

ORGANİK MATERYALLERDE BAZI HUMİK ASİT ANALİZ YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI VE UYGUN YÖNTEMLERİN SEÇİMİ

Kadriye KALINBACAK*, Sevinç MADENOĞLU**

**Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü/Ankara*

***Toprak Gübre ve Su Kaynakları Merkez Araştırma Enstitüsü/Ankara*

kkalinbacak@tagem.gov.tr

ÖZET

Organik materyallerdeki humik asit analizlerinde her ülkede göre farklı yöntemler kullanılmaktadır. Çeşitli organik kaynaklardan elde edilen humik asit gübrelere humik asit içeriğinin belirlenmesinde kullanılan yöntemlerin uygunluğunun belirlenmesi bu konuda çıkacak problemlerin giderilmesinde önemli yer tutmaktadır. Organik Gübrelere piyasaya arzı, denetimi ve kontrolü Tarım Bakanlığı tarafından "Organik Gübre Yönetmeliği" çerçevesinde yapılmaktadır. Yönetmelikte Sert Kömürlerde humik asit analizine dayalı TSE 5896 sayılı yöntem kullanılmaktadır.

Bu çalışma ile organik materyallerdeki humik asit içerikleri çeşitli yöntemlerle belirlenerek en uygun yöntem ya da yöntemler seçilmeye çalışılmıştır. Uygun yöntem belirlendikten sonra Organik Gübre Yönetmeliğine önerilmesi planlanmıştır. Projede gravimetrik, titrimetrik ve kolorimetrik olmak üzere üç ana grup altında 9 adet yöntem ile çalışılmıştır. Projede kapsamında piyasada bulunan 23 adet katı ve 20 adet sıvı formda olmak üzere 43 adet gübre örneğinde humik asit analizleri yapılmıştır. Materyallerde humik asit içeriklerinin belirlenmesindeki proje ele alınan yöntemlerle örneklerin in analiz değerleri ile bildirilen etiket değerleri arasında t testi yapılmış ve istatistiksel olarak önemli farklılıklar bulunmuştur. Değerlendirmede pH 4-7 arasında bulunan örneklerin BaCl ve HCl yöntemleriyle elde edilen humik asit içerikleri ile uyumlu olduğu, pH 9-14 arasındaki örnekler ise HCl yöntemi etiket değerleri ile uyumlu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: *Humik Asit Analiz yöntem, TSE, CDFa, BaCl₂, HCl*

THE SELECTION OF THE MOST SUITABLE METHOD OF HUMIC ACID ANALYSIS IN ORGANIC MATERIALS BY COMPARING AVAILABLE METHODS

ABSTRACT

Every country uses different methods for determining the humic acid content of humic acid fertilizers produced from various organic sources. It has been aimed to select the method or methods that give the most accurate results. In Turkey, TSE 5896 method, which is based on humic acid analysis at hard coals, is being used at present. It has been planned to make a proposal for Organic Fertilizer Regulation after the determination of the most suitable method. In the Project, 9 methods under three main groups, being gravimetric, titrimetric and colorimetric analysis, have been studied. In the Project, humic acid analysis have been carried out at total 43 fertilizer samples of which 23 were in solid and 20 were in liquid form. In the determination of humic acid contents of the materials, 9 different analysis methods were used. Statistical t tests between the label values obtained from 9 methods of organic material analysis have been made and statistically important differences were determined. A high consistency was found between the results of the BaCl₂ and HCl analysis methods used for samples having the characteristic of Humic Acid (pH 4-7) and the label values. According to the statistical analysis of the samples of humic acid salts (pH9-14) there was consistency between the results of the HCl methods.

Key words: Humik Acid Analysis Methods, TSE, CDFA, BaCl₂, HCl

1. Giriş

Enerji ve kimyasal gübre fiyatlarının yükselmesi, gıdaya olan talebin artması, tarım ve endüstri alanında yıllık büyük miktarlarda organik atıkların üretilmesi, bu atıkların yararışlılığı üzerine araştırmaları artırmıştır. Son yıllarda organik maddenin önemli parçalanma ürünlerinden olan humik asitler ile çalışmalar yapılmaya ve tarımda kullanılmaya başlamıştır. Toprak organik maddesi huminleşmiş ve huminleşmemiş materyallerden oluşmaktadır. Huminleşmemiş materyaller henüz bitki ve diğer organizmaların özelliklerini yansıtırken, huminleşmiş kısım ise organik maddenin parçalanmasının son ürünleridir. Toprağın humik fraksiyonları, humik asit (alkalide eriyen), fulvik asit (suda eriyen) ve humin (erimeyen kısım) olarak 3 grupta incelenmektedir. Humik madde sadece toprakta değil, nehirlerde, göllerde, okyanuslarda, sedimentlerde linyit, leonardit, kömür ve diğer jeolojik kalıntılarda ortaya çıkmaktadır. Bunlar, ticari olarak

üretilen ve toprağın iyileştirilmesinde kullanılan humik asit tuzları yani humatların kaynağını oluşturmaktadır. (Tan 1993).

Humus ve humik maddeler toprağın çok önemli bileşenleri olup, bitki gelişiminde toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik koşullarını değiştirerek dolaylı olarak toprağın verimliliğini artırırken, doğrudan ise bitkide fizyolojik ve metabolik işlevleri teşvik ederler. Toprağın verimliliğine olan olumlu etkileri nedeniyle toprak ıslahında, toprak düzenleyici ve organik gübre olarak kullanılmaktadır. Ülkemizde üretilen veya yurt dışından ithal edilen birçok humik asit materyali bulunmaktadır. Bu materyaller için, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı 4 Mayıs 2004'de "Tarımda kullanılan Organik, Organomineral, Özel, Mikrobiyal ve Ezim içerikli Organik Gübreler ile Toprak Düzenleyicilerin üretimi, İthalatı, İhracatı, Piyasaya Arzı ve denetimine Dair Yönetmelik" çıkarmıştır. Humik Asitler bu yönetmelik içerisinde Ek-IV'de "Toprak Düzenleyiciler" sınıfındadır ve bu materyallerin analizleri TSE 5869 No'lu "Kahverengi Kömürler ve Linyitlerde Humik Asit Tayini" yöntemiyle yapılmaktadır. Humik asit miktarlarının analizinde uluslararası düzeyde kabul edilmiş bir standart yöntem olmadığı, Uluslararası Humik Maddeler Birliği (IHSS)'nin metodunun ise hassas olmasına karşın, zaman alan, uygulanması zor ve pahalı bir yöntem olduğu bildirilmektedir (Enerex, 2004).

Kural (1978) tarafından yöntem konusunda yapılan bir çalışmada ISO, Macar ve Krulen yöntemleri incelenmiş ve linyitlerden humik asit elde edilmesinde en uygun yöntemin "Krulen Yöntemi" olduğunu bildirilmiştir.

Amjad ve ark. (2001) tarafından organik materyallerde humik asit içeriğinin belirlenmesi konusunda standart bir metot bulunmadığı, BaCl ve optik yoğunluk gibi metotların denendiği ve en yüksek humik asit içeriğinin BaCl metodu ile belirlendiği bildirilmiştir.

Karr (2001) tarafından bildirildiğine göre okside olmuş linyitlerde humik asit analizi kolorimetrik yöntem (Mesa Verde) ve gravimetrik yöntem (American Colloid Company(ACC)) iki farklı yöntem kullanmıştır. Kolorimetrik yöntemin hem humik hem de fulvik asit içeriğini veren iyi bir yöntem olduğu bildirilmiştir. Gravimetrik yöntemde sadece humik asit içeriği saptandığından, kolorimetrik yöntemden daha düşük değerler bulunduğunu, IHSS tarafından önerilen yöntemin pahalı, zaman alıcı ve en önemlisi değişken sonuçlar verdiğini bildirmektedir.

Fataftah ve ark.(2001) tarafından yapılan çalışmada sıvı humik asit materyallerinde CDFA, gravimetrik metot olarak BaCl₂ metodu ve spektrofotometrik metot karşılaştırılmış ve göre en yüksek humik asit içeriği BaCl₂ ile metodu ile saptanmıştır.

New York'ta Lobel Chemical Corp laboratuvarı, Humatların analizinde yaygın olarak BaCl₂ yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem, humik fraksiyonu ve fulvik fraksiyonun varlığında da HCl yöntemi ile yüksek korelasyon vermiştir. Toplam humik asit (humik ve fulvik) analizlerinde BaCl₂ metodunun kullanıldığını, ISO 5073 (TSE 5869) metodunun ise kahverengi kömür ve linyitlerin analizlerinde kullanıldığını ve humatların analizine uygun olmadığını ve

metotta kullanılan 0,59 sabitesinin her ürün için saptanmasını belirtmiştir (Schileman,2004).

Mayhew (2005)'in bildirdiğine göre çoğu üretici ürünlerinin humik asit miktarını belirlemede A&L Western Metodu kullandığını, CDFA metodunun kantitatif (nicelik) analizi olup humik materyalin asitte erimeyen fraksiyonunu saptadığını ve fulvik fraksiyonların gözardı edildiğini bildirmektedir. A&L metodu ise kalitatif metodudur ve örnekteki alkalide eriyebilen humik asit fraksiyonunu vermektedir. A&L metodu humik maddeler kadar humik olmayan maddeleri de içermesi nedeniyle, CDFA metoduna göre daha yüksek miktarda Humik asit içeriği vermektedir.

Bu proje ile humik asit adı altında gerek yurtiçinde üretilen ve gerekse yurtdışından ithal edilen organik materyaller için en uygun analiz yöntemini belirlemek, dünyada ve ülkemizde halen kullanılan yöntemleri kullanarak analiz yöntemleri ile etiket değerlerini karşılaştırmak ve en uygun yöntemleri seçmek amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan materyal ve metot ayrıntılı bir biçimde ve referans gösterilerek tanıtılmalı, ayrıca istatistik model ve analizler rahat takip edilebilecek düzeyde sunulmalıdır.

2.1. Materyal

Piyasada halen bulunan ve şu ana kadar proje kapsamında kullanılmak üzere elde edilmiş olan 23 adet katı ve 20 adet sıvı formdaki örnekler seçilmiştir. Bu örneklerin bir kısmı yerli üretim, diğer bir kısmı ise ithal edilmektedir. Kimi humik asit formunda iken bazısı da humik asitin tuzları yani humatlar olarak piyasada olup, Organik Gübre yönetmeliğinde toprak düzenleyiciler sınıfında ruhsatlandırılmaktadır.

2.1. Metot

Projede ele alınan humik asit analiz yöntemleri 3 ana grup altındadır ve

- Kolorimetrik yöntem: Mesa Verde Yöntemi,
- Titrimetrik yöntem: TSE 5869 (ISO 5073) ülkemizde uygulanan,
- Gravimetrik Yöntemler: Poliverim Ekstra, BaCl₂, HCl, Humivita, ACC (American Colloid Company, CDFA (California Department of Food and Agriculture) olarak alınmıştır.

3. Araştırma Bulguları ve Tartışma**3.1 Piyasadaki örneklerle yapılan çalışma**

Bu araştırmaya alınan örneklerin tümü 9 ayrı analiz yöntemiyle tekrarlamalı olarak analize alınmıştır. Katı ve sıvı formda olan materyallerin yöntemlere göre analiz sonuçları ve etiket bilgileri Çizelge 1 ve 2’de verilmiştir. Çizelgedeki analiz sonuçları t testi ile ikili karşılaştırmaları yapılmıştır. Buna göre örneklerin etiket değerleri ile farklı yöntemlerle elde edilen analiz değerleri arasında önemli farklılıklar ortaya çıkmıştır. Bu önemli farklılık nedeniyle herhangi bir yöntemi işaret etmek söz konusu olamamıştır.

Çizelge1. Katı Örneklerin Yöntemlere Göre Humik Asit Analizleri (%)

Ö. No	BaCl ₂	Hmvita	TSE	HCl	ACC	CDFA	Polvrm	Mesa	Krulen	Etiket
1	65.9	0.90	16.2	78.5	48.8	13.7	18.0	3.51	8.61	88.5
2	73.9	0.60	11.5	82.1	37.2	3.23	14.6	3.25	7.09	86.7
3	67.3	1.65	13.7	77.1	43.9	3.16	13.9	3.39	7.67	46.4
4	60.3	11.1	14.9	70.2	54.6	18.8	23.5	6.08	12.7	53.2
5	67.4	1.65	15.6	76.1	37.1	5.07	13.8	3.52	14.4	26.0
6	2.27	47.9	56.7	94.0	85.2	89.4	37.3	19.7	47.9	65.5
7	56.6	55.6	59.8	86.0	85.1	97.7	25.6	20.4	51.2	65.5
8	78.1	61.7	65.7	92.1	84.6	107.4	25.3	25.4	36.7	68.0
9	21.8	51.6	48.8	84.9	94.9	93.3	67.8	47.1	47.4	72.0
10	31.3	75.8	62.1	69.7	84.4	73.2	42.0	28.3	36.1	87.3
11	40.5	53.0	66.3	93.2	98.9	98.8	54.4	59.4	68.1	80.0
12	46.6	45.2	51.0	74.9	94.2	98.1	86.9	53.5	50.4	74.0
13	84.7	3.65	50.3	93.3	93.6	96.8	83.0	46.1	50.2	67.7
14	83.3	3.10	43.1	93.0	25.5	27.7	59.5	8.05	48.5	66.1
15	82.9	2.20	43.8	97.1	25.7	27.6	38.9	8.37	50.4	65.8
16	87.1	2.90	49.8	93.0	31.2	24.3	43.2	9.6	47.2	65.5
17	84.2	3.70	45.7	97.3	24.9	28.4	50.4	9.24	49.3	75.0
18	77.4	1.80	47.0	89.8	27.1	23.1	35.0	9.11	47.8	61.4
19	91.8	18.0	56.9	105.4	36.8	20.0	26.4	7.80	45.3	75.0
20	92.3	51.5	20.9	93.4	80.7	64.1	61.0	39.8	54.6	70.0
21	88.1	24.2	47.6	89.5	82.2	31.3	35.6	11.8	36.8	65.0
22	44.4	43.9	48.8	102.4	21.7	53.3	59.6	24.4	32.9	85.0
23	70.4	6.90	29.7	99.6	73.9	12.2	18.6	3.99	17.9	85.0
24	56.3	61.7	69.3	102.6	96.0	70.1	73.9	63.7	64.4	80.0
Std.	99.8	87.4	87.3	90.8	98.8	99.0	71.4	113.4	40.5	99.0

Çizelge 2 Sıvı Örneklerin Yöntemlere Göre Analiz Sonuçları (%)

Ö.No	BaCl ₂	Humvt	TSE	HCl	ACC	CDF A	Polvm	Mesa	Krulen	Etiket
101	4.76	1.55	4.66	7.15	Yöntem	11.1	6.20	0.55	0.69	4,00
102	14.8	11.6	16.7	17.9	Çalış	15.4	26.4	14.6	6.87	16.8
103	20.9	13.4	13.8	25.6	madı -	14.1	16.3	13.2	11.2	18.4
104	13.9	10.8	11.7	17.3	-	6.95	15.7	7.18	5.76	22.1
105	12.2	8.15	9.61	15.3	-	7.65	11.9	6.99	2.90	17.2
106	12.5	7.05	9.39	15.3	-	6.55	15.3	6.36	4.22	16.0
107	16.7	11.6	14.1	13.2	-	22.5	29.7	15.4	10.5	15.0
108	16.7	12.0	22.5	17.7	-	25.6	24.0	14.6	14.3	15.0
109	17.8	12.6	15.7	22.1	-	25.9	25.4	16.3	11.3	15.0
110	17.2	8.00	14.9	18.9	-	6.25	17.0	8.52	6.44	15.0
111	17.1	8.65	16.3	19.6	-	14.0	17.2	8.01	3.38	15.0
112	17.7	7.35	17.1	18.9	-	10.8	14.6	8.36	5.22	15.0
113	17.4	8.30	15.4	22.2	-	12.9	16.1	9.72	7.19	15.0
114	12.5	5.85	14.9	14.4	-	7.4	14.1	6.23	3.53	15.3
115	15.5	8.80	17.7	17.6	-	10.7	6.20	8,27	6.72	16.8
116	17.4	7.98	15.5	13.5	-	14.1	4.2	2.32	5.40	15.0
117	18.2	6.55	14.5	16.5	-	24.4	11.6	10.0	5.76	15.0
118	10.8	5.05	11.8	8.21	-	17.3	10.2	4.74	3.96	12.0
119	7.3	1.2	32.6	25.8	-	90.4	3.7	2.44	0.62	22.0
120	27.7	17.3	39.2	18.8	-	90.4	12.8	19.9	14.9	18.0

Bu tür çalışmalarda kullanılan diğer bir istatistiksel değerlendirme yöntemi sınıfçı korelasyon katsayılarının kontrolüdür. Sürekli değişkenler için aynı deney şartları altında, farklı yöntemlerle yapılan ölçümler arasındaki ilişkiyi yada aynı değerlendiriciye ait tekrarlanan ölçümler arasındaki ilişkiyi hesaplamak için kullanılan en popüler ölçüm yöntemleri Sınıf içi korelasyon katsayısıdır. Bu çalışmada yöntemler ile etiket değerleri arasındaki sınıfçı korelasyonlarının karşılaştırılması yapılmıştır. Çizelge 3'den görüldüğü üzere ele alınan örneklerden pH sı 4-7 arasında humik asit formundaki örnekler ve pH 9-14 humat formundaki örnekler ayrı ayrı karşılaştırılmış ve korelasyon katsayıları verilmiştir.

Çizelge 3. Örneklerin pH'larına göre H.Asit içeriklerinin Etiket x Yöntem ilişkisi

Sınıfçı korelasyon	BaC l	Humv t	TS E	HC l	AC C	CDF A	Polvr m	Mes a	Krulen	
pH 4-7	0.86	0.15	0.56	0.87	0.25	0.21	0.48	0.11	0.43	
pH 9-14	0.43	0.65	0.64	0.89	-0.17	0.60	0.65	0.61	0.79	
Uyumu	0.90 < mükemmel, 0.89 – 0.80 yüksek,						0.70 > uyumlu değil			

Humik Asit formundaki örnekleri analizlerinde BaCl₂ ve HCl (Azeri) yöntemi etiket değerleriyle yüksek derecede uyumlu olmuştur. Çizelge 3’de yöntemler ile etiket değerleri ile sınıfıçı korelasyonlarının karşılaştırılması yapılmış humik asit karakterli (pH’sı 4-7) olan materyallerin sınıfıçı korelasyonları BaCl₂ yöntemi için 0.86 ve HCl yöntemi için 0.87 olarak bulunmuştur. pH 9-14 arasındaki Humatlar için HCl yöntemi sınıf içi korelasyon katsayısı 0.89 olmuş ve etiket değerleri ile yüksek uyum göstermiştir. Bu tür asidik özellikteki pH4-7 olan materyaller için BaCl₂ ve HCl, alkali (pH 9-14) olan humatlarda ise HCl yönteminin uygulanabilir olduğu ortaya çıkmaktadır. Amjad ve ark. (2001) BaCl₂ ve optik yoğunluk gibi metotların denendiğini ve en yüksek humik asit içeriğinin BaCl₂ metodu ile belirlendiğini bildiren çalışma ile bu çalışma uyumlu olmuştur. New York’ta Lobel Chemical Corp laboratuvarı NaOH ve KOH gibi alkali çözeltiler ile yapılan ekstraksiyonda linyit, leonardit ve kömür gibi ham maddelerdeki humik asitlerin çözüldüğü, ama humik asit tuzlarının yani humatların analizinde BaCl₂ yöntemi kullanıldığını bildirmektedir (Schileman,2004). Ancak bu çalışmada humik asitlerin analizinde BaCl₂ yöntemi uygun iken, humatlar için HCl yöntemi uygun olmuştur.

3.2. Standartlarla Yapılan Çalışma:

Örneklerle yapılan yöntem çalışmaları sonuçlarını özetlemek gerekirse; BaCl₂ ve HCl yöntemlerinin uygulanabilir olduğunun ortaya çıktığı belirtilmişti. Burada ikinci bir adım olarak içeriği bilinen standart materyaller ile belirli yöntemler çalışılarak yöntem seçilme yoluna gidilmiştir. Ancak standart materyallerin yeterli miktarda bulunamaması ve yöntemlerde fazla miktarda kullanılması gerektiğinden uyumu yüksek olan ve halen uygulanmakta olan yöntemlerle yeniden bir çalışma yapılmıştır. Bu amaçla yukarıda belirtildiği gibi uygulanabilir olduğu ortaya çıkan BaCl₂ ve HCl yöntemleri ile ayrıca halen yürürlükte olan TSE yöntemi ve yaygın olarak bazı ülkelerde halen kullanılan CDFA yöntemi seçilmiştir. Seçilen bu yöntemlerle standart olarak seçilen 3 materyalde çoklu tekrarlı analizler yapılma yoluna gidilmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmada 3 ayrı özellikte standart materyal ile çalışılmıştır. Analizler materyal miktarının elverdiği olanaklar içerisinde tekrarlamalı olarak yapılmıştır.

- A. Humik Asit A standardı (% 80 H.A.asidik, pH 5,Aldrich)
- B. Humik Asit Sodyum Tuzu B standardı(% 60 H.A., bazik, pH 9,2, Acros Organics)
- C. İnternational Humic Substance Society (IHSS, ABD) Humik asit C standardı (% 97,4 H.A.asidik, pH 3,23)

Bu 3 ayrı özellikteki standart materyal ile 4 ayrı yöntemle çok tekrarlamalı olarak humik asit analizleri yapılmış ve sonuçları Çizelge 4’de verilmiştir.

Çizelge 4. Standart A,B,C'nin Dört Yöntemle Elde Edilen Humik Asit İçerikleri (%) ve Değerlendirme

	Standart A Humik Asit ALDRICH No:53680,Kül %20 pH=5,0 H.asit değeri %80				Standart B Humik Asit NaTuzu Acros Organics No:120861000, pH=9,69 H.asit değeri %60				Standart C Humik Asit IHSSLeonardite No:1S104H-5, pH=3,23 H.asit değeri %97			
	TSE	BaCl	HCl	CDFA	TSE	BaCl	HCl	CDFA	TSE	BaCl	HCl	CDFA
Tekrarlamalar	51.92	89.94	99,7	96.5	31.55	15.16	89.2	78.8	86.6	89,7	94.8	98.6
	51.04	88.99	99,9	97.9	37.53	16.35	88.7	77.9	89.9	89.6	95.8	97.6
	51.62	89.31	99,8	97.8	27.81	17.81	97.1	75.6	85.7	90.1	96.6	97.8
	51.43	89.11	99,7	92.5	34.51	18.47	97	71.3	89.8	89.7	95.0	97.8
	48.46	88.94	99,72	94.7	38.06	14.38	89.4	72.8	85.4	89.9	98.4	98.8
	48.08	88.66	99,6	94.7	38.89	18.29	97	73.1	85.6	90.0	96.0	99.2
	51.24	88.39	99,2	91.5	39.37	17.56	78.6	68.1	85.0	89.8	-	99.8
	49.39	88.60	99,8	92.1	32.91	18.46	97.3	80.2	85.0	89.9	-	99.6
	53.33	89.16	99,6	94.3	38.60	15.71	97.2	80.1	89.7	-	-	99.2
	50.41	89.53	99,1	95	37.19	17.92	97.6	78.5	87.5	-	-	97.8
	47.10	88.65	99,7	96.3	37.92	17.62	97.1	78.3	85.4	-	-	99.8
	52.35	89.10	99,6	98	33.15	17.88	96.7	77.1	83.5	-	-	98.7
	52.16	91.03	99,9	98	40.40	19.69	97.7	77.1	-	-	-	97.0
	47.74	88.82	99,7	96.3	39.18	19.71	97.5	73.6	-	-	-	-
	50.85	89.09	-	97.5	37.96	16.83	-	74.7	-	-	-	-
	52.11	89.83	-	91.2	37.48	18.45	-	80.1	-	-	-	-
	53.71	89.96	-	97.4	40.20	16.98	-	79.8	-	-	-	-
	52.35	89.09	-	97.7	37.04	17.81	-	67.9	-	-	-	-
	47.98	89.83	-	95.4	32.7	19.38	-	78.3	-	-	-	-
	53.76	89.11	-	92.4	37.8	17.78	-	75	-	-	-	-
ortalama	50.9	89.3	99.6	95.4	36.5	17.6	94.1	75.9	86.5	89.9	96.10	98.6
p	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Söz konusu 4 yöntemle elde edilen analiz değerlerinin istatistiksel bakımdan incelenmesi sonucunda etiket değerinden önemli derecede farklılık gösterdiği saptanmıştır. Bu her yöntemle analiz edilen standart materyalin içeriğinin farklı yöntemlerle farklı olduğu anlamına gelmektedir. Bu önemli farklılık herhangi bir yöntemin seçimine olanak vermemektedir.

4. Sonuç

Sonuç olarak bu çalışmada organik materyallerde humik asit miktarının belirlenmesinde 9 ayrı yöntem ele alınmıştır. Projede ele alınan yöntemler ve örnekler çerçevesinde değerlendirmeler yapılmaya çalışılmıştır. Ürün üzerindeki etiket bilgileriyle yöntemlerle elde edilen analiz değerleri arasında istatistiksel olarak önemli farklılıklar bulunmuştur. Humik asit formundaki materyallerin analizlerinde BaCl₂ ve HCl metodu etiket değerleri ile yüksek uyum göstermiştir. Humik asit tuzları olan ve pH değerleri 9-14 arasında olan humatların analizlerinde ise HCl yöntemi uyumlu bulunmuştur. Organik materyallerde Humik Asit analizinde halen dünyada kabul görmüş bir yöntem bulunmamaktadır. Her ülke kendine göre bir yöntem kullanmakta ve humik asit analizinde hangi yöntemin uygun olduğu konusunda fikir birliği bulunmamaktadır. Bunun başlıca nedenleri humik asitlerin çok moleküllü yapıları üzerindeki çalışmaların hala tamamlanamamış olması, humik asit elde edilen kaynakların hem form hem ana kaynak olarak farklılık göstermesi olarak açıklanabilir. Halen piyasada bulunan humik asit içeren ve tarımda kullanılan materyallerin bir kısmı asit özellikli Humik asit formunda bir kısmı ise alkalide çözülmüş Humik Asit Tuzları olarak

bulunmaktadır. Belki asit ve alkali formdaki materyallerin, yani ham ana materyal ile alkalide eritilmiş olarak elde edilmiş materyallerin farklı yöntemlerle analiz edilmesi gerekecektir. Ancak hala hangi özellikteki materyalin hangi yöntemle analiz edileceği net olarak belirlenememiş ve çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Yeni yöntemlerin geliştirilmesine ve çalışmaların uluslararası düzeyde yapılmasına ihtiyaç bulunmaktadır. Ancak bugüne kadar yapılan çalışmalar yeterli değildir. Humik asit analiz yöntemleri konusunda uluslararası birliktelik sağlanmalı, gelişmiş laboratuvarlarla ve ilgili kurumlarla bağlantılı olarak araştırmalar yapılmalı ve uluslararası kabul görececek bir yöntemin geliştirilmesi çalışmaları devam etmelidir.

Teşekkür: Bu çalışmada beni destekleyen başta Enstitü Müdürümüz Sayın Dr. Bülent SÖNMEZ'e, Müdür Yardımcımız Dr. İbrahim GÜÇDEMİR'e, International Humic Substance Society (IHSS)'den standart örneği sağlayan Mr Paul R. Bloom'a, istatistiksel değerlendirmelerde yardımlarını esirgemeyen Arkadaşım Dr. Ayla ALTUN'a, Laboratuvar analizlerinde emek veren laborant arkadaşlarım Yaşar DİLBAZ, İsmail UĞURLU, Aydın YETİM, Hacı Mustafa AYDIN VE Hanefi İMAM'a çok teşekkür ederim.

Kaynaklar

- Amjad, F., Walia, D. and Gaines, B. 2001. A Comparative Evaluation of American Colloid Company. Procedure No: 3009,1998.U.S.A.
- Barium Chloride Method.1979. Steve Lobel Lobel Chemical Corporation 1556 Third Ave. New York 10128 USA
- California Department. of Food & Agriculture .1983. CDFA Meth No:HA4/JC 2/14/86. U.S.A.
- Enerex 2004. Some Humifulvate Science.(www.Enerex.ca)
- Fataftah, A.K., D.s.Walia, B. Grains and S.I. Katob.2001. A Comperative Evaluation of known Liquid Humic Acid Analysis Methods. Humic Substances: Structures, Models. Arctech, Inc, chantilly, VA 20151. USA
- Karr, M. 2001. Oxidized Lignites end Eztracts from Oxidized Lignites in Agriculture.ARCPACS Cert. Prof.Soil Sci. (http://www.humates.com)
- Krulen, R., Gür,K., Pehlivan,E., Bayramov,D. Kurbanlı,S. ZenginM.,Ozcan ,S, Zengin,M.,Ozcan,S ve Yılmaz,Z.2002, A Case Study On The Production of Humic Acid Substances From The Low Grade Lignites And Their Effects Upon The İmprovement Of Some Physical Conditions Of A Coarse Sandy Loam Soil. Türk.Topr.İlm.Dern. Bildiri Özetleri. Çanakkale.
- ISO 5073. 1999 (TSE 5869). Brown Coals and Lignites- Determination oh Humic Acids. Second Edition Intern. Organisation of Standardiation Switzerland
- Kural, O.1978.Türkiye Linyitlerinde Humik Asit Dağılımının İncelenmesi. Doktora Tezi,İstanbulTeknik Üniversitesi Maden Fak.Yayınları

Lobel Chemical Corporation, New York, USA.

Mayhew, L. 2005. Humic Substances as Agronomic Inputs in Biological Agricultural Systems. Edited by Gary Zimmer Humic Substances in Biological Agric. Systems. Acres USA Magazine, Midwestern Bio-AG

Mesa Verde Resources Co./ABD www.humates.com/Methodology.htm

Poliverim Ekstra Yönt. 2000. Edward S.,Babcock Sons Inc.P.O.Box:432 Riverside

Tan, Kim Howard. 1993. Principles of Soil Chemistry. Department of Agronomy

The Uni. of Georgia Athens. Marcel Dek. Inc. ISBN 0-8247-8989-x. USA