

HUMİK MADDE KAVRAMI VE KISA BİR TARİHİ BAKIŞ

Mümin DİZMAN^a, Ahmet TUTAR^a, M.Rüştü KARAMAN^b,
Metin TURAN^c, Ayhan HORUZ^d

^aKimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Sakarya Üniversitesi

^aKimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Sakarya Üniversitesi

^bToprak Bölümü, Ziraat Fakültesi, Gazi Osman Paşa Üniversitesi

^cToprak Bölümü, Ziraat Fakültesi, Atatürk Üniversitesi

^dToprak Bölümü, Ziraat Fakültesi, 19 Mayıs Üniversitesi

mumindizman@gmail.com

ÖZET

İki yüz yıldan beri humik maddelerin kimyasal yapısının ve menşeinin ne olduğunu çözümlmek için birçok çalışma yapılmıştır. Fakat, halen net bir sonuca ulaşamamıştır. Kimya tarihinde bir maddenin yapısının böylesine uzun bir sürede tam anlamı ile çözülemediği ikinci bir madde yok gibidir. Bu tarihi süreç içerisinde humik maddeler için kavramlar ortaya konmuş, analiz yöntemleri geliştirilmiş ve yapısının menşei hakkında ciddi tartışmalar yapılmıştır. Humik maddelerin ilk tespitinden günümüze kadar geçilen her kilometre taşı, kavramların ve yapısal tanımlamaların bir kaideye oturmaya başladığını da göstermektedir. Bu çalışma ile humik madde kavramlarının tarihsel oluşumu ve gelişimi irdelenmektedir.

Anahtar kelimeler: humik madde, humik kavramı, humik madde tarihi

THE CONCEPTS OF HUMIC SUBSTANCE AND A BRIEF HISTORICAL ASPECT

ABSTRACT

The chemical structures and origins of humic substances have been worked to resolve several times during the last 200 years, but the exact results haven't been reached still yet. At the history of chemistry, there may not be a second substance, which has exactly the unresolved structure from such a long period. In this historical process, the concepts have been introduced, the methods of analysis have improved and the serious discussions have been performed for humic substances. All milestones passing to the present time from the first identification of humic substances have carried out that the concepts and structural definitions have begun to sit on a base. The historical formation and development of the humic concepts is examined in this study.

Key words: humic substances, humic concepts, history of humic substances

1. Giriş

Humik maddeler içine ölü organik maddelerin geçişi olarak tanımlanan hümifikasyon tabiatta meydana gelen önemli bir olaydır. Karmaşık bir fiziko-kimyasal süreç geçiren humik madde oluşumu organik bileşiklerin yeni bir sınıfını üretmekte ve hayatın varlığı ile devamının gelişimini desteklemektedir. Hümifikasyon olmazsa iki zıt süreçten biri yer almaya başlayacaktır: (1) organik kalıntıların oksitlere doğru mineralleşmesi veya (2) organik kalıntıların bozulmadan korunması. Her iki durumda da dünyadaki hayatın devamı oldukça zor olacaktır. Zira hümifikasyon, karbon döngüsünün en önemli süreçlerinden biridir. Hümifikasyonda ölü organik madde mikrobiyolojik olarak mineralleştirilmekte ve kimyasal olarak da katılara ve gazlara dönüştürülmektedir. Aerobik şartlarda gazlı ürünler karbon dioksit ve sudur. Havasız şartlarda ise gazlar metan ve karbon dioksitten oluşmaktadır. Dolayısı ile ölü organik madde karbon döngüsüne karbon dioksit olarak dönüşmektedir. Hümifikasyonun kalıntılı katı ürünleri humik maddeler veya humustur. Humik maddeler en yoğun olarak topraklarda, deniz/göl tortularında ve doğal sulara bulunmaktadır.

Humik maddeler alkalide ve/veya asidik şartlarda çözünürlüklerine göre bileşiklerin daha çok homojen grupları içinde fraksiyonlarına ayrıştırılmaktadır. Humik asitler kahverengi-siyah, polimerik, alkalide çözünüp asit şartlarında çözünmeyen humik madde bileşiklerinin bir grubudur. Fulvik asitler sarı-kahverenkli, polimerik ve hem bazik hem de asidik şartlarda çözünen bileşiklerdir. Huminler ise alkali ve asidik şartlarda çözünmemektedir. Bu bileşiklerin tümü binlerce monomerden mürekkep heteropolimerlerdir. Humik asitler ve fulvik asitler humik maddelerin en çok çalışılan gruplarıdır.

Humik maddelerin menşei temel olarak bitki içerikleri, lignin ve polisakkaritlerdir. Ölü organik maddenin bozulması taze humik maddenin oluşumunun başlangıcıdır. Bu süreç yavaş ve süreklidir. Hem humik maddenin ve hem de humik-olmayan maddenin oluşması boyunca bir transformasyon periyodu vardır. Kısaca, hümifikasyon yavaş ve dengeli reaksiyon olarak değerlendirilebilmektedir.

Humik maddelerin kimyasını anlamaya yönelik çalışmalarda ortaya çıkan itici güç; toprak verimliliğini geliştirme ve topraktaki kimyasal reaksiyonları iyi anlama ihtiyacı, parçalanmayan organik bileşiklerin ekotoksikolojik etkileri ve teknolojik prosesler olarak havalı (kompostlama) ile havasız şartlarda yanmadır.

Humik maddelerin menşeinin ne olduğunun ve kimyasal yapısının son 200 yıldır birçok kez çözüldüğü düşünülmüştür. Fakat, gerçekte halen bu durum çok net değildir. Zira, humik maddelerin tüm yapısını tam olarak izah etmek neredeyse imkansız görünmektedir. Yalnız, ana yapısal gruplara ve değişik organik kimya moleküllerinin istatistiksel dağılımına göre humik maddeleri tanımlamak mümkündür. Bu makale humik madde konusuna yön veren ve onları kavramlaştıran araştırmacıları tarihsel bir doküman olarak ifade etmektedir. Humik

maddelerin temel yapısal özellikleri hakkında ciddi çalışmalara halen büyük ihtiyaç bulunmaktadır.

2. Humik madde araştırmalarının tarihsel gelişimi

Humik maddeleri topraktan ayırmak için yapılan ilk teşebbüs Achard (1786) tarafından gerçekleştirilmiştir. Achard turbayı alkali ile ekstrakte edip asitleştirme ile de koyu, amorf bir çökelek elde etti. Alkali ile çözünen, fakat, asit ile çözünmeyen bu madde daha sonra humik asit olarak karşımıza gelecektir. Achard daha konsantre humik maddeyi, üst tabakalarından ziyade turbanın nemli tabakaları olan alt kısmından ekstrakte edilebileceğini düşünmüştü.

Saussure'un (1804) genellikle tanınması topraktaki koyu renkli organik maddeleri tarif etmede humus (*Latince toprağın karşılığıdır*) kavramını ortaya koyması ile olmuştur. Saussure göre humus, kendisinden üretilen bitki materyalinden daha zengin karbon ve daha fakir hidrojen ile oksijen içermekte idi.

Döbereiner 1822'de toprak organik maddelerinin koyu renkli kısımlarını "Humussäure" veya "humus asit" olarak tanımlamıştı. Bu kavram humik asitle eş anlamlı olarak kullanıla gelmiştir. Fakat, Waksman (1936) "humus asit" in çoğunlukla tüm humik asitleri –asitleştirme ile alkali ekstraktlardan elde edilen çökelekleri– kapsayan özel bir kavram olduğu sonucuna varmıştı. Humik asitin bu tanımı günümüze kadar gelmiştir.

Humik maddelerin kökeni ve kimyasal tabiatı ile alakalı anlaşılabilir ilk çalışma Sprengel (1826, 1837) tarafından gerçekleştirilmiştir. Humik asitlerin hazırlanmasında geliştirdiği birçok yöntem, alkali ile ekstraksiyon öncesi derişik mineral asitlerle toprağın ön hazırlığı gibi, genellikle kabul edilir olmuştur. Sprengel, bazik maddelerce zengin topraklar için humik asitin bağlı bir konumda bulunduğu ve (orta halli humus içeren) toprağın da bir nötr reaksiyona sahip olduğu sonucuna varmıştı. Diğer taraftan, bazik maddelerce zayıf topraklar için, toprağın asidik ve üretken olmaması sonucuna bakılarak humik asitin serbest formda olduğuna inanılmıştır. Sprengel humusun değişik formlarının toprağın gübrelenmesinde ciddi öneme sahip olduğunu görmüştü. Sprengel'in humus kimyasına en önemli katkısı humik asitlerin asidik tabiatı üzerindeki geniş çalışmaları idi.

Humik maddelerin kimyasal özellikleri üzerindeki araştırma, İsveçli araştırmacı Berzelius (1813) tarafından yaygınlaştırılmıştır. Onun temel katkısı ise iki hafif sarı renkli humik maddenin mineral sulardan ve demir oksitçe zengin balçıklı bir çamurdan ayrıştırılması idi. Humik maddeler alkali ekstraksiyon ile çamurdan elde edilmişler ve daha sonra da asetik asit ve bakır asetat ile muamele edilmişlerdi. Asetik asit çözeltisi nötralize edildiği zaman "bakır krenat" denilen başka bir çökelek elde edilmişti. Serbest asitler olan "apokrenik asit" ve "krenik asit" daha sonra bakır komplekslerin alkali ile bozunması sonucu çözeltiyeye geçirilmişti. Bu yenice tanımlanan humik maddeler ayrıştırma, elemental içerik ve onların metal komplekslerinin (Al, Fe, Cu, Pb, Mn, vs..) özellikleri gibi ciddi

detaylarla test edilmişlerdi. Kimyasal formülleri ise sırası ile $C_{24}H_{12}O_{16}$ ve $C_{24}H_6O_{12}$ olarak düşünülmüştü. Berzelius, krenik ve apokrenik asitlerin humik asitlerle kıyaslamalı olarak büyük mobilitelerini tesis etmişti. Bu zamanın modası ise değişik çalışmalarla farklı kimyasal bileşikler gösterme üzerine idi.

Humusun izole edilmiş kısımlarının (humik asit, krenik ve apokrenik asitler) kimyasal olarak bireysel bileşikler olduğu kavramı Kononova (1966) tarafından ortaya konmuştur. Kononova oldukça geniş fraksiyonlaşmış maddeler meydana getirdi ve basit bileşiklerdeki birbirinden farklı maddelerin türlerini ayrıştırdı. Azotun humik maddeleri meydana getiren bir bileşeni olduğu fikri Kononova'ya aitti.

Berzelius'un araştırmaları kendi dönemindekiler ve önceki öğrencileri tarafından ileriye taşındı. Özellikle Mulder (1862), humik maddeleri renk ve çözünürlülük temelinde sınıflandırdı: (i) ulmin ve humin – alkalide çözünmezler; (ii) ülmik asit (kahverenkli) ve humik asit (siyah) – alkalide çözünürler; (iii) krenik ve apokrenik asitler – suda çözünürler. Verilen değişik isimler için (glusik asit, apoglusik asit, klor-humik asit gibi) birçok yeni çalışmalar tanımlanmıştır. Bu kavramlardan daha sonra vazgeçilmiştir. Mulder de, kendi dönemindekiler gibi, değişik humik fraksiyonlarının kimyasal olarak bireysel bileşikler olduğu ve azot içermediği fikrinde idi. Onun toprak humusu görüşü şüphesiz ki karbohidratlar üzerinde asitlerin etkileri ile elde ettiği kahverenkli ve siyah maddelerdeki geniş çalışmaları ile etkilenmiştir. Öyle ki Mulder bu maddelerin doğal humik asitlere benzediğine inanmıştır.

Mulder'in görüşleri ciddi olarak Hermann (1845) tarafından değerlendirilmiştir. Hermann bitkilerin azotu havadan bağladığını, dolayısı ile, suni olarak elde edilecek humik maddelerin de azotu bağlayabileceğini tahayyül etmişti. Hermann, humik asitlerin krenik ve apokrenik asitlere okside edildiğinde daha fazla azot bağlayabileceği sonuca varmıştı.

19 cu yüzyılın ikinci yarısı bitki kalıntılarının çürümesinden, topraktan ve laboratuarda üretilen suni karışımlardan elde edilen yeni ürünlerin ayrıştırılmasını gösteren sınıflama şemalarının çoğalması ile hatırlanmaktadır. Bu ilave çalışmalar takdire şayan biçimde Kononova (1966) ve Waksman (1936) tarafından değerlendirilmiştir. Kononova'nın da işaret ettiği gibi, her araştırmacı öncekilerin hatalarını özel bileşiğin bireysel bir kimyasalı olarak ayrıştırılmış maddesine bakarak tekrarlamıştır. Fakat, yüzyılın sonuna doğru birçok araştırmacı, değişik maddelere yakıştırılan kimyasal formüllerin geçerliliği hakkında şüpheye düşmüştür. Ayrıca, sentetik olarak laboratuarda üretilen ürünlerle doğal olarak üretilenlerin aynı olduğu fikri ciddi olarak değerlendirmeye alınmıştır. Bu dönem boyunca önerilen isimlerden sadece Hoppe-Seyler'in (1889) himatomelanik asit ismi halen yaşamaktadır. Himatomelanik asit humik asitin alkolle ekstraksiyonundan elde edilmiştir.

1900–1940 periyodu boyunca humik maddeleri sınıflamak ve kimyasal doğası ile yapısını belirlemek için yeni çabalar sarf edilmiştir. Oden'in çabaları (1914, 1919) bunların arasından en önemli katkılar olarak karşımıza çıkmaktadır.

Oden humik maddeleri şu gruplarla sınıflamıştı: humus kömürü, humik asit, himatomelanik asit ve fulvik asit. Humus kömürü, Berzelius ve Mulder'in humin ve ülmin'ini ifade etmektedir. Humik maddelerin bu kısmı su, alkol ve alkalide çözünmemektedir. Humik asit kavramı ise koyu kahverengi ile siyah madde arası için düşünüldü. Bu madde alkalide çözünmekte, asitte çözünmemekte idi. Karbon içeriği de yaklaşık %58 idi. Oden, humik asitin ekstraksiyon boyunca alkali tarafından bozunmasından himatomelanik asitlerin meydana geldiğine inanıyordu. Bu madde humik asitten renk bakımından (çikolata kahverengisi) daha hafif renklidir. Karbon içeriği (yaklaşık %62) ise daha fazladır. Bataklık sularından ultrafiltrasyon ile elde edilmiş sarı renk ile sarı-kahverengi renklere haiz fulvik asitler, Berzelius'un krenik ve apokrenik asitlerine benzer olarak hatırlanmakta idi. Oden, humik asit ve himatomelanik asitin kimyasal olarak bireysel ürünler ve humus kömürü ile fulvik asitlerin de grup isimlendirmeleri olduğuna inanıyordu. Ayrıca, Oden azotun humik asitin bir parçasından ziyade onun bir atığı olduğu fikrine sahipti.

İlk dönemlerin bilim adamları topraktaki özel organik bileşiklerin oluşumu ile hatırlanmalarına rağmen (Berzelius, 1813; Mulder, 1862), dikkat her zaman özellikle humik maddeler olarak isimlendirilen maddeler üzerine odaklanmıştır. Schreiner ve Shorey, 1908'de topraktaki organik maddeleri tanımlanabilir hale getirecek bir takım çalışmaları başlattılar. Sonraki 30 yılda onlar, organik kimyanın çok bilinen 40 bileşiğinin topraktaki varlığını ortaya koydular. Bu maddeler organik asitleri, hidrokarbonları, steroller, aldehytleri, karbohidratları ve azot içeren maddeleri kapsamakta idi. Onların bitki gelişiminde organik maddelerin zehirli etkileri üzerine yaptıkları çalışmalar bu ve sonraki periyotlarda geniş ilgi uyandırmıştı.

Humik maddelerin doğası ve yapısının detaylı çalışması Shmook tarafından 1930'daki son çalışmasında gerçekleştirildi. O, bu çalışmasında humus kimyasının önemli görüşlerini ve humusun toprak mikroorganizmalarınca oluşumunu değerlendirdi. Shmook humik asitlerin humusun en önemli karakteristik içerikleri olduğunu düşündü ve onları bireysel maddeler olarak telakki etmedi. Fakat, humik asitleri benzer yapısal özelliklere sahip yakından alakalı maddelerin karışımı olarak değerlendirdi. Kuru HCl'in varlığında humik asitlerin alkolle esterleştirilmesi ile, COOH gruplarının varlığını ortaya koyarak, Shmook esterlerin oluşumunu göstermişti. Azot yapısal bir bileşik olarak dikkate alınmıştı. Dolayısı ile bu durumda, onun bu görüşleri Oden'in görüşlerinden farklılık arz etmişti. Azot kaynağı mikroorganizmaların proteinleri olarak inanılmıştı. Shmook humik asitlerin iki önemli bileşiği içerdiği sonucuna vardı: organik azot içeren bileşik (protein) ve ligninden türetilen aromatik halka.

Humusun kaynağının ne olduğu, ayrıca, bu dönemde oldukça popüler bir konu idi. İki önemli teori ön plana çıktı: birincisi, ölü bitki kalıntılarının ligninleştirilmiş dokularından türetilenler olarak bilinen teori; ikincisi de selüloz veya basit şekerler kaynaklı olduğu düşünülen teori. İkinci teoriye göre, Maillard'ın (1916) çalışması özel bir düşünceyi meydana getirdi. Maillard, humik

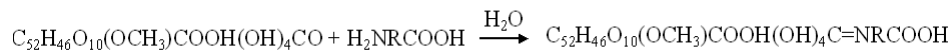
maddelerin bitki kalıntılarının bozunması boyunca üretilen basit bileşiklerden sentezlenen ürünler olduğu düşüncesinde idi. Amino asitleri ve şekerleri indirgeyen karışımlardan elde edilen koyu renkli, humik benzeri maddelerin (melaninler) üretimi üzerine geniş çalışmalar gerçekleştirildi. Melaninlerin; CO₂'nin dekarboksilasyonla bertarafı sonucu amino asitlerin COOH ve NH₂ grupları ile suyun bertarafı sonucu şekerin C=O grubunun reaksiyonundan meydana geldiğine inanıldı. Bu şekilde elde edilen humik asit %4 ila %6 arası azot bulundurdu. Maillard'a göre, doğada bulunan humik maddeler mikroorganizmaların doğrudan rol almadığı karbohidratlardan şekerlerin ve proteinlerden de amino asitlerin ürettiği saf olarak kimyasal reaksiyonların sonucu idi.

Kahverenkli azot içeren polimerleri oluşturan indirgenen şekerler ve amino asitler veya aminler arasındaki reaksiyon, gıda ürünlerinin ticari dehidrasyonunda büyük öneme sahip olduğu gösterilmiştir. Bu reaksiyonlara, müştereken ifade edilerek, "*Maillard reaksiyonu*" ismi verilmiştir.

Humik maddelerin basit bileşiklerden oluşan ürünleri gösteren Maillard'ın fikri, humus oluşumunun modern bakış tarzı ile gerekli ortak paydadır. Fakat, Trusov'un hümfikasyon düşüncesi (Kononova tarafından beyan edilmiştir) günümüz düşüncelerine oldukça yakın düşmektedir.

Meşhur bir Rus araştırmacı olan Williams (1914), ayrıca, hümfikasyon sürecinde iki kademenin varlığını ortaya koydu. Birinci kademe, bitki kalıntılarının daha basit bileşiklere parçalanmasından oluşmakta idi. İkinci kademe ise daha kompleks bir tabiatın maddelerinin sentezinin olması idi. Maillard'ın görüşlerinin aksine, her iki sürecin mikroorganizmaların enzimatik aktivitesi ile meydana geldiğine inanıldı. Williams humik maddeleri ayrıştıran kuvvetli metotların kritiklerini yaptı ve humuslu toprak üzerinde suda çözünen maddelerin miktarlarını belirlemek için araştırmalar yürüttü.

Ligninin humik asitlerin önceliği olduğu görüşü Fuchs (1930, 1931), Hobson & Page (1932) ve Waksman (1936) tarafından daha sonraları ileri sürülmüştür. Teori genellikle benimsenmiş ve birçok dönem humus kimyası üzerinde domino etkisi yapmıştır. Waksman, Schiff reaksiyonunda modifiye edilmiş ligninle proteinleri şu şekilde birleştirmiştir:



Waksman yağları, mumları, reçineleri, hemiselülozu, selülozu ve lignoproteinleri de kapsayan bitki türevi maddelerin bir karışımı olarak mikroorganizmalardan elde edilen proteinlerle humusu değerlendirdi. Onun "takribi analizindeki" metodu mineral topraklara, turbalara, kompost karışımlarına ve orman topraklarının organik tabakalarına yaygın bir şekilde uygulandı. Kullanılan ardışık işlemler, mineral topraklar için elde edilen değerlerin genel aralığı ile birlikte, Tablo 1'de (Stevenson, 1982) verilmiştir.

Waksman'ın metodu, genetik olarak farklı topraklarda test edildiği zaman, sadece küçük farklılıklar gözlenmesi sebebi ile genellikle humusu karakterize etmede uygun değildi. Şu not edilmelidir ki, birçok toprak için, organik maddenin dörtte üçü "protein + lignin-humus" olarak tanımlanan grupta varsayıldı. Azot analizinden protein tahmininin pratiği şüpheli bir geçerliliğe sahipti.

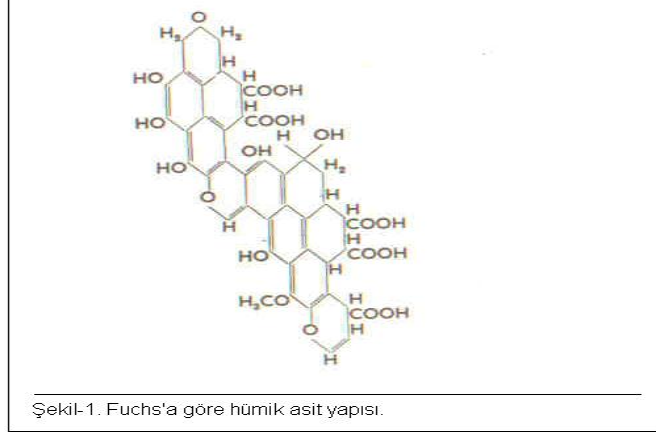
Tablo 1. Toprak organik maddesinin analizinde Waksman'ın metodu.

Fraksiyon	İşlem	Organik Madde, %
Yağlar, Mumlar	Eter ekstraksiyonu	0,5-4,7
Reçineler	Alkol ekstraksiyonu	0,3-3,0
Hemiselüloz	Hidroliz (%2 HCl)	5,0-12,0
Selüloz	Hidroliz (%80 H ₂ SO ₄)	3,0-5,0
Protein + "lignin-humus"		
a. Protein (N x 6.25)	C ve N için son kalıntılar analizi	30,0-35,0
b. "Lignin-humus"		30,0-50,0

Kahverenkli kömürlerin ve onların humik asitlerinin kimyasındaki paralel araştırmalar, Alman bilim adamı Fuchs tarafından ortaya atıldığı üzere, toprak humusu çalışmasında büyük bir etki oluşturdu. Kononova, aerobik toprakların doğal şartları ile turba ve kömürün doğal şartlarının aynı olmaması temelinde toprak humusuna uygulanması üzerine bu çalışmanın değerini sorguladı. Fakat, turba ve kömür humik asitlerine uygulanan birçok teknik, toprak humik maddelerinin çalışmasında da genel bir uygulanabilirliğe sahipti. Hümik asitin yapısı için Fuchs'un modeli (Şekil 1) toprak literatüründe geniş olarak yer buldu.

Son olarak, post-modern dönemin sonuna doğru, humustan ayrıştırılan maddeler listesine ilave fraksiyonlar eklendi. Optik özellikleri ve elektrolitlere karşı tavrı temelinde Springer (1934) humik asitleri kahverenkli humik asit ve gri humik asit olarak ikiye ayırdı. Bu orijinal humik asitin alkalide tekrar çözünmesi ile ve 0.1 N'lik son konsantrasyona KCl elektroliti ilavesi ile başarılmıştı. Gri humik asitler kolayca çöktürülmüştü. Bunlar göreceli olarak yüksek karbon içeriğine sahipti ve düşük dereceli dispersiyon sergilemişlerdi. Bunlar, Altoll (Chernozem) ve Rendoll (Rendzina) topraklarının humik asitlerinin tipik grubu

idiler. Bu grup, gri humik asitlerle kıyaslandığında daha az karbon grubuna sahipti ve yüksek dispersiyon göstermişlerdi.



Waksman, herkesten evvel, fulvik asit fraksiyonundan elde ettiği farklı bir bileşiği ayırtırdı. Humik asitin ayrılması ile oluşan filtre edilen madde, pH 4.8'e ayarlandığı zaman farklı çökelek meydana getirmişti. Bu çökelek humusun β-fraksiyonu veya Hobson ve Page'in "nötralizasyon fraksiyonu" olarak tanımlandı. Bu madde 'alüminyum' bakımından zengindi ve "Al-humat" olarak düşünüldü.

Gitgide birçok araştırmacı, çözünürlük karakteristiği temelinde elde ettikleri değişik maddeleri kimyasal olarak bireysel bileşikler olmadıklarını, aksine, grup tanımlamaları olduklarını bildirmeye başladı.

Tablo 2. Çözünürlük karakteristikleri temelinde değişik humus fraksiyonları için önerilen isimler.							
Madde	Çözünürlük Karakteristiği	Sprengel	Berzelius	Mulder	Hoppe-Seyler	Oden	Springer
Humin	Alkalide çözünmez	Humus kömürü	Humin	Humin, ulmin	Humin	Humus kömürü	-
Hümik Asit	Alkalide çözünür, asitte çöker	Humus asidi	Hümik Asit	Hümik Asit	Hümik Asit	Humus asidi	Hümik Asit
a. Kahve-renkli hümik asit	Elektrolit varlığında alkali çözeltiden çöktürülemez	-	-	-	-	-	Braun-humin-säure
b. Gri hümik asit	Elektrolit varlığında alkali çözeltiden çöktürülür	-	-	-	-	-	Grauhumin-säure
Himato-melanik asit	Alkalide ve alkolde çözünür, asitte çöker	-	-	-	Himato-melanik asit	Himato-melanik asit	-
Fülvik asit	Alkalide çözünür, fakat, asitle çökmez	-	Krenik asit, Apokrenik asit	Krenik asit, Apokrenik asit	-	-	-

Ayrıca, toprak humusunun önemli kısmının koyu renkli amorfus koloitlerden oluşmadığı ve karbohidratlar gibi organik kimyanın iyi bilinen sınıflarına ait bileşikler de içerdiği fikri yükseldi.

Problemler içermesine rağmen, toprak kimyacıları için ham humus ekstraktı ile çalışmak yerine fraksiyonlaştırılmışlarla çalışmak genellikle avantajlıdır. Üç temel fraksiyon humik asit, fulvik asit ve humindir. Fakat himatomelanik asit, kahverenkli humik asit ve gri humik asit de sıkça zikredilmektedir. Tablo 2 (Stevenson, 1982) bu isimlerin türevlerini ve humus kimyasının ilk araştırmacıları tarafından önerilen terimleri ile alakalarını özetlemektedir.

Zaman zaman toprak organik maddesini tanımlayan bileşikler için önerilen sınıflama şemalarının geçerliliği hakkında akıllarda sorular oluştu. Page (1930), "humus" terimine farklı anlamlar yüklenmesi sebebi ile bu terimin kullanılmamasını önerdi. Koyu renkli, yüksek moleküler ağırlıklı organik koloitleri tanımlamak için "humik madde" terimi tavsiye edildi. Selüloz ve mumlar gibi bitki ve hayvan kalıntılarının biyolojik olarak parçalanması sonucu ortaya çıkan renksiz organik maddeler "non-humik (humik olmayan) madde" şeklinde önerildi. Fulvik asitler, non-humik madde olarak tanımlandı. Page tarafından önerilen *humik ve non-humik* madde terimleri, günümüz kullanımına da bir miktar benzemektedir. Fulvik asitler, genellikle tanımlandıkları üzere, her iki tipin karışımlarını içermektedirler.

Waksman'ın tavsiyelerinin haricinde humik asit, humin ve fulvik asit gibi terimler günümüze kadar geldi ve şüphesiz ki gelecekte de kullanılmaya devam edecektir. Humus üzerine yürütülen çalışmaların çoğunluğu, çözünürlülük karakteristikleri temelinde ön ayırmaları içermektedir. Bu terimlerin kullanılmasının yerine terk edilmesi büyük karışıklığa neden olabilecektir. Örneğin, humik asit olarak asitte çözünmez maddeye referans etme durumu, "alkalide çözünür, asitte çözünmez fraksiyon" kabilinde tekrarlanan referans etmeye göre bir hayli daha az külfetlidir.

Diğer terimler bakımından, ayrı bir fraksiyon olarak humin ifadesi, alkali ile ekstrakte olamayan mineral maddelerle çok sıkı birleşmiş diğer fraksiyonlardan da içinde bulundurabilmesinden dolayı uygun olmayabilmektedir. Ayrıca, himatomelanik asit farklı bir kimyasal varlık olarak bilinmemektedir. Bu madde fraksiyonlaşma boyunca humik asitten üretilen yapay bir madde olabilmektedir. *Asitte tekrar çöktürme* ile takip edilen *alkalide alkol ile çözünmez maddenin* tekrar çözündürülmesinin basit işlemi, *alkolde çözünen maddede* ileri bir artışa neden olmaktadır.

Fulvik asit fraksiyonu düşük pH'da saman sarısı bir renge sahiptir. Yüksek pH'da şarap kırmızısına dönmektedir. pH 3 civarında portakal rengine dönmektedir. Fakat, fulvik asitte non-humik maddeye ait bileşikler olabileceğine dair küçük şüphe vardır. Fulvik asit terimi, asitte çözünen fraksiyonların

pigmentlendirilmiş kısımları için bir sınıf ismi olarak benzer bir şekilde korunmalıdır.

Humusun veya toprak organik maddesinin organik içeriklerin geniş bir yelpazesini kapsadığı bilinmektedir. Bu içeriklerin çoğunun biyolojik dokularda karşılıkları mevcuttur. Sonuçta bu bileşiklerin iki önemli türe ayrıldığını söyleyebiliriz: (i) non-humik maddeler ki organik kimyanın iyi bilinen sınıflarına ait bileşikleri kapsamaktadır; (ii) humik maddeler ki büyük moleküler ağırlıklı, ikincil sentez reaksiyonları ile oluşan kahverenkli-siyah maddeler serisidir. Birinci gruptakileri kapsayan maddelere amino asitler, karbohidratlar ve lipitler örnek olarak verilebilir. İkinci gruptaki bileşikler toprağa veya tortu dünyasına özgüdürler. Bu bileşiklerin diğer doğal kaynaklı polimerlere benzemeyen karakterleri mevcuttur. Bu iki grup kolayca birbirlerinden ayrıştırılamazlar. Çünkü bazı non-humik maddeler, örneğin karbohidratlar gibi, humik maddelere kovalent bağla bağlıdır. Humus muhtemelen canlı organizmalarla sentezlenmiş biyokimyasal bileşiklerin, tamamı ile olmasa da, birçoğunu içermektedir.

Tablo 3. Tanımlamalar.	
Terim	Tanım
Organik kalıntılar	Çürümemiş bitki ve hayvan dokuları ile bunların kısmen bozunmuş ürünleri
Toprak biyokütlesi	Canlı mikrobiyal doku olarak bulunan organik madde
Humus	Organik kalıntılar ve toprak biyokütlesi hariç topraktaki organik bileşiklerin toplamı
Toprak organik maddesi	Humusla aynı
Hümkik maddeler	İkincil sentez reaksiyonları ile oluşan göreceli olarak büyük moleküler ağırlıklı, kahve-siyah renkli maddeler serisidir. Bu terim, renkli materyali veya çözünürlük karakteristiği temelinde elde edilen fraksiyonlarını tanımlamak için jenerik isim olarak kullanılmaktadır. Bu materyaller toprağa ve tortu dünyasına göre daha kendine belirgin özellikleri vardır. Öyleki, mikroorganizmaların biyo-polimerlere ve lignin dahil büyük bitkilere benzememektedirler.
Non-hümkik maddeler	Amino asitler, karbohidratlar, yağlar, mumlar, reçineler, organik asitler gibi biyo-kimyanın bilinen sınıflarına ait bileşiklerdir. Humus, tamamı ile olmasa da, canlı organizmalarla sentezlenmiş biyo-kimyasal bileşiklerin çoğunu içermektedir.
Humin	Humusun alkalide çözünmeyen fraksiyonudur.
Hümkik asit	Değişik kimyasallarla topraktan ekstrakte edilebilen ve derişik asitlerde çözünmeyen koyu renkli organik materyaldir.
Fülvik asit	Asitleme sonucu hümkik asitin uzaklaştırılmasından sonra çözültide kalan renkli materyaldir.
Himatomelanik asit	Hümkik asitin alkalide çözünen kısmıdır.

Araştırmalarda “humus” ve “toprak organik maddesi” terimleri Waksman’ın tavsiye ettiği gibi ve bitki kalıntıları ile onların kısmi çözülmüş ürünleri (non-hümkik madde) hariç tutularak ismen ve eşanlı olarak kullanılmaktadır. Diğer tanımlar Tablo 3’de (Stevenson, 1982) listelenmektedir. Fakat, sıkı bir uyumun her zaman mümkün olmayacağı da not edilmelidir. Bu özellikle, “fülvik asit” teriminde ortaya çıkmaktadır.

Fülvik asit terimi, içinde barınan renklendirilmiş materyalden ziyade alkalide ve asitte çözünen fraksiyonu ifade etmede sıkça kullanılmıştır. Terimlerin çeşitliliği, tortu dünyasındaki humusun özel türlerini tanımlamada kullanılmaktadır (Swain, F. M., 1963). Ötrofik (özellikle yosunların oluştuğu, besi elementlerinin bol olduğu sular) göllerin ve bataklıkların üst çamurlarındaki mikroskobik bitki ve hayvanların ölü kalıntılarında oluşan kahverenkli ve gri, hamurumsu madde **kopropel** olarak adlandırılmaktadır. Göllerin ve koyaların derin hipolimnetik (sürekli soğuk kalan, sirkülasyonu olmayan göldeki su tabakasına ait) bölgelerinde oluşan humusun siyah renkteki maddesi **sapropel** olarak isimlendirilmektedir. Selülozca zengin bitkilerden meydana geldiğine inanılan Sapropelin suda yüzen veya batık

vaziyetteki türü **förna** olarak tanımlandı. Bozunmuş doku artıklarının ve humik asitlerin alloktan olan (*oluştugu yerden farklı bir bölgede bulunan*) çökeltilerini içeren distrofik göllerin (*çok düşük kireç ile yüksek humus içeriğine ve bu nedenle de kahverengi renkli suya sahip göller*) içindeki tortu **dy** olarak bilinmektedir. Çökelmiş planktonik artıklardan meydana gelen deniz çamuruna **pelogoea** denmektedir. Turba bataklıklarının içinde veya altında birikmiş amorfusun sakızlı humik maddesine ise **dopplerite** adı verilmektedir.

Mor, toprağın mineral bölümü ile yüzey organik maddesinin pratikte karışmadığı orman humusunun bir türüdür. Yaprak artıkları mineral madde ile karıştığı zaman bozunma materyalin yüzeyinin yerine toprağın üst tabakasında olmaktadır. Bu durum **mull**'a tekabül etmektedir.

Humik madde araştırmalarında son yarım asırda alifatik-aromatik tartışmaları büyük bir hız kazanmıştır. Kononova 1963'de, Schnitzer ve Khan 1972'de, Stevenson 1982'de ve Orlov 1985'de kitaplarında humik asitlerin lignin menşeli oluştukları teorisini desteklemişlerdir. Bu kitapların yazarları humik maddelerin aromatik yapısının önemine ve onların polifenolik geçmişine vurgu yapmışlardır. Fakat, humik maddelerin polisakkarit menşesine atfeden delillere işaret etmemişlerdir. Bu yüzyılda Tyurin (1935) ve Flaig (1960) gibi bilim adamlarının humik madde araştırmalarına farklı katkıları olmuştur. Onların temel ilgisi humik maddelerin aromatik yapısını aydınlatmaktır.

Uluslararası Humik Madde Topluluğu (IHSS) 1981'de kuruldu. IHSS'nin amacı standart humik asit numunelerini bir çatı altında toplayarak araştırmacılara en iyi koordinasyonu sağlamaktır. Böylece, araştırmacılar dokümente edilmiş numuneler üzerinde çalışabilecek ve verilerinde tutarlılık üretebileceklerdir. IHSS, humik maddelerin aromatik yapıları ile bilindiğini anlatan kitapların yayımını desteklemeye devam etmektedir (Aiken ve ark., 1985; Hayes ve ark., 1989). Birçok araştırmacı kendi görüşlerini geliştirmede teşvik edildiklerinin farkında olmuşlardır. Sonuçta da, polifenol teorisi ve humik maddelerin lignin menşeli olduğu görüşü yaygın kalmaktadır.

Ikan (1986) ve Susic (1991) gibi araştırmacılar temel olarak kendi araştırma ekipleri ile humik maddelerin alifatik yapısı üzerine kafa yorarak çalışmışlar ve dergi makaleleri olarak sonuçlarını yayınlamışlardır. Humik maddelerin polisakkarit menşeli olduğu bağlamında, Nissenbaum ve Kaplan (1972) tarafından deniz menşeli humik asitlerin keşfi alifatik teorisi için büyük bir önem arzetti. Bunlar saf alifatikler olarak hatırlanmışlardır.

Anderson and Russell tarafından 1976'da geliştirilen sentetik, alifatik fulvik asit benzeri polimerleri üretmede maleik anhidritin polimerizasyonu önemli idi. Analitik tekniklerdeki (GC, GCMS, IR, NMR) gelişmeler humik maddelerin artarak çoğalan doğru analizlerine ortam sağladı. Analiz sonuçlarının tartışılması 1980'lerde yüksek heyecana neden olmuştur. Farmer ve Pisaniello 1985'de lignin menşeli teoriyi terk etmek istemişler ve humik maddelerin alifatik bir yapıya sahip olduğunu önermişlerdir. Onlara göre, NMR çalışmaları fulvik asitlerde aromatik yapıların olmadığını ispatlamıştır. Farmer ve Pisaniello'nun değerlendirmesi,

Schnitzer'in ilgisini (1985) çekmemiştir. Zira Schnitzer, değerlendirmeyi NMR verilerinin tam anlamı ile kavranılamamasından kaynaklanan bir problem olarak görmüştür.

Humik maddelerin yapısının alifatik mi yoksa aromatik mi olduğu tartışması 1980'ler ve 1990'lara damgasını vurmuştur. Şu bir gerçek ki humik madde araştırmacıları artık humik maddelerin yapısında aromatik yapılar olduğu kadar alifatik yapılar da mevcut olduğunu kabul etmektedirler (Hänninen, 2010).

3. Sonuç

Çeşitli yeni humik maddeler üzerinde yeni birçok kavramların geçmişten günümüze doğru keşfedildiği ve sunulduğu ifade edilmiştir. Bu durum hiç şüphesiz humik madde kavramının ne kadar geniş olduğunu göstermiştir. Bazı bilim adamlarının bu kavramlarda akademik önemi dikkate alma eğilimlerine rağmen onlardan bazıları bugün ara sıra kullanılmaktadır. Waksman'ın tüm kavramları silip yerine sadece humus kavramını yerleştirmek istemesi geniş kabul görmemiştir. Fakat Oden'in humik asit, fülvik asit ve himatomelanik asit üzerine geliştirdiği kavram ile Mulder'in humin fikri tüm eleştirileri aşmış gözükmektedir. Bugün humik maddeler ile uğraşan bilim adamlarının ekseriyeti tarafından bu kavramlar kullanılmaktadır.

Kaynaklar

- Achard, F.K., 1786. Chem. Unter. des Torfs, Crell's Chem. Ann. 2 , pp. 391–403.
- Aiken, G.R., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., and Swift, R.S., 1985. Humic
- Anderson, H., and Russel, J., 1976. Possible relationship between soil fulvic acid and polymaleic acid, Nature, 260 , p. 576.
- Berzelius, J.J., 1813. Ulmin, Thomson's Annals of Philosophy 2 , p. 314.
- Döbereiner, J.W., 1822. Zur pneumatischen Chemie III. Zur pneumatischen Phytochemie, Phytochemie 1882, pp. 64–74.
- Farmer, V. and Pisaniello, D., 1985. Against an aromatic structure for soil fulvic acid, Nature 313 , pp. 474–475.
- Flaig, W., 1960, Suomen Kem., **A33**, 229.
- Fuchs, W., 1930. Huminsauren., Kolloid Zeitschr., 52:248-252.
- Fuchs, W., 1931. Die Chemie der Khole. Springer, Berlin.
- Hänninen, K., 2010. Chemistry and Ecology, Vol. 26, Supplement, 1–11.
- Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., and Swift, R.S., 1989. Humic Substances II: In Search for Structure, Wiley, Chichester.
- Hermann, R., 1845. J. Prakt. Chem., 34, 156.
- Hobson, R. P., & Page, H. J., 1932. J. Agr. Sci., 22, 297-497, 416,
- Hoppe-Seyler, F., 1889. Z. Physiol. Chem., 13, 66.
- Ikan, R., Ioselis, P., Rubinsztain, Y., Aizenshtat, Z., Pugmire, R., Anderson, L. L. and Ishiwatari, R., 1986. Carbohydrate origin of humic substances,

- Naturwissenschaften, Vol. 73, No. 3, 150-151.
- Kononova, M.M., 1966. Soil Organic Matter, 2nd ed., Pergamon, Oxford.
- Maillard, L. C., 1916. Annal. Chem. Phys., 5:528-317.
- Mulder, G. J., 1862. Die Chemie der Ackerkrume, Müller, Berlin.
- Nissenbaum, A., and Kaplan, I., 1972. Chemical and isotopical evidences for the in situ origin of marine humic substances, Limno. Ocean., 17, pp. 570–582.
- Oden, S., 1919. Kolloidchem. Beih. 11, 75.
- Oden, S., 1914. Kolloid Z., 14, 123.
- Orlov, D.S., 1985. Humus Acids of Soils, A.A. Balkema, Rotterdam.
- Substances in Soil, Sediment, and Water, Wiley, NewYork.
- Page, H. J., 1930. J. Agric. Sci., 20:455-459.
- Saussure, 1804. Recherches Chemiques sur la végétation, Paris.
- Schnitzer, M. & Khan, S.U., 1972. Humic Substances in the Environment, Marcel Dekker, NewYork.
- Schnitzer, M., 1985. Aromaticity of soil fulvic acid, Nature, 316, p. 658.
- Schreiner, O. & Shorey, E. C., 1909-14. U.S. Dep. Agr. Bureau Soils Bull., 53-108.
- Shmook, A., 1930. Pedology, 25, 5.
- Sprengel, C., 1826. Ueber Pflanzenhumus, Humussäure und humussaure humussäure Salze, Kastener's Arch. Gesammte Naturlehre 8, pp. 145–220.
- Sprengel, C., 1837. Die Bodenkunde oder die Lehre vom Boden, Müller, Leipzig.
- Springer, U., Z., 1934. Pflanzenernähr. Dung. Bodenk., 34: 1-18.
- Susic, M., Boto, K., Isdale, P., 1991. Fluorescent humic acid bands in coral skeletons originate from terrestrial runoff, Marine Chemistry, Vol. 33, Is. 1–2, pp. 91–104.
- Stevenson, F., 1982. Humus Chemistry, Wiley, NewYork.
- Swain, F. M., 1963. Geochemistry of humus. pp.81-147. In: Organic Chemistry, J. A. Breger (ed.). Pergamon Press, New York.
- Tyurin, I. V. 1935. Comparative study of the methods for the determination of organic carbon in soils and water extracts of soils. Dokuchaive Soil Inst. Stud, Genesis Geogr. Soils., 1935: 139–158.
- Waksman, S., 1936. Humus: Origin, Composition, and Importance in Nature, Williams & Wilkins, Baltimore, MD.
- Williams, V. R., 1914. Pochvovedenie, Vol. 1, Moscow.