

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**LİNYİTLERDEN HÜMİK ASİT VE FULVİK ASİT ÜRETİMİ**

**Ayhan ÖZDEMİR**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2011**

**Her hakkı saklıdır**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### LİNYİTLERDEN HÜMİK ASİT VE FULVİK ASİT ÜRETİMİ

Ayhan ÖZDEMİR

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali Yavuz BİLGESÜ

İnsanoğlu tarımsal alanda verimi arttırmak ve kaliteli ürün elde etmek amacıyla en eski çağlardan beri uğraş vermektedir. Bu amaca yönelik olarak kimyasal gübre kullanımı uzun yıllardan beri başvurulan yöntemlerden biridir. Bitkiler bazı inorganik besin maddelerini bu yolla temin etmektedir ancak toprağa karıştırılan bu kimyasal gübreler hem bitki tarafından yeterince kullanılamamakta hem de kullanılmayan kısım topraktan yağmur, kar ve sulama suyu gibi etkilerle uzaklaşıp yer altı kaynak sularına, denizlere, göllere karışarak önemli ekolojik sorunlara yol açmaktadır. Bu nedenle tarımda organik madde kullanımı giderek önem kazanmaktadır. En önemli toprak organik maddelerinden olan hümik asit ve fulvik asidin bitki gelişimi üzerindeki yararlı etkileri yapılan pek çok araştırmayla belirlenmiştir. Bu hümik maddelerin toprağın fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerini, dolayısıyla da bitki gelişimini etkilediği bilinmektedir.

Bu yüksek lisans çalışmasında Manisa'nın Bükköy, Edirne'nin Türkobası ve Çobançeşmesi bölgelerinden temin edilen linyitlerden tarım sektöründe yaygın olarak kullanılan hümik asit ve fulvik asit üretiminin araştırılması, üretimdeki optimum parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Fulvik asit üretimi için asidik, hümik asit üretimi için ise bazik ekstraksiyon işlemleri yapılmıştır. Asidik ekstraksiyonda nitrik asit, bazik ekstraksiyonda ise hümik aside potasyum desteği sağlamak amacıyla potasyum hidroksit kullanılmıştır. Ayrıca nitrik asit ve potasyum hidroksitin yanı sıra hidrojen peroksit miktarı, sıcaklık ve karıştırma süresinin ekstraksiyon verimlerine olan etkileri de incelenerek her parametre için birer optimum değer belirlenmiştir. Son aşamada üretilen hümik asit ve fulvik asitlerin elementel analizleri ve FTIR spektroskopisi ile fonksiyonel grup analizleri yapılmıştır.

Optimum parametreler uygulandığında susuz temelde Bükköy linyitinden % 40,55 fulvik asit ile % 37,34 hümik asit, Çobançeşmesi linyitinden %17,93 fulvik asit ile % 58,87 hümik asit, Türkobası linyitinden ise % 15,36 fulvik asit ile % 65,67 hümik asit elde edilmiştir. FTIR analizlerinde ürünlerin çok sayıda fonksiyonel grup içerdikleri görülmüştür. Ayrıca fulvik asitlerde en fazla azot miktarı % 4,73 ile Bükköy, hümik asitlerde ise % 3,43 ile Çobançeşmesi linyitlerinden elde edilmiştir.

**Şubat 2011, 75 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Linyit, fulvik asit, hümik asit, organik gübre, kömür oksidasyonu

## **ABSTRACT**

Master Thesis

### **PRODUCTION OF HUMIC ACID AND FULVIC ACID FROM LIGNITES**

Ayhan ÖZDEMİR

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ali Yavuz BİLGESÜ

Humans have been working since the oldest times for the purpose of increasing the yield on agriculture and producing high quality products. Chemical fertilizer applications have been one of the most common methods used for this purpose for years. Plants can provide some inorganic nutrients by these methods but these chemical fertilizers can not be utilized enough by plants. Also the unutilized parts of them are causing serious ecological troubles by contaminating the underground waters, sea waters, oceans and rivers etc. For this reasons, using organic matters on agriculture is getting more important. The useful effects of humic and fulvic acids, which are one of the most important soil organic matters, on plant grow were determined by lots of scientific researchs. It has been known that these humic substances affects the physical, chemical and microbiological properties of soil, thereby plant grow.

On this master study, it was aimed to investigate the producing of humic acid and fulvic acid, which are used commonly on agriculture, from the lignites provided from Bükköy/Manisa, Çobançeşmesi/Edirne and Türkobası/Edirne and also determine the optimum parameters of producing. Acidic extraction method for fulvic acid producing and basic extraction method for humic acid producing were used. Nitric acid was used at acidic extraction and potassium hydroxide was used at basic extraction as potassium soruce as well. Besides the nitric acid and potassium hydroxide, the affects of hyrogen peroxide, reaction temperature and mixing time on extraction yields were investigated and an optimum value for each parameter was determined. Finally elemental analyses and functional group analyses by FTIR spectroscopy of produced humic and fulvic acids were performed.

When optimum parameters were used, % 40,55 fulvic acid and % 37,34 humic acid from Bükköy lignite, % 17,93 fulvic acid and % 58,87 humic acid from Çobançeşmesi lignite, % 15,36 fulvic acid and % 65,67 humic acid from Türkobası lignite on dry basis were obtained. It was determined by FTIR analyses that the products contain various functional groups. Also the highest nitrogen percentage between fulvic acids was obtained as % 4,73 from Bükköy lignite and as % 3,43 between humic acids from Çobançeşmesi lignite.

**February 2011, 75 pages**

**Key Words:** Lignite, fulvic acid, humic acid, organic fertilizer, oxidation of coal

## TEŞEKKÜR

Bu lisansüstü çalışmanın hazırlanması sırasında bana her anlamda destek olan danışman hocam değerli Prof. Dr. Ali Yavuz BİLGESÜ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarımnda bana destek olan, yardımlarını esirgemeyen ATEKLAB çalışanlarından hocalarım Doç. Dr. Ali KARADUMAN'a, Yrd. Doç. Dr. Emir H. ŐİMŐEK'e, Yrd. Doç. Dr. Emine YAĞMUR'a, Araő. Gör. İbrahim BİLİCİ'ye ve Gökhan ESER'e en içten duygularımnda teşekkür ederim.

Ayhan ÖZDEMİR

Ankara, Şubat 2011

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Kaynak Özetleri .....	5
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>15</b>
2.1 Organik (Ekolojik) Tarım .....	15
2.1.1 Dünyada organik tarım .....	16
2.1.2 Türkiye’de organik tarım.....	18
2.2 Toprak Organik Maddeleri.....	20
2.2.1 Hüyük madde kaynakları .....	23
2.2.2 Hüyük maddelerin yapısal özellikleri .....	25
2.2.3 Hüyük maddelerin toprak ve bitki gelişimi üzerindeki etkileri .....	28
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>33</b>
3.1 Materyal .....	33
3.2 Linyit Numunelerinin Hazırlanması .....	34
3.3 Fulvik Asit Üretimi İçin Uygulanan Yöntemler .....	35
3.3.1 Nitrik asit ve hidrojen peroksidin fulvik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi.....	36
3.3.2 Karıştırma süresinin fulvik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi .....	37
3.3.3 Sıcaklığın fulvik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi .....	37
3.4 Hüyük Asit Üretimi İçin Uygulanan Yöntemler .....	37
3.4.1 Nitrik asit ve hidrojen peroksidin hüyük asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi .....	38
3.4.2 KOH miktarının hüyük asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi .....	38
3.4.3 Karıştırma süresinin hüyük asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi .....	39

3.4.4 Sıcaklığın hümik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi .....	39
3.5 Optimum Değerlerin Belirlenmesi .....	39
3.6 Numune ve Ürünlerin Karakterizasyona Hazırlanması .....	40
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1 Fulvik Asit Deneyleri .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1.1 Nitrik asit ve hidrojen peroksit miktarının fulvik asit verimi üzerindeki etkileri .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1.2 Karıştırma süresinin fulvik asit verimleri üzerindeki etkileri .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1.3 Sıcaklık değişiminin fulvik asit verimleri üzerindeki etkileri .....</b>	<b>44</b>
<b>4.2 Hümik Asit Deneyleri .....</b>	<b>45</b>
<b>4.2.1 Nitrik asit ve hidrojen peroksit miktarının hümik asit verimleri üzerindeki etkileri .....</b>	<b>46</b>
<b>4.2.2 Potasyum hidroksit miktarının hümik asit verimleri üzerindeki etkileri .....</b>	<b>48</b>
<b>4.2.3 Karıştırma süresinin hümik asit verimleri üzerindeki etkileri .....</b>	<b>50</b>
<b>4.3 Sıcaklık Değişiminin Hümik Asit Verimleri Üzerindeki Etkileri .....</b>	<b>51</b>
<b>4.4 Nitrik Asit ve Hidrojen Peroksidin Toplam Ekstraksiyon Verimleri Üzerindeki Etkileri .....</b>	<b>52</b>
<b>4.5 Linyit Numuneleri ve Ürünlerin Elementel Analiz Sonuçları .....</b>	<b>57</b>
<b>4.6 FTIR Spektroskopi Sonuçları .....</b>	<b>60</b>
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>66</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>70</b>

## SİMGELER DİZİNİ

ETO	Ekolojik Tarım Organizasyonu Derneği
FA	Fulvik asit
FTIR	Fourier Transform Infrared
GSMH	Gayri safi milli hasıla
HA	Hümik asit
İGSAŞ	İstanbul Gübre Sanayii A.Ş.
MKE	Makine ve Kimya Endüstrisi
SB	Son bakiye
SBKM	Son bakiyedeki kül miktarı
SOEL	Stiftung Oekologie and Landbau
TGA	Termogravimetrik analiz
TMM	Toplam madde miktarı



Şekil 4.16 Çobançeşmesi linyiti – hidrojen peroksit etkileşimi için toplu grafik .....	56
Şekil 4.17 Türkobası linyiti – hidrojen peroksit etkileşimi için toplu grafik .....	57
Şekil 4.18 Bükköy linyitinin FTIR spektrumu .....	61
Şekil 4.19 Çobançeşmesi linyitinin FTIR spektrumu .....	61
Şekil 4.20 Türkobası linyitinin FTIR spektrumu .....	62
Şekil 4.21 Bükköy fulvik asidinin FTIR spektrumu .....	62
Şekil 4.22 Çobançeşmesi fulvik asidinin FTIR spektrumu .....	63
Şekil 4.23 Türkobası fulvik asidinin FTIR spektrumu .....	63
Şekil 4.24 Bükköy hümik asidinin FTIR spektrumu .....	64
Şekil 4.25 Çobançeşmesi hümik asidinin FTIR spektrumu .....	64
Şekil 4.26 Türkobası hümik asidinin FTIR spektrumu .....	65
Şekil 5.1 Optimum koşullarda elde edilen fulvik asit, hümik asit ve toplam ekstraksiyon yüzdeleri .....	67

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Shinozuka ve arkadaşları tarafından elde edilen hümik asit ve fulvik asidin elementel analiz sonuçları.....	6
Çizelge 1.2 Novák ve arkadaşları tarafından elde edilen hümik asitlerin elementel analiz sonuçları .....	8
Çizelge 1.3 Elde edilen hümik asitlerin genel karakteristiği.....	8
Çizelge 1.4 Farklı tipte kömür kullanılarak elde edilen hümik asitlerin elementel analiz değerleri .....	9
Çizelge 1.5 Elde edilen hümik asidin elementel ve fonksiyonel grup analizleri .....	10
Çizelge 1.6 Hümik asitlerin analiz sonuçları .....	12
Çizelge 1.7 Hümik madde uygulamasının domates bitkisi üzerindeki etkileri.....	13
Çizelge 2.1 Dünya genelinde en geniş organik tarım alanına sahip sekiz ülke .....	18
Çizelge 2.2 Dünya genelinde en yüksek organik tarımsal alan yüzdesine sahip sekiz ülke .....	18
Çizelge 2.3 Genel organik tarımsal üretim verileri.....	20
Çizelge 2.4 Doğal kaynakların içerdikleri toplam hümik ve fulvik asit oranları.....	23
Çizelge 2.5 1998 yılı itibariyle dünya kömür rezervleri (milyon ton) .....	25
Çizelge 2.6 Hümik maddelerin ve diğer bazı moleküllerin elementel içerikleri .....	28
Çizelge 3.1 Linyit numunelerinin kısa analiz sonuçları.....	33
Çizelge 3.2 Linyit numunelerinin elementel analiz sonuçları.....	33
Çizelge 4.1 Nitrik asit miktarının fulvik asit verimleri üzerindeki etkisi .....	41
Çizelge 4.2 Hidrojen peroksit miktarının fulvik asit verimleri üzerindeki etkisi .....	42
Çizelge 4.3 Karıştırma süresinin fulvik asit verimleri üzerindeki etkisi.....	43
Çizelge 4.4 Sıcaklık değişiminin fulvik asit verimleri üzerindeki etkileri.....	45
Çizelge 4.5 Nitrik asit miktarının hümik asit verimleri üzerindeki etkisi.....	46
Çizelge 4.6 Hidrojen peroksit miktarının hümik asit verimleri üzerindeki etkisi.....	47
Çizelge 4.7 Potasyum hidroksit miktarının hümik asit verimleri üzerindeki etkisi.....	49
Çizelge 4.8 Karıştırma süresinin hümik asit verimleri üzerindeki etkisi.....	50
Çizelge 4.9 Sıcaklık değişiminin hümik asit verimleri üzerindeki etkisi.....	51
Çizelge 4.10 Nitrik asit miktarının toplam ekstraksiyon verimleri üzerindeki etkisi .....	52

Çizelge 4.11 Hidrojen peroksit miktarının toplam ekstraksiyon verimleri üzerindeki etkisi .....	53
Çizelge 4.12 Bükköy linyitinin ve ürünlerin elementel analiz sonuçları .....	57
Çizelge 4.13 Çobançeşmesi linyitinin ve ürünlerin elementel analiz sonuçları.....	58
Çizelge 4.14 Türkobası linyitinin ve ürünlerin elementel analiz sonuçları .....	58
Çizelge 4.15 Orijinal linyit numuneleri ile bakiyelerin kül analizleri .....	58
Çizelge 4.16 Optimum değerler için toplam ekstraksiyonda çözünen anorganik madde (kül) miktarları (100 g temel üzerinden) .....	60

## 1. GİRİŞ

Tarımsal alanda verim artışı sağlamak ve kaliteli ürün elde etmek amacıyla insanoğlu çok eski çağlardan beri uğraş vermektedir. Bitkilerin ihtiyacı olan ve büyük öneme sahip azot, fosfor ve potasyum gibi “ana (majör) elementlerin” yanı sıra Fe, Mg, Ca, Zn, Mn, Cu gibi “eser (minör) elementler” çeşitli yollarla bitkilere kazandırılmaya çalışılmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan inorganik ya da yapay gübre kullanımı uzun yıllardan beri başvurulan yöntemlerden biridir. Bu yapay gübreler günümüzde en fazla üretilen kimyasallar arasındadır. Bitkiler bazı inorganik besin maddelerini bu yolla temin etmektedir ancak toprağa karıştırılan bu yapay – inorganik gübreler hem bitki tarafından yeterince kullanılamamakta hem de kullanılmayan kısım topraktan yağmur, kar, sulama suyu gibi etkilerle uzaklaşıp yer altı kaynak sularına, denizlere, göllere karışarak önemli ekolojik sorunlara yol açmaktadır (Robinson 1995). Bu nedenle tarımda organik madde kullanımı giderek önem kazanmaktadır.

Tarımsal üretimde kullanılan kimyasalların (ilaç, sentetik gübre gibi) olumsuz etkilerinin insan ve toplum sağlığı üzerindeki zararlı etkileri artarak kendini göstermeye başlamıştır. Son yıllarda tüm bu olumsuz etkilerin ortadan kaldırılmasına yönelik olarak kimyasal gübre ve tarımsal savaş ilaçlarının hiç ya da mümkün olduğu kadar az kullanılması, bunların yerini aynı görevi yapan organik gübre ve “biyolojik savaş” yöntemlerinin alması temeline dayanan ekolojik tarım uygulamaları geliştirilmiştir (Soyergin 2003).

Özellikle son 40-50 yıl içerisinde uygulanan tarım sistemlerinde, ticaret gübreleri gibi fosil kaynaklı kimyasallara bağımlı kalındığı görülmektedir. Ancak tarımsal alanların verimliliğinin sürdürülebilirliği sadece bu sentetik maddeler ile devam edemez. Toprak verimliliği toprakta var olan ve sürekli azalan organik maddelerin içeriği ile de yakından ilişkilidir (Soyergin 2003). Bu nedenle zirai uygulamalarda organik gübre kullanımı giderek önem kazanmaktadır.

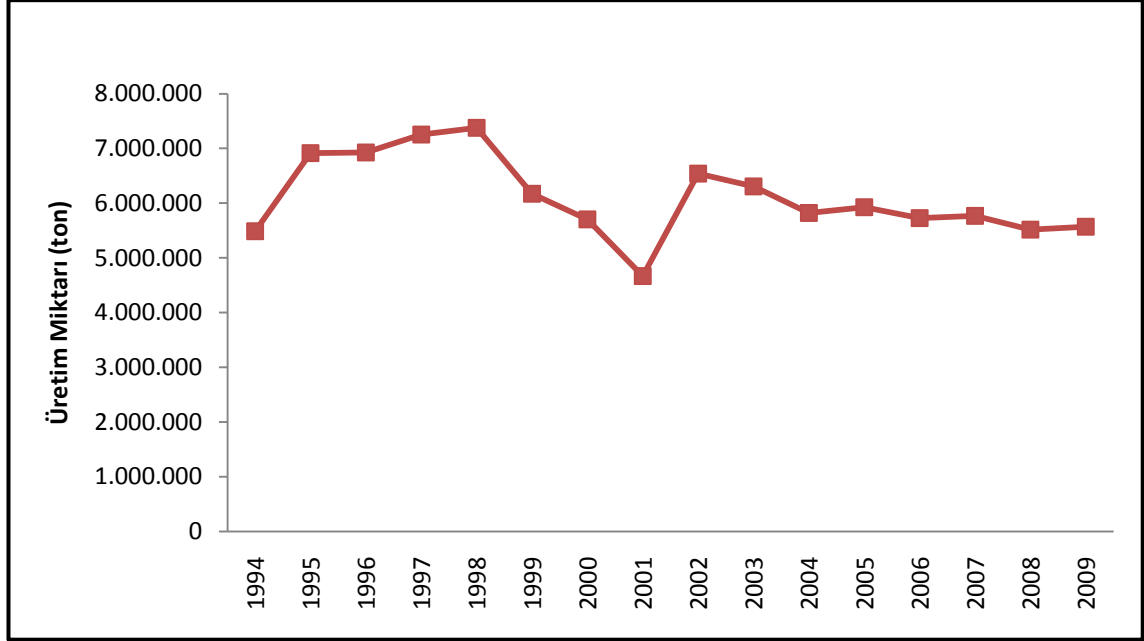
En azından hayvansal kalıntıların dahi bitki yetiştiriciliğinde gübre olarak kullanılabilmesi tarımla uğraşan en eski kavimlerden beri bilinmektedir. Son zamanlarda ise sağladıkları yüksek verim, sağlıklı doğal ürün, daha kısa hasat süresi ve çevre sorunlarını azaltıcı etkilerinden dolayı organik gübreler daha yaygın şekilde kullanılmaya başlanmıştır (Han vd. 2008). Çoğunlukla bitki-hayvan kalıntılarında ve gıda atıklarından meydana gelen organik gübreler ayrıca azot ve fosfat gibi yüksek oranda besleyici yapı maddeleri içermektedir (Lee 2010).

Tarımın Türkiye ekonomisindeki payı endüstriyel alandaki üretimlerin daha ön plana çıkması dolayısıyla kısmen azalmıştır. Ancak yurtiçi gıda gereksiniminin karşılanması, sanayi sektörüne girdi temini, ihracat ve yarattığı istihdam olanakları açısından hala büyük önem taşımaktadır. Cumhuriyetin kurulduğu yıl tarım sektörünün gayri safi milli hasıla (GSMH) içindeki payı % 42,5 iken 2003 yılında bu oran %12,6'ya düşmüştür. Ülkemizin 77,9 milyon hektar olan toprak varlığının 26,3 milyon hektarını tarım arazileri oluşturmaktadır. 1940 yılında 14,8 milyon hektar olan ekili ve dikili alanlar 2001 yılında 26,3 milyon hektara ulaşmıştır (AnonimI 2005).

Türkiye'de gübre kullanım miktarı yaklaşık 2 milyon ton BBM (bitki besin maddesi)'dir. Kullanımın %70'ine yakını azotlu gübreler oluşturmaktadır. Potasyum ise sadece sanayi bitkileri ve meyve – sebze tarımında kullanılmaktadır. Türkiye'de hektar başına gübre kullanımı yaklaşık 100 kg iken Yunanistan'da 170 kg, Bulgaristan'da 173 kg, İngiltere'de 368 kg ve Almanya'da 428 kg'dır. Ülkemizdeki gübre kullanımının diğer ülkelere göre az olmasının asıl nedeni kimyasal gübrelerin hammaddeleri olan amonyak ve fosfatların tamamının ithal edilmesidir (AnonimI 2005).

Ülkemizde 1980'li yıllardan itibaren uygulanan üretim politikalarının sonuçlarını vermesiyle birlikte gübre üretimi artış trendine girmiştir. Ancak 1999 yılında Marmara bölgesinde yaşanan doğal afet nedeniyle ülkenin en büyük gübre üretici fabrikalarından olan İGSAŞ'ın üretimi durmuş, ardından 2001 yılında yaşanan ekonomik krizin etkisiyle üretim gerilemiştir. 2002 ve 2003 yıllarında kimyevi gübre üretiminin 2000 ve

2001 yıllarına göre artmasının temel nedenleri, 2001 yılında yaşanan ekonomik krizin etkilerinin azalması, enflasyonla mücadeledeki başarı ile döviz kurlarındaki düşme eğilimi sonucu üreticilerin dış piyasalardan ucuz hammadde temin etmeleridir.



Şekil 1.1 Yıllara göre toplam (azotlu, fosfatlı ve potaslı) gübre üretimi (AnonimII 2010)

Organik maddeler toplam ağırlığın çok az bir kısmını oluşturmasına rağmen karmaşık ve heterojen yapıları dolayısıyla toprağın dokusuna ve gübrelenmesine doğrudan etki ederler (Yiğit ve Dikilitaş 2008, AnonimIII 2009). Organik maddeler ayrıca topraktaki en reaktif bileşikler olarak bilinirler ve bu sayede gübre verimini arttırmannın yanında toprağın üretkenliğinin artırılmasında ve kirliliklerin giderilmesinde de önemli rol oynarlar (Lopez vd. 2008). Bu noktada topraktaki organik madde miktarını arttırmak amacıyla hümik maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır (Ortega vd. 2007).

Topraktaki hümik maddeler hümik asit, fulvik asit ve hümin olmak üzere üç temel bileşenden oluşmaktadır (Hiradate vd. 2007). Bu maddeler asidik ve alkali ortamlardaki çözünürlüklerine göre farklılıklar gösterirler. Fulvik asit ve hümik asitler alkali metal tuzlarına dönüştürüldüklerinde suda yüksek oranda çözünür hale gelirler. Hüminlerin ise molekül ağırlıkları fulvik asit ve hümik asitlere göre çok büyüktür ve hiçbir pH

değerinde çözünmezler (Allard 2006, Baglieri vd. 2007). Hümik asitlerin molekül ağırlığı büyük olup renkleri koyu kahverengi ve siyah arasındadır. Bunun aksine fulvik asitler hümik maddelerin en basitidir. Düşük molekül ağırlıklıdır ve molekül yapıları hümik asitlere göre daha basittir. Renkleri sarı ile sarı-kahverengi arasındadır (AnonimIV 2009). Hümik asitler NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> veya KOH gibi alkali ortamlarda alkali metal hümaitlar olarak ifade edilen tuzlarına dönüşürler. Oluşan bu hümaitlar suda yüksek oranda çözünebilen maddelerdir (Andrews vd. 1970).

Hümik maddeler genel anlamda toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini etkileyerek bitki gelişimine ve ekosistem dengesine katkıda bulunur. Hümik maddelerin sağladığı yararlar topraktaki organik madde miktarını, toprağın su tutma kapasitesini, kararlılığını arttırma, bitkide kök gelişimini, büyümeyi ve dolayısıyla meyve verimini arttırma, topraktaki mineral maddelerin ve diğer mikro elementlerin bitki tarafından emilimini kolaylaştırma, topraktaki zararlı maddelere ve kirliliklere karşı direnç kazandırma vb. olarak sıralanabilir (Valdrighi vd. 1996, Lipczynska ve Kochany 2008).

Hümik asitler toprakta doğal olarak bulunabileceği gibi, turba ve linyit katmanlarında ve Leonardit madeninde bulunur (Srivastava ve Walia 1997, AnonimIV 2009). Hümik asit kaynağı olan bu maddelerden linyit, karbonun kömürleşme sürecinin ikinci aşamasında ortaya çıkar. Linyitin yapısında % 10 ile % 80 arasında değişen oranlarda hümik asit bulunmaktadır (Allard 2006, Allard ve Derenne 2007). Leonardit, yüksek oranda hümik asitler ile makro ve mikro besin elementleri içeren, yüzeye yakın linyit katmanlarının yüksek oranda oksitlenmiş formu olan tamamen doğal organik bir maddedir (Olivella vd. 2002, Lao vd. 2005, AnonimIV 2009). Leonardit % 25 – 90 oranlarında hümik asit ve fulvik asit içerir (Rasmussen ve Allen 2001).

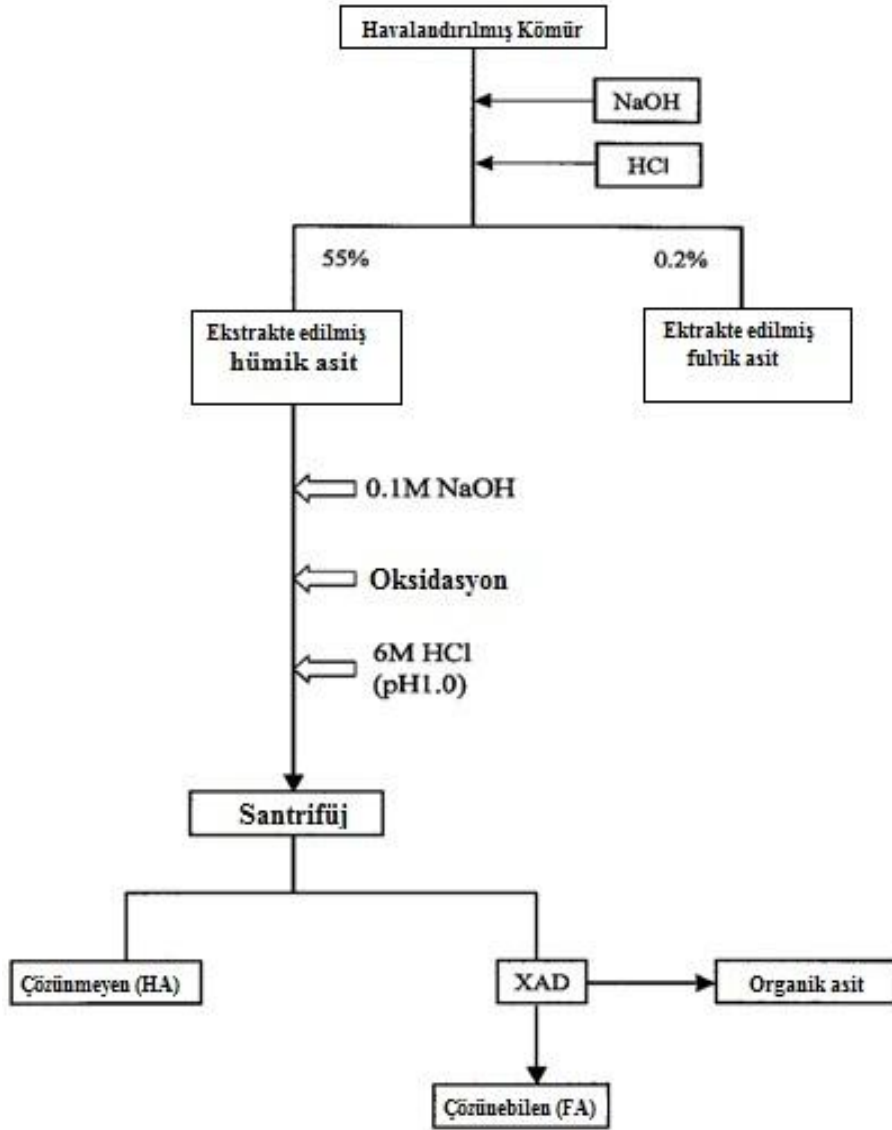
Bu yüksek lisans çalışmasında Türkiye'nin üç farklı bölgesinden temin edilen linyit kömürlerden fulvik asit ve hümik asit üretimi gerçekleştirilecektir. Harcanan madde miktarı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin ekstraksiyon verimi üzerindeki etkilerinin incelenmesi ve her parametrenin optimum değerlerinin tespit edilmesi amaçlanmaktadır.

## 1.1 Kaynak Özetleri

Lobartini vd. (1992), linyit ve linyit olmayan katmanlardan elde edilen ticari hümatların bünyesindeki hümik asit ve fulvik asitlerin mısır bitkisi büyümesi üzerine etkileri ve jeokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada spektral analiz ve infrared analizler sonucunda hümatların temelde hümik asit ve çok küçük miktarlarda fulvik asit bileşiminde olduğunu bildirilmiştir. Ayrıca, araştırmacılara göre linyit hümatından elde edilen hümik asidin, linyit olmayandan elde edilene göre daha çok azot, karbonhidrat ve aromatik bileşikler içerdiği saptanmıştır.. Mısırın gövde kuru ağırlığında meydana gelen değişime bakıldığında, linyit kökenli hümik asitten linyit olmayanlara göre daha iyi sonuçlar alınmıştır.

Senesi vd. (1995), yaptıkları çalışmada topraklara olgunlaşmamış ve kısmen hümifikasyona uğramış çeşitli yapı ve orijinlerdeki organik atık ilavesinin doğal toprak hümik asidinin yapısını belirlenebilir şekilde etkilediğini bildirmişlerdir. Bu değişimlerin hümik asitlerde fulvik asitlerdekenden daha yoğun olduğunu, özellikle protein, lignin ve alifatik yapı içeren organik atıkların hümik asitlerinin ilave edildiklerinde toprak hümik asitleri ile nispeten daha ileriki bozunmalara dayanıklı yapılar oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca, atıkların toprağa karıştırılmasından sonra zamanla toprak hümik asidinde saptanan yapısal ve kimyasal değişimlerin daha az belirgin hale geldiği ve doğal toprak hümik asitlerinin moleküler özelliklerine yaklaşan bir eğilim gösterdiği bildirilmiştir.

Shinozuka vd. (2001), Çin'in Xinjiang bölgesindeki kömürü kullanarak NaOH ortamında hümik asit elde etmişlerdir. Daha sonra, elde ettikleri bu hümik asidi hidrojen peroksit ve ozon kullanarak oksitlemişler ve sıvı karışımı 6 M HCl ile pH 1 oluncaya kadar asitlendirmişlerdir. Dibe çöken hümik asidi ayıran araştırmacılar, sıvı bakiyeyi XAD reçinesinden geçirerek fulvik asidin yanı sıra formik asit ve oksalik asit elde etmişlerdir. Oksidasyon sonucu elde ettikleri fulvik asidin orijinal kömürdeki fulvik aside oranla daha fazla oksijen ve karboksil grubu içerdiğini tespit etmişlerdir. Prosesin akış şeması ve ürünlerin elementel analizleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.2 Shinozuka'nın kullandığı prosesin akım şeması

Çizelge 1.1 Shinozuka ve arkadaşları tarafından elde edilen hümik asit ve fulvik asidin elementel analiz sonuçları

	Elementel Analiz (% kuru-külsüz temel)				Fonksiyonel gruplar	
	C	H	N	O	-COOH [mmol/g]	Fenolik -OH
Hümik Asit	59,8	3,7	1,5	35,0	3,9	2,6
Fulvik asit	43,0	3,5	1,2	52,3	8,6	0,9

Lehtonen vd. (2001) tarafından yapılan çalışmada turba kömürü havada kurutulmuş ve 2 mm'lik elekten geçecek şekilde öğütülmüştür. Turba sırasıyla 24 saat boyunca kloroformlu su ile çözülmüş, çözülmüş numunenin 10 gramlık kısmı 0,1 M NaOH ile 100 ml'lik 10 ayrı kabın içerisinde bekletilmiştir. Elde edilen ürünler birleştirilmiş ve 14000 rpm değerinde 2 saat boyunca santrifüjlenmiştir. Çözelti 6 M HCl ile pH 2'ye kadar asitlendirilerek hümik asit çöktürülmüştür. Deney sonucunda hümik asit verimi kuru bazda % 44 olmuştur. Elde edilen hümik asitte yine kuru bazda % 56,5 C, % 2,0 N, % 1,2 kül tespit edilmiştir. Ayrıca toplam hidroksil grubunun karboksil grubundan daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Bazı çalışmalar hümik asitlerin meyve rengine de etki edebileceğini göstermiştir. Pılanalı ve Kaplan (2001) tarafından bildirildiğine göre; Gross, çilek meyve renginin antosiyanin tarafından oluşturulduğunu, metal komplekslerin ve beslenme faktörlerinin antosiyanin sentezini etkilediğini bildirmiştir (Shaw, 1991). Bunun yanında Ravdnitz (1958), bitkilerde antosiyanin oluşumunun Leuco-antosiyaninin (beyaz antosiyanin) asidifikasyonu sonucunda meydana geldiğini, hümik asit uygulamalarını takiben meydana gelecek asidifikasyon işlemi ile bitkideki benzer antosiyanin oluşumunun meydana geldiğini bildirmiştir. Ayrıca, hümik maddelerin toprağın renk yoğunluğunu etkilediği ve siyah renkli hümik asidin, fulvik asidin sarımsı kahverengi rengini maskeleydiğinden; toprak organik maddesinin renginden sorumlu olduğu belirlenmiştir (Schulze vd., 1993).

Novák vd. (2001), Çek Cumhuriyeti'nin güney Bohemya bölgesindeki farklı kahverengi kömür türlerinden hümik asit elde etmişlerdir. Tüm numunelere uygulanan standart prosedüre göre kömürlere 0,05 M NaOH çözeltisi ilave edilerek çözelti karıştırılmıştır. Çözelti % 10'luk (w/v) NaOH çözeltisi ilave edilerek 6 saat boyunca pH 7'de tutulmuştur. 48 saat bekletilen çözeltinin üst fazı dekante edilerek ince filtre kağıdından geçirilmiştir. Elde edilen sıvı ürün 3500 rpm'de 20 dakika boyunca santrifüjlenerek katı safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Çözelti 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile asitlendirilerek hümik asit çöktürülmüş, 24 saat bekletildikten sonra saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. Elde edilen hümik asitlere HA I, HA II, HA III gibi isimler verilerek elementel ve fonksiyonel grup analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları aşağıdaki çizelgelerde gösterilmiştir.

Çizelge 1.2 Novák ve arkadaşları tarafından elde edilen hümik asitlerin elementel analiz sonuçları (% , kuru – külsüz temel)

	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>S</b>	<b>O</b>
<b>HA I</b>	1,27	61,37	3,29	0,52	33,19
<b>HA II</b>	1,23	59,36	3,80	0,72	34,18
<b>HA III</b>	1,42	55,09	4,54	0,54	35,71
<b>HA IVb</b>	2,20	54,28	2,98	0,81	37,90
<b>HA Va</b>	1,07	61,08	3,58	0,64	33,04
<b>HA Vb</b>	1,11	60,03	3,45	0,49	32,35
<b>HA Vd</b>	1,03	61,93	3,61	0,53	32,39

Çizelge 1.3 Elde edilen hümik asitlerin genel karakteristiği (Novák vd. 2001)

	<b>H<sub>2</sub>O</b> (%)	<b>Kül<sup>a</sup></b> (%)	<b>FA<sup>b</sup></b> (%)	<b>Fonksiyonel Gruplar<sup>b</sup> (meq/g)</b>	
				<b>Toplam asidite</b>	<b>-COOH</b>
<b>HA I</b>	5,99	4,13	2,03	8,42	3,64
<b>HA II</b>	7,50	18,93	5,13	9,18	3,59
<b>HA III</b>	4,36	4,46	13,69	7,46	2,87
<b>HA IVb</b>	6,39	29,94	5,09	11,07	5,26
<b>HA Va</b>	9,67	9,12	2,80	8,73	3,40
<b>HA Vb</b>	9,60	0,73	3,99	9,61	4,99
<b>HA Vd</b>	11,06	11,45	1,84	7,40	3,25

a: susuz temel

b: susuz ve külsüz temel

Francioso vd. (2003), turba, linyit ve kahverengi kömürden hümik asit elde ederek bunların elementel analizini yapmışlardır. Çalışmada yaklaşık 2 gram ağırlığında, ince tane boyutuna öğütülmüş ve havada kurutulmuş linyit numunesini azot gazı altında 100 ml 0,5 M NaOH çözeltisi ile 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Sonra çözelti 30 dakika santrifüjledikten sonra 0,45 µm'lik filtre kağıdından geçirilmiş, katı kısım ayrıldıktan sonra çözelti 5 M HCl ile pH < 2'ye kadar asitlendirilmiştir. Çözelti tekrar 20 dakika

kadar daha santrifüjlenerek hümik asit çöktürülmüştür. Elde edilen hümik asitler 0,5 M NaOH çözeltisi ile yeniden çözülmüş ve Na-Humat elde edilmiştir. Hümik asitlerin elementel analiz değerleri Çizelge 1.4'te verilmiştir.

Çizelge 1.4 Farklı tipte kömür kullanılarak elde edilen hümik asitlerin elementel analiz değerleri (Francioso vd. 2003)

<b>Element</b>	<b>Turba</b>	<b>Kahverengi Kömür</b>	<b>Linyit</b>
<b>C</b>	44 ± 1,3	53 ± 2,6	57 ± 1,3
<b>H</b>	5,07 ± 0,24	4,00 ± 0,13	3,88 ± 0,05
<b>N</b>	1,57 ± 0,19	1,22 ± 0,09	0,90 ± 0,05
<b>S</b>	0,82 ± 0,65	0,40 ± 0,09	1,14 ± 0,71
<b>O</b>	49 ± 0,9	41 ± 2,6	36 ± 1,63

Hümik maddeler turba, linyit, leonardit gibi madenlerin yanı sıra bitkisel kaynaklardan da üretilebilmektedir. Ahmed vd. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada ananas yaprağı kalıntılarında hümik asit üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunun için ananas yaprakları havada kurutulduktan sonra parçalanmıştır. Parçalanmış yapraklardan bir miktar alınarak 500 °C sıcaklıktaki bir fırında 4 saat boyunca yakılmıştır. Elde edilen kül ile saf su 1:7 (su : kül) oranında 24 saat boyunca karıştırılarak filtre edilmiştir. Ekstraksiyon sonunda yaklaşık 0,1 M KOH çözeltisi oluşmuştur. Daha sonra 25 kg parçalanmış ananas yaprağı 1,25 kg sıvı formdaki tavuk gübresiyle karıştırılmıştır. Burada tavuk gübresi, yaprak kalıntılarının bozunmasına olanak sağlayan mikro organizma ve bu organizmalar için gereken azotu karşılaması amacıyla kullanılmıştır. 28 gün bekletildikten sonra bu yaprak – gübre karışımından 20 g alınarak daha önce hazırlanan 0,1 M KOH çözeltisinin 200 ml'si ile karıştırılmıştır. Karışım ortam sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldıktan sonra santrifüjlenmiş ve üstte kalan koyu renkli sıvı cam yünü ile filtre edilmiştir. Filtre edilen sıvının pH değeri 6 N HCl ile 1'e ayarlanmıştır. Dibe çöken hümik asit çökeleği alınarak tekrar KOH çözeltisi ile muamele edilmiş ve ekstraksiyon işlemi tekrarlanmıştır. Son santrifüjün ardından hümik

asit dondurularak kurutulmuş ve karakterizasyon işlemlerine geçilmiştir. Sonuçlar aşağıdaki çizelgede görülmektedir.

Çizelge 1.5 Elde edilen hümik asidin elementel ve fonksiyonel grup analizleri (Ahmed vd. 2003)

Elementel Analiz (%)					Fonksiyonel Gruplar (mol / kg)	
C	H	O	N	S	-COOH	Fenolik -OH
54,20	5,50	34,46	4,55	1,30	4,33	2,40

Lguirati vd. (2005) yaptığı çalışmalarda havalandırılmış ve havalandırılmamış şehir çöplüğünden elde edilen gübredeki hümik asitlerin analizinde şu yaklaşımı kullanmıştır. Şehir çöpü numunesinden 50 gram alınmış, 100 ml kloroform – metanol karışımı (2:1 v/v) ile muamele edilmiştir. Çözelti 0,1 N NaOH ile 2 saat karıştırılmış ve 5000 rpm’de 25 dakika santrifüjlenmiştir. Bu işlem berrak çözelti görülünceye kadar tekrarlanmış ve çözelti 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile pH 2’ye kadar 4 °C’de 24 saat boyunca asitlendirilerek hümik asit çöktürülmüştür. Elde edilen hümik asitlerin elementel analizleri sonucunda % 32,4 C, % 3,96 H, % 3,88 N ve % 28,12 O içerdiği belirlenmiştir. Aynı çalışmada elde edilen hümik asitlerin Fourier Transform Infrared (FTIR) analizlerine göre aşağıdaki dalga boyları aralıklarında görülen bağ grupları verilmektedir:

3300-3500 cm<sup>-1</sup>, de fenolin vb. hidroksil grupları O-H

2950 cm<sup>-1</sup>, de alifatik zincirlerin –CH<sub>3</sub> ve –CH<sub>2</sub> deki simetrik CH yapısı

2840 cm<sup>-1</sup>, de alifatik zincirlerin –CH<sub>3</sub> ve –CH<sub>2</sub> deki asimetrik CH yapısı

1650-1640 cm<sup>-1</sup>, de ketonik asitler ve primer amitlerdeki C=O yapısı

1580 cm<sup>-1</sup>, de sekonder amitlerdeki CON yapısı

1540-1510 cm<sup>-1</sup>, de aromatik C=C yapısı

1460-1440 cm<sup>-1</sup>, de kompostlardan oluşan mumlar ve yağ asitleri gibi yapıların alifatik C-H deformasyonu

1400-1380 cm<sup>-1</sup>, de alifatik C-H deformasyonu ve anti simetrik COO-, fenollerin C=O yapısı, O-H deformasyonu

1260-1200  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik grupların C-OH yapısı ve eter ve fenollerin C-O-C yapısı  
1170  $\text{cm}^{-1}$ 'de alkol fonksiyon titreşimi  
1080-1030  $\text{cm}^{-1}$ 'de karbonhidratların C-O-C yapısı

Skhonde vd. (2006), ısıtma işlemlerinin hümik asidin kimyasal yapısı üzerindeki etkileri üzerine bir araştırma yapmışlardır. Hümik asit üretimi için Güney Afrika'daki Waterberg madeninden temin edilen bitümlü kömür kullanılmıştır. Kömür  $\text{N}_2$  atmosferinde tane boyutu maksimum 150  $\mu\text{m}$  olacak şekilde öğütülmüştür. Bir yüksek basınç reaktörüne 420 g öğütülmüş kömür ve 700 ml su konmuş ve 1100 rpm karıştırma hızı altında 180  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklık ve 40 bar basınç uygulanarak sisteme 1 saat boyunca 4 L/min. hızda oksijen verilmiştir. 1 saatin sonunda sistem soğumaya bırakılmıştır. Oksitlenmiş kömürden 10 g alınarak üzerine 10 g NaOH ve 400 ml saf su ilave edilerek hümik asidin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi 100  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta 5 saat boyunca yürütülmüştür ve işlem sonunda fazlar birbirinden ayrılmıştır. Isıl etkileri incelemek için, elde edilen hümik asitten 10'er g alınarak termogravimetrik analiz (TGA) cihazında 200, 400, 600, 800 ve 1000  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta 1'er saat boyunca bekletilmiştir. Sonuçta sıcaklığın artmasıyla hümik asitte kütle kaybı olduğu, 900  $^{\circ}\text{C}$ 'de numunenin yaklaşık % 50 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca sıcaklık artışının özellikle 200  $^{\circ}\text{C}$ 'den sonra fonksiyonel gruplarda da bir azalmaya neden olduğu görülmüştür. Uygulamada fenolik grupların sıcaklık artışına karboksil gruplarından daha fazla dirençli olduğu görülmüştür.

Baglieri vd. (2007), İtalya'nın Catania bölgesinden temin edilen volkanik toprak ile yine İtalya'da Turin'den temin edilen alüvyonlu topraktan hümik asit ve fulvik asit üretimi üzerinde çalışmışlardır. Çalışmada 400 g toprak kullanılmıştır. Numunelere 1,6 L 0,5 M NaOH + 0,1 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  karışımı ilave edilmiş ve  $\text{N}_2$  ortamında 20 saat karıştırılan karışım 1500 rpm'de 30 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Üstte kalan sıvı faz polietilen bir kaba alınmış ve katı kısım yukarıda anlatıldığı gibi tekrardan ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Uygulama üç kez tekrarlanmıştır. Depolanan sıvı faz filtre kâğıdından geçirildikten sonra 6 M HCl ile pH 1 oluncaya kadar asitlendirilmiş ve bir gece bekletildikten sonra santrifüjlenmiştir. 400 mL NaOH +  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ile tekrar

karıştırılan katı kısım santrifüjle ayrılmıştır. Sıvı kısım ise tekrar asitlendirilmiş ve çöken kısım saf su ile iki kez yıkandıktan sonra dondurularak kurutulmuştur (freeze drying). Ardından üretilen hümik asitlerin elementel ve fonksiyonel grup analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları aşağıdaki çizelgede gösterilmektedir.

Çizelge 1.6 Hümik asitlerin analiz sonuçları (Baglieri vd. 2007)

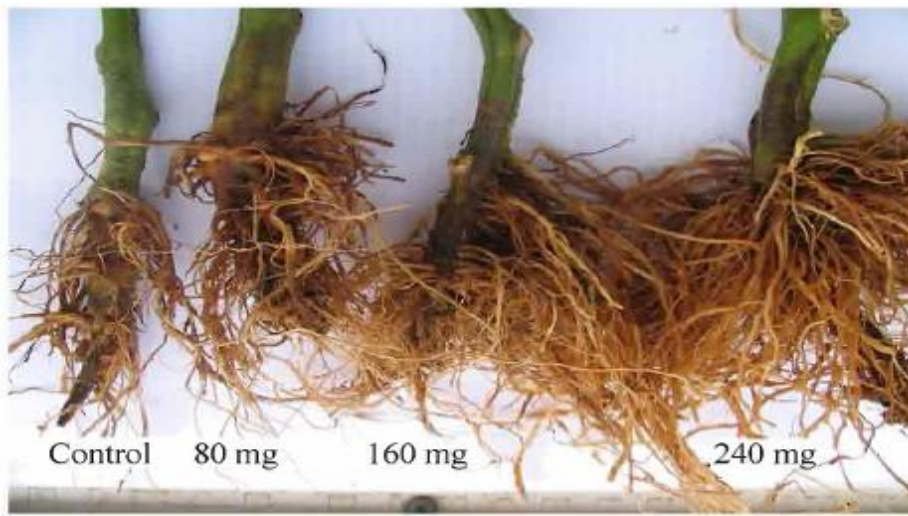
	Elementel Analiz				Fonksiyonel Grup Analizi (meq / g)	
	% C	% H	% O	% N	-COOH	-OH
Volkanik toprak hümik asidi	46,2	5,3	43,1	5,4	2,3	2,4
Alüvyal toprak hümik asidi	40,5	4,5	52,2	2,8	4,4	3,8

López vd. (2008) tarafından yapılan incelemede 16 değişik hümik asit ve fulvik asidin üretimi gerçekleştirilmiş ve fonksiyonel grupları analiz edilmiştir. Hümik maddeler toprak yüzeyinden ve farklı derinliklerden temin edilen topraklardan ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işleminde 1 kg toprak numunesine 10 L 0,1 M NaOH ilave edildikten sonra elde edilen hümik asit ve fulvik asit karışımı 6 M HCl ile asitlendirilmiştir ve santrifüjlenmiştir. Karışım 0,1 M HCl + 3 M HF çözeltisinde bekletildikten sonra Cl<sup>-</sup> iyonlarının tamamen uzaklaşması için diyaliz yöntemiyle süzümüştür. Fulvik asidin ayrılması için sıvı faz önce XAD-8 reçinesinden daha sonra H<sup>+</sup> iyonu ile doymuş katyon değiştiriciden geçirilmiştir. Elde edilen hümik maddelerin analizi için NMR spektrometrisi kullanılmıştır. Sonuç olarak fulvik asitlerin hümik asitlere oranla daha fazla karboksilik, buna karşın daha az fenolik grup içerdiği belirlenmiştir. Ayrıca toprak derinliğinin artmasıyla hem hümik asitteki hem de fulvik asitteki asidik grup sayısının arttığı görülmüştür. Dip ve yüzeye yakın kısımlardaki karboksil grup sayılarının fulvik asitlerde % 2,6 – 26, hümik asitlerde ise % 8 – 43 oranlarında değiştiği görülmüştür.

Yiğit ve Dikilitaş (2008), hümik maddelerin domates bitkilerinde kök çürümesine neden olan *Fusarium* spp. isimli bir bakteriye olan etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalar Fethiye’de bu sorunun görüldüğü bir serada gerçekleştirilmiştir. Uygulamada % 80 fulvik asit ve hümik asit içeren ticari bir ürün kullanılmıştır. Bu ticari hümik madde karışımı toprağa sırasıyla 80, 160 ve 240 mg dozlarında verilmiştir. Domatesler gözle görülür olgunluğa ulaştıklarında rastgele bitkiler seçilerek topraktan kökleriyle beraber çıkarılmış, temizlenmiş ve üzerlerinde nem kalmayacak oranda kurutulmuşlardır. Sonuç olarak hümik madde artışının bitkide kök gelişimini ve dolayısıyla kök ağırlığını arttırdığı ancak 240 mg dozdan sonra kök hastalığının belirgin oranda arttığı görülmüştür.

Çizelge 1.7 Hümik madde uygulamasının domates bitkisi üzerindeki etkileri (Yiğit ve Dikilitaş 2008)

Hümik asit (mg)	Hastalık etkisi (%)	Kök ağırlığı (g)
0 (kontrol)	30,4	110
80	29,6	135
160	30,8	156
240	34,4	215



Şekil 1.3 Hümik madde uygulamasının kök gelişimi üzerindeki etkisi (Yiğit ve Dikilitaş 2008)

Alagöz ve Yılmaz (2009), hümik asit uygulamasının topraklarda agregat oluşum ve stabilitesi üzerine etkisini çalışmışlardır. Bu çalışmada, farklı dozlardaki hümik asidin değişik dokulara sahip topraklardaki yapısal özellikler üzerine olan etkileri incelenmiştir. Toprak örnekleri Antalya Akdeniz üniversitesi kampüsünden toprakların yüzey (0 – 25 cm) katmanından alınmıştır. 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 farklılık bulunmuştur.

Giannouli vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada düşük dereceli Yunan linyitlerinin hümik asit ve fulvik asit içerikleri incelenmiştir. 2 g örnek üzerine 100 ml 0,1 M NaOH ilave edilerek karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Ardından alkali çözelti santrifüjlenerek çözünmeden kalan kısım ayrılmış ve yukarıdaki işlemler santrifüjlenen sıvının rengi şeffaflaşmaya kadar tekrarlanmıştır. Son santrifüjün ardından hümik asit ve fulvik asit içeren sıvı kısım HCl ile pH 1 oluncaya kadar asitlendirilip hümik asidin çökmesi sağlanmıştır. Çöktürülen hümik asitler yaklaşık 70 °C'de kurutulmuştur. Sıvı fazda kalan fulvik asitler ise önce XAD-8 reçinesinden, ardından bir katyon değiştirici reçineden geçirilmiş ve son olarak dondurarak kurutma yöntemiyle katı hale getirilmiştir. Elde edilen ürünlerin analizleri yapılmış ve numunelerin % 9,6 – 52,2 oranlarında hümik asit, % 1,3 – 32,7 oranlarında fulvik asit içerdiği tespit edilmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Organik (Ekolojik) Tarım

Organik (ekolojik) tarım, üretimde kimyasal girdi ve ilaç kullanmadan, belirli yönetmelikler çerçevesinde izin verilen girdi kullanımı ile yapılan, üretimden tüketime kadar her aşaması kontrollü ve sertifikalı olan tarımsal üretim biçimidir. Organik tarımın en temel amacı; toprağı, su kaynaklarını ve havayı kirletmeden çevre, bitki, hayvan ve insan sağlığını korumaktır (AnonimV 2010).

Yüzyılımızın özellikle son çeyreğinde çevre kirliliğı ekolojik dengeyi gittikçe daha çok tehdit eder hale gelmiş, bu da yaşayan her türlü canlının ve insanların sağlığını tehlikeye sokmuştur. Tarımsal üretimi artırma ve kalitesi yüksek ürünler elde etmek adına aşırı ve kontrolsüz bir şekilde kullanılan insektisid, fungusit ve herbisit gibi toksik maddelere bugün dünyanın her yanında rastlamak mümkündür. Yediğimiz birçok gıdanın içinde dahi bu zehirlerin çok az da olsa kalıntılarına rastlanmaktadır. Diğer taraftan sentetik mineral gübre kullanımı sonucunda yer altı suları insan sağlığını etkileyecek derecede kirlenmektedir. Bunun gibi daha pek çok olumsuzluklardan dolayı organik tarımın önemi gün geçtikçe artmaktadır (Öztürk 2001).

Gerek ülkemizde, gerekse dünya genelinde gittikçe önem kazanan organik tarımın bazı temel prensipleri vardır. Bu temel prensipler şöyle sıralanabilir (Shi-ming ve Sauerborn 2006):

1. Biyolojik mekanizmalara rağmen uzun süreli ve daha kalıcı gübreleme sağlanmalı.
2. Besin maddelerinin toprakta kalabilmesi için bitkisel ve hayvansal atıkların geri dönüşümü sağlanmalı; bu yolla sisteme dışarıdan girişler minimuma indirilmeli; besin döngüsü sistem içerisinde muhafaza edilmeli.
3. Pestisit, yapay gübre ve diğer kimyasal içerikli girdiler gibi sentetik materyallerin kullanımı engellenmeli.

4. Doğal kaynaklar korunmalı ve yenilenebilir kaynaklara güvenilmeli.
5. Kaliteli ürün hedeflenmeli.

Kalite eldeki ürünün, sahip olunanın değerinin bir ölçüsüdür. Üretici için kazanç anlamına gelen kalite, bitki ve meyve için ise bakımının ve beslenmesinin en güzel göstergesidir. Bitkisel ürünlerin kalite özellikleri denilince bunların her bitki için, bitkinin özelliğine, kullanım amacına bağlı olarak değişen özellikler olduğu bilinmelidir. Şeker pancarı için şeker kapsamı bir kalite kriteri ise, meyvelerin rengi de bir kalite kriteridir. Bu kalite kriterleri bitkinin yetiştirildiği topraktaki inorganik besin maddelerinin varlığı ve dengeli olarak bulunması durumunda gerçekleşir. Topraktaki besin maddelerinin noksanlığı ya da fazlalığı bitki ve meyvelerde kalitesiz ürünle sonuçlanır. Ayrıca organik yapılı gübreler de bitkisel ürünlerde inorganik besin maddeleri kadar kalite üzerine etkilidir. Organik gübreler, yetiştirme ortamını bitkinin istediği şekilde düzenleme yeteneğine sahiptir. Organik gübrelerin diğer avantajları, fazla verilmesi durumunda besin elementleri kapsamlarının çok yüksek olmaması nedeniyle zararlı etkisinin olmaması ve organik gübrelerin bütün besin maddelerini az veya çok içerdiği için bitki besin elementleri arasındaki dengenin korunmasının daha kolay olmasıdır (Aktaş, 1991)

### **2.1.1 Dünyada organik tarım**

Çevre dostu üretim tekniklerini içeren ve üreticiden tüketiciye dek tüm zincirde refahın arttırılmasını hedefleyen ekolojik tarımın yıllar boyunca geçirdiği süreç incelendiğinde, tarımda kimyasal madde kullanımının başladığı 1900'lü yılların ilk yarısında Avrupa'daki bazı öncülerin toprak verimliliği kavramına farklı yaklaşımlar sergileyerek ekolojik tarımın temelini oluşturduğu görülmektedir. Bu çabalar, dünya savaşları sırasında ve özellikle II. Dünya savaşı nedeniyle yavaşlamıştır. Savaş sonrası dönemde insanlığın ana hedefi, ucuz gıda maddesi üretmek ve bulduğu gıda maddeleri ile sadece karınlarını doyurmak olmuştur (Aksoy 2001).

Yoğun girdi kullanımının yol açtığı çevre sorunları 1980'lere gelindiğinde ortaya çıkmaya başlamıştır. Tarımda kullanılan pestisitlerin insan ve hayvan sağlığını tehdit ettiği, yeraltı su kaynaklarını kirlettiği, biyolojik çeşitliliği azalttığı bilimsel çalışmalarla belirlenip yoğun olarak tartışılmaktadır. Sorunlar öncelikle tarımda girdi kullanımının yoğunlaştığı kuzey Avrupa ülkelerinde belirmiştir. Avrupa ve ABD'deki bazı duyarlı üreticiler, sentetik kimyasal girdi kullanmaksızın üretim yapmaya ve bunları işletmelerinde veya yakın pazarlarda satmaya başlamıştır. Üreticilerce başlatılan hareket, 1972 yılında Toprak Derneği (Soil Association / İngiltere), İsveç Biyodinamik Derneği, Güney Afrika Toprak Derneği (Soil Association) ve RhodalePress'in (ABD) ortak bir çatı olan Uluslararası Organik Tarım Hareketleri Federasyonunu (International Organic Agriculture Movement / IFOAM) kurması ile yaygınlaşmaya başlamıştır. 1990'lı yıllardan başlayarak Avrupa Birliği ülkelerinde organik tarımın yaygınlaşması ve çevreye uyumlu üretimin desteklenmesi tarım politikası olarak benimsenmiştir. EC 2092/91 sayılı yönetmelik, ekolojik tarımın tanımını yapmakta ve ilkelerini ortaya koyarak kullanımına izin verilen girdileri listeler halinde bildirmektedir. 1999 yılında ise AB'nin hayvansal üretime ilişkin yönetmeliği ve FAO/WHO'nun ortaklaşa hazırladığı *Codex Alimentarius* yayımlanmıştır. 2001 yılına gelindiğinde özellikle dioksin, deli dana hastalığı ve genetik modifikasyona uğramış tohum kullanımının risklerinden çekinen Avrupalı tüketicilerin ekolojik ürün talepleri hızla artmıştır.

ABD ve Japonya ise Avrupa Birliği ülkelerinin hemen ardından ekolojik ürün talebinin hızla arttığı pazarlar olarak dikkati çekmektedir (Aksoy 2001).

21. yüzyılın başlamasıyla birlikte dünya genelinde organik tarımın gelişimi hızlı bir büyüme göstermiştir. 2002 yılında yaklaşık 23 milyon hektarlık bir alanda organik tarım uygulamaları yapılmıştır. 2000 yılı ile karşılaştırıldığında bu miktar % 31,4'lük bir artışa denk gelmektedir. Yine 2002 yılında organik ürünlerin dünya genelindeki toplam satışı 2000 yılına kıyasla % 42,9 artarak 25 milyar dolara ulaşmıştır (Yussefi ve Willer 2003).

Organik tarımın dünya genelindeki gelişimi kronolojik olarak üç döneme ayrılabilir (Shi-ming ve Sauerborn 2006):

1. Ortaya çıkma dönemi (1924 – 1970)
2. Gelişme dönemi (1970 – 1990)
3. Büyüme dönemi (1990 - ...)

SOEL (Stiftung Oekologie and Landbau) incelemelerine göre dünyada yaklaşık 100 ülke organik tarımla ilgilenmektedir. Ancak organik tarım amaçlı kullanılan alan, toplam tarımsal alanın yalnızca % 1'i kadardır. Organik tarım alanlarının büyük bir kısmı Avustralya, Avrupa ve Latin Amerika'dadır (Yussefi ve Willer 2003).

Çizelge 2.1 Dünya genelinde en geniş organik tarım alanına sahip sekiz ülke (Shi-ming ve Sauerborn 2006)

Ülkeler	Avustralya	Arjantin	İtalya	ABD	İngiltere	Uruguay	Almanya	İspanya
Alan (x10 <sup>6</sup> ha)	10,50	3,19	1,23	0,95	0,68	0,68	0,63	0,49

Çizelge 2.2 Dünya genelinde en yüksek organik tarımsal alan yüzdesine sahip sekiz ülke (Shi-ming ve Sauerborn 2006)

Ülkeler	Lihtenştayn	Avusturya	İsviçre	İtalya	Finlandiya	Danimarka	İsveç	Çek C.
Alan (%)	17,00	11,30	9,70	7,94	6,60	6,51	6,30	5,09

### 2.1.2 Türkiye'de organik tarım

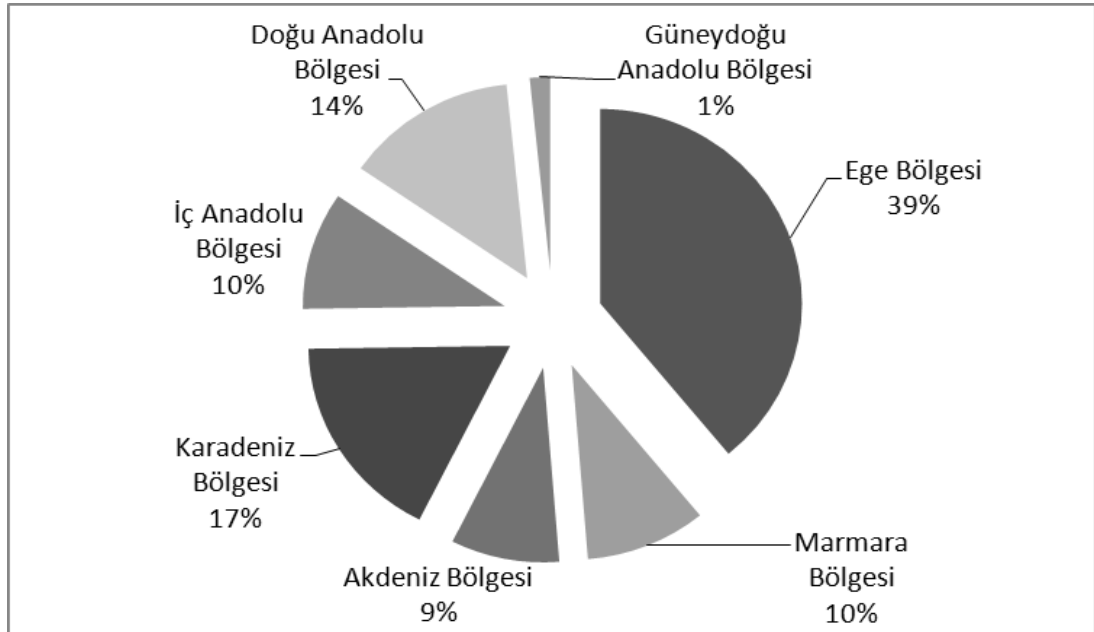
Ülkemizde organik tarım, 1984 – 85 sezonunda geleneksel ihraç ürünlerimizden olan kuru üzüm ve kuru incir ihracatı ile başlamış ve daha sonraki yıllarda hızla gelişme göstererek 2008 yılı verilerine göre hammadde bazında 250 ürüne yaklaşmıştır. Ürün sayısı, bu hammaddelerden elde edilen işlenmiş ürünlerle birlikte düzenli bir artış göstermektedir. Üretilen organik sertifikalı ürünlerin tamamına yakını başta AB

ülkeleri, ABD ve Japonya olmak üzere gelişmiş ülkelere ihraç edilmektedir. Başlangıçta organik tarımın gelişmesine yardımcı olan kuru ve kurutulmuş meyveler ile organik pamuk pazarında Türkiye halen lider ülke konumundadır (AnonimVI 2010).

Türkiye’de tarım ürünlerinin organik olarak üretimi Avrupa’da etkinlik gösteren yabancı firmalardan gelen talepler doğrultusunda başlamıştır. 1992 yılında ETO (Ekolojik Tarım Organizasyonu Derneği) kurulmuştur. T. C. Tarım Bakanlığı Araştırma Planlama Koordinasyon Kurul Başkanlığı’na bağlı olarak kurulan Ekolojik Tarım Komitesi de Türkiye’de ekolojik tarıma geçiş sürecinin organizasyonuna yönelik çalışmalar yapmaktadır.

Organik üretim ve ihracatta önemli ürünlerimiz olan kuru üzüm ve kuru incirin üretim merkezi olması nedenleriyle Ege bölgesi halen organik tarımda en önemli bölge konumundadır. Organik üreticilerinin yüzde 39’u, organik üretim alanlarının yüzde 29’u Ege bölgesinde yer almaktadır (AnonimVI 2010).

Şekil 2.1’de coğrafi bölgelerimize ait üretici sayısı oranları gösterilmiştir. Çizelge 2.3’te ise yıllara göre ülkemizdeki tarımsal üretim verileri gösterilmiştir.



Şekil 2.1 2008 yılı verilerine göre bölgelere ait üretici sayısı oranları (AnonimVI 2010)

Çizelge 2.3 Genel organik tarımsal üretim verileri (AnonimV 2010)

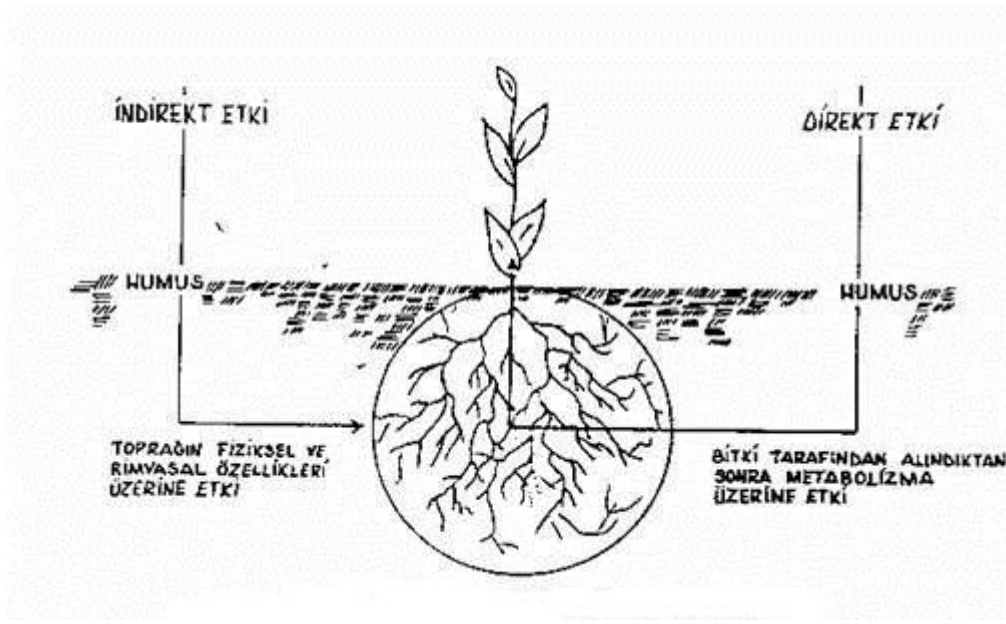
Yıllar	Ürün Sayısı	Çiftçi sayısı	Toplam Üretim Alanı (ha)	Üretim Miktarı (ton)
2002	150	12.428	89.827	310.125
2003	179	14.798	113.621	323.981
2004	174	12.806	209.573	378.803
2005	205	14.401	203.811	421.934
2006	203	14.256	192.789	458.095
2007	201	16.276	174.283	568.128
2008	247	14.926	166.883	530.225
2009	212	35.565	501.641	983.715

## 2.2 Toprak Organik Maddeleri

Ülkemizdeki toprakların organik madde içeriği yönünden fakir olması, bu maddelerin iklimsel koşullar altında ve endüstriyel üretim esnasında ana ve eser elementlerinin zamanla azalmasından dolayı ülkemizde kimyasal gübre tüketimi hızla artmaktadır. Buna karşın bitkiler bu kimyasal gübrelerden yeterince faydalanamamaktadır.

Organik maddelerin bitki fizyolojisi, gelişimi ve verimi üzerindeki etkilerini incelemek onun tarım bakımından önemini belirtmek için gereklidir. Bitkiler toprak üzerinde geliştiğine göre, organik maddenin toprak üzerinde göstereceği etki bitki için indirekt etki niteliğindedir. Direkt etki ise organik maddenin bitki tarafından bünyeye alınmasından sonra gösterdiği etkidir.

Bunu Şekil 2.2'deki gibi göstermek mümkündür.



Şekil 2.2 Hümik maddelerin (humusun) bitki gelişimi üzerine etkisi

Toprakta organik madde bulunmasının faydalarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

1. Toprak taneciklerinin bir araya gelerek agregat oluşturmasını ve bunların dayanıklılığını sağlar.
2. Toprağın iyon değişim kapasitesini artırır.
3. Toprağa tamponluk kazandırır.
4. Toprağın su ve besin tutma kapasitesini artırır.
5. Toprağın daha iyi havalanmasını sağlar.
6. Toprak erozyonunu azaltır.
7. Toprağın kolay ufalanabilir hale gelmesini, böylece daha kolay işlenebilir olmasını sağlar.
8. Toprak pH'sını düzenler.
9. Toprak rengini koyulaştırır, dolayısıyla toprak sıcaklığının artmasını sağlar.
10. Bitki besin maddeleri kaynağı olarak görev yapar ve bunların faydalarını artırır.
11. Topraktaki organizmalar için besin ve enerji kaynağıdır.
12. Tarım ilaçlarının adsorpsiyonuna ya da deaktivasyonuna ya da her ikisine birden etkilidir.

Toprağın yapısına bakıldığında organik bileşimin iki ana yapıdan oluştuğu görülür. Bunlar hümik kısım ve hümik olmayan kısım. Şeker, lipitler, karbonhidratlar, amino asitler, reçineler vb. maddeler toprağın hümik olmayan kısmını oluşturur (Çelik 2003, Metzger 2010). Hümik kısım ise üç bileşenden oluşur:

1. Fulvik asit
2. Hümik asit
3. Hümin

Hümik maddeler daha önce de belirtildiği gibi fulvik asit, hümik asit ve hümin den oluşur. “Toprak organik maddeleri” deyişi esasen bu maddeleri ifade etmektedir. Hümik maddeler doğada başlıca linyit kömürü, Leonardit madeni, torf yatakları, deniz ve okyanus tabanları ve toprağın yapısında bulunur. Topraktaki hümik maddeler bitkisel atıklardan kaynaklanmaktadır.

Vauquelin (1797) kömürlerdeki organik maddeyi incelerken yapısında potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ) olduğuna inandığı bir maddenin kurduğunda siyah ve katı olduğunu kanıtlamış, daha sonra Thomsan (1807) bitki kökenli olarak tanımladığı organik maddeyi “ulmin” olarak isimlendirmiştir. Doppler (1800), Aussee yakınlarında turba yataklarının çevresinde, bataklık üstünde iki metre kalınlığında, pelte yapısında bir tabaka keşfetmiş ve bu maddenin ağırlığının dörtte üçünü kuruyup, kaybederek parlak bir şekil aldığını fark edip, bu durumla bu maddenin suda, alkolde ve eterde çözünmediğini göstermiştir. Bu buluştan dolayı, bu 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 bazı kömür cinslerinin önemli bir kısmını teşkil etmekte olduğu ve ayrıca bitkisel ve odunsu kısımların ya da ağaçların kimyasal değişimi sonucu meydana geldikleri vurgulanmaktadır (Kural 1998).

### 2.2.1 Hümik madde kaynakları

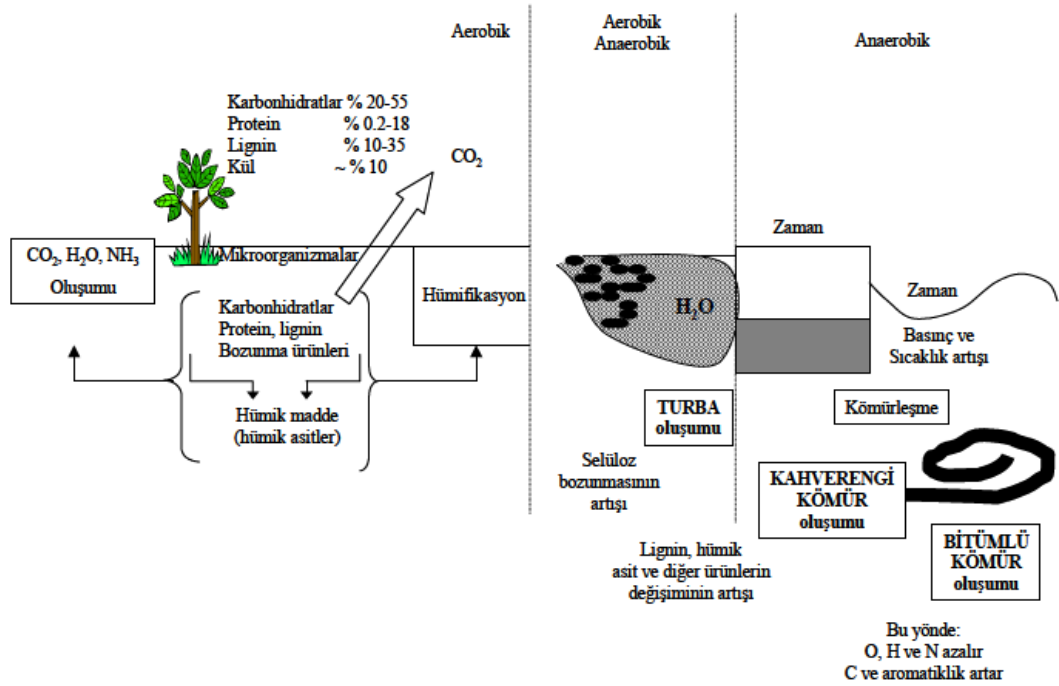
Hümik asitler ve fulvik asitler doğada fosil kaynakların çeşitli fiziksel ve kimyasal mekanizmalara maruz kalması sonucu oluşurlar. Dolayısıyla en fazla Leonardit madeninde, linyitlerde, torf yataklarında, okyanus ve deniz tabanlarında ve bitkisel atıklardan kaynaklanmak üzere toprakta bulunurlar (Mackowiak vd. 2001). Farklı kaynaklara ait hümik asit ve fulvik asit oranları aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 Doğal kaynakların içerdikleri toplam hümik ve fulvik asit oranları (Çelik 2003)

<b>DOĞAL KAYNAK</b>	<b>HÜMİK VE FÜLVİK ASİT ORANLARI (%)</b>
Leonardit	40 - 90
Torf	10 - 30
Linyit katmanları	10 - 30
Hayvan gübresi	5 - 15
Kompost	2 - 5
Toprak	1 - 5
Aritma Çamuru	1 - 5
Taş Kömürü	0 - 1

Çoğunlukla bitkisel maddeler ya da bitki parçaları uygun bataklık ortamlarda birikip, çökelir ve jeolojik işlevlerle birlikte yeraltına gömülürler. Yerin altında, bu organik kütleler, gömüldükten sonra, önceleri gömülmenin oluşturduğu basınç şartları, daha sonra da ortamın ısı şartlarından etkilenirler. Bu etkilenme sonucu bu organik maddenin bünyesinde fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir. Önceleri turba olarak adlandırılan ve kömürleşmenin birinci aşaması olarak bilinen bu organik maddeler zamanla daha koyu renkli bir hale gelir ve daha sert yapıya sahip olurlar. Sıcaklık ve basınç şartlarının bu kütlelere etkimesi sonucu, bu ortamdan, sırasıyla önceleri (turbadan taş kömürü aşamasına kadar) su ve su buharı, karbon dioksit (CO<sub>2</sub>), oksijen (O<sub>2</sub>) ve en ileri aşamalarda hidrojen (H<sub>2</sub>) (antrasit aşamasında) uzaklaşır. Tabi ki

bu süreçte ideal şartlar ve ortamın ısıl şartlarının milyonlarca yıllık uzun bir dönem içerisinde baskın olması ve artması gerekmektedir. Yer altında sıcaklık her 30 metrede 1 °C artmaktadır. Bu şartların dışında (volkanik faaliyet, fay hareketleri, radyoaktif elementlerin bulunduğu ortamlarda) yerin ısısı olağan üstü bir şekilde ve normalden çok fazla bir şekilde artmaktadır. Yerin ısısı arttıkça önceleri "**turba**" olarak adlandırılan ama kömür sayılmayan bu organik madde, önce "**linyit**" daha sonra "**alt bitümlü kömür**", sonra "**taş kömürü**" ve son olarak "**antrasite**" dönüşür. Bu ilerleyen olgunlaşma sürecine "**kömürleşme**" veya "**karbonizasyon**" denmekte, her seviyeye de "**kömürleşme derecesi**" denmektedir (Toprak 2010)



Şekil 2.3 Turba, kahverengi kömür ve bitümlü kömürlerin oluşumu (Ateşok 2004)

Ülkemizin birçok bölgesine dağılmış şekilde linyit ve turba kömürü rezervleri bulunmaktadır. Ayrıca az miktarda da olsa Zonguldak'ta taş kömürü rezervi bulunmaktadır. Linyit rezervlerimiz ülkemizin çeşitli bölgelerinde farklı kalite ve tipte yer almasına rağmen en büyük linyit rezervimiz, düşük ısıl değer ve kalitesi, fakat yüksek hüyük asit içeriği ile Kahramanmaraş – Afşin – Elbistan bölgesinde bulunmaktadır. Bu tip kömürlerin bazıları halen ısınma ve elektrik üretimi amacı ile kullanılmalarına rağmen, içerdikleri belli orandaki azot, hüyük asit ve diğer organik

bileşikler dolayısı ile organik gübre olarak değerlendirilmeleri mümkündür. Düşük kaliteli linyit kömürlerinin değerlendirilmesi için yakılarak enerji elde edilmesi kadar organik tarımda uygulanabilir niteliklerde ve katma değeri yüksek ürünlerin elde edilmesi, örneğin hümik asit üretimi de ekonomi açısından önem taşımaktadır (Beker vd. 1998).

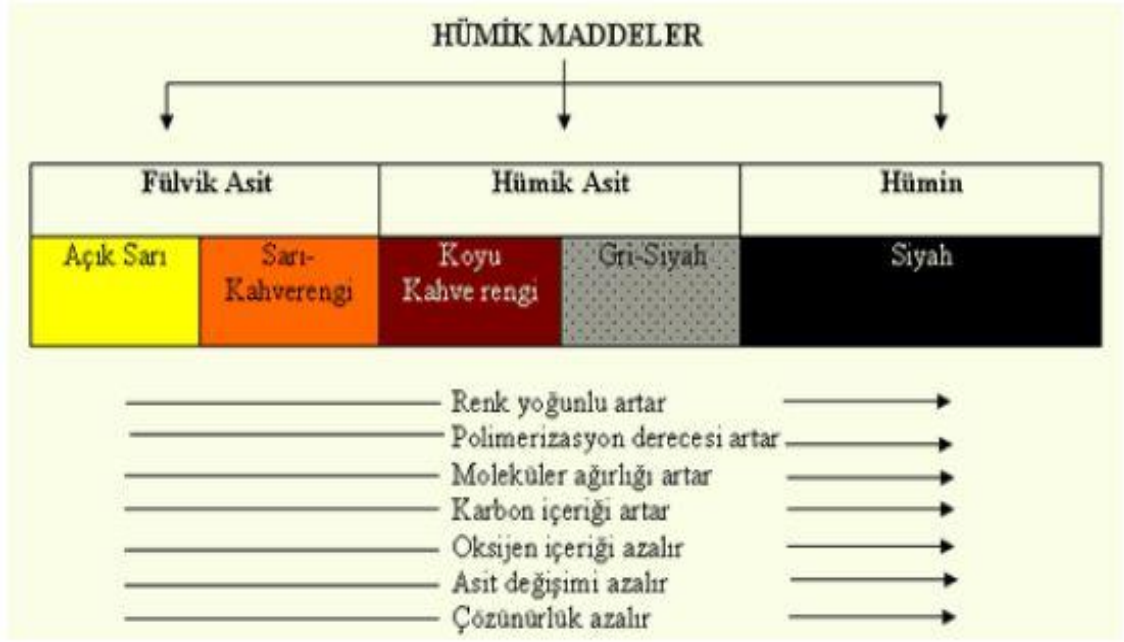
Çizelge 2.5 1998 yılı itibariyle dünya kömür rezervleri (milyon ton) (Anonymous 1999)

<b>ÜLKELER</b>	<b>Antrasit ve Bitümlü Kömürler</b>	<b>Alt-Bitümlü Kömürler ve Linyit</b>	<b>TOPLAM</b>
Avrupa	41,643	88,190	129,833
TÜRKİYE	428	8,442	8,870
Kuzey Amerika	116,707	139,770	256,477
Orta ve Güney Amerika	7,839	13,735	21,574
Eski SSCB	97,476	132,702	230,178
Afrika ve Orta Doğu	61,355	250	61,605
Asya Pasifik Ülkeleri	184,450	107,895	292,345
<b>DÜNYA</b>	<b>509,470</b>	<b>482,542</b>	<b>992,012</b>

### 2.2.2 Hümik maddelerin yapısal özellikleri

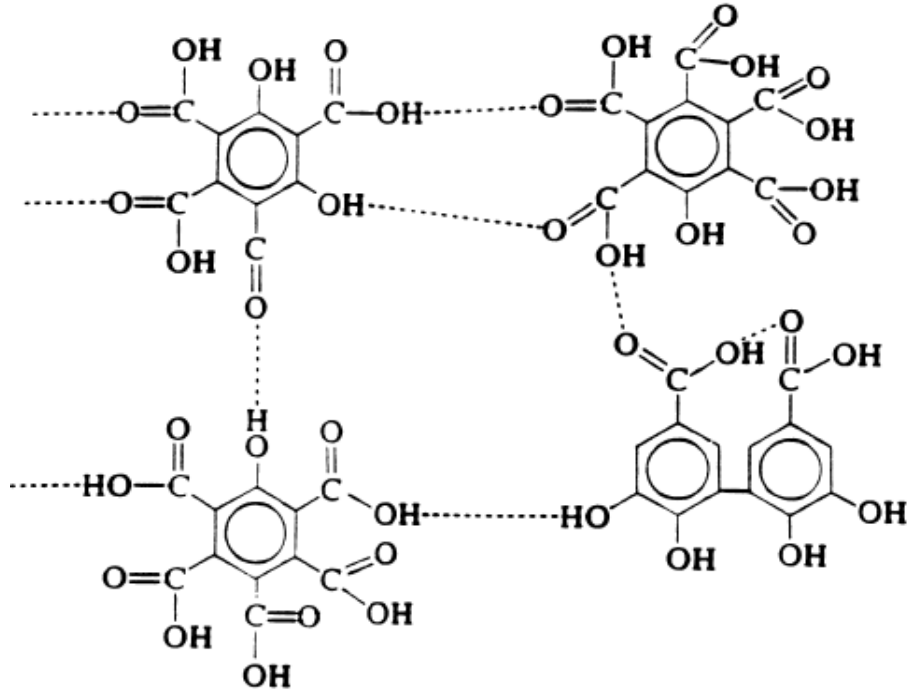
Fulvik asit ve hümik asit gibi doğal organik maddelerin yapısını belirlemek amacıyla yıllardan beri çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Buna rağmen bu karmaşık, değişken molekül ağırlıklı maddelerin molekül yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır. Ancak çeşitli metal iyonlarıyla kolaylıkla kompleks oluşturabilen fulvik asit ve hümik asitlerin bu reaktif özellikleri yapılarındaki fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır (Wang vd. 2010)

Hümik asit ve fulvik asit, yapılarında karboksil, karbonil, hidroksil, amin gibi fonksiyonel gruplar ile aromatik yapılar taşıyan karmaşık moleküllerdir.



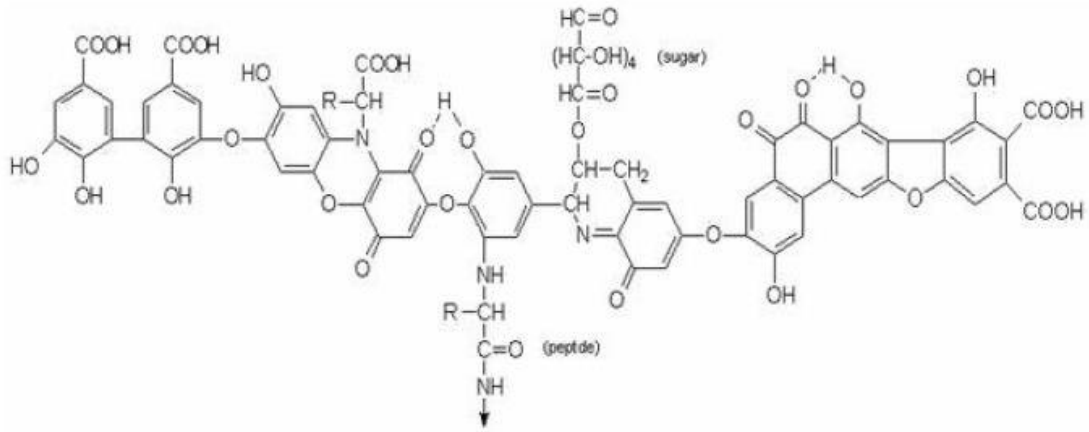
Şekil 2.4 Fulvik asit ve hümik asitlerin genel özellikleri

Fülvik asitler hümik asitlere göre daha basit ve küçük bir yapıya sahip olup tüm pH değerlerinde çözünebilir. Renkleri açık sarı ile kahverengi arasında değişebilir.



Şekil 2.5 Fulvik asidin molekül yapısı (Jegatheesan ve Vigneswaran, 1997)

Hümik asitlerin molekülleri fulvik asitlere göre daha büyüktür. Renkleri koyu kahverengiden siyaha kadar değişebilir. KOH, NaOH gibi alkali ortamlarda hümik asitlerin metal tuzları yani hümatlar oluşur ve bunlar suda yüksek oranda çözünebilirler ancak ortamın asitliği pH < 2 olacak şekilde artarsa oluşan bu tuzlar çözünürlüklerini kaybederek dibe çökerler. Bu nedenle hümik asitlerin üretiminde alkali ekstraksiyonun ardından asidik ortamda çöktürme işlemi yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.6 Hümik asidin molekül yapısı (Stevenson 1982)

Fulvik asitler, hümik asit ve hüminlere oranla daha fazla oksijen içerir (Metzger 2010).

Fosil kaynaklı kalıntılar çürüdükleri zaman fulvik asitlerin ve hümik asitlerin her ikisi de oluşur. Her iki asit de toprak ve bitkiler için yararlıdır. Fulvik asitler hümik asitlere göre daha küçük bir moleküler yapıya sahip oldukları için topraktaki kalıcılıkları daha azdır ve daha kolay parçalanırlar. Hümik asitler ise toprakta daha uzun süre kalırlar ve zaman içerisinde, daha yavaş parçalanırlar. Bu nedenle toprak uygulamalarında uzun süreli etkilerinden dolayı fulvik asitlerden ziyade hümik asitlerden daha fazla faydalanılır (AnonimVII 2010).

Moleküllerin çözünürlükleri molekül büyüklüğüne bağlıdır. Hüminler çok büyük moleküller olduklarından suda çözünmezler.

Hümik maddelerin molekül büyüklükleri birbirlerinden farklı olduğu için sudaki çözünürlükleri de buna paralel olarak değişir. Yani fulvik asitler nispeten küçük yapıda oldukları için hümik asitlere oranla suda daha iyi çözünürler. Hüminler ise çok büyük molekül yapısına sahip oldukları için suda çözünmezler.

Genel anlamda organik maddelerin temelini oluşturan C, H, O, N elementleri hümik maddelerin yapısında değişen oranlarda bulunmaktadır.

Çizelge 2.6 Hümik maddelerin ve diğer bazı moleküllerin elementel içerikleri (kuru-külsüz temele göre) (Metzger 2010).

Molekül	% C	% H	% O	% N
<b>Fulvik asitler</b>	44 – 49	3,5 – 5,0	44 – 49	2,0 – 4,0
<b>Hümik Asitler</b>	52 – 62	3,0 – 5,5	30 – 33	3,5 – 5,0
<b>Proteinler</b>	50 – 55	6,5 – 7,3	19 – 24	15 – 19
<b>Lignin</b>	62 – 69	5,0 – 6,5	26 – 33	—

### 2.2.3 Hümik maddelerin toprak ve bitki gelişimi üzerindeki etkileri

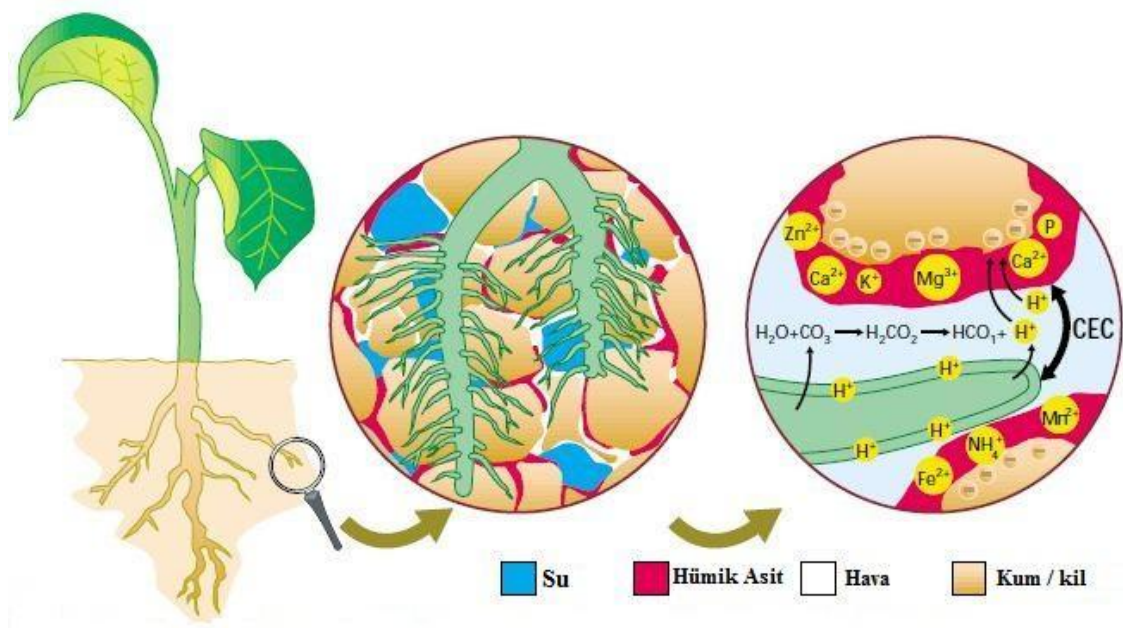
Hümik maddeler tarımda organik gübre ve toprak düzenleyicisi olarak yaygın şekilde kullanılırlar. Bitki gelişimi açısından bakılacak olursa hümik maddelerin, özellikle hümik asitlerin en belirgin özellikleri tohum çimlenme hızını artırma, kök gelişimini hızlandırma, saçak kök sayısını artırma ve filiz gelişimini hızlandırmaktır (Fong vd. 2007).

Elde edilen ürünlerin miktarını ve kalitesini arttırmadaki rolleri dolayısıyla lantan (La), gadolinyum (Gd) ve itriyum (Y) gibi “nadir toprak elementleri” tarımda mikro element içerikli gübreler olarak kullanılmaktadırlar. Hümik maddelerin en dikkat çekici özelliklerinden biri bu nadir toprak elementleri ve diğer metal iyonları ile kompleks oluşturarak onları çeşitli kimyasal ve biyolojik özellikte, suda çözünebilen bileşiklere dönüştürmeleridir. Özellikle fulvik asitler metal elementlerin bitki tarafından

kullanımını kolaylaştırır ve bazı bitki enzimlerinin aktivitesini artırır (Zhimang vd. 2001).

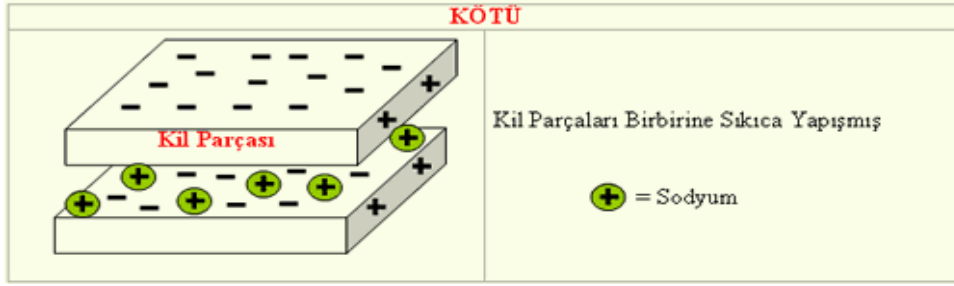
Hümik asit ve fulvik asitlerin metallerle olan bu kuvvetli kompleksleşme yetenekleri yapılarındaki çok sayıda fonksiyonel gruptan kaynaklanmaktadır. Topraktaki metal iyonları hümik maddelerin yapısındaki  $-COOH$  ve  $-OH$  gruplarıyla etkileşime girerler. Diğer fonksiyonel grupların ise kompleksleşmedeki payı nispeten daha azdır (Chassapis vd. 2009)

Hümik maddelerin topraktaki Ca veya Mg gibi metallerle oluşturdukları tuzların (Ca-hümat / Ca-fulvat veya Mg-hümat / Mg-fulvat) sudaki çözünürlükleri düşüktür. Bu durum bitkilerin bu tuzlardan daha uzun süre faydalanması anlamına gelmektedir. Çünkü çözünürlüğü az olan bu tuzlar toprakta daha uzun süre kalırlar. Bitkiler bu tuzları kendi köklerinden salgıladıkları sıvılarla parçalayarak kullanılabilir hale getirmektedirler.



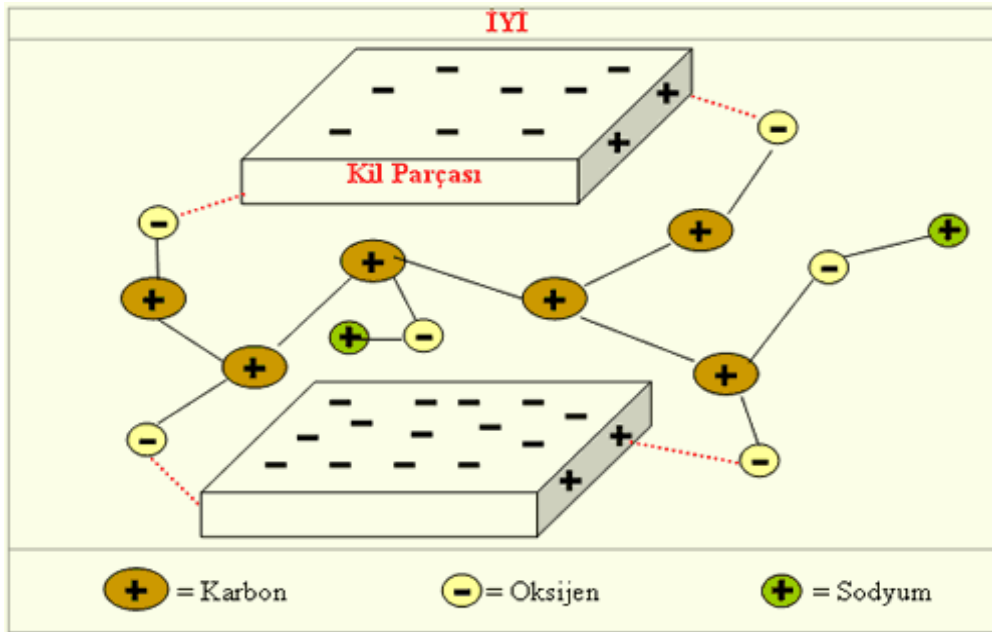
Şekil 2.7 Hümik asidin kök – toprak sistemi üzerindeki genel etkisi

Hümik maddeler sıkı yapıya sahip, ağır ve killi topraklar için çok faydalıdır. Bu tipteki topraklar soğuk ve nemli hava koşullarında suyu tutar, sıcak havalarda ise büzülür ve küçülürler. Her iki koşul da bitki gelişimi için uygun değildir.



Şekil 2.8 Ağır ve killi toprak yapısı

Toprak kurumaya başladığı zaman su molekülleri kil parçalarının arasından uzaklaşır. Suyun bu hareketi kil parçalarının birbirlerine çok yaklaşmasına, hacimlerinin küçülmesine ve yüzeyde çatlamalara neden olur. Yüzeyde görülen çatlamlar organik madde eksikliği olan killi toprakların ortak özelliğidir. Bu tip topraklara hümik madde eklenmesi, su tutma kapasitesini arttırarak toprak yapısını iyileştirmektedir. Hümik asit kil parçalarının arasına girerek kuru ve sıcak havalarda sıkı bir şekilde birleşmelerini ve yapışmalarını engellemektedirler. Büyük hümik asit molekülleri kil parçalarını ayrı ayrı tutabilmekte ve bunun sonucunda su ve besin maddeleri kolaylıkla bu alanlara yerleşebilmektedir (Çelik 2003).



Şekil 2.9 Killi toprakların yapısının hümik maddeler ile iyileştirilmesi

Hümik asitler ve fulvik asitler metal iyonlarını organik forma dönüştürerek kökler tarafından kolay ve düzenli özümsemesini, dolayısıyla bitkilerin daha sağlıklı, güçlü ve dış etkilere dayanıklı olmasını, meyvelerin daha iri ve eşit büyüklükte, canlı renkte ve olgun olmasını sağlar.

Topraktaki kimyasal gübre ve pestisit kalıntılarının yarattığı toksik kirliliği ve yüksek alkaliteyi giderirler. Zamanla toprağı sağlıklı, güçlü ve mikroorganizma faaliyetleri için uygun bir ortam haline getirirler.

Hümik maddeler topraktaki azotu kimyasal reaksiyonlarla doğrudan, biyolojik olaylarla ise dolaylı olarak yapılarına bağlayabilirler. Toprağı azot takviyesi olması amacıyla verilen üre toprakta bozduğunda amonyak oluşturur ve bu amonyak hümik maddelerin yapısına katılır. Böylece hem uçucu özellikteki amonyak topraktan uzaklaşmamış olur hem de toprakta azot oksitleyici bakteri sayısında artış olur. Ayrıca diğer bir görüşe göre hümik maddeler üreaz enziminin aktivitesini azaltarak ürenin amonyağı parçalanmasını engeller. Bu sayede parçalanmadan toprakta kalan ürenin bitki tarafından kullanımını artmış olur. Tüm bu etkileri sayesinde hümik maddeler doğadaki azot döngüsünde de önemli rol oynarlar (Dong vd. 2009)

Hümik asitlerin siyaha kadar varan koyu renkleri güneş ışınlarını daha iyi absorbe etmelerini ve bu sayede içinde buldukları toprakların daha çabuk ve iyi ısınmalarını sağlar.

Hümik asitler ve fulvik asitler bitkide kök gelişimini arttırarak mineral alımını hızlandırır. Dolayısıyla bitki daha gelişmiş, büyük bir gövdeye sahip olur, meyve sayısı ve olgunluğu artar. Bunun yanında hümik maddeler bitkilerde kök çürümesine neden olan *Fusarium spp.* bakterisine karşı da etkilidir (Yiğit ve Dikilitaş, 2008).

Meyve rengi en önemli kalite kriterlerinden birisidir. Çilek içinde en önemli kalite kriterlerinden olan meyve rengi, meyvede bir albeni meydana getirerek meyveye olan talebi arttırır. Hümik asidin toprağın rengi üzerine önemli etkisinin yanında çilekte renk

oluşumunu sağlayan antosiyanin miktarını arttırdığı da araştırmalarla belirlenmiştir. Ancak, hümik asidin meyve rengi üzerine etkilerini gösteren yayınların fazla olmadığı görülmüştür (Pılanalı ve Kaplan 2001).

Hümik maddelerin diğer bazı etkileri şöyledir:

- Su tutma kapasitesini arttırdığından kuraklıkla mücadelede kısmen etkilidirler.
- Bitki gelişimine etki ettiğinden, bitkinin CO<sub>2</sub> alımını, yani fotosentezi arttırlar.
- Kök hücrelerindeki zarların geçirgenliğini arttırarak bitkilerin topraktan daha fazla besin almasını sağlarlar.
- Bitkilerde klorofil, şeker ve aminoasitlerin oluşmasını teşvik ederler.
- Güneş ışınlarını emerek pestisit, herbisit, fungusit gibi zararlı ve zehirli maddelerden temizlenmesini sağlayarak etkisini azaltırlar.
- Toprağın pH değerini düzenler.
- Katyon değişim kapasitesine sahiptir. Suda çözünmeyen kalsiyum karbonatı parçalayıp suda erir forma yani kalsiyum bikarbonat haline dönüştürür. Açığa çıkan karbondioksiti de fotosentez de kullanır.
- Topraktaki tuzu tamponlayarak kök bölgesinden uzaklaştırır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

Bu tez kapsamında linyit kömürlerden fulvik asit ve hümik asit üretimi üzerinde çalışılmıştır. Hammadde kaynağı olarak üç farklı linyit kullanılmıştır. Kullanılan linyitler aşağıdaki bölgelerden temin edilmiştir:

1. Bükköy (Akhisar / Manisa)
2. Çobançeşmesi (Keşan / Edirne)
3. Türkobası (Uzunköprü / Edirne)

Kullanılan linyitlerin kısa analizleri ile elementel analizleri aşağıdaki çizelgelerde gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Linyit numunelerinin kısa analiz sonuçları

<b>Linyit Numunesi</b>	<b>Kaba Nem (%)</b>	<b>Higroskopik Nem (%)</b>	<b>Uçucu Madde (%)</b>	<b>Kül (%)</b>
Bükköy	2,79	12,74	33,89	26,99
Çobançeşmesi	10,57	12,17	38,12	21,82
Türkobası	4,86	11,64	33,8	28,44

Çizelge 3.2 Linyit numunelerinin elementel analiz sonuçları

<b>Linyit Numuneleri</b>	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% (O + S)<sup>a</sup></b>	<b>% N</b>
Bükköy	40,7430	4,7178	53,3641	1,1751
Çobançeşmesi	47,8280	5,5659	45,0030	1,6031
Türkobası	52,3750	5,4565	40,7479	1,4206

a: fark

Linyitlerin oksidasyonu ve fulvik asit üretimi için  $H_2O_2$  (% 30) ve Makine ve Kimya Endüstrisi (MKE) Barutsan Roket ve Patlayıcı Fabrikasından temin edilen  $HNO_3$  (% 98,85) kullanılmıştır. Hümik asit üretimi aşamasında alkali ekstraksiyon işlemi için KOH kullanılmıştır. Bitki gelişimi için önemli ana elementlerden biri potasyum olması sebebiyle KOH tercih edilmiştir.

Reaksiyonlar cam erlenlerde gerçekleştirilmiş olup karıştırma ve ısıtma işlemleri için manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır. Elde edilen hümik asit, fulvik asit ve bakiye kömürü birbirinden ayırmak için ise geniş gözenekli olması ve hızlı filtrasyona elverişli olması sebebiyle siyah bant filtre kağıtları kullanılmıştır.

### 3.2 Linyit Numunelerinin Hazırlanması

Üç farklı bölgeden temin edilen linyit kömürler öncelikle laboratuvar tipi çeneli kırıcıda kırılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Çalışmada kullanılan çeneli kırıcı

Numuneler çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra 500 µm boyutuna kadar bilyeli değirmenden geçirilerek öğütülmüştür.



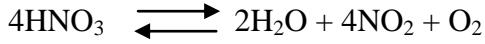
Şekil 3.2 Çalışmada kullanılan bilyeli değirmen

### 3.3 Fulvik Asit Üretimi İçin Uygulanan Yöntemler

Fulvik asitler tüm pH koşullarında çözünebilen bileşiklerdir. Dolayısıyla hem alkali hem de asidik ortamlarda ekstrakte edilebilirler. Yapılan pek çok araştırmada linyit, turba, Leonardit gibi kaynaklar doğrudan alkali ekstraksiyona tabi tutulmuş, ardından elde edilen karışım asitlendirilerek hümik asit çöktürülmüş ve fulvik asit sıvı fazda elde edilmiştir. Deneysel çalışma aşamasında hümik asitlerin asidik ortamda çözünürlüğü olmaması prensibinden yola çıkılarak numuneler alkali ekstraksiyondan önce nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) ile doğrudan asidik ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Böylece yalnızca fulvik asit üretimi gerçekleştirilmiştir (Allard 2006, Baglieri vd. 2007, Nimmagadda ve McRae 2007, Ortega ve Fernandez 2007). Ayrıca ikinci bir metot olarak nitrik asit yerine hidrojen peroksit de ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca sıcaklık ve karıştırma süresinin de fulvik asit verimine olan etkileri incelenmiştir.

### 3.3.1 Nitrik asit ve hidrojen peroksidin fulvik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi

Nitrik asit sulu çözeltilerinde aşağıdaki reaksiyona göre ayrışır:



Fulvik asitler hem asidik hem de bazik ortamlarda, yani tüm pH değerlerinde çözünebildiğinden turba, leonardit ve linyit gibi kaynakların yalnızca su ile muamele edilmesiyle dahi ekstrakte edilebilirler (Allard 2006, Baglieri vd. 2007, Nimmagadda ve McRae 2007, Ortega ve Fernandez 2007). Çalışmada nitrik asit – su etkileşimiyle oluşan oksijen atomları fulvik asidin yapısına katılarak fonksiyonel grup sayısının artmasına olanak sağlarken, oluşan NO<sub>2</sub> iyonu da fulvik asitlerle nitro bileşikleri yani tuz oluşturarak fulvik asidin çözünürlüğünü artırır (Pietrzak ve Wachowska 2006). Dolayısıyla çalışmadaki temel amaçlardan biri fulvik asit miktarını nitrik asit ilavesi ile arttırmak olarak belirlenmiştir.

Tüm deneylerde 5'er gram kömür kullanılmıştır. Kömürler erlenlere alınarak üzerlerine 200 ml su eklenmiştir. Ardından 5, 10, 15, 20 ve 25 ml HNO<sub>3</sub> sırasıyla karışımlara ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcılarda 4 saat boyunca ortam sıcaklığında karıştırılmıştır. Karıştırma süresinin etkisi ayrı bir parametre olarak daha sonra inceleneceği için, bu aşamadaki 4 saatlik süre standart olarak seçilmiştir. Reaksiyon sonunda karışımlar filtrasyonu kolaylaştırmak için öncelikle dekantasyonla seyreltilmiş, ardından süzüntü berraklaşınca kadar yıkanarak filtre edilmiştir. Toplanan sıvı fazlar fulvik asit olarak depolanmış, süzgeç kağıdında kalan kömür bakiyeleri ise ekstraksiyon verimini hesaplamak üzere sabit tartıma gelinceye kadar yaklaşık 105 °C'de kurutulmuştur. Sonuçlar hesaplandıktan sonra grafiğe geçirilerek fulvik asit üretimi için gerekli optimum nitrik asit miktarları belirlenmiştir.

Aynı prosedür uygulanarak HNO<sub>3</sub> yerine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmış ve sonuçlar kaydedilmiştir.

### **3.3.2 Karıştırma süresinin fulvik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi**

Bu incelemede kömür numunelerine önceden belirlenen optimum miktarlarda HNO<sub>3</sub> ilave edilerek farklı sürelerde karıştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süreleri sonunda karışımlar önce dekantasyonla seyreltilmiş ardından süzgeç kağıtlarından geçirilerek filtre edilmiştir. Kalan kömür bakiyeleri sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş ve fulvik asit verimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar grafiğe geçirilerek fulvik asit üretimi için optimum karıştırma süreleri belirlenmiştir.

### **3.3.3 Sıcaklığın fulvik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi**

Kömür numunelerine öncelikle optimum miktarlarda HNO<sub>3</sub> ilave edilmiştir. Ardından, manyetik karıştırıcılar farklı sıcaklıklara ayarlanarak yine önceden belirlenmiş optimum sürelerde karıştırılmıştır. Ayırma işlemlerinden sonra bakiyeler kurularak fulvik asit verimleri hesaplanmış ve sonuçlar grafiğe geçirilerek optimum ekstraksiyon sıcaklıkları belirlenmiştir.

## **3.4 Hümik Asit Üretimi İçin Uygulanan Yöntemler**

Bitki gelişimi üzerindeki belirgin ve önemli etkilerinden dolayı N, P ve K elementleri ana elementler olarak bilinmektedir. Hümik asitler alkali ortamlarda çözünürlüğü yüksek alkali tuzlarına dönüşmektedir.

Deneylerde hümik asit eldesi için gereken alkali ortam potasyum hidroksit (KOH) ile sağlanmıştır. Burada KOH, yukarıda da belirtildiği gibi bir ana element olan potasyum kaynağı olması açısından önemlidir. Ayrıca potasyumun bitki fizyolojisi üzerinde sodyum hidroksitin aksine herhangi bir olumsuz etkisi olmaması sebebiyle de ekstraksiyonda KOH kullanılmıştır. (Valdrighi vd. 1996, Ahmed vd. 2003, Imbufe vd. 2005, Zancani vd. 2009).

Hümik asit eldesi için alkali ekstraksiyona geçilmeden önce, önceden belirlenen optimum koşullar altında fulvik asitlerin ekstraksiyonu yapılmıştır. Alkali ekstraksiyon işlemleri asidik ekstraksiyondan arta kalan kurutulmuş bakiye kömürlere uygulanmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi hümik asit verimlerini azalttığı için bu ön uygulamada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yerine HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin hümik asit verimleri üzerindeki etkileri bir sonraki bölümde çizelge ve grafikler halinde gösterilmiştir.

#### **3.4.1 Nitrik asit ve hidrojen peroksidin hümik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi**

Bölüm 3.3.1'de anlatıldığı şekilde HNO<sub>3</sub> ile asidik ekstraksiyon yapıldıktan sonra kurutulan ve tartılan bakiye kömürler erlenlere alınarak üzerlerine 200 ml su ve yaklaşık 10'ar gram KOH ilave edilerek ortamın pH'sı artırılmış, 3'er saat süreyle ortam sıcaklığında karıştırılmışlardır. KOH miktarı ve karıştırma süresi ayrı parametreler olarak daha sonra inceleneceği için bu aşamadaki karıştırma süresi ve KOH miktarları keyfi tutulmuştur. Ekstraksiyon işlemleri bittikten sonra karışımlar dekantasyon ve ardından süzme işlemleri yapılarak filtre edilmiş ve sıvı fazdaki hümik asitler depolanmıştır. Süzgeç kağıdında kalan bakiye kömürler ise sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş ve hümik asit verimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar grafiğe geçirilerek hümik asit üretimi için gerekli optimum nitrik asit miktarları belirlenmiştir.

Aynı prosedür başlangıçta HNO<sub>3</sub> yerine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak tekrarlanmış ve sonuçlar kaydedilmiştir.

#### **3.4.2 KOH miktarının hümik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi**

Optimum koşullarda fulvik asitleri alınmış kömür numuneleri erlenlere alınarak üzerlerine 200 ml su ve değişen miktarlarda KOH ilave edilmiştir. 4'er saat karıştırılan numuneler önce dekante edilmiş ardından süzgeç kağıdından geçirilerek süzölmüştür. Süzgeç kağıdında kalan bakiye kömürler kurutulmuş ve hümik asit verimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar grafiğe geçirilerek optimum KOH miktarları belirlenmiştir.

### **3.4.3 Karıştırma süresinin hümik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi**

Fulvik asitleri alınmış bakiye kömürlere önceden belirlenmiş olan optimum miktarlarda KOH ilave edilerek karışımlar farklı sürelerde karıştırılmışlardır. Daha sonra filtrasyon işlemi yapılmış ve artan kömürler kurutularak hümik asit verimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar grafiğe geçirilerek hümik asit üretimi için gerekli optimum süreler belirlenmiştir.

### **3.4.4 Sıcaklığın hümik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi**

Fulvik asitleri alınmış kömür numunelerine öncelikle optimum miktarlarda KOH ilave edilmiştir. Ardından, manyetik karıştırıcılar farklı sıcaklıklara ayarlanarak yine önceden belirlenmiş optimum sürelerde karıştırılmıştır. Ayırma işlemlerinden sonra bakiyeler kurutularak hümik asit verimleri hesaplanmış ve sonuçlar grafiğe geçirilerek optimum ekstraksiyon sıcaklıkları belirlenmiştir.

## **3.5 Optimum Değerlerin Belirlenmesi**

Her grup deney neticelendirildiğinde incelenen parametre için bir optimum değer belirlenmesi amaçlanmıştır. Optimum değer belirlenmesi aşamasında çeşitli kabuller yapılmıştır. Örneğin fulvik asit ve hümik asit üretiminde ekstraksiyon verimlerinin artık belirgin bir fark göstermediği, hemen hemen sabitlendiği veya maksimum değere ulaştığı noktalar ele alınmıştır. Bu şekilde belirgin noktalar tespit edilemediğinde oluşturulan grafiklerdeki eğrilerin kırılma noktaları, çizilen doğruların kesiştiği noktalar optimum olarak kabul edilmiştir. Tabii tüm bu işlemler yapılırken işin ekonomik yanı da göz önünde bulundurulmuştur. Dolayısıyla kimi durumlarda incelenen parametreye bağlı olarak ekstraksiyon verimleri sürekli artış gösterse dahi aşırı malzeme ve enerji sarfiyatına engel olmak amacıyla daha düşük değerlerde verim sağlanmasına rağmen farklı değerler optimum nokta olarak kabul edilmiştir.

### **3.6 Numune ve Ürünlerin Karakterizasyona Hazırlanması**

Bu çalışmada temin edilen linyit numunelerinin, üretilen fulvik asit ve hümik asitlerin elementel analizleri ve Fourier Transform Infrared (FTIR) analizleri yapılmıştır. Örnekleri analizlere hazır hale getirmek için bir döner buharlaştırıcı yardımıyla çözeltiler doygunluğa kadar konsantre hale getirilmiş, ardından kalan kısımlar petri kaplarına alınarak etüvde düşük sıcaklıkta kuruyuncaya kadar bekletilmiştir. Kuruyan hümik asit ve fulvik asitler petri kaplarından kazınarak çıkarılmış ve analize hazır, suda çözünebilir granüller halinde muhafaza edilmiştir.

Ayrıca kömür numunelerinin kısa analizleri yapılarak kaba nem, higroskopik nem, uçucu madde ve kül miktarları belirlenmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1 Fulvik Asit Deneyleri

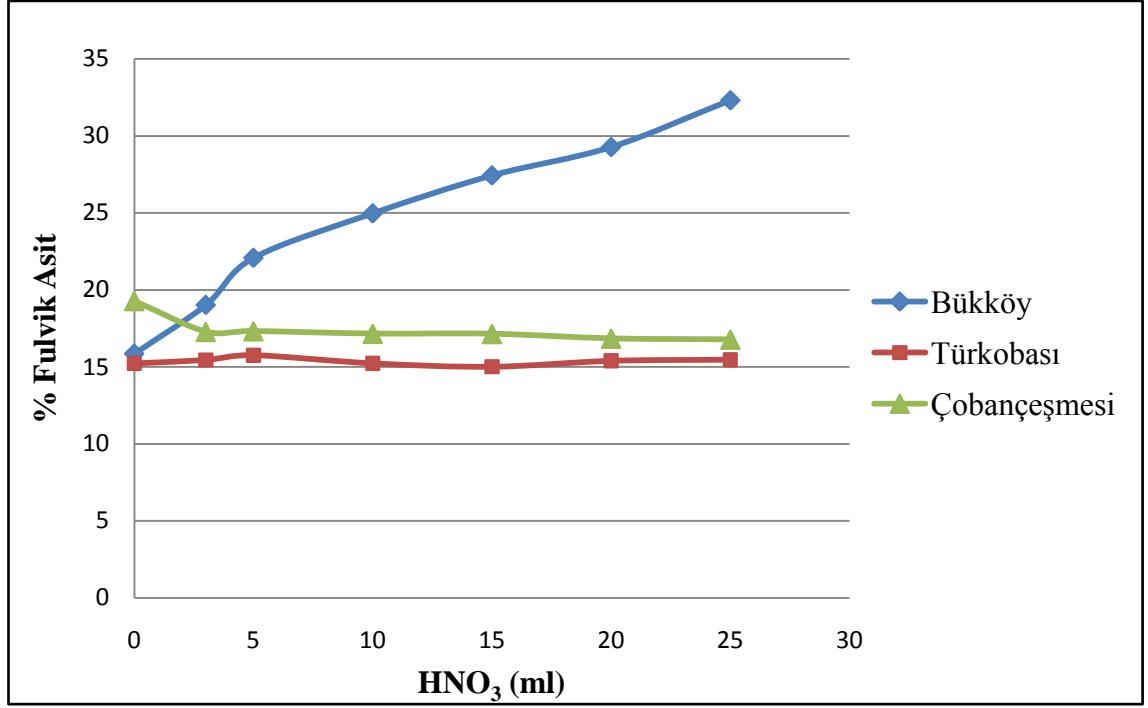
Fulvik asit üretimi çalışmalarında nitrik asit, hidrojen peroksit, karıştırma süresi ve sıcaklığın ekstraksiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiş, sonuçlar susuz temel üzerinden çizelgeler ve grafikler halinde aşağıda verilmiştir.

#### 4.1.1 Nitrik asit ve hidrojen peroksit miktarının fulvik asit verimi üzerindeki etkileri

Yapılan çalışmada, kullanılan nitrik asit miktarının artmasıyla Bükköy linyitinden elde edilen fulvik asit miktarının arttığı görülmüştür. Edirne'den temin edilen Çobançeşmesi ve Türkobası linyitlerinden elde edilen fulvik asit miktarlarının ise artan nitrik asit miktarından etkilemediği görülmüştür. Ayrıca fulvik asitler tüm pH koşullarında çözünebildiğinden nitrik asit kullanılmadan yapılan ekstraksiyon işlemlerinde de fulvik asit üretimi gerçekleştirilebilmiştir. Şekil 4.1'deki Bükköy fulvik asit verimi eğrisi denkleminin ikinci türevi alınarak kırılma noktası bulunmuş ve bu nokta 17 ml optimum nitrik asit miktarı olarak alınmıştır. Bükköy linyitinden fulvik asit üretimi için yapılan sıcaklık ve karıştırma süresi deneylerinde 17 ml HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır.

Çizelge 4.1 Nitrik asit miktarının fulvik asit verimleri üzerindeki etkisi (susuz temel üzerinden)

HNO <sub>3</sub> (ml)	0	3	5	10	15	20	25
Bükköy FA (%)	15,85	19,02	22,08	24,97	27,43	29,28	32,32
Çobançeşmesi FA (%)	19,27	17,28	17,32	17,16	17,14	16,84	16,78
Türkobası FA (%)	15,22	15,45	15,75	15,23	15,01	15,39	15,46

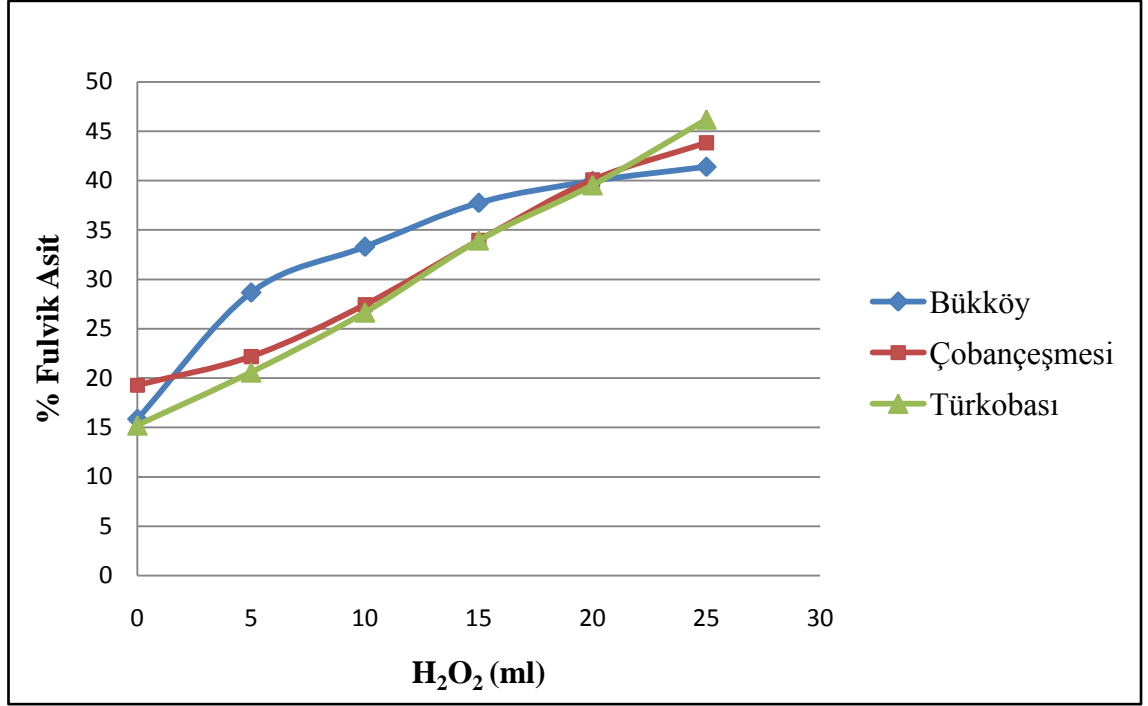


Şekil 4.1 Nitrik asit miktarının fulvik asit verimleri üzerindeki etkisi

Buna karşın nitrik asit yerine hidrojen peroksit kullanılması durumunda, tüm kömürlerde hümik asitlerin parçalanarak fulvik asitlere dönüşmeleri dolayısıyla fulvik asit verimleri artış göstermiştir.

Çizelge 4.2 Hidrojen peroksit miktarının fulvik asit verimleri üzerindeki etkisi (susuz temel üzerinden)

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)	0	5	10	15	20	25
<b>Bökköy FA (%)</b>	15,85	28,66	33,29	37,74	39,94	41,39
<b>Çobançeşmesi FA (%)</b>	19,27	22,19	27,42	33,94	40,06	43,82
<b>Türkobası FA (%)</b>	15,22	20,59	26,65	33,94	39,53	46,18



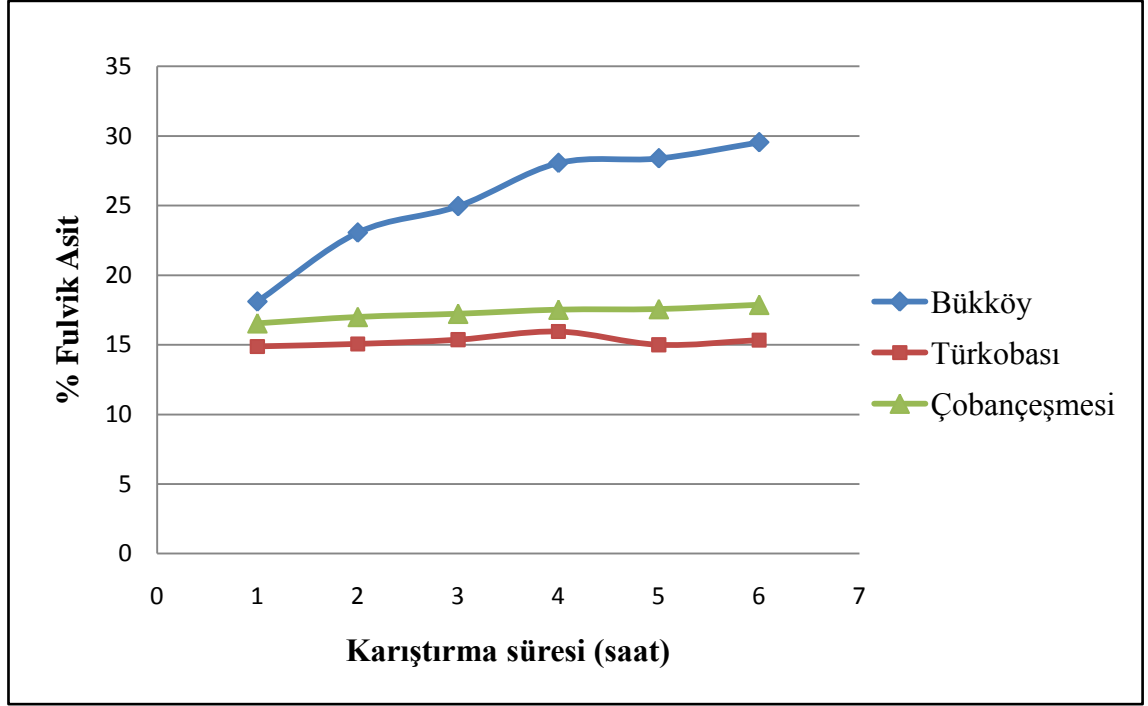
Şekil 4.2 Hidrojen peroksit miktarının fulvik asit verimleri üzerindeki etkisi

#### 4.1.2 Karıştırma süresinin fulvik asit verimleri üzerindeki etkileri

Numuneler 1 – 6 saat aralıklarında karıştırılarak ekstraksiyon verimleri incelenmiştir. İnceleme sonunda Bökköy fulvik asidinde maksimum % 11,44 artış sağlanırken karıştırma süresinin Çobançeşmesi ve Türkobası linyitlerinde ekstraksiyon verimine bir katkısı olmadığı çizelge ve şekil 4.3'te görülmektedir. Dolayısıyla Çobançeşmesi ve Türkobası linyitleri için optimum süre olarak minimum değer olan 1 saat alınmıştır. Bökköy linyiti için ise verimin sayısal olarak hemen hemen sabitlendiği süre olan 4 saat alınmıştır.

Çizelge 4.3 Karıştırma süresinin fulvik asit verimleri üzerindeki etkisi (susuz temel üzerinden)

Karıştırma Süresi (saat)	1	2	3	4	5	6
Bökköy FA (%)	18,10	23,05	24,95	28,06	28,39	29,54
Çobançeşmesi FA (%)	16,54	16,99	17,22	17,51	17,56	17,86
Türkobası FA (%)	14,88	15,06	15,36	15,95	14,99	15,33



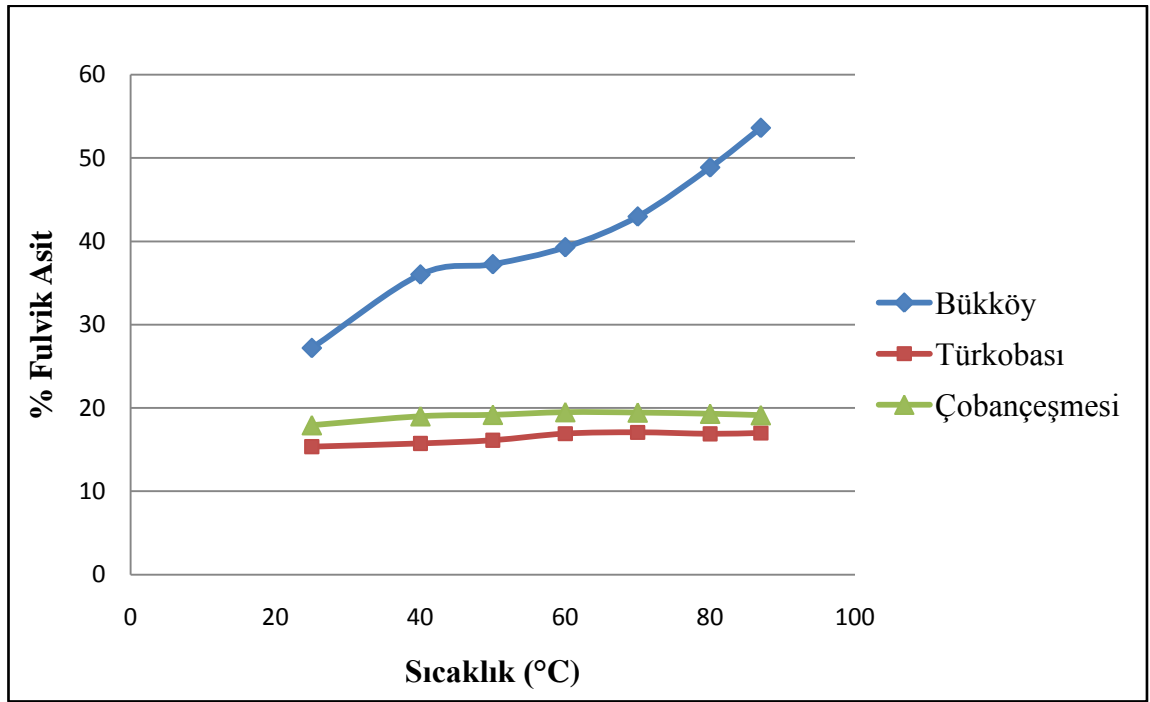
Şekil 4.3 Karıştırma süresinin fulvik asit verimleri üzerindeki etkileri

#### 4.1.3 Sıcaklık değişiminin fulvik asit verimleri üzerindeki etkileri

Çizelge 4.4'teki değerlerden de görülebileceği gibi yalnızca Bükköy fulvik asidinin verimi sıcaklıkla artış göstermiştir. 25 °C sıcaklıkta % 27,21 olan fulvik asit ekstraksiyon verimi kullanılan sistemde elde edilen maksimum 87 °C sıcaklıkta yaklaşık olarak iki kat artarak % 53,64 olmuştur. Çobançeşmesi ve Türkobası fulvik asitlerinde bu oran ancak maksimum % 2 civarında olmuştur. Bükköy linyiti için optimum fulvik asit üretim sıcaklığı 63,5 °C olarak belirlenmiştir. Optimum nokta olarak grafikteki eğrinin kırılma noktası alınmıştır.

Çizelge 4.4 Sıcaklık değişiminin fulvik asit verimleri üzerindeki etkileri (susuz temel üzerinden)

Sıcaklık ( $\pm 2$ °C)	25	40	50	60	70	80	87
Bükköy FA (%)	27,21	36,03	37,27	39,31	42,99	48,88	53,64
Çobançeşmesi FA (%)	17,93	19,00	19,17	19,49	19,44	19,30	19,13
Türkobası FA (%)	15,36	15,75	16,13	16,91	17,06	16,88	16,98



Şekil 4.4 Sıcaklık değişiminin fulvik asit verimleri üzerindeki etkileri

## 4.2 Hümik Asit Deneyleri

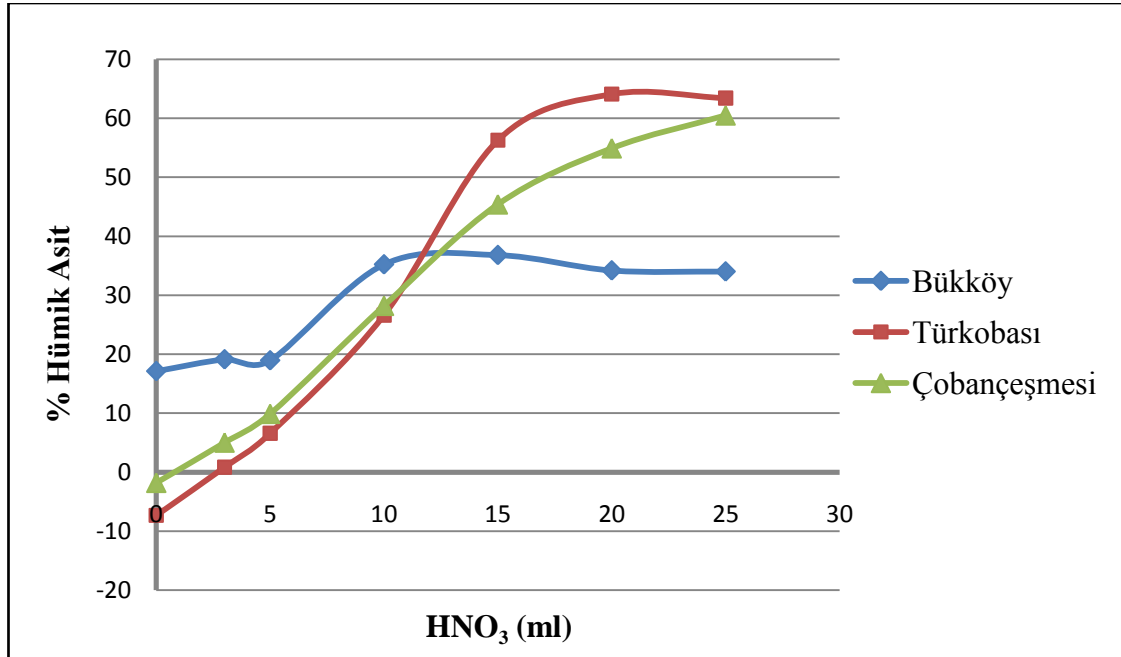
Fulvik asit deneylerinde olduğu gibi hümik asit deneylerinde de nitrik asit, hidrojen peroksit, sıcaklık ve karıştırma süresi gibi parametrelerin ekstraksiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca bu bölümde potasyum hidroksit miktarları da önemli bir parametre olarak incelenmiştir. Deneylerde fulvik asitleri önceden optimum koşullar altında alınmış numuneler kullanılmıştır.

#### 4.2.1 Nitrik asit ve hidrojen peroksit miktarının hümik asit verimleri üzerindeki etkileri

Çizelge 4.5, KOH ile alkali ekstraksiyona geçilmeden önce yapılan nitrik asit uygulamasının ikinci aşamadaki hümik asit ekstraksiyonlarına olan etkilerini göstermektedir. Orijinal linyit numunelerine önce değişen miktarlarda nitrik asit ilave edilerek fulvik asitleri ekstrakte edilmiş, ardından kurutulan bakiyelere KOH ilave edilerek alkali ekstraksiyona geçilmiş ve hümik asit üretimi yapılmıştır. Sonuçta nitrik asitle yapılan ön oksidasyon işleminin üç kömürde de hümik asit verimini belirgin şekilde arttırdığı görülmüştür (Şekil 4.5).

Çizelge 4.5 Nitrik asit miktarının hümik asit verimleri üzerindeki etkisi

HNO <sub>3</sub> (ml)	0	3	5	10	15	20	25
Bükköy HA (%)	17,12	19,12	18,95	35,21	36,79	34,19	34,01
Çobançeşmesi HA (%)	-1,80	5,02	9,88	28,19	45,39	54,89	60,46
Türkobası HA (%)	-7,33	0,86	6,59	26,33	56,28	64,10	63,43



Şekil 4.5 Nitrik asit miktarının hümik asit verimleri üzerindeki etkileri

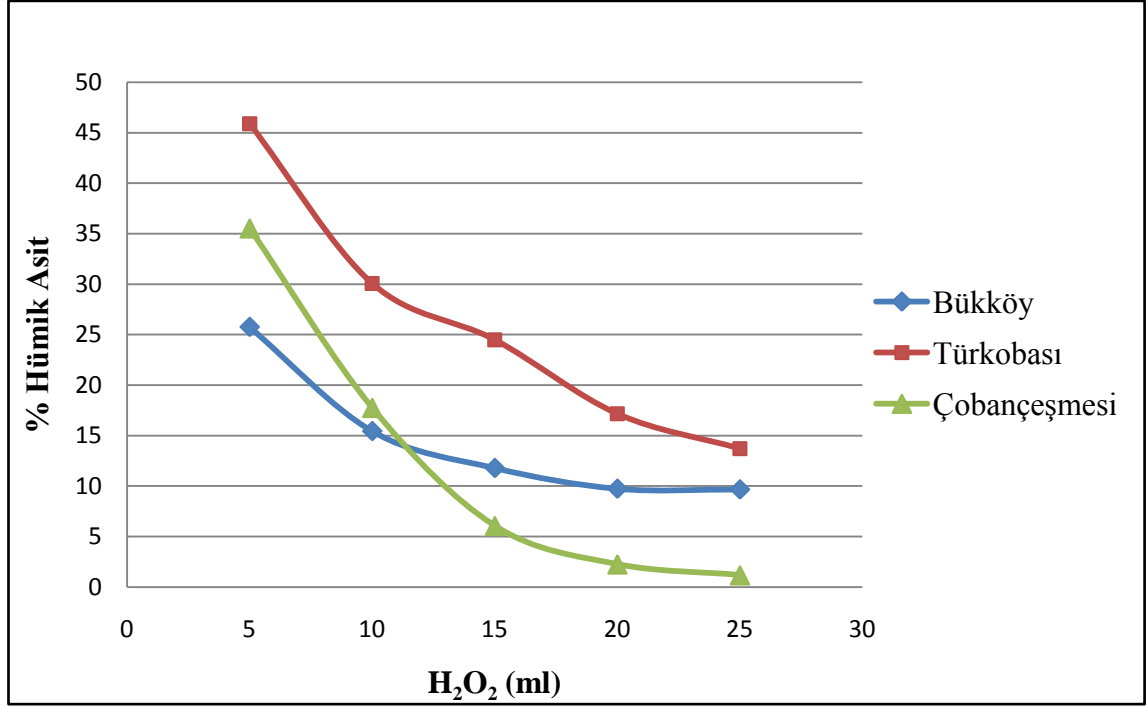
Fulvik asit üretim aşamalarında yapılan  $\text{HNO}_3$  uygulamasının hümik asit ekstraksiyonları üzerindeki etkileri yukarıdaki grafikte de görülmektedir. Nitrik asitle yapılan ön oksidasyon sayesinde tüm linyitlerin yapısındaki hümik asitlerin fonksiyonel grup sayısı artmıştır. Bunun sonucu olarak da hümik asitlerin yapısına bağlanan potasyum miktarları artmış, dolayısıyla daha fazla hümik asit tuzu oluşmuştur. Bu durumda da hümik asit verimlerinde ciddi artışlar sağlanmıştır.

Hiç nitrik asit kullanılmadan yalnızca su ile ekstraksiyon yapıp fulvik asitler alındıktan sonra alkali ekstraksiyona geçildiğinde Çobançeşmesi ve Türkobası hümik asit değerleri negatif çıkmıştır. Bunun nedeni olarak potasyumun hümik asit tuzundan çok, suda çözünmeyen tuz oluşturması olarak düşünülmektedir. Yani hümik asitlerin yapısına potasyum bağlanmış fakat oluşan yapı molekül büyüklüğünün fazlalığı dolayısıyla çözünmeden kömürün yapısında kalmıştır. Bu nedenle süzgeç kağıdında kalan son bakiyenin miktarı bir önceki bakiyeden fazla olmuş, dolayısıyla fark negatif çıkmıştır.

Buna karşın deneyde linyitlerin ön oksidasyonu için nitrik asit yerine hidrojen peroksit kullanıldığında, hümik asit verimlerinde ciddi oranlarda azalma meydana gelmiştir. Hidrojen peroksit uygulaması sonucunda linyitlerin yapılarındaki hümik asitler parçalanma sonucu daha küçük moleküler yapıya sahip olan fulvik asitlere dönüşmüştür. Bu durumun sonucu olarak da hümik asit verimleri azalma göstermiştir (Çizelge 4.6, Şekil 4.6). Yapılan fulvik asit üretim deneyinde hidrojen peroksidin Çizelge ve Şekil 4.2'de görüldüğü gibi fulvik asit verimlerini arttırması bu sonucu teyit etmektedir.

Çizelge 4.6 Hidrojen peroksit miktarının hümik asit verimleri üzerindeki etkisi

<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ml)</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>25</b>
<b>Bükköy HA (%)</b>	25,75	15,44	11,78	9,73	9,66
<b>Çobançeşmesi HA (%)</b>	35,53	17,76	6,06	2,26	1,18
<b>Türkobası HA (%)</b>	45,90	30,07	24,49	17,16	13,71



Şekil 4.6 Hidrojen peroksit miktarının hümik asit verimleri üzerindeki etkileri

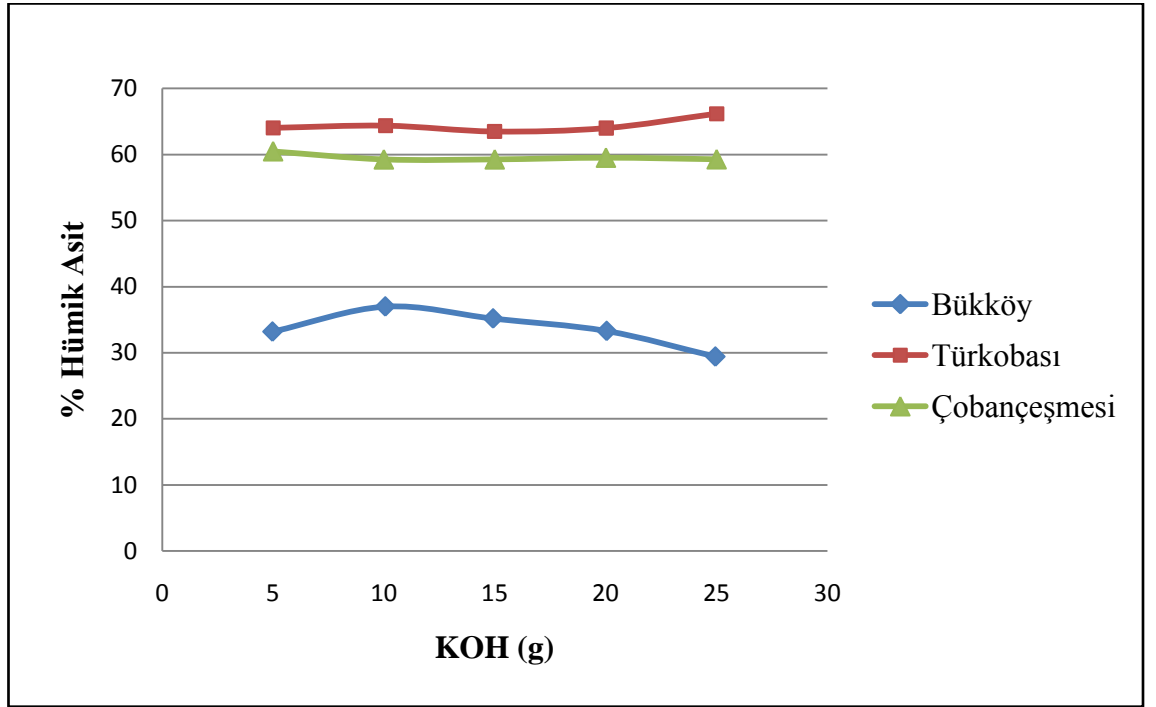
Sonuçta hümik asit üretiminde Bükköy linyiti için optimum HNO<sub>3</sub> miktarı 10 ml, Çobançeşmesi linyiti için 19 ml ve Türkobası linyiti için 17 ml olarak belirlenmiştir.

#### 4.2.2 Potasyum hidroksit miktarının hümik asit verimleri üzerindeki etkileri

Bu deneyde optimum koşullar altında fulvik asitleri alınan kömür numuneleri kullanılmıştır. Kullanılan KOH miktarları değiştirilerek hümik asit verimleri belirlenmiştir. Sonuç olarak Bükköy hümik asidi az miktarda etkilenirken diğer kömürlerden ekstrakte edilen hümik asitler değişen potasyum hidroksit miktarından fazla etkilenmemişlerdir.

Çizelge 4.7 Potasyum hidroksit miktarının hümik asit verimleri üzerindeki etkisi

KOH ( $\pm 0,05$ g)	5	10	15	20	25
Bükköy HA (%)	33,21	37,01	35,2	33,01	29,44
Çobançeşmesi HA (%)	60,50	59,27	59,27	59,53	59,29
Türkobası HA (%)	64,05	64,37	63,50	64,01	66,17



Şekil 4.7 Potasyum hidroksit miktarının hümik asit verimleri üzerindeki etkileri

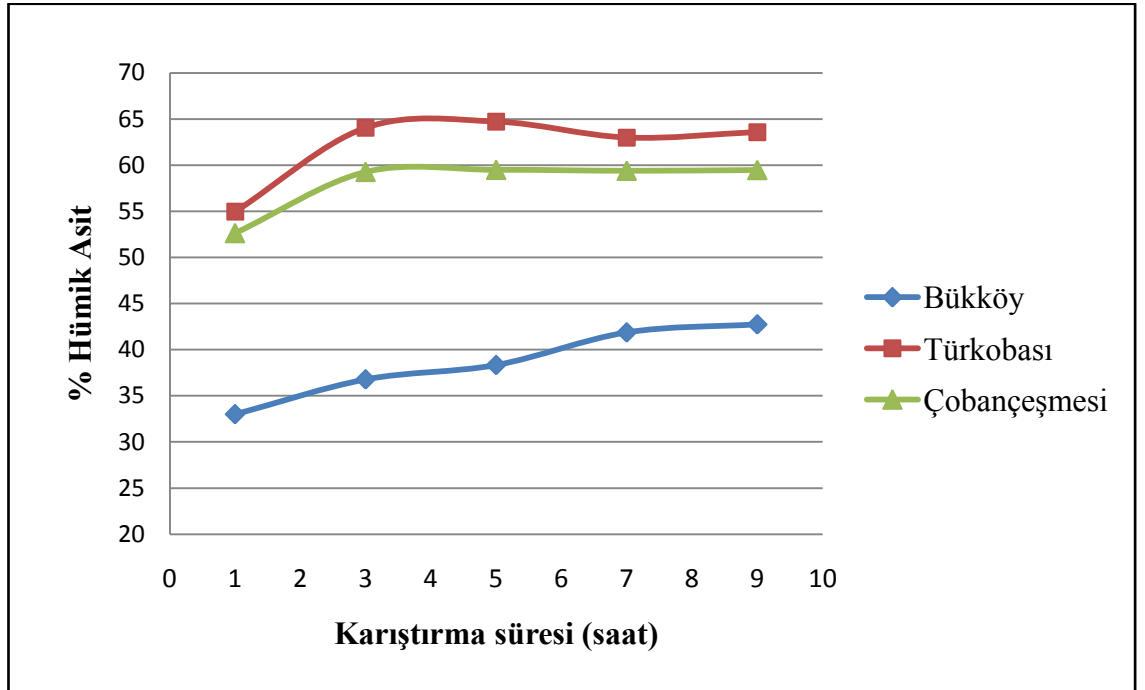
Çobançeşmesi ve Türkobası linyitleri için hümik asit verimleri KOH miktarı ile değişmediğinden kullanılan minimum miktar olan 5 g optimum miktar olarak kabul edilmiştir. Bükköy linyiti için maksimum hümik asit veriminin sağlandığı 10 g değeri optimum KOH miktarı olarak kabul edilmiştir.

#### 4.2.3 Karıştırma süresinin hümik asit verimleri üzerindeki etkileri

Optimum miktarda KOH ile muamele edilen numuneler sırasıyla 1, 3, 5, 7 ve 9 saat karıştırıldıktan sonra ekstraksiyon verimleri hesaplanmış, sonuç olarak karıştırma süresinin üç kömürde de ekstraksiyon verimini arttırdığı görülmüştür.

Çizelge 4.8 Karıştırma süresinin hümik asit verimleri üzerindeki etkisi

Karıştırma Süresi (saat)	1	3	5	7	9
Bükköy HA (%)	33,01	36,78	38,34	41,86	42,74
Çobançeşmesi HA (%)	52,64	59,27	59,50	59,40	59,47
Türkobası HA (%)	54,97	64,05	64,71	62,98	63,58



Şekil 4.8 Karıştırma süresinin hümik asit verimleri üzerindeki etkileri

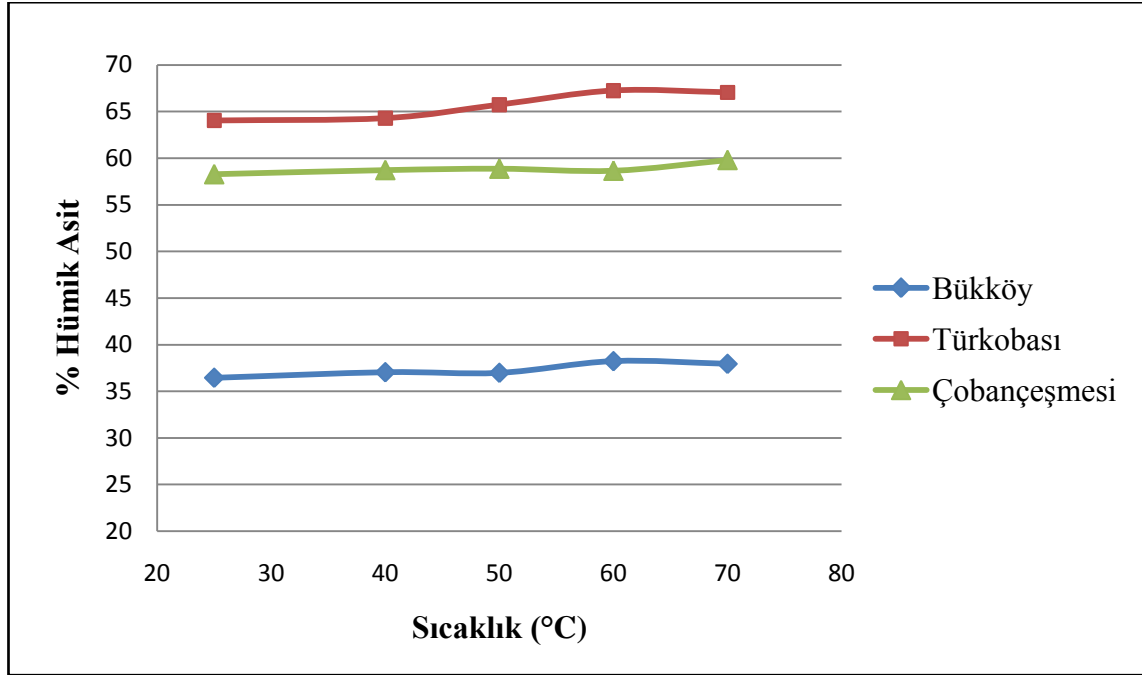
Optimum süre olarak tüm kömürler için ekstraksiyon veriminin sabitlendiği noktalar kabul edilmiştir. Bu değer Bükköy linyiti için 7, Çobançeşmesi ve Türkobası linyitleri için 3 saat olarak belirlenmiştir.

### 4.3 Sıcaklık Değişiminin Hümik Asit Verimleri Üzerindeki Etkileri

Bu aşamada numuneler farklı sıcaklıklarda optimum sürelerde karıştırılmışlardır. Sonuç olarak sıcaklık değişiminin hümik asit verimlerini etkilemediği görülmüştür. Hem bu nedenle hem de ileri bir parametre incelenmediği için hümik asit üretiminde optimum sıcaklık belirlenmesine gerek duyulmamıştır. Ayrıca sıcaklık artışı verimi etkilemediğinden 70 °C'den ileri ısıtmaya gerek duyulmamıştır.

Çizelge 4.9 Sıcaklık değişiminin hümik asit verimleri üzerindeki etkisi

Sıcaklık ( $\pm 2$ °C)	25	40	50	60	70
Bükköy HA (%)	36,46	37,05	36,99	38,23	37,95
Çobançeşmesi HA (%)	58,30	58,73	58,88	58,67	59,81
Türkobası HA (%)	64,05	64,30	65,74	67,25	67,05



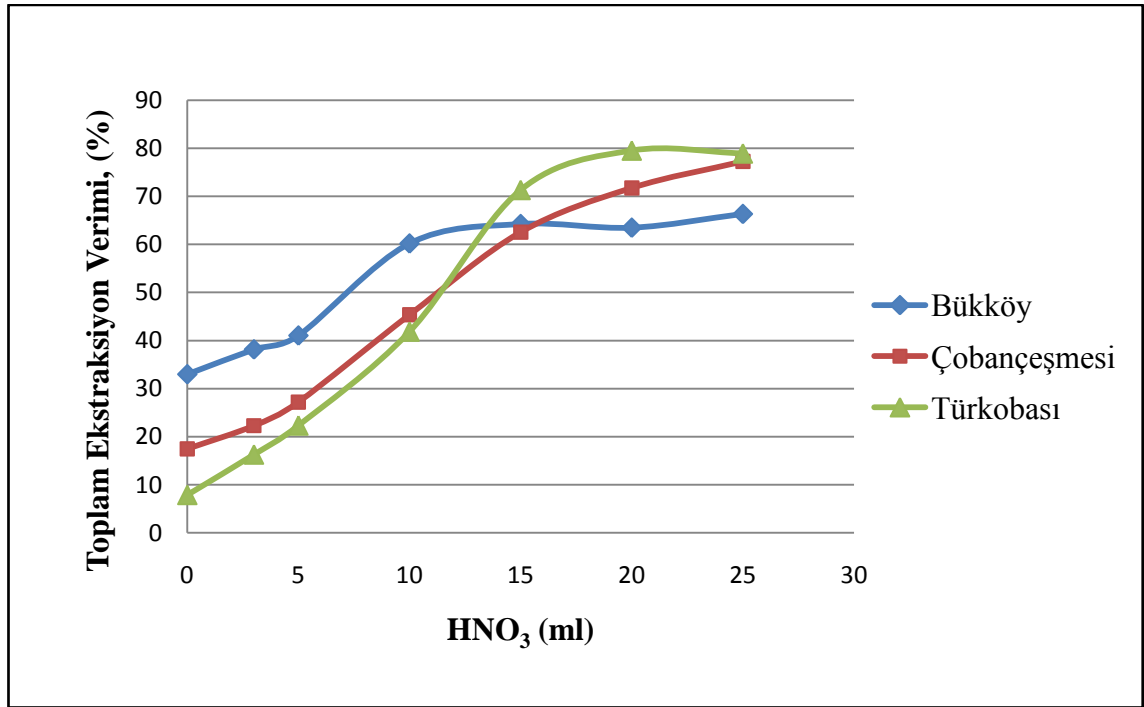
Şekil 4.9 Sıcaklık değişiminin hümik asit verimleri üzerindeki etkileri

#### 4.4 Nitrik Asit ve Hidrojen Peroksidin Toplam Ekstraksiyon Verimleri Üzerindeki Etkileri

Çalışmada, öncelikle linyit numuneleri nitrik asit veya hidrojen peroksitle ön oksidasyona tabi tutularak fulvik asit ekstraksiyonları yapılmıştır. Oksidasyonun devamı olarak ikinci aşamada, kurutulan numunelere aynı miktarlarda KOH ilave edilerek hümik asit ekstraksiyonları yapılmıştır. Daha sonra fulvik asit ve hümik asit verimleri birleştirilerek toplam ekstraksiyon verimleri, diğer bir deyişle kömürlerden ekstrakte edilen fulvik asit ve hümik asit toplamları hesaplanmıştır.

Çizelge 4.10 Nitrik asit miktarının toplam ekstraksiyon verimleri üzerindeki etkisi (susuz temel üzerinden)

HNO <sub>3</sub> (ml)	0	3	5	10	15	20	25
Bükköy (%)	32,98	38,15	41,03	60,18	64,23	63,47	66,33
Çobançeşmesi (%)	17,47	22,30	27,20	45,35	62,53	71,73	77,24
Türkobası (%)	7,89	16,31	22,34	41,86	71,29	79,49	78,89

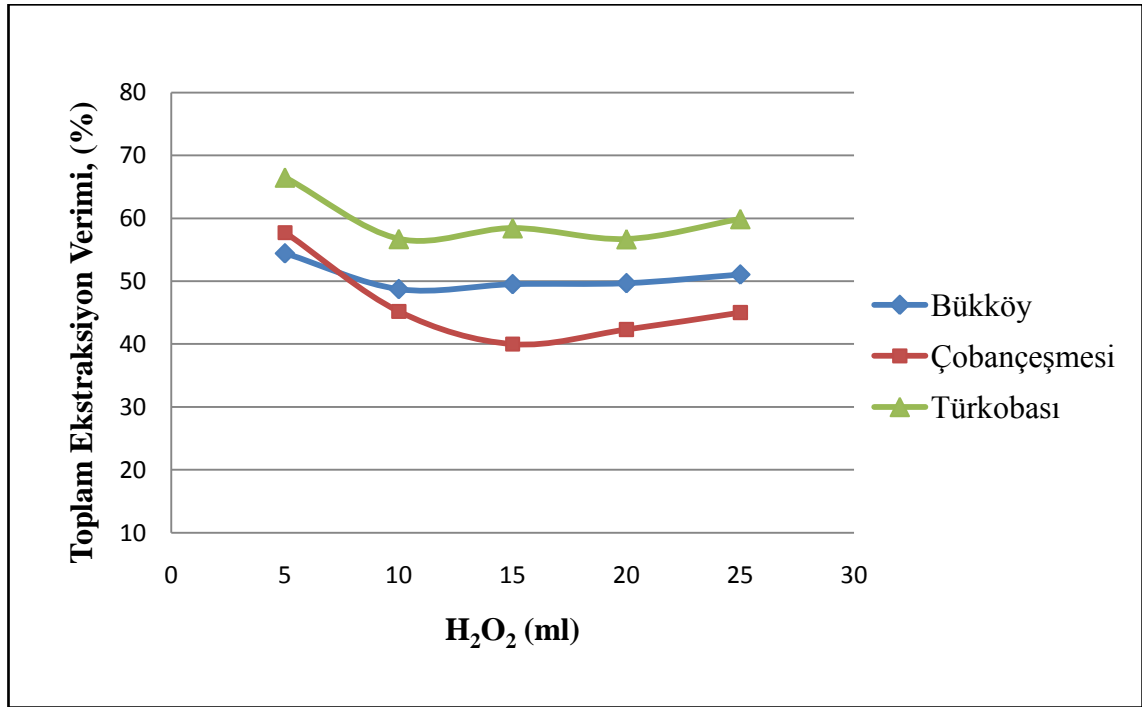


Şekil 4.10 Nitrik asit miktarının toplam ekstraksiyon verimleri üzerindeki etkileri

Çizelge ve şekil 4.10'da da görüldüğü gibi nitrik asit miktarının artmasıyla birlikte toplam ekstraksiyon verimleri (fulvik asit + hümik asit) de artmaktadır. Çobançeşmesi ve Türkobası linyitlerinde nitrik asidin fulvik asit verimi üzerine etkisi olmadığından toplam verim eğrilerindeki artış esasen hümik asit verimlerinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak maksimum 25 ml nitrik asit kullanıldığında Bükköy linyitinden toplam % 66,33, Çobançeşmesi linyitinden % 77,24 ve Türkobası linyitinden % 78,89 oranında ekstraksiyon verimi elde edilmiştir.

Çizelge 4.11 Hidrojen peroksit miktarının toplam ekstraksiyon verimleri üzerindeki etkisi (susuz temel üzerinden)

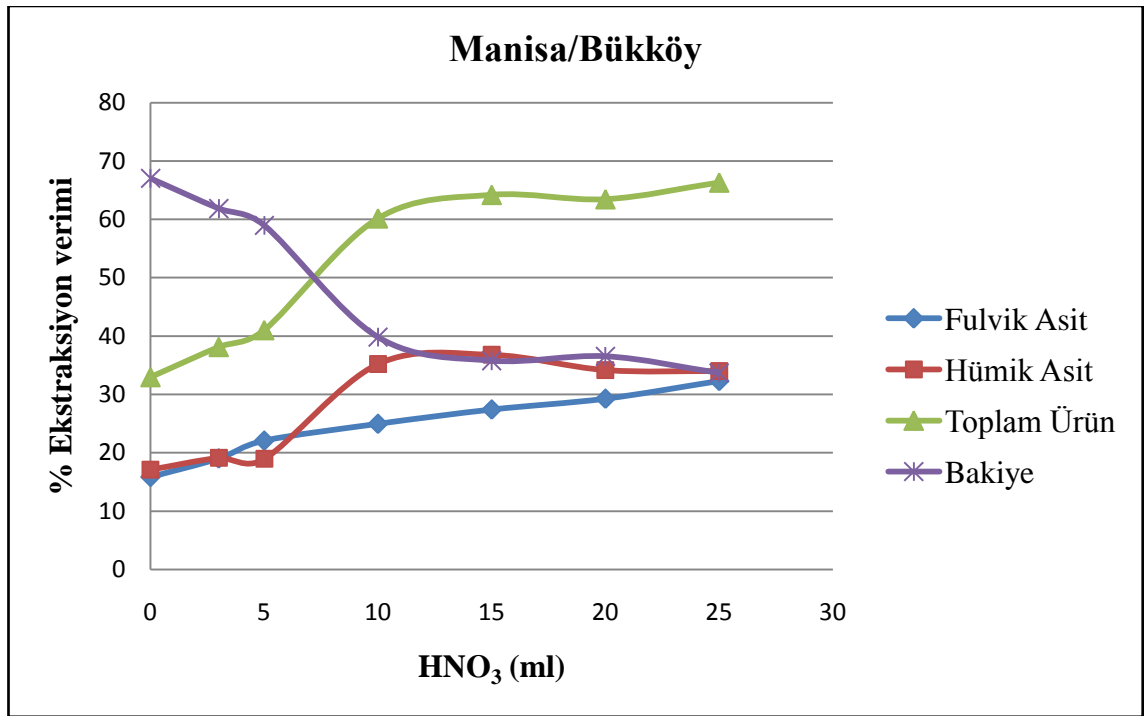
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)	5	10	15	20	25
<b>Bükköy (%)</b>	54,41	48,73	49,52	49,67	51,05
<b>Çobançeşmesi (%)</b>	57,72	45,18	40,00	42,32	45,00
<b>Türkobası (%)</b>	66,49	56,72	58,43	56,69	59,89



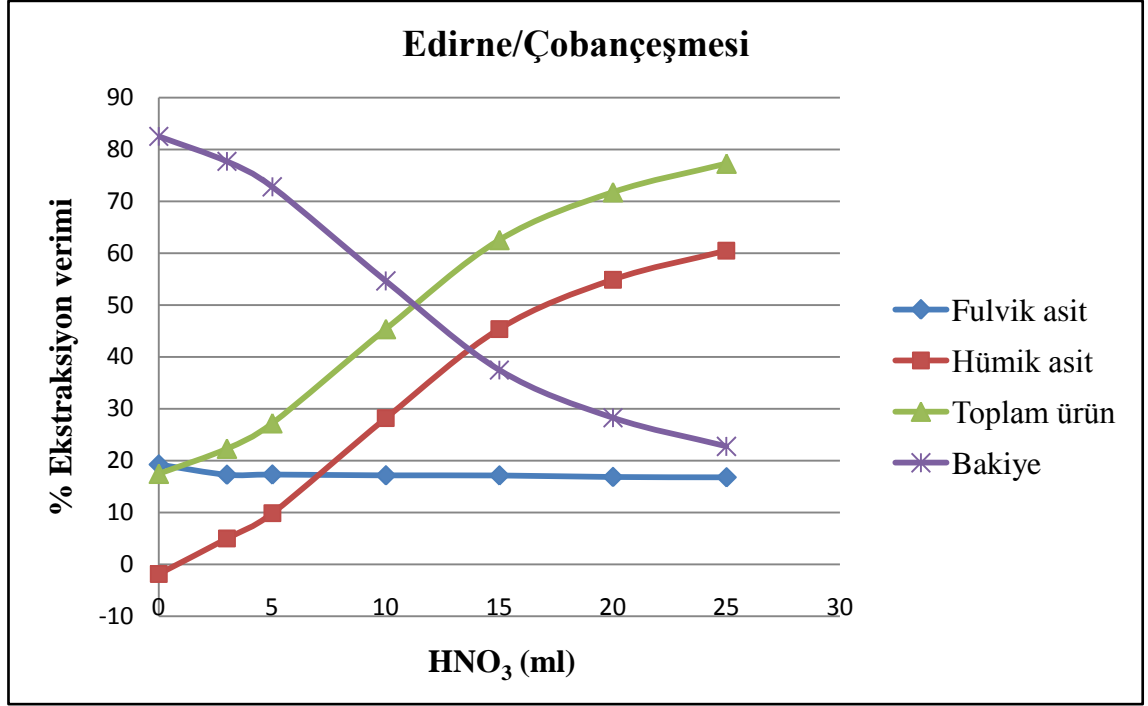
Şekil 4.11 Hidrojen peroksit miktarının toplam ekstraksiyon verimleri üzerindeki etkileri

Çizelge ve Şekil 4.11’de de görüldüğü gibi hidrojen peroksit miktarının artmasıyla birlikte toplam ekstraksiyon verimlerinde genel itibariyle bir azalma görülmektedir. Bu azalmadaki etkin faktör hidrojen peroksitin parçalayıcı etkisidir. Hidrojen peroksitin bu etkisi hümik asit verimlerinde, dolayısıyla da toplam ekstraksiyon verimlerinde azalmaya neden olmuştur. Toplamda en yüksek ekstraksiyon verimlerine deneylerde kullanılan minimum hidrojen peroksit miktarıyla, yani 5 ml ile ulaşılmıştır. Minimum hidrojen peroksit miktarında fulvik asit değerleri minimum olsa da hümik asit değerleri maksimumda olduğu için toplam ekstraksiyon verimleri de bu noktada maksimum değerindedir.

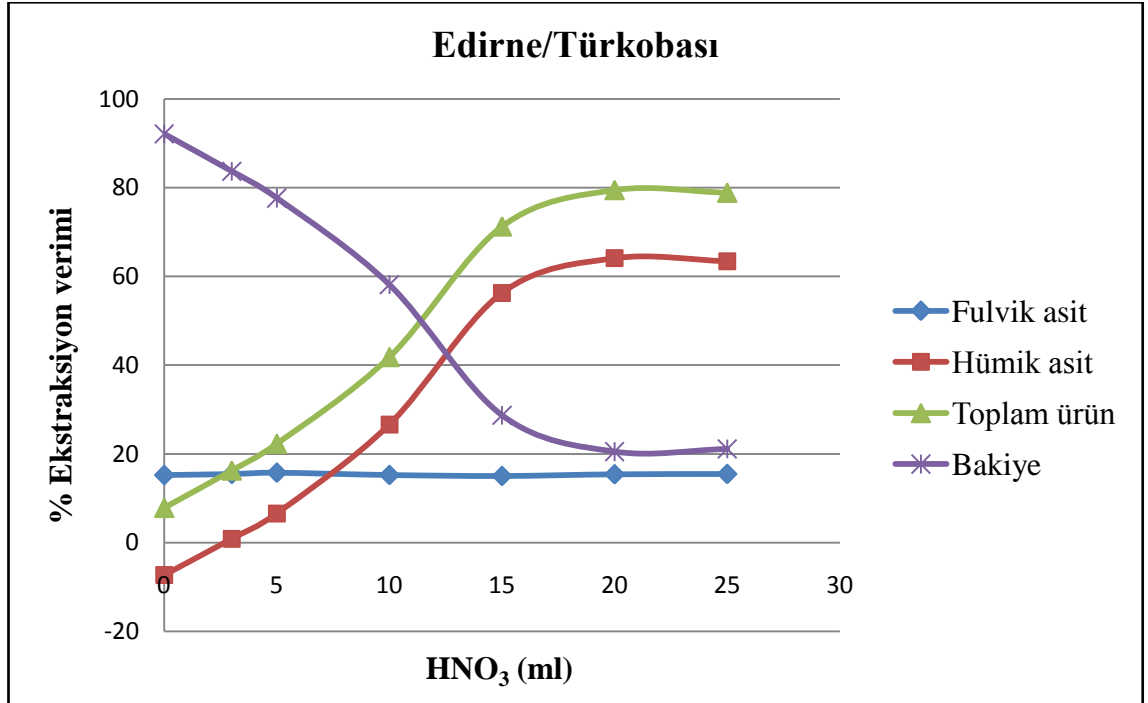
Aşağıdaki şekiller her bir linyit numunesinden elde edilen fulvik asit, hümik asit ve toplam ekstraksiyon verimleri ile bakiye olarak artan kömür miktarlarını toplu olarak göstermektedir.



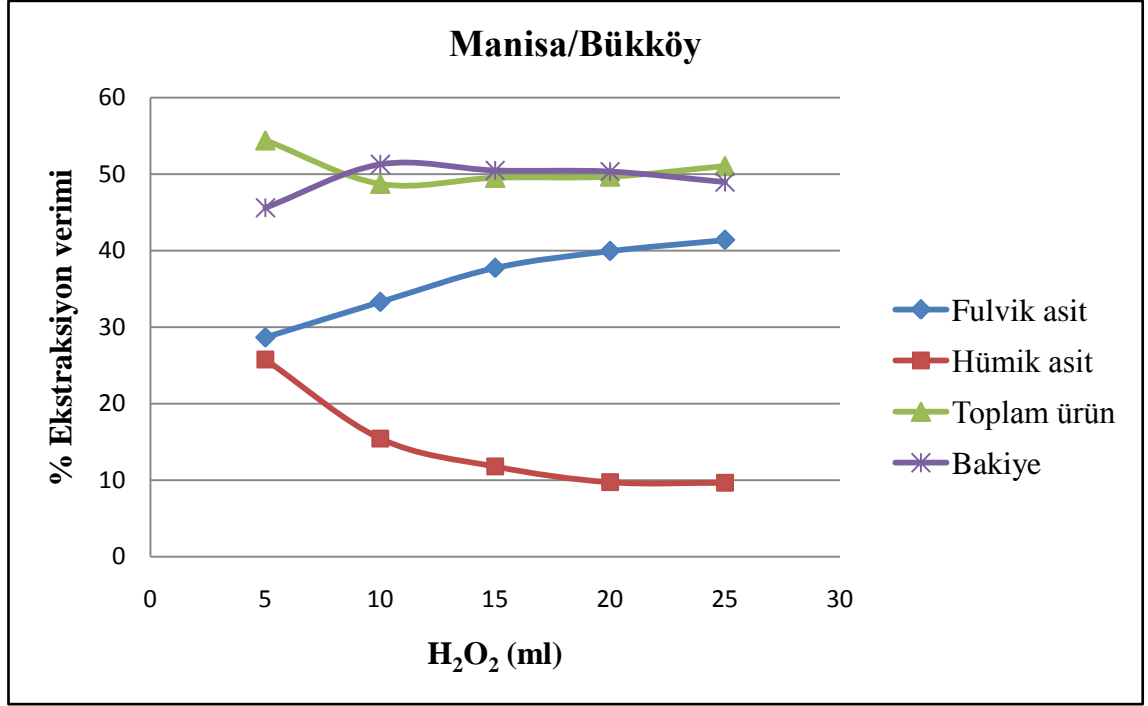
Şekil 4.12 Bükköy linyiti – nitrik asit etkileşimi için toplu grafik



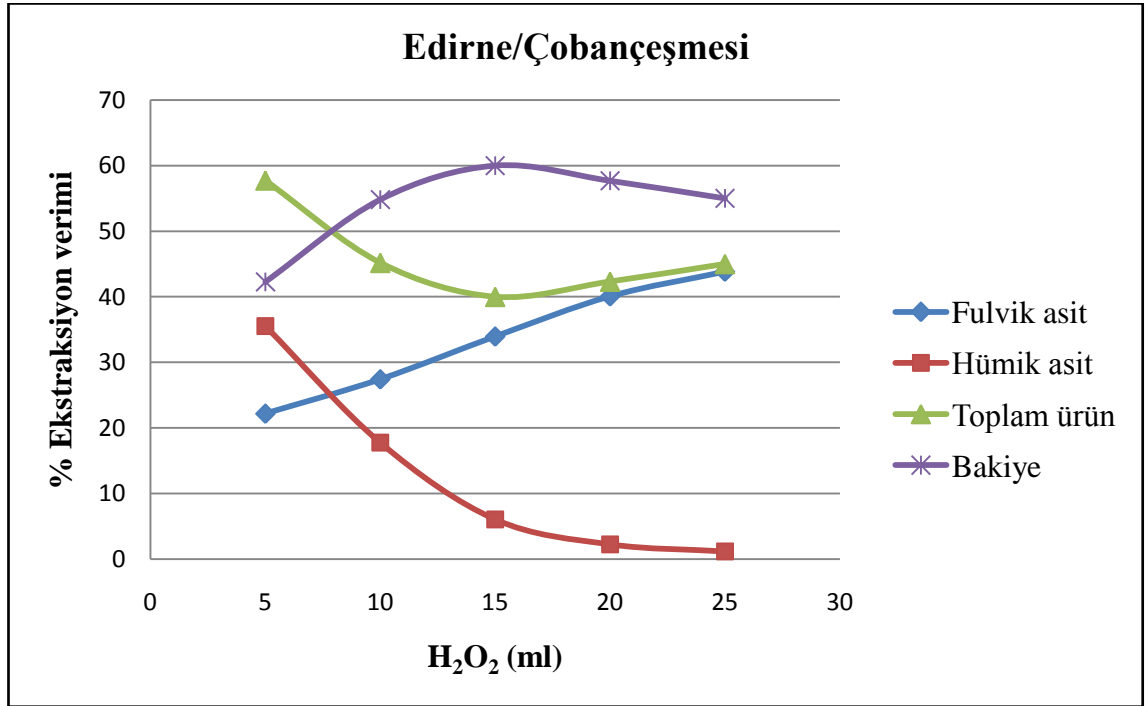
Şekil 4.13 Çobançeşmesi linyiti – nitrik asit etkileşimi için toplu grafik



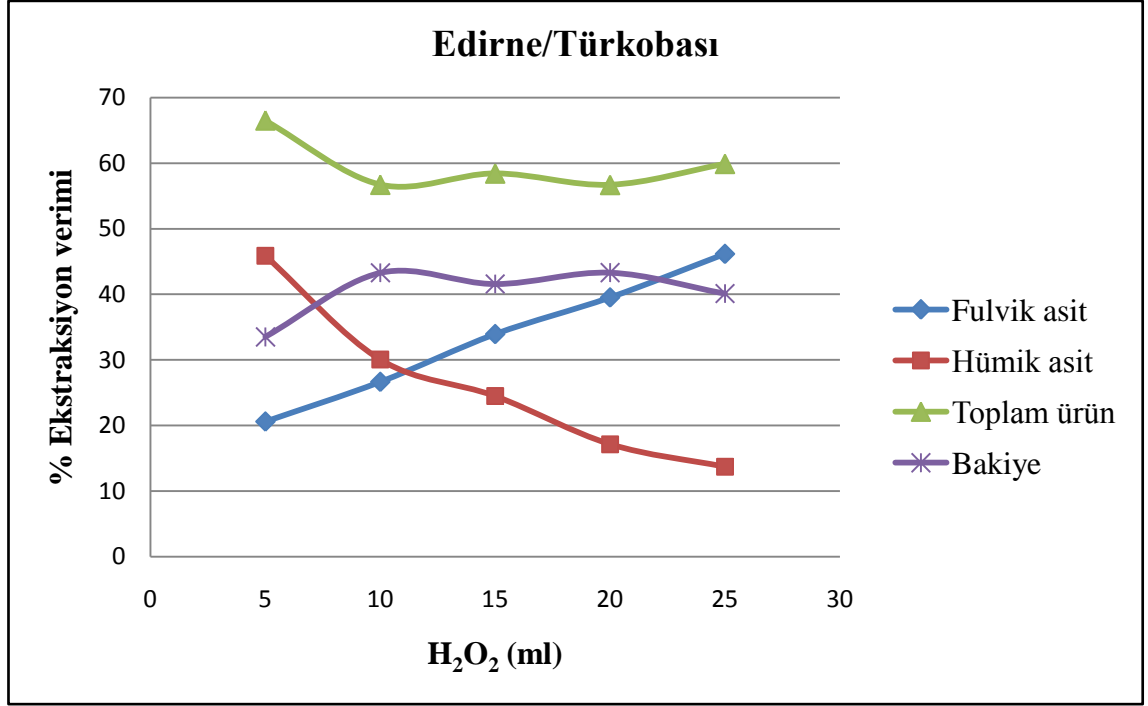
Şekil 4.14 Türkobası linyiti – nitrik asit etkileşimi için toplu grafik



Şekil 4.15 Bükköy linyiti – hidrojen peroksit etkileşimi için toplu grafik



Şekil 4.16 Çobançeşmesi linyiti – hidrojen peroksit etkileşimi için toplu grafik



Şekil 4.17 Türkobası linyiti – hidrojen peroksit etkileşimi için toplu grafik

#### 4.5 Linyit Numuneleri ve Ürünlerin Elementel Analiz Sonuçları

Tez kapsamında temin edilen linyit numuneleri ile fulvik asit ve hümik asitlerin elementel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

Çizelge 4.12 Bükköy linyitinin ve ürünlerin elementel analiz sonuçları

Bükköy Numuneleri	% C	% H	% (Diğer) <sup>a</sup>	% N
Linyit	40,7430	4,7178	53,3641	1,1751
Fulvik Asit	13,2200	2,9464	79,1009	4,7327
Hümik Asit	13,0350	2,4919	83,8024	0,6707

a: fark

Çizelge 4.13 Çobançeşmesi linyitinin ve ürünlerin elementel analiz sonuçları

<b>Çobançeşmesi Numuneleri</b>	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% (Diğer)<sup>a</sup></b>	<b>% N</b>
Linyit	47,8280	5,5659	45,0030	1,6031
Fulvik Asit	12,5590	2,1588	84,3288	0,9534
Hümkik Asit	11,6990	1,8134	83,0539	3,4337

a: fark

Çizelge 4.14 Türkobası linyitinin ve ürünlerin elementel analiz sonuçları

<b>Türkobası Numuneleri</b>	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% (Diğer)<sup>a</sup></b>	<b>% N</b>
Linyit	52,3750	5,4565	40,7479	1,4206
Fulvik Asit	8,1368	2,4427	89,1021	0,3184
Hümkik Asit	8,7117	1,3189	87,4587	2,5107

a: fark

Öte yandan optimum koşullarla fulvik asidi alınmış kömür numuneleri ile hümkik asidi alınmış kömür numunelerinin de kül miktarları tayin edilmiştir

Çizelge 4.15 Orijinal linyit numuneleri ile bakiyelerin kül analizleri

<b>Numune</b>	<b>% Kül<sup>1</sup></b>	<b>% Kül<sup>2</sup></b>	<b>% Kül<sup>3</sup></b>
Bükköy	26,99	21,24	43,00
Çobançeşmesi	21,82	26,34	28,53
Türkobası	28,44	31,61	23,86

<sup>1</sup>: Orijinal linyit numunesi

<sup>2</sup>: Fulvik asidi alınmış bakiye kömür

<sup>3</sup>: Hümkik asidi alınmış bakiye kömür

Aşağıdaki formülasyonlara göre susuz temel üzerinden optimum değerler için kütle denklığı yapıldığında linyitlerin yapısındaki külün yani anorganik maddenin de çözündüğü görülmektedir.

100 g linyit numunesi temel alındığında;

Toplam (organik + anorganik) madde miktarı:

$$\text{TMM} = 100 - (\text{Toplam Nem})$$

Toplam ekstraksiyondan sonra kalan son bakiye miktarı:

$$\text{SB} = \text{TMM} - (\text{Optimum FA} + \text{HA})$$

Son bakiyedeki kül miktarının gram cinsinden değeri:

$$\text{SBKM} = [\text{SB} \times (\text{Son Bakiyenin \% Kül Değeri})]/100$$

Ekstraksiyonda çözünen kül miktarı:

$$\text{Çözünen kül miktarı} = (\text{Orijinal linyitteki kül miktarı} - \text{SBKM})$$

Dolayısıyla yukarıdaki kütle denklığı formüllerini tüm linyitler için uyguladığımızda aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 4.16 Optimum değerler için toplam ekstraksiyonda çözünen anorganik madde (kül) miktarları (100 g temel üzerinden)

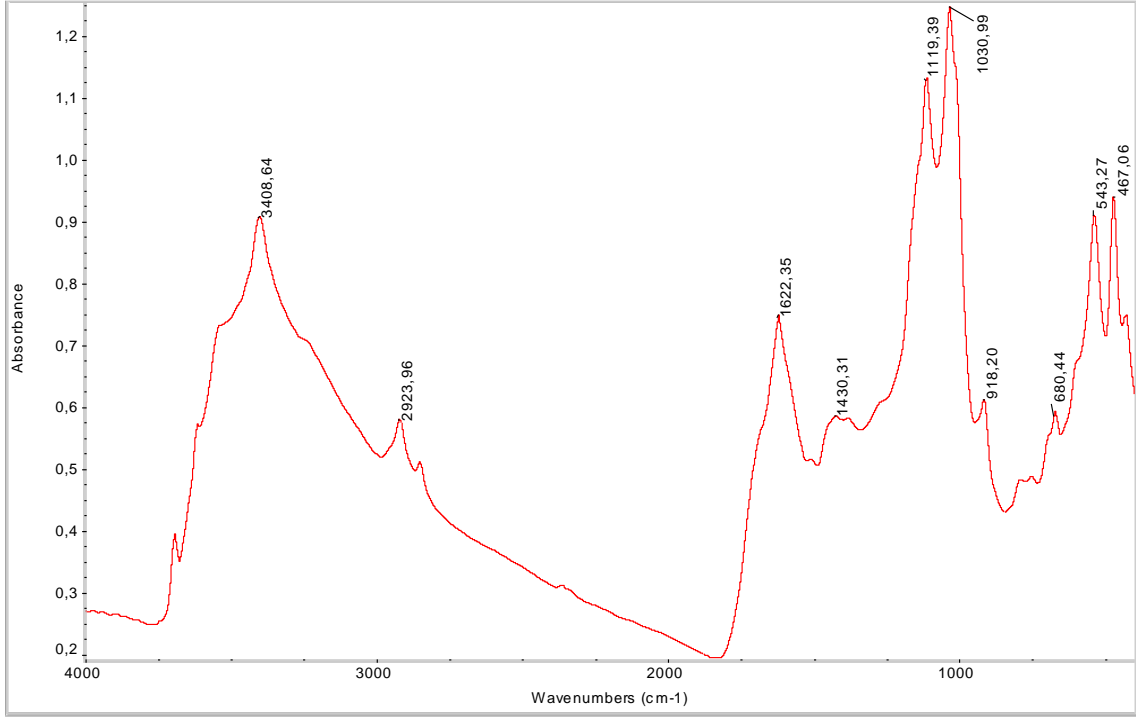
Numune	Linyit külü (g)	Son bakiyedeki kül (g)	Çözünen kül (g)
Bükköy	26,99	2,83	24,16
Çobançeşmesi	21,82	0,13	21,69
Türkobası	28,44	0,59	27,85

Yukarıdaki sonuçlar yapılan alkali ve asidik ekstraksiyon işlemleri sırasında orijinal linyitlerin yapısındaki anorganik maddenin de bir kısmının çözüldüğünü göstermektedir.

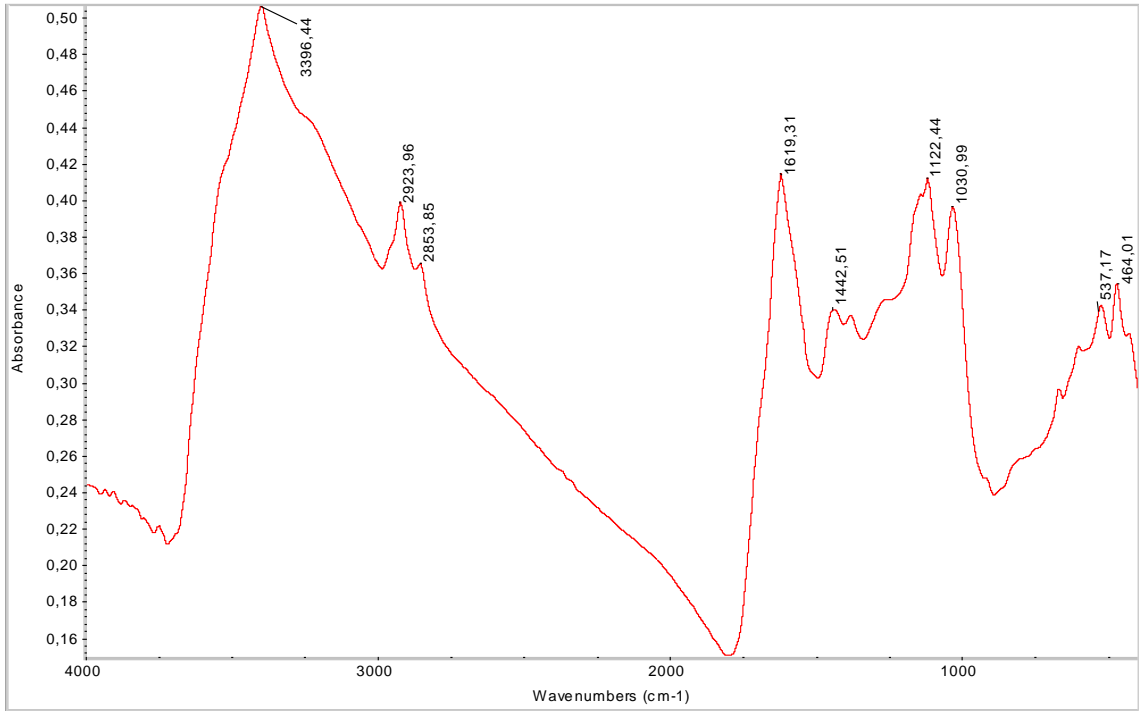
Ancak bu hesaplamalar ve analizler yalnızca optimum değerler üzerinden yapılmış olup tüm bakiyelerde anorganik madde tayini gerçekleştirilemediğinden çalışmanın genelinde sonuçlar yalnızca susuz temel üzerinden verilmiştir.

#### 4.6 FTIR Spektroskopi Sonuçları

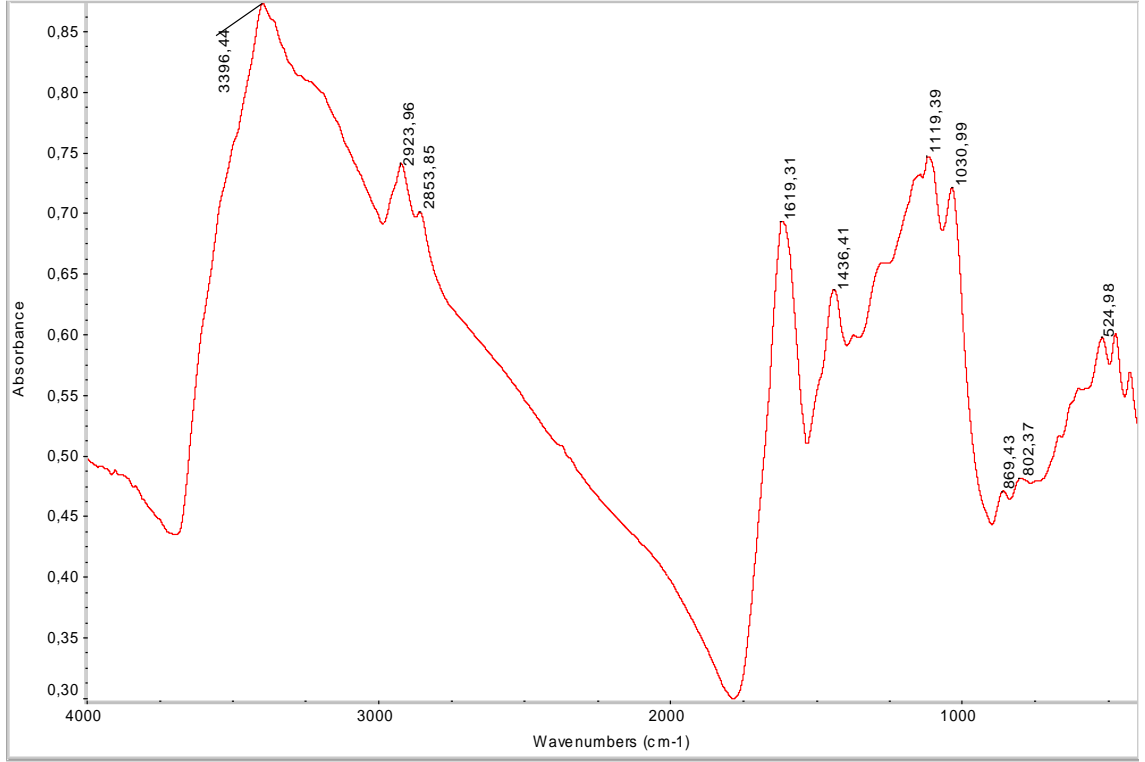
Linyit numuneleri ve ürünlerin FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrumları çıkarılarak fonksiyonel grup analizleri yapılmıştır. Linyit numuneleri ile katı hale getirilen hümik asit ve fulvik asitler potasyum bromür (KBr) ile pellet haline getirilerek analizleri yapılmıştır. Pellet yapılırken yaklaşık 0,001 g numune ve 0,1 g KBr kullanılmıştır. Spektrumlar aşağıda verilmiştir.



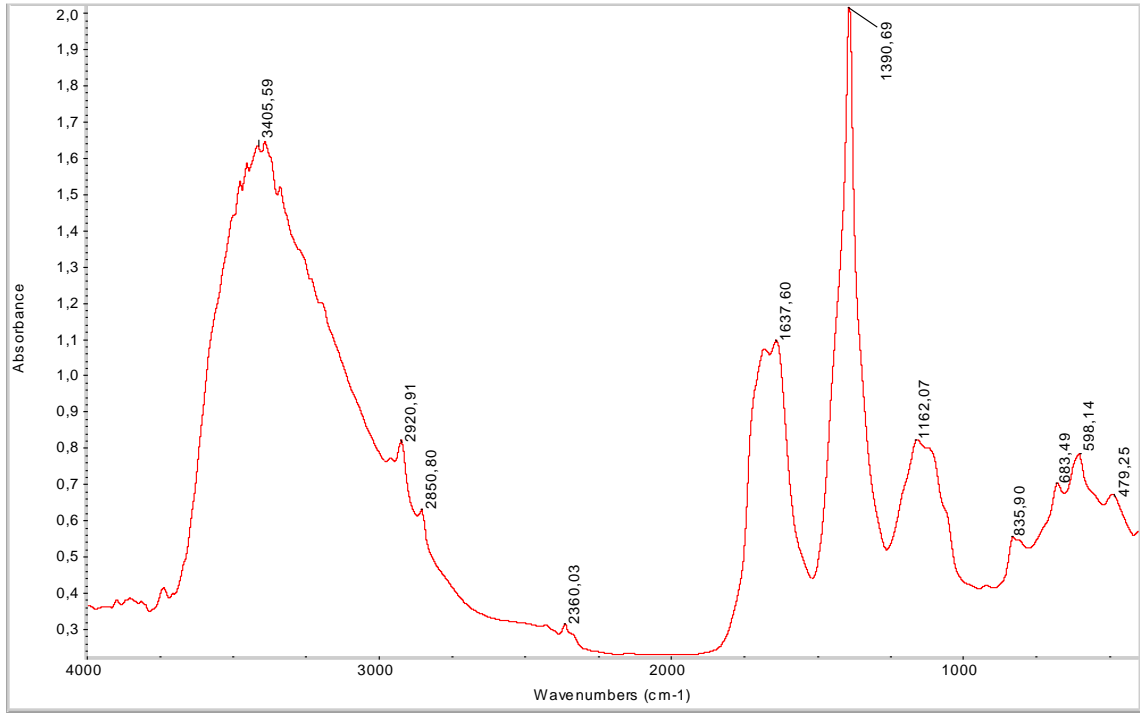
Şekil 4.18 Bükköy linyitinin FTIR spektrumu



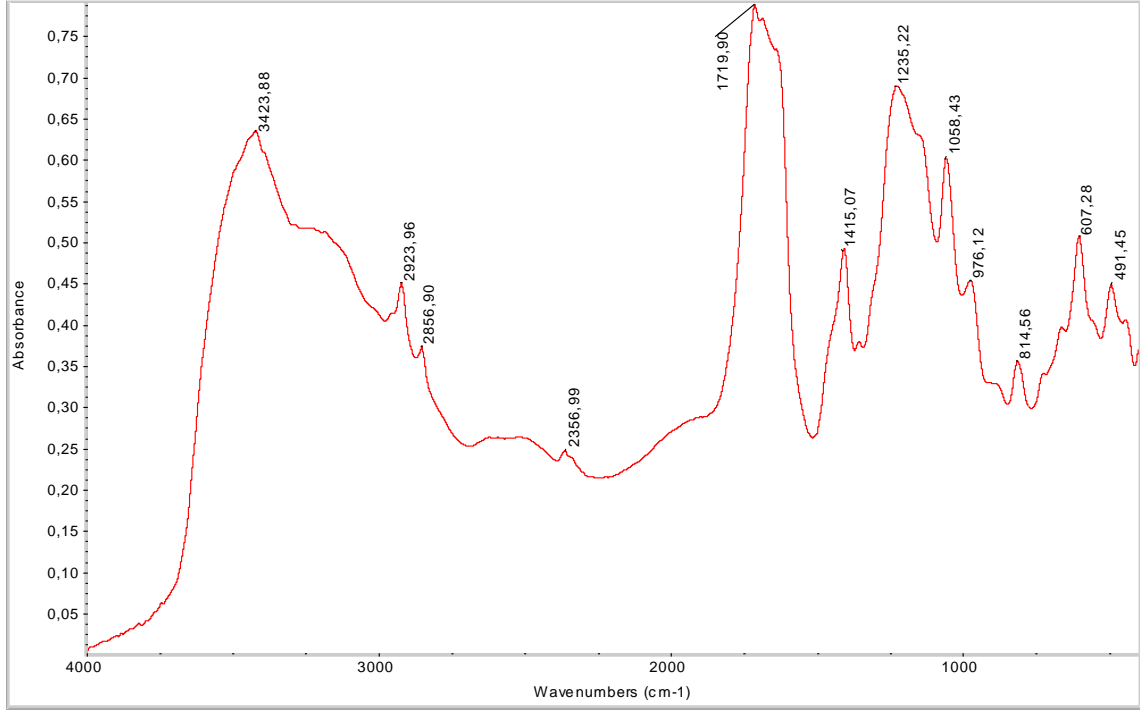
Şekil 4.19 Çobançeşmesi linyitinin FTIR spektrumu



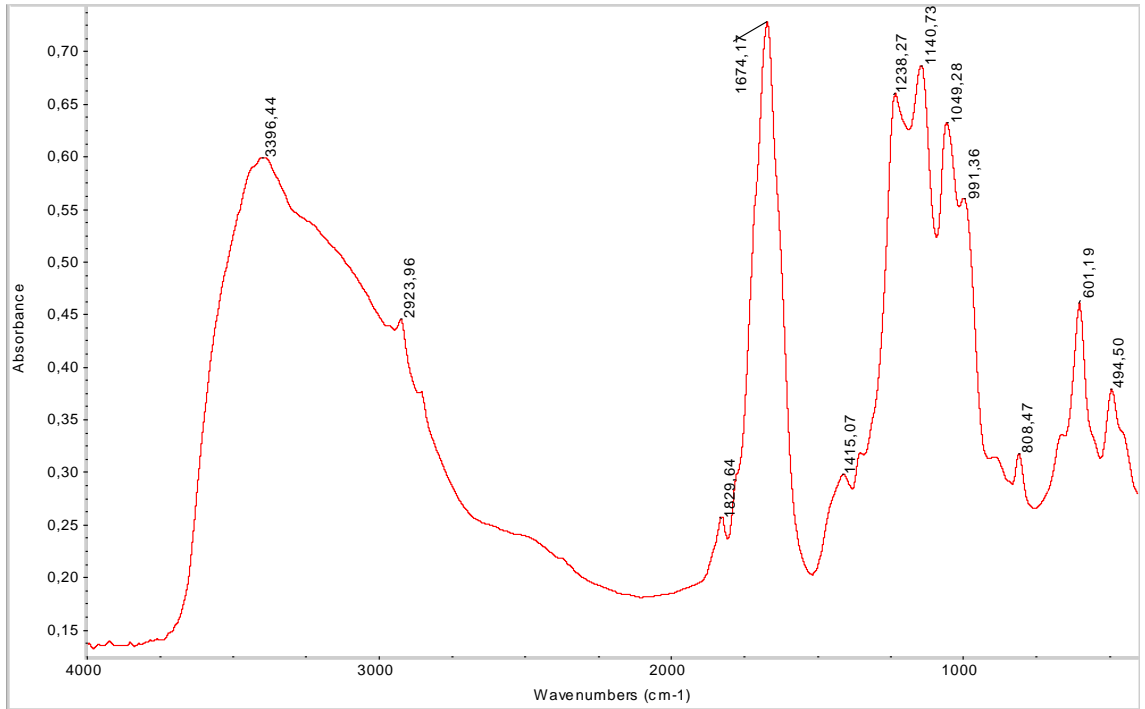
Şekil 4.20 Türkobası linyitinin FTIR spektrumu



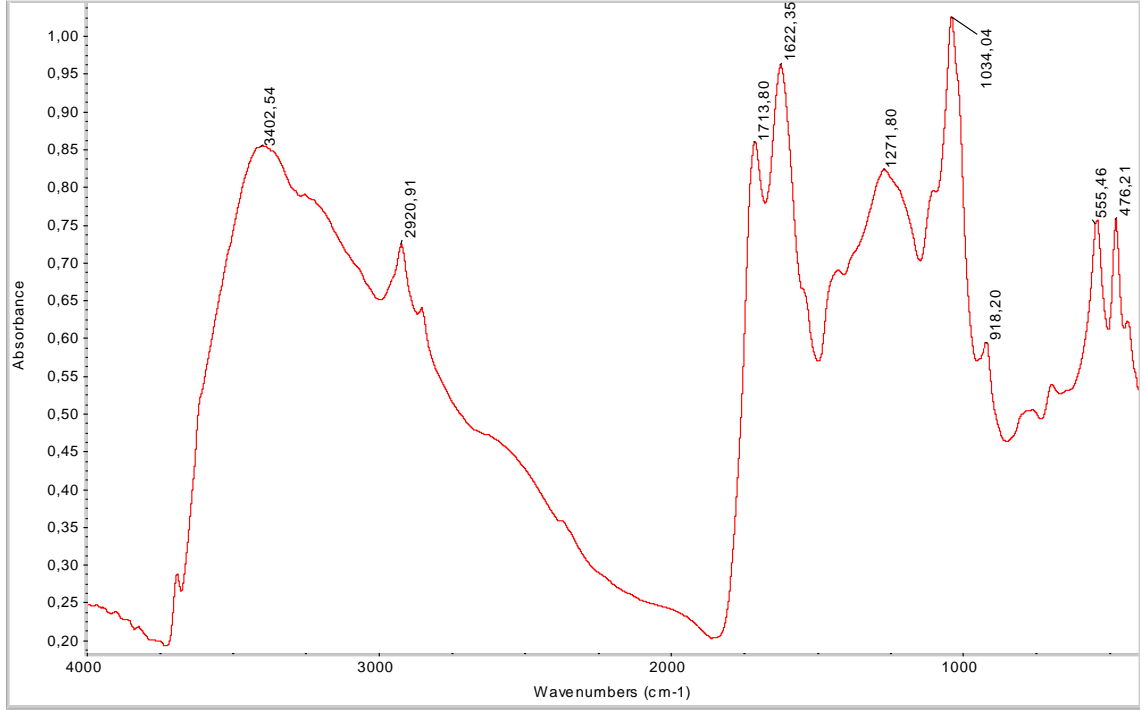
Şekil 4.21 Bükköy fulvik asidinin FTIR spektrumu



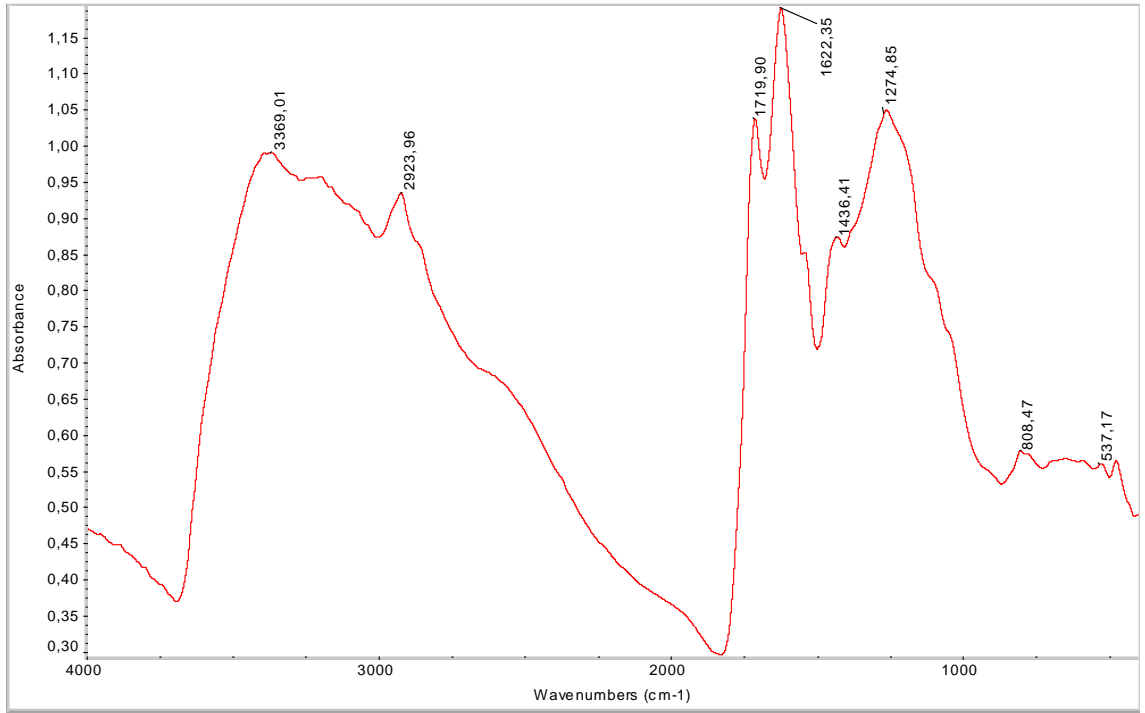
Şekil 4.22 Çobançeşmesi fulvik asidinin FTIR spektrumu



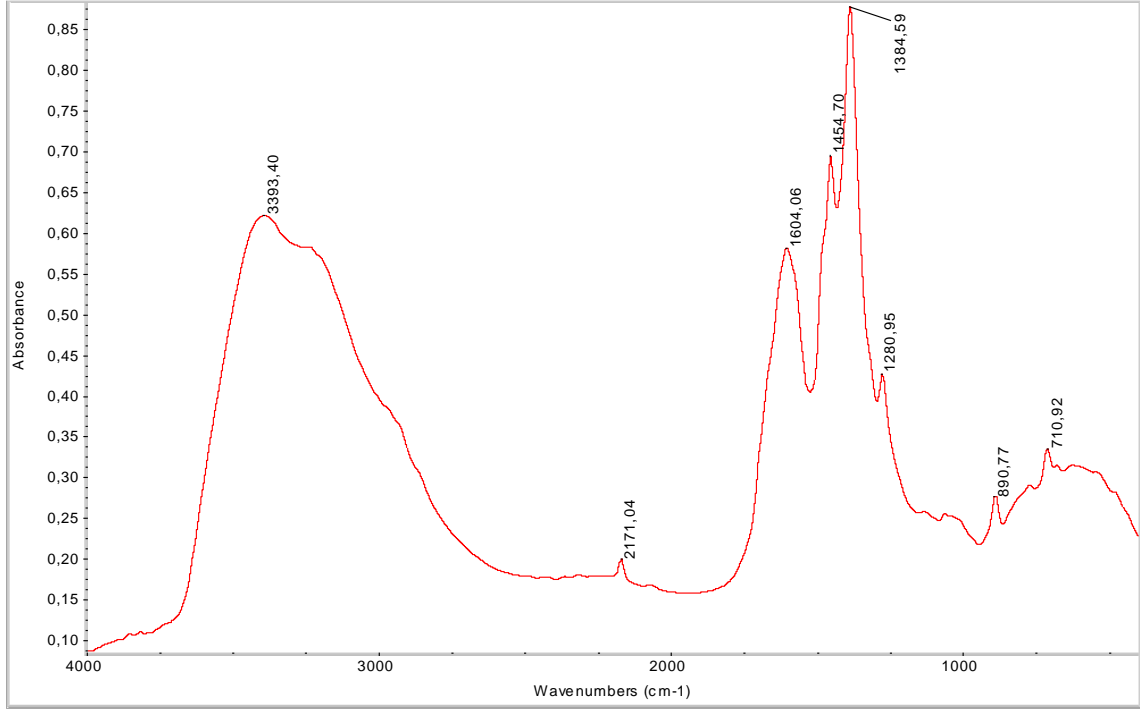
Şekil 4.23 Türkobası fulvik asidinin FTIR spektrumu



Şekil 4.24 Bükköy hümik asidinin FTIR spektrumu



Şekil 4.25 Çobançeşmesi hümik asidinin FTIR spektrumu



Şekil 4.26 Türkobası hümik asidinin FTIR spektrumu

Spektrumlar incelendiğinde tüm numunelerin benzer dalga boylarında pikler verdiği görülmektedir. Analizler sonucunda numunelerin çeşitli fonksiyonel gruplara sahip oldukları görülmektedir. Bu fonksiyonel gruplar ve görüldükleri dalga boyları şöyledir:

- 3424 – 3369  $\text{cm}^{-1}$ : alkol veya fenollerden kaynaklı –OH ve –NH titreşimleri
- 2924 – 2851  $\text{cm}^{-1}$ : –CH esneme titreşimi
- 1720 – 1604  $\text{cm}^{-1}$ : C=C veya C=O esneme titreşimleri
- 1454 – 1390  $\text{cm}^{-1}$ : –SH esneme veya –CH eğilme titreşimleri
- 1280 – 1235  $\text{cm}^{-1}$ : –OH eğilme veya C=O esneme titreşimleri
- 1162 – 1120  $\text{cm}^{-1}$ : C=O esneme titreşimi
- 1058 – 1030  $\text{cm}^{-1}$ : sülfonik asit ( $\text{RSO}_3\text{H}$ ) veya C=O esneme titreşimleri
- 991 – 808  $\text{cm}^{-1}$ : –CH eğilme titreşimi
- 800  $\text{cm}^{-1}$  > : halojenli C-X titreşimleri

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu lisansüstü tez çalışmasında özellikle organik tarım çalışmalarında büyük önem arz eden fulvik asit ve hümik asitlerin üretimi araştırılmıştır. Çalışmada hammadde olarak Bükköy/Manisa, Çobançeşmesi/Edirne ve Türkobası/Edirne linyitleri kullanılmıştır.

Genel itibariyle nitrik asit, hidrojen peroksit ve potasyum hidroksit miktarı ile sıcaklık ve karıştırma sürelerinin ekstraksiyon verimlerine olan etkileri incelenmiştir.

Deneyleerde elde edilen sonuçlar susuz temel üzerinden verilmiştir. Ayrıca yapılan kütle denklığı hesaplamalarında orijinal linyitlerin yapılarındaki anorganik maddenin bir kısmının da fulvik asit ve hümik asitlerle birlikte ekstrakte edildiği belirlenmiştir. Dolayısıyla çalışmada verilen sonuçlar fulvik asit ve hümik asitlerin yanı sıra bir miktar anorganik madde de içermektedir.

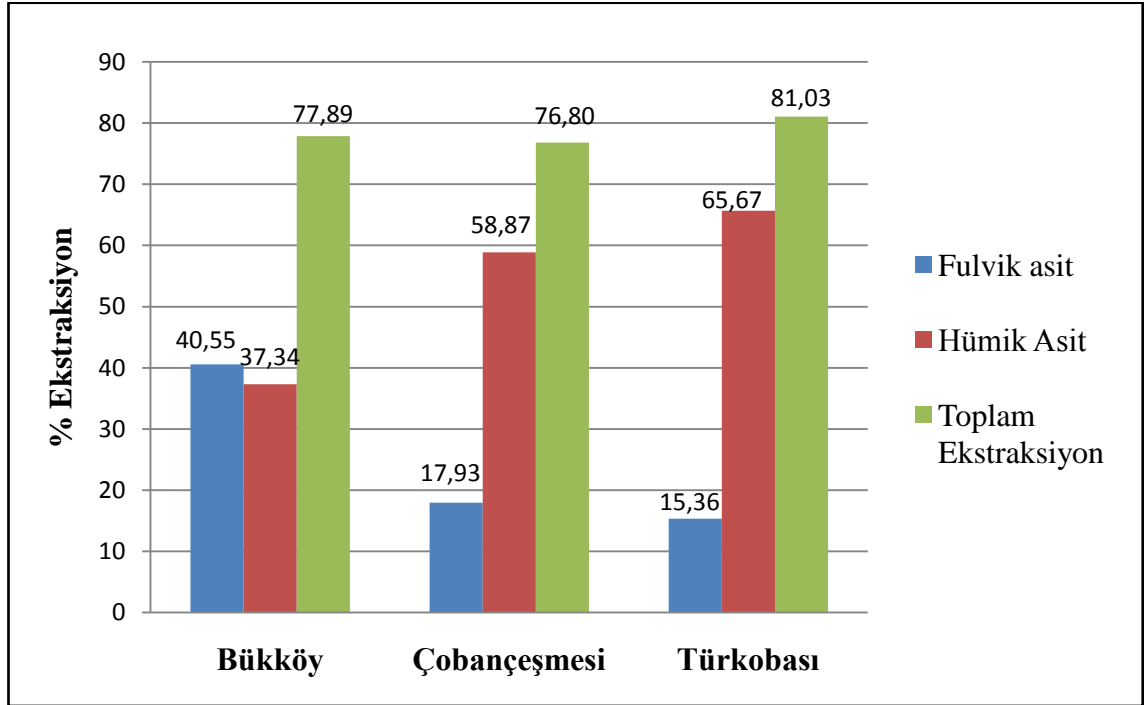
Belirlenen optimum değerler maksimum ürün verimlerinin elde edildiği değerler olmayıp aşırı enerji ve madde sarfiyatının önüne geçmek amacıyla belirlenen değerlerdir. Yani çalışmalarda enerji ve kimyasal girdilerde tasarruf sağlanmaya çalışılarak sonuçları aşırı etkilemeyecek düzeyde ekonomik olunmaya çalışılmıştır.

Çalışmada tespit edilen optimum değerler kullanıldığında Bükköy linyitinden asidik ekstraksiyonda % 40,55 verimde fulvik asit, alkali ekstraksiyonda ise % 37,34 verimde hümik asit elde edilmiştir. Ayrıca fulvik asit üretim aşamasında en yüksek ekstraksiyon verimine % 53,64 ile uygulanan maksimum sıcaklık olan 87 °C'de ulaşılmıştır. En yüksek hümik asit verimi ise belirlenen optimum KOH miktarı ve 9 saat karıştırma süresi ile % 42,74 olarak elde edilmiştir.

Çobançeşmesi linyitinde optimum değerler kullanıldığında asidik ekstraksiyonda % 17,93 verimde fulvik asit, alkali ekstraksiyon işleminde ise % 58,87 verimde hümik asit

elde edilmiştir. Ayrıca deneylerde nitrik asit yerine hidrojen peroksit kullanıldığında fulvik asit verimlerinin arttığı ve parçalanmadan dolayı hümik asit verimlerinin de azaldığı görülmüştür. Çalışmada kullanılan maksimum 25 ml hidrojen peroksit miktarıyla fulvik asit verimi % 43,82'ye kadar çıkarılmıştır. Ancak fulvik asidin bu değerinde hümik asit verimi ise moleküllerin parçalanarak fulvik asitlere dönüşmesinden dolayı % 1,18'e kadar düşmüştür. Hümik asit ekstraksiyon verimi ise % 58,87 olan optimum değerinden ancak maksimum % 60,50'ye kadar çıkarılabilmektedir.

Türkobası linyitinden optimum koşullarda asidik ekstraksiyon işlemi % 15,36 verimde fulvik asit, alkali ekstraksiyon işlemi ise % 65,67 verimde hümik asit elde edilmiştir. Fulvik asit miktarları nitrik asit yerine hidrojen peroksit kullanıldığında Çobançeşmesi linyitinde olduğu gibi artış göstermiştir. Maksimum 25 ml hidrojen peroksit kullanıldığında fulvik asit oranı maksimum % 46,18 seviyesine çıkarılırken işlemin devamında ise % 13,71 oranında hümik asit elde edilmiştir. Buna karşın alkali ekstraksiyon çalışmalarında ise en fazla % 67,25 oranında hümik asit elde edilebilmiştir.



Şekil 5.1 Optimum koşullarda elde edilen fulvik asit, hümik asit ve toplam ekstraksiyon yüzdeleri

Kullanılan hidrojen peroksit, tüm kömürlerde hümik asitlerin parçalanarak fulvik asitlere dönüşmesine neden olmuştur. Dolayısıyla fulvik asit verimleri artış gösterdiği sırada hümik asit verimlerinde düşüş meydana gelmiştir.

Bu çalışmada elde edilen fulvik asit ve hümik asit değerleri önceki yıllarda yapılmış olan çalışmalarla kıyaslandığında oldukça başarılıdır. Örneğin Lehtonen vd. (2000) tarafından yapılan araştırmada turbadan susuz temelde % 44 oranında hümik asit, Shinozuka vd. (2001) tarafından yapılan araştırmada % 55 oranında hümik asit + fulvik asit elde edildiği belirtilmektedir. Allard (2006) ise linyitlerin olgunluklarına bağlı olarak % 10 – 80 oranlarında hümik asit içerebileceğini belirtmiştir. Tüm bunlar göz önüne alındığında bu çalışmada ulaşılan hümik asit ve fulvik asit değerleri oldukça iyidir.

Shinozuka, Lehtonen, Novak, Francioso, Lguirati vd. gibi pek çok araştırmacı çalışmalarında doğrudan alkali ekstraksiyon işlemine başvurmuşlardır. Doğrudan alkali ekstraksiyon işlemi ile araştırmacılar genellikle hümik asit üretimine odaklanmışlardır. Bu tez kapsamında linyitlerin doğrudan nitrik asitle asidik ekstraksiyona tabi tutulması veya hidrojen peroksit ile muamele edilmesi öncelikli olarak fulvik asit üretilmesine olanak sağladığından yöntem olarak literatürdeki diğer bilimsel çalışmalardan ayrılmaktadır. Özellikle fulvik asit üretimi konusundaki literatür ve araştırma yetersizliği göz önüne alındığında bu çalışmada elde edilen % 40 – 50 seviyelerindeki fulvik asit oranları son derece başarılı ve dikkat çekicidir.

Fulvik asitler ve hümik asitler yapılarında karboksil, karbonil, amin ve hidroksil gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içerir (Wang vd. 2010). Ürünlerin yapılan FTIR analizleri (Şekil 4.18 – 26) bu yargıyı doğrulamakta olup ürünlerin başta –OH ve –COOH olmak üzere çeşitli fonksiyonel gruplar içerdiği belirlenmiştir.

Ayrıca yapılan analiz sonuçlarında fulvik asitlerde en fazla azot miktarı % 4,73 ile Bükköy, hümik asitlerde ise % 3,43 ile Çobançeşmesi linyitinden elde edilmiştir. Bükköy ve Çobançeşmesi linyitlerinin yapısındaki azot miktarlarının sırasıyla % 1,18 ve % 1,60 olduğu göz önüne alındığında kullanılan nitrik asit ile nitrolama yapıldığı ve kömürlerin yapısına azot bağlandığı ortaya çıkmaktadır. Bitki gelişimi için önemli bir besin maddesi olan azot için bu değerler pek çok araştırmada elde edilen değerlerden daha fazladır (Fiol vd. 1999, Francioso vd. 2005, Alvarez-Puebla vd. 2006, Jouraiphy vd. 2008, Vlcková vd. 2009, Helal vd. 2010).

## KAYNAKLAR

- Ahmed, O., H., Husni, M., H., A., Anuar, A., E., Hanafi, M., M. 2003. Production of humic acid from pineapple leaf residue, *Journal of Sustainable Agriculture*, 22 (1), 113 – 124.
- Aksoy, U. 2001. Ekolojik Tarım: Genel Bir Bakış, Türkiye 2. Tarım Sempozyumu, Antalya.
- Aktaş, M. 1991. Bitki besleme ve toprak verimliliği, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No 1202.
- Alagöz, Z. and Yılmaz E. 2009. Effects of different sources of organic matter on soil aggregate formation and stability: a laboratory study on a lithic rhodoxeralf from Turkey, *Soil & Tillage Research*, 103, 419-424.
- Allard, B. 2006. A comparative study on the chemical composition of humic acids from forest soil, agricultural soil and lignite deposit, bound lipid, carbohydrate and amino acid distributions, *Geoderma* 130, 77–96.
- Allard, B. and Derenne, S. 2007. Oxidation of humic acids from an agricultural soil and a lignite deposit: analysis of lipophilic and hydrophilic products, *Organic Geochemistry*, 38, 2036-2057.
- Alvarez-Puebla, R., A., Valenzuela-Calahorra, C. and Garrido, J., J. 2006. Theoretical study on fulvic acid structure, conformation and aggregation, a molecular modelling approach, *Science of the Total Environment*, 358, 243-254.
- Andrews, R., S., McDaniels, W., C. 1970. Lignite products and compositions thereof, United States Patent Office, 3,494,895.
- AnonimI. 2005. Türkiye’de Tarım, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Ankara.
- AnonimII. Web sitesi. <http://www.tugem.gov.tr>. Erişim Tarihi: 2010.
- AnonimII. Hümik Maddeler II, Web sitesi. <http://www.izotar.com/bitkidil6.htm>. Erişim Tarihi: 2009.
- AnonimIV. Web sitesi. <http://www.izotar.com/teknik10.htm>. Erişim Tarihi: 2009.
- AnonimV. Web sitesi. <http://www.tarim.gov.tr/uretim>. Erişim Tarihi: 2010.
- AnonimVI. Web sitesi. <http://www.eto.org.tr/turkiye.html>. Erişim Tarihi: 2010.
- AnonimVII. Hümik Maddeler I, Web sitesi. <http://www.izotar.com/bitkidil5.htm>. Erişim Tarihi: 2010.
- Anonymous. 1999. Statistical review of world energy, British Petroleum, London.
- Ateşok, G. 2004. Kömür hazırlama ve teknolojisi, Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı Yayını, İstanbul.
- Baglieri, A., Ioppolo, A., Nègre, M. and Gennari, M. 2007. A method for isolating soil organic matter after the extraction of humic and fulvic acids, *Organic Geochemistry*, 38, 140-150.
- Beker, Ü. G., Küçükbayrak, S. ve Özer, A. 1998. Briquetting of Afşin-Elbistan lignite, *Fuel Processing Technology*, 55, 117-127.
- Calemma, V. and Rausa, R. 1988. Process for the production of regenerated humic acids from coal, United States Patent, 4,788,360.
- Chakrabarty, S.L. Wood, J.L. and Berkowitz, N. 1968. Coal based fertilizers by oxidative ammoniation of coal, U.S. Bureau of Mines Circulation, 8376-165.
- Chassapis, K., Roulia, M. and Tsigoti, D. 2009. Chemistry of metal–humic complexes contained in megalopolis lignite and potential application in modern organomineral fertilization, *International Journal of Coal Geology*, 78, 288–295.

- Çelik, C. 2003. İzotar A.Ş. Hasad Dergisi, Mayıs sayısı
- Dekker, J. and Cronje, I. 1991, Recovery of humic acids. United States Patent 5,004,831.
- Detroit, W. and Lebo Jr. 1997. Production of acid soluble humates, United States Patent 5,663,425.
- Dong, L., Cordova-Kreylos, A., L., Yang, J., Yuan, H. and Scow, K., M. 2009. Humic acids buffer the effects of urea on soil ammonia oxidizers and potential nitrification, *Soil Biology & Biochemistry*, 41, 1612-1621.
- Fiol, S., López, R., Ramos, A., Antelo, J., M. and Arce, F. 1999. Study of acid-base properties of three fulvic acids extracted from different horizons of a soil, *Analytica Chimica Acta*, 385, 443-449.
- Fong, S., S., Seng, L., Majri, N. and Mat, H. 2007. A comparative evaluation on the oxidative approaches for extraction of humic acids from low rank coal of Mukah, Sarawak, *Sociedade Brasileira de Química*, 18, 30-40.
- Francioso, O., Ciavatta, C., Montecchio, D., Tugnoli, V., Sanchez-Cortes, S. and Gessa, C. 2003. Quantitative estimation of peat, brown coal and lignite humic acids sing chemical paremeters,  $^1\text{H-NMR}$  and DTA analyses, *Bioresource Technology*, 88, 189-195.
- Francioso, O., Ciavatta, C., Montecchio, D. and Goacchini, P. 2005. Thermal analysis (TG – DTA) and isotopic characterization ( $^{13}\text{C}$  –  $^{15}\text{N}$ ) of humic acids from different origins, *Applied Geochemistry*, 20, 537-544.
- Gerçeker, A. 1973. Production of fertilizer from peat, A Master Thesis, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Giannouli, A., Kalaitzidis, S., Siavalas, G., Chatziapostolou, A., Christanis, K., Papazisimou, S., Papanicolaou, C. and Foscolos, A. 2009. Evaluation of greek low-rank coals as potential raw material for the production of soil amendmets and organic fertilizers, *International Journal of Coal Geology*, 77, 383–393.
- Gündüz, T. 1988. İnrümental Analiz. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 607, Ankara.
- Han, T., Aye, K. N. and Nwe, N. 2008. Production and effectiveness of SMART organic fertilizer from marine biowastes, *Journal of Biotechnology*, 136, 589-601.
- He, X., Xi, B., Wei, Z., Guo, X., Li, M., An, Da. and Liu, H. 2011. Spectroscopic characterization of water extractable organic matter during composting of municipal solid waste, *Chemosphere*, 82, 541-548.
- Helal Aly, A., A. and Murad, G., A. 2010. Characterization of different humic materials by various analytical tecniques, *Arabian Journal of Chemistry*.
- Hiradate, S., Yonezawa, T. and Takesako, H. 2007. Fine fractionation and purification of the fulvic acid fraction using adsorption and precipitation procedures, *Soil Science and Plant Nutrition*, 53, 413–419.
- Hümik Maddeler I, Web sitesi. <http://www.izotar.com/bitkidil5.htm>, Erişim Tarihi: 2010.
- Imbufe, A., U., Patti, A., F., Burrow, D., Surapaneni, A., Jackson, W., R. and Milner, A., D. 2005. Effects of potassium humate on aggregate stability of two soils from Victoria, Australia, *Geoderma*, 125, 321–330.
- Jegatheesan, V. and Vigneswaran, S. 1997. Interaction between organic substances and submicron particles in deep bed filtration, *Separation and Purification Technology*, 12, 61-66.

- Jouraihy, A., Amir, S., Winterton, P., El Gharous, M., Revel, J-C. and Hafidi, M. 2008. Structural study of the fulvic fraction during composting of activated sludge-plant matter: elemental analysis, FTIR and  $^{13}\text{C}$  NMR, *Bioresource Technology*, 99, 1066-1072.
- Kural, O. 1978. Türkiye linyitlerinde hümik asit dağılımının incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Doktora Tezi, 99s.
- Kural, O. 1998. Kömür özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkileri, İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Kurkova, M., Klika, Z., Klikova, C. and Havel, J. 2004. Humic acids from oxidized coals: I. elemental composition, titration curves, heavy metals in HA samples, nuclear magnetic resonance spectra of HAs and infrared spectroscopy, *Chemosphere*, 54, 1237-1245.
- Lao, C., Zeledón, Z., Gamisans, X. and Solé, M. 2005. Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions by a low-rank coal (Leonardite), *Separation and Purification Technology*, 45, 79–85.
- Lee, J. 2010. Effect of application methods of organic fertilizer on growth, soil chemical properties and microbial densities in organic bulb onion production, *Scientia Horticulturae*.
- Lehtonen, K., Hanninen, K. and Ketola, M. 2001. Structurally bound lipids in peat humic acids, *Organic Geochemistry*, 32, 33-43.
- Lguriati, A., Ait Baddi, G., El Mousadik, A., Gilard, V., Revel, J.C. and Hafidi, M. 2005. Analysis of humic acids from aerated and non-aerated urban landfill composts, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56, 8-16.
- Lipczynska, E. and Kochany, J. 2008. Effect of humic substances on the fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH, *Chemosphere*, 73, 745–750.
- Lobartini, J., C., Tan, K., H., Rema, J., A., Gingle, A., R., Pape, C. and Himmelsbach, D., S. 1992. The geochemical nature and agricultural importance of commercial humic matter, *Science of Total Environment*, 113, 1-15.
- López, R., Gondar, D., Iglesias, A., Fiol, S., Antelo J. and Arce, F. 2008. Acid properties of fulvic and humic acids isolated from two acid forest soils under different vegetation cover and soil depth, *European Journal of Science*, 59, 892-899.
- Mackowiak, C., L., Grossl, P., R. and Bugbee, B., G. 2001. Beneficial effects of humic acid on micronutrient availability to wheat, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65.
- Metzger, L. 2010. Humic & fulvic acids: the black gold of agriculture?, *Products and Trends*, New AG International.
- Moschopedis, E. 1967. Sulfomethylation of humic acids, lignites and coal and products thereof, United States Patent Office, 3,352,902.
- Nimmagadda, R., D. and McRae, C. 2007. Characterisation of the backbone structures of several fulvic acids using a novel selective chemical reduction method. *Organic Geochemistry*, 38, 1061–1072.
- Novák, J., Kozler, J., Janos, P., Cezíková, J., Tokarová, V. and Madronová, L. 2001. Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field: I. preparation and characterisation, *Reactive & Functional Polymers*, 47, 101–109.
- Olivella, M., A., del Río, J., C., Palacios, J., Vairavamurthy, M., A. and de las Heras, F., X., C. 2002. Characterization of humic acid from leonardite coal: an integrated study of PY-GC-MS, XPS and XANES techniques, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, 59-68.

- Ortega, R. and Fernández, M. 2007. Agronomic evaluation of liquid humus derived from earthworm humic substances, *Journal of Plant Nutrition*, 30: 12, 2091-2104.
- Öztürk, A. 2001. Türkiye 2. ekolojik tarım sempozyumu, Antalya.
- Pehlivan, E. ve Arslan, G. 2006. Comparison of adsorption of young brown coals and humic acids prepared from different coal mines in Anatolia, *Journal of Hazardous Materials*.
- Pietrzak, R. and Wachowska, H. 2006. The influence of oxidation with HNO<sub>3</sub> on the surface composition of high-sulphur coals: XPS study. *Fuel Processing Technology*, 87, 1021–1029.
- Pılanalı, N. ve Kaplan, M. 2001. Çileğin meyve rengi ile farklı formlarda uygulanan hümik asit ve toprağın bazı bitki besin maddesi kapsamları arasındaki ilişkilerin belirlenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Bilimleri Dergisi (J. Agric. Sci.)*, 12(1), 1-5.
- Prokhorov, I., D. 1967. Quality of brown coals and their effect on the fertility of soils.
- Rasmussen, W., H. and Allen, H., L. 2001. Method for producing calcium fulvate from humus material. United States Patent, 6204396 B1.
- Robinson, E., C., Method for producing suspension fertilizer, United States Patent, 5443613, 1995.
- Senesi, N., Miano, T., M. and Brunetti, G. 1995. Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: Piccolo A., (ed.) *Humic substances in Terrestrial Ecosystems*, Amsterdam.
- Sharma, K. L., Raju, K. Ramachandra, Das, S. K., Rao, B. R. C. Prasad, Kulkarni, B. S., Srinivas, K., Grace, J. Kusuma, Madhavi, M. and Gajbhiye, P., N. 2009. Soil fertility and quality assessment under tree-, crop-, and pasture-based land-use systems in a rainfed environment, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 40: 9, 1436-1461.
- Shi-ming, M. and Sauerborn, J. 2006. Review of History and recent development of organic farming worldwide, *Agricultural Sciences in China*, 5 (3), 169-178.
- Shinozuka, T., Ito, A., Sasaki, O., Yazawa, Y. and Yamaguchi, T. 2001. Preparation of fulvic acid and low-molecular organic acids by oxidation of weathered coal humic acid, *The Chemical Society of Japan*, 3, 345-350.
- Skhonde, M., P., Herod, A., A., van der Walt, T., J., Tsatsi, W., L. and Mokoena, K. 2006. The effect of thermal treatment on the compositional structure of humic acids extracted from South African bituminous coal, *International Journal of Mineral Process*, 81, 51–57.
- Soyergin, S., 2003. Organik tarımda toprak verimliliğinin korunması, gübreler ve organik toprak iyileştiricileri. <http://humikasit.org/?&Bid=76389>. Erişim Tarihi: 16.08.2010
- Srivastava, K., C. and Walia, D., S. 1997. Biological production of humic acid and clean fuels from coal, United States Patent, 5,670,345.
- Stevenson, F., J. 1982. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, Wiley-Interscience, New York.
- Toprak, S. Kömür Nedir?, Web sitesi. <http://www.tki.gov.tr/dosyalar>. Erişim Tarihi: 2010.
- Wang, W., Yang, H., Wang, X., Jiang, J. and Zhu, W. 2010. Effects of fulvic acid and humic acid on aluminum speciation in drinking water, *Journal of Environmental Sciences*, 22(2), 211–217.

- Valdrighi, M., Pera, A., Agnolucci, M., Frassinetti, S., Lunardi, D. and Vallini, G. 1996. Effect of humic acids on phosphate level and energetic metabolism of tobacco BY-2 suspension cell cultures, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 58, 133-144.
- Vladimir, M., Franc, P., Zlata, M., Zvonimir, M. and Iraida, P. 1969. New fertilizers from lignite coals.
- Vlcková, Z., Grasset, L., Antosová, B., Pekar, M. and Kucerík, J. 2009. Lignite pre-treatment and its affect on bio-stimulative properties of respective lignite humic acids, *Soil Biology & Biochemistry*, 41, 1894-1901.
- Yiğit, F. ve Dikilitaş, M. 2008. Effect of humic applications on the root-rot diseases caused by fusarium spp. on tomato plants, *Plant Pathology Journal*, 7 (2), 179-182.
- Yussefi, M. and Willer, H. 2003. The world of organic agriculture 2003 – statistics and future prospects. [http://www.soel.de/inhalte/publikationen/s/s\\_74.pdf](http://www.soel.de/inhalte/publikationen/s/s_74.pdf). Erişim Tarihi: 2010.
- Zancani, M., Petrusa, E., Krajnakova, J., Casolo, V., Spaccini, R., Piccolo, A., Macri, F. and Vianello, A. 2009. Effect of humic acids on phosphate level and energetic metabolism of tobacco BY-2 suspension cell cultures, *Environmental and Experimental Botany*, 65, 287–295.
- Zhimang, G., Xiaorong, W., Xueyuan, G., Jing, C., Liansheng, W., Lemei, D. and Yijun, C. 2001. Effects of fulvic acid on bioavailability of rare earth elements and GOT enzyme activity in wheat (*triticum aestivum*), *Chemosphere*, 44, 545-551.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ayhan ÖZDEMİR

Doğum Yeri: Sivas

Doğum Tarihi: 31/03/1985

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise : Gülizar ve Zeki Obdan Lisesi, İstanbul, 2003

Lisans : İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği  
Bölümü, Malatya, 2008

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği  
Anabilim Dalı, 2011