sydow, G., Wunderlich, V., Klöcking, R. ve Helbig, B., The Effect of Phenolic Polymers on Retroviruses. *Pharmazie*, 1986; 41(12), 865-868.
- [58] Klöcking, R. ve Sprossig, M., Antiviral properties of humic acids. *Experientia* 28: 1972; 607-608.
- [59] Klöcking, R., Thiel, K. D., Wutzler, P., Helbig, B. ve Drabke, P., Antiviral Activity of Phenolic Polymers Against Type 1 Herpesvirus Hominis, *Pharmazie*, 1978; 33(8), 539.

- [60] Cushman, M., Wang, P., Chang, S. H., Wild, C., De Clercq, E., Schols, D., Goldman, M. E. ve Bowen, J. A., Preparation and Anti—HIV Activities of Aurintricarboxylic Acid Fractions and Analogues: Direct Correlation of Antiviral Potency With Molecular Weight. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1991; 34(1), 329-337.
- [61] Mentel, R., Helbig, B., Klöcking, R., Dohner, L. ve Sprossig, M., Effectiveness of Phenol Body Polymers Against Influenza Virus A/Krasno dar/101/59H2N2. *Biomed. Biochim. Acta*, 1983; 42(10), 1353-1356.
- [62] Hils, J., May, A., Sperber, M., Klocking, R., Helbig, B. ve Sprossig, M., *Biomed. Biochim. Acta*, 1986; 45(9), 1173-1179.
- [63] Thiel, K. D., Wutzler, P., Helbig, B., Klöcking, R., Sprossig, M. ve Schweizer, H., Antiviral Effect of Enzymatically and Nonenzymatically Oxidized Caffeic and Hydrocaffeic Acids Against Herpesvirus Hominis Type 1 and Type 2 in vitro. *Pharmazie*, 1984; 39(11), 781-782.
- [64] Woyton, J., Gabrys, M., Bielanow, T., Zimmer, M., Sokalski, J., Geneja, R. ve Zborowski M., *Arch. Immunol. Ther. Exp. (Warsz)*, 1993; 41(1), 99-103.
- [65] Klöcking, R., Sprössig M, Witzler P, Thiel K.D. ve Helbig B., Antiviral wirksame huminsaureähnliche Polymere. *Z Physiother. 33*: 1983; 95-101.
- [66] Laub, R., Laub developing humate with anti-HIV, HSV, HPV and other antiviral activity. *Biotechnology Information Institute. Antiviral Drug and Vaccine Development Information*, 2000; Vol. 12, No. 2. ISBN 0897-9871.
- [67] Riede, U. N., Jonas, I., Kirn, B., Usener, U. H., Kreutz, W. ve Schlickeewey, W., *Arch. Orthop. Trauma Surg.*, 1992; 111(5), 259-264.
- [68] Klöcking, R., *Arch. Toxicol. Suppl.* 1991; 14, 166-169.
- [69] Ingot, A. D., Zielinksa-Jencylik, J. ve Piasecki, E., *Arch. Immunol. Ther. Exp. (Warsz)*, 1993; 41(1), 73-80.
- [70] Yamada, E., Ozaki, T. ve Kimura, M., Determination and behavior of humic substances as precursors of trihalomethane in environmental water. *Anal. Sci.* 14: 1998; 327-332.
- [71] Klöcking, R., Humic substances in the global environment and implications in human health. *Monopoli*, 1992; p. 129.
- [72] Gadzhieva, N.Z., Tsoi E.P., Turovskaia S.I. ve Ammosova, I.M., The antibacterial activity of a humic preparation made from the therapeutic peat mud of the Dzalal Abad deposit in Kirgizia. *Naucn. Dokl. Vyss. Skoly Biol. Nauki* 10: 1991; 109-113.
- [73] Ansorg, R., ve Rochus, W., Studies on the antimicrobial effect of natural and synthetic humic acids. *Arzeimittelforschung*, 28: 1978; 2195-2198.

Hümik Asit ve Hümik Asit Kaynaklarının Jeolojik ve Ekonomik Önemi

- [74] Skliar, T.V., Krysenko, A.V., Gavriiliuk, V.G. ve Vinnikov, A.I., A comparison of the developmental characteristics of *Neisseria gonorrhoeae* and *Staphylococcus aureus* cultures on nutrient media of different compositions. *Mikrobiol. Z.* 60: 1998; 25-30.
- [75] Thiel, K.D., Helbig, B., Klöcking, R., Wutzler, P., Sprossig, M. ve Schweizer, H., Comparison of the in vitro activities of ammonium humate and of enzymically oxidized chlorogenic and caffeic acids against type 1 and type 2 human herpes virus. *Pharmazie* 36: 1981; 50-53.
- [76] Schiller, F., Klöcking, R., Wutzler, P. ve Farber, I., Results of an oriented clinical trial of ammonium humate for the local treatment of herpesvirus hominis infections. *Dermatol. Monatsschr.* 165: 1979; 505-509.
- [77] Klöcking, R., Helbig, B., Schotz, G., Schacke, M. ve Wutzler, P., Anti-HSV-1 activity of synthetic humic acid-like polymers derived from p-diphenolic starting compounds. *Antivir. Chem. Chemother.* 13: 2002; 241-249.
- [78] Schneider, J., Weis, R. ve Manner, C., Inhibition of HIV-1 in cell culture by synthetic humate analogues derived from hydroquinone: mechanism of inhibition. *Virology* 218: 1996; 389-395.
- [79] Van Rensburg, C.E., Dekker, J., Weis, R., Smith, T.L., Van Rensburg, J. ve Schneider, J., Investigation of the anti-HIV properties of oxihumate. *Chemotherapy* 48: 2002; 138-143.
- [80] Joone, G.K., Dekker, J. ve Van Rensburg, C.E., Investigation of the immunostimulatory properties of oxihumate. *Z. Naturforsch.* 2003; 58:263-267.
- [81] Ho, K.J., Liu, T.K., Huang, T.S. ve Lu, F.J., Humic acid mediates iron release from ferritin and promotes lipid peroxidation in vitro: a possible mechanism for humic acid-induced cytotoxicity. *Arch. Toxicol.* 2003; 77: 100-109.
- [82] Kuhnert, M., Fuchs, V., Knauf, H. ve Knoll, U., *Arch. Exp. Veterinarmed*, 1985; 39(3), 344-349.
- [83] Hampl, J., Herzig, I. ve Vlcek, J., Pharmacokinetics of sodium humate in chickens *Vet. Med. (Praha)*, 1994; 39(6), 305-313.
- [84] Ridwan, F.N.I., Molnaru, S. ve Rochus, W., Untersuchungen zur Huminsäurenabsorption. *Naturwissenschaften*, 1978; 65, 539.
- [85] Golbs, S., Fuchs, V., Kuhnert, M. ve Polo, C., Pränataltoxikologische Testung von Huminsäuren an Laboratoriumsratten. *Arch. Exp. Vet. Med.* 1982; 36, 179-185.
- [86] Gerçeker, A., Production of fertilizer from peat, A master thesis Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara: 1973.
- [87] Gürüz, K., Kömürden azotlu gübre üretimi. I. Ulusal Kömür kongresi. Ankara: 1976.
- [88] Gürüz, K. ve Üney, M., Elbistan Linyitinden Amonyum nitrohümat Üretimi, TÜBİTAK Projesi MAG-427, 1977.

- [89] Tan, K.H. ve Falcon, R.A.L., Effect of Fulvic and Humic Acids in Nitrification, Part 1: in Vitro Production of Nitrite and Nitrate. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1987, 18(8):835-853.
- [90] Sözüdoğru, S., Kütük, A.C., Yalçın. R. ve Usta, S., Hümik Asitin Fasülye Bitkisinin Gelişimi ve Besin Maddeleri Alımı Üzerine etkisi. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayın No: 1452, Bilimsel Araştırma ve İncelemeler: 800, Ankara: 1996.
- [91] Çaycı, G., Ataman, Y., Ünver, İ. ve Munsuz, N., Distribution of peat deposits in Anatolia and their horticultural values. *Acta Horticulture*, 1989; 238:189-196.
- [92] Usta S., Sözüdoğru S. ve Çaycı G., Ülkemizdeki Bazı Peat ve Peat Benzeri Materyallerin Kimyasal Özellikleri İle Humik ve Fulvik Asit Kapsamları Üzerine Bir araştırma. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 1996; 20:27-33.
- [93] Deveci, H., Bayrak, A., Kurbanlı, R., Amonyaklaştırılmış Düşük Kaliteli Linyitlerin Özelliklerinin ve Tarımda Kullanımının incelenmesi (Sözlü). XVII. UKK, 8-11 Eylül, İstanbul: 2003.
- [94] Yılmaz, E ve Alagöz, Z., Toprakta Agregat Oluşumu ve Stabilitesi. Selçuk. Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 2005; 19(36): 78-86. 4.
- [95] Lisanti, L. ve Ziechmann, W., Bu Uyum Yeteneği Hümik Substances. *Agrochimica*, 1976; 20(6):491-496.
- [96] Martin. F., Saitz-Jimenez, C. ve Cert, A., Pyrolysis-GAs Chromatography-Mass Spectrometry of Soil Humic Fractions: 1. The Low Boiling Point Compounds. *Soil Science society of America Journal*, 1977; 41 (6): 1114-1118.
- [97] Stevenson, F.J., Nature of Divalent Transition Metal Complexes of Humic Acids as Revealed by a Modified Potantiometric Titration-Method. *Soil Science*, 1977; 123(1): 10-17.
- [98] Peker, C., Düşük Değerli Linyitlerden Azotlu Gübreler Hazırlanması. TÜBİTAK VII. Bilim Kongresi, Mühendislik Araştırma Grubu (Kimya Seksiyonu), 1980; s: 557-568.
- [99] Kowalski, R. ve Davies, G.F., Silis İçeriği Triticum aestivum L. ile ilgili olarak Hümik Asit İçeriği Toprakta. *Bitki ve Toprak*, 1982; (1): 139-141.
- [100] Ricca, G., Reperico, L. ve Astori Gallo, R., Investigations of Humic Acid Leonardite by Spectroscopic Methods and Thermal Analysis. *Geoderma*, 1983; 57(3): 263-274.
- [101] Skujins, J. ve Richardson, B.Z., Humic Matter Enrichment in Reclimed Soils under Semiarid Conditions. *Geomicrobiology Journal* 1985; 4(3): 299-311.
- [102] Piccola, A., Characteristics of soil humic extracts obtained by some organic ve inorganic solvents ve purified by HCl-HF treatment. *Soil Sci.* 146:418-426. on yields of yellow lupin. *Zesz. Nauk. Wyzsz. Szk. Roln. Olsztyn*, 1989; 25.

Hümik Asit ve Hümik Asit Kaynaklarının Jeolojik ve Ekonomik Önemi

- [103] Barnard, R. O., Watt, H. H., Van der., Dekker, J., Cronge, I., Mentz, W. H., Cillie, G. E. B., Laker, M. C. ve Van der Watt, H. H., Application of Fe and Zn to Lime-rich Soils in the Form of Formulated Coal Products. *Science of the Total Environment*, 1992; 117-118, 569-574.
- [104] Lobartini, J.C., Tan, K.H., Rema, J.A., Gingle, A.R., Pape, C. ve Himmelsbach, D.S., The Geochemical Nature and Agricultural Importance of Commercial Humic Matter. *Science of Total Environment*, 1992; 113(1-2): 1-15.
- [105] Varshovi, A. ve Sartain, J.B., Chemical Characteristics and Microbial Degredation of Humate. *Communications in Soil Science and Plant Analyses*, 1993; 24(17-18): 2493-2505.
- [106] Senesi, N., Miano, T.M. ve Brunetti, G., Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: Piccolo A., (ed.) *Humic substances in Terrestrial Ecosystems*. Amsterdam, Elsevier, Amsterdam: 1996; Ch. 14, 531-593.
- [107] Depel, G., Düşük Değerli Linyitin Tarımda Kullanılma Olanağı. Yüksek Lisans Tezi, Ankara: 2000, (Yayınlanmamış).
- [108] Güçdemir, İ.H., Türkiye Gübre ve Gübreleme Rehberi, 5. Baskı., Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, TAGEM, Toprak ve Gübre Arş. Ens. Müd., G.Yayın no:231, Teknik yayın no:T.69, Ankara: 2006.
- [109] Karaman, M.R., Brohi, A.R., Günes, A., İnal, A. ve Alpaslan, M., Yöresel Değişik Azotlu Gübre Uygulamalarının Tokat bölgesinde Yetistirilen Bazı Kısıklık Akümülyasyonuna Etkisi. *Tur J Agric For*, 2000, 24; 1-9.