

## BAZI PODSOL HUMİN ASİTLERİNİN GÖRÜLEBİLİR ALAN ABSORBSİYON SPEKTRUMLARI

Hüseyin Savaş BAŞKAYA\*

### ÖZET

*Bu araştırmada bazı Podsol Humin asitlerinin dört dalga boyunda (400, 500, 600, 700 nm ler) absorbsiyon spektrumları ölçülmüş ve hesaplanan ekstinksiyon oranları, 400/500 nm (EO 45), 500/600 nm (EO 56) ve 600/700 nm (EO 67) iki boyutlu bir koordinat sistemi üzerine yerleştirilmiştir. Podsol Humin asitlerinin ekstinksiyon oranlarının koordinat sistemi üzerinde gruplaştığı ve literatürden alınan benzer değerlerin (Türk çay toprakları ve bir Linyit kömürüne ait) oluşturduğu diğer gruplardan bu grubun açıkça ayrıldığı görülmüştür. Podsol Humin asitlerinin çözeltilerinde yapılan görülebilir alan absorbsiyon spektrumları ölçümlerinin değerlendirilmesi ile elde edilen bulgular, Podsol Humin asitlerinin karakterizasyonu için önemli bir kriter oluşturmaktadır.*

### ZUSAMMENFASSUNG

#### Sichtbare Absorptionsspektren einigen Podsol-Huminsäuren

*In dieser Arbeit wurden die Absorptionsspektren von einigen Podsol-Huminsäuren bei den vier Wellenlängen (400, 500, 600, 700 nm) gemessen und berechneten Extinktionsquotienten 400/500 nm (EO 45), 500/600 nm (EO 56) und 600/700 nm (EO 67) in einem zweidimensionalen Koordinatensystem eingetragen. Die Extinktionsquotienten der einzelnen Podsol-Huminsäuren bilden in dem Koordinatensystem Gruppen, die sich auch von der Fachliteratur genommenen ähnlichen Gruppen (aus Türkischen Teeböden bzw. Braunkohle) deutlich unterscheiden. Die Befunde, die durch die Auswertung der sichtbaren Absorptionsspektren von Podsol-Huminsäurelösungen gewonnen werden, bilden für die Charakterisierung der Podsol-Huminsäuren ein wichtiges Kriterium.*

### GİRİŞ

Toprak organik maddesi toprakların üzerinde yetişen bitkiler için doğrudan doğruya ve dolaylı yollardan bir çok olumlu etkiler yapmaktadır. Dolaylı etki bitki bünyesinin dışında toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilemek tarzında ce-

\* Doç. Dr.; U.Ü. Necatibey Eğitim Fakültesi, Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Balıkesir.

reyan etmektedir. Doğrudan doğruya etki ise çeşitli organik moleküllerin kök tarafından bitki bünyesine alınmasından sonra madde değişimi reaksiyonlarına katılması ile meydana gelmektedir.

Toprak organik maddesini oluşturan bileşiklerin bitkiler üzerine olan etkilerini dikkate alarak, doğrudan doğruya ve dolaylı etkileri aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür<sup>1</sup>.

Dolaylı etkiler:

A) Fiziksel özelliklere etki,

- 1- Poroziteye dolayısıyla havalanma, kapillarite ve kök gelişimine olumlu etkiler,
- 2- Koyu renk nedeniyle toprakların ısınması ve erken tava gelmesine yardımcı olma,
- 3- İyon değişim kapasitesine yüksek kapasiteleri ile katkı.

B) Kimyasal olaylara katılma,

- 1- Topraktaki ayrışma, değişim ve yeniden oluşum olaylarına iştirak,
- 2- Mineralizasyonla anorganik besin elementlerinin sağlanmasına katkı,
- 3- Redoks reaksiyonlarına katkı,
- 4- Ağır metal kompleksleri oluşturma

Doğrudan doğruya etkiler:

A) Ağır metal iyonlarının kompleksler halinde alımı ve iletimi,

B) Madde değişimine katılma.

Toprak organik maddesi içerisinde yer alan, topraklardan alkali çözeltileri ile (örneğin % 0.5 lik NaOH çözeltisi) ekstrakte edilebilen ve hidroklorik asit gibi kuvvetli asitlerle tekrar çöktürülebilen organik bileşikler toplamı Humin asitlerini oluşturmaktadır. Humin asitlerinin çoğu üç boyutlu kolloidal bileşiklerdir, molekül ağırlıkları da genellikle 5000-100000 arasındadır. Bunların asit karakterleri ve yüksek kation değiştirme kabiliyetleri özellikle molekülleri üzerinde yer alan karboksilat ( $-COOH$ ) ve fenolat ( $Ar-OH$ ) gruplarının varlığına dayanır<sup>2</sup>. Humin asitleri çeşitli topraklarda toprak organik maddesi içerisinde farklı oranlarda bulunmaktadır. Örneğin, total organik karbonun % si olarak Podzollarda 13.5-16.8, Koyu gri orman topraklarında 28.2-36.6, Çernozyemlerde 36.3-40.5, Türk çay topraklarının (Sarı kırmızı podsolik topraklar) üst horizonlarında 12.6-27.7 Humin asidi karbonundan oluşmuştur<sup>3-4</sup>. Natkina ve Kononowa adlı araştırmacıların belirlemelerine göre Humin asitlerinin kation değişim kapasiteleri izole edildikleri topraklara bağlı olarak farklılıklar göstermektedir<sup>5</sup>. Ancak Humin asitlerine ait bu değerler analizi yapılan tüm örneklerde toprak organik maddesinin değişim kapasitesinden daha yüksek bulunmaktadır. Flaig ve ark.<sup>5</sup> çeşitli araştırmacılara dayanarak, Humin asitlerinin 150-500 meq/100 gr kation değişim kapasitesine sahip olduğunu ve Humin asitlerinin karbon % leri arttıkça kapasitenin de yükseldiğini bildirmektedirler.

Topraklar için son derece önemli olan bu fraksiyonun tanınması ve yapısının açıklanabilmesi amacıyla uzun yıllardan beri çok sayıda araştırmacı tarafından çalışmalar yapılmaktadır. Toprak organik maddesi ve bu materyalin içerisinde yer alan en önemli fraksiyon olan toprak Humin asitleri, yapılarının aydınlatılması güç olan karmaşık ve değişken bir sistem oluşturmaktadırlar. Bazı araştırmacılar Humin asitlerinin yapı taşlarını ve bunların inşa biçimini açıklamaya çaba sarfederken, bir kısım araştırmacılar da bazı fizikokimyasal yöntemlerle Humin asitlerini karakterize edip



sınıflandırma çalışmaları yapmaktadırlar<sup>6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17.18</sup>.

Bu çalışmanın amacı alkali ekstraksiyonu ile elde edilen bazı Podsol Humin asitlerinin görülebilir alan absorpsiyon spektrumlarından faydalanarak karakterizasyonlarına katkıda bulunmaktır.

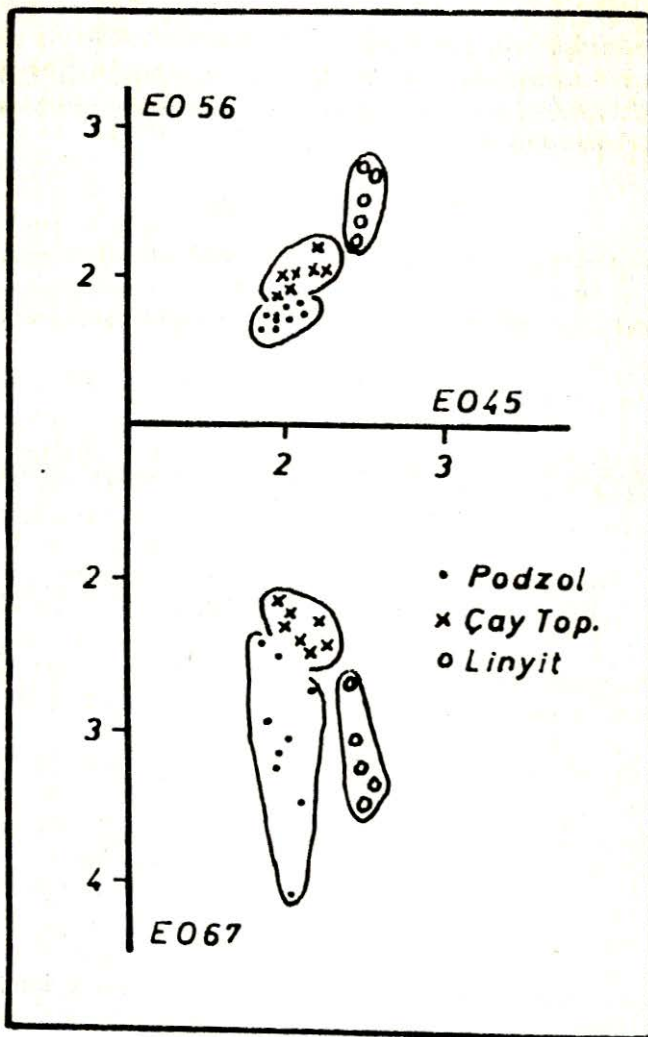
### MATERYAL ve METOD

Araştırma materyali Almanyanın Niedersachsen eyaletinde yer alan bazı Podsol topraklara ait farklı horizonlardan alınan dokuz toprak örneğinden elde edilen Humin asitleridir. Araştırma materyali ile ilgili diğer bilgiler Tablo I de görülmektedir.

Tablo: I  
Araştırmada Kullanılan Humin Asitlerinin Ekstrakte Edildiği  
Podsol Topraklara Ait Bilgiler

Örnek Sıra No.	Toprağın Yeraldığı Bölge	Alınan Horizon	Derinlik (cm)
1	Grünenplan	A	0 - 10
2	Grünenplan	B	45 - 55
3	Spechts-Hohlweg	B	10 - 20
4	Plumhof-Kiefernwald-West	A <sub>2h</sub>	4 - 12
5	Plumhof-Kiefernwald-Nord	A <sub>1</sub>	5 - 15
6	Plumhof-Kiefernwald-Nord	B <sub>hs</sub>	45 -
7	Meitze-Grube-I	A <sub>2e</sub>	4 - 12
8	Meitze-Grube-I	B <sub>hst</sub>	12 -
9	Meitze-Grube-II	B <sub>hs</sub>	10 - 13

Humin asitlerinin izole edildiği dokuz toprak örneği hava kuru hale geldikten sonra öğütülmüş ve 0.2 mm lik elekten geçirilmiştir. Max. 0.2 mm boyuta indirilen topraklarda organik karbon miktarları Rhiem-Ulrich Metodu<sup>19</sup> ile belirlenmiştir. Daha sonra 5 gr toprak örneğinden 0.1 N NaOH çözeltisi ile laboratuvar sıcaklığında ekstrakte edilen Humin maddelerinden derişik sülfirik asit ile 1 pH da Humin asitleri çöktürülerek ayrılmışlar ve tekrar 0.1 N NaOH çözeltisi ile çözülerek toplam hacimleri 50 ml ye tamamlanmıştır<sup>4</sup>. Humin asitlerinin karbon miktarlarının (toprağın % si olarak) belirlenmesi yine Rhiem-Ulrich Metodu ile yapılmıştır. Çözelti halindeki Humin asitlerinde Unicam SP 3000 Otomatik Spektrofotometre ile 400, 500, 600, 700 nm dalga boylarında ekstinksiyon okumaları yapılmıştır (doğrudan doğruya okuma yapılamayan koyu renkli örnekler, 500 nm de yaklaşık 0.6 absorbans verinceye kadar seyreltilmişler ve sonra okumalar yapılmış, sonuçlar kıyaslanabilir olması için okunan değerlerden hesapla 1 gr toprak/10 ml Ekstrakt olacak şekilde düzeltilmiş değerler bulunmuştur). Elde edilen değerlerden total organik karbon içerisindeki Humin asidi karbon % leri ile, 400/500 (EO 45), 500/600 (EO 56) ve 600/700 (EO 67) nm lerdeki ekstinksiyon oranları hesapla bulunmuştur.



Şekil: 1  
NaOH Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Podzol Humin Asitlerinin Çay Toprakları ve Linyit Kömüründen Ekstrakte Edilmiş Humin Asitlerine Ait Değerlerle Karşılaştırmalı Spektrum Diyagramları.

## ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

Analitik metodlar ve hesaplamalar ile elde edilen sayısal bulgular topluca Tablo II de gösterilmiştir. Tablonun incelenmesinden görülebileceği gibi, analizi yapılan toprak örneklerinin total organik karbon miktarları % 0.89-13.00 arasında değişmektedir. Humin asidi karbonu ise toprakların % si olarak 0.37-5.60 değerleri arasında yer almaktadır. Humin asitlerinin karbon miktarları araştırmanın yapıldığı



örneklerde total organik karbonun % 18.5-44.7 sini oluşturmaktadır. Bu değerler Kononowa<sup>3</sup> tarafından bildirilen değerlerden (% 13.5-16.8) önemli ölçüde yüksek bulunmuştur. Bu farklılığın nedeni Kononowa'nın araştırdığı topraklarla, bu çalışmada analizi yapılan toprakların farklı iklim bölgelerinde yer alması ve dolayısıyla farklı organik artıkların farklı huminleşme şartları altında toprakların Humin maddelerini oluşturmaları olabilir. Ayrıca, bilindiği gibi Humin asitlerinin ekstraksiyonunda seçilen metod da ekstrakte edilen madde miktarını etkilemektedir.

Humin asidi çözeltilerinde ilk optik ölçümler Oden tarafından 1920 li yıllarda yapılmıştır<sup>20</sup>. Bu araştırıcı Humin asitlerinin çözeltilerinde yapılacak kolorimetrik ölçümlerin toprak organik maddesinin huminleşme derecesi için bir kriter oluşturabileceğini, toprak organik maddesinin huminleşme oranı arttıkça Humin asidi ekstraktlarının renginin de koyulaştığını belirtmektedir. Son 30-35 yıl içerisinde konu ile ilgili olarak yapılan çalışmalar, Humin asidi çözeltilerinde 400-700 nm ler arasında absorpsiyon spektrumlarının bulunması ile farklı orijinlere sahip Humin asitleri arasında bir ayarımın da yapılabileceğini göstermiştir<sup>8.9.11.15</sup>. Özellikle Salfeld'in çalışmaları<sup>8.9.10</sup> ile görülebilir alan absorpsiyon spektrumlarının kullanım şekli ayrı bir anlam kazanmıştır. Salfeld'e göre Humin asidi çözeltilerinde görülebilir alanda yapılan ölçümlerin sonuçları (400 nm den itibaren belirli aralıklarla 700 nm'e kadar) doğrusal bir değişimden bazı sapmalar göstermektedir. Salfeld bu sapmaların her Humin asidi için karakteristik işaretler taşıdığını ve bazı ekstinksiyon değerlerinin oranlarının (400/500, 500/600 ve 600/700 nm ler) bir koordinat sistemi üzerine işaretlenmesi ile farklı orijinlere sahip Humin asitlerinin birbirinden kolaylıkla ayırdedilebileceğini belirtmektedir<sup>9.12</sup>.

Tablo II de görülen ekstinksiyon değerleri 400-700 nm'ler arasında doğal bir sayısal azalma göstermektedir. Bütün örneklerde 400 nm de en yüksek ve 700 nm de de en düşük değerler ölçülmüştür. Bu değerler dokuz ayrı örneğe ait Humin asitlerinin benzer yapıda olup olmadığını göstermekten oldukça uzaktır. Zira hangi toprağa ait olurlarsa olsunlar Humin asitlerinde aynı eğilim görülmektedir<sup>12</sup>.

Şekil 1 de ise Tablo II de görülen ekstinksiyon oranları iki boyutlu bir koordinat sistemine aktarılmış olup, kıyaslama yapabilmek amacıyla literatürden<sup>4.12</sup> alınan, toprak reaksiyonu (pH) ile yüksek organik karbon muhtevası bakımından analizi yapılan Humin asitlerinin ait olduğu topraklara yakın değerler gösteren, Türk çay topraklarının ve bir linyit kömürünün 5 ayrı pH da ekstrakte edilen Humin asitlerine ait benzer şekilde hesaplanmış oransal değerleri de aynı sisteme yerleştirilmişlerdir (Çay topraklarına ait değerler P1 0-5 cm ve 5-15 cm, P2 0-10 cm ve 10-25 cm, P3 0-10 cm ve 10-20 cm, P4 10-20 cm örneklerine aittir).

Şekilde açıkça podsol Humin asitlerine ait örneklerle diğer Humin asitlerine ait örneklerin ayrı ayrı gruplaştıkları görülmektedir. Bu gruplaşmalar, görülebilir alan absorpsiyon spektrumlarının söz konusu Humin asitlerinin birbirlerinden ayrılabilmesi ve karakterizasyonu için bir kriter olabileceğini göstermektedir.

**Tablo: II**  
**Analitik Metodlar ve Hesaplamalarla Elde Edilen Sayısal Bulgular**

Örnek No.	Topraktaki C % si		(2) x 100 (1)	Hesapla Bulunan Kıyaslanabilir Ekstinksiyon Değ. (1 gr Top/10 ml Çöz. için)				Ekstinksiyon Oranları		
	Tot. Org. C (1)	Humin As. Fr. C (2)		400	500	600	700	EO 45	EO 56	EO 67
	1	5.48	1.95	35.6	40.13	18.92	10.37	3.08	2.12	1.83
2	0.89	0.37	41.6	8.31	4.29	2.48	0.82	1.94	1.73	3.18
3	2.65	0.49	18.5	8.59	4.23	2.48	0.63	2.03	1.71	4.12
4	7.48	2.20	29.4	48.72	22.88	13.12	4.79	2.13	1.74	2.74
5	5.86	1.94	33.1	55.08	29.72	18.02	7.36	1.85	1.65	2.45
6	13.0	5.20	40.0	72.42	36.22	20.54	7.10	2.00	1.77	3.08
7	4.49	1.04	23.2	20.25	10.39	6.17	2.45	1.95	1.69	2.52
8	2.91	0.56	19.2	10.39	5.52	3.24	1.10	1.88	1.71	2.95
9	12.5	5.60	44.7	152.3	78.45	47.33	14.66	1.94	1.66	3.25



## KAYNAKLAR

1. FLAIG, W.: Einwirkung von organischen Bodenbestandteilen auf das Pflanzenwachstum, Landwirtschaftliche Forschung, 21/2, 103-127, 1968.
2. ÜNAL, H. ve H.S. BAŞKAYA: Toprak Kimyası, A.Ü.Z.F. Yayınları 759-Ders Kitabı 218, A.Ü. Basımevi-Ankara, 1981.
3. KONONOWA, M.M.: Soil organic matter. Pergamon Press, London, 1961.
4. BAŞKAYA, H.S.: Untersuchungen über die organischen Stoffe in türkischen Teeböden sowie deutschen Basalt-und Lockerbraunerden, Göttinger Bodenkundliche Berichte, 37, 1-182, 1975.
5. FLAIG, W., H. SÖCHTIG und H. BEUTELSPACHER: Einfluss der Humusstoffe auf die Umtauschkapazität der Böden, Landbauforschung Völkenrode, 13/1, 13-20, 1963.
6. FLAIG, W., U. SCHOBINGER und H. DEUEL: Umwandlung von Lignin in Huminsäuren bei der Verrottung von Weizenstroh, Chemische Berichte, 92, 1973-1982, 1959.
7. SALFELD, J. Chr.: Die Charakterisierung von Huminstoffen durch Differenzspektrogramme, Mitteilung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 4, 289-290, 1965.
8. SALFELD, J. Chr.: Untersuchungen zur Klassifizierung der organischen Bodensubstanz, Mitteilung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 8, 133-135, 1968.
9. SALFELD, J. Chr.: Optical Measurements on Humic Systems, Humus et Planta, 257-266, 1971.
10. SALFELD, J. Chr.: Methodik zur Charakterisierung von Huminstoffsystemen, Deutsch-Französisches Kolloquium zum Thema "Problematik ferralitischer und hydromorpher Böden" vom 5.6 - 8.6.1973 in der FAL/Braunschweig, BRD, 1973.
11. SALFELD, J. Chr., H. SÖCHTIG und W. FLAIG: Automatisierung der Charakterisierung von Huminstoffsystemen und statistische Auswertung der Ergebnisse im Institut für Biochemie des Bodens, 10. Uluslararası Toprak İlimi Cemiyeti Kongresi (MOSICAM), 1974.
12. SALFELD, J. Chr.: Ultraviolet and visible absorption spectra of humic systems, Prociding Int. Meet. Humic Substances, Nieuwersluis 1972, 269-280, 1975.
13. FLAIG, W., F. SCHEFFER und B. KLAMROTH: Zur Kenntnis der Huminsäuren VIII. Mitteilung: Zur Charakterisierung der Huminsäuren des Bodens, Z. Pflanzenern. Düng. Bodenk., 71(116)/1, 33-57, 1955.
14. BUTLER, J.A.H. und J.N. LADD: Wirkung von Extraktionsmittel und Molekülgröße auf die optischen und chemischen Eigenschaften von Bodenhuminsäuren, Austral. J. Soil Res., 7, 229-239, 1969.
15. KONONOWA-M.M. und N.P. BELCHIKOVA: Versuch einer Charakterisierung der Natur der Bodenhuminsäure mit Hilfe der Spektrophotometrie, Doklady Akad. Nauk. SSSR 72/1, 125-128 (rusçadan almancaya tercüme metin) 1950.

16. KUMADA, K.: Studies on the colour of humic acids, Part 1: On the concepts of humic substances and humification, *Soil Sci. and Plant Nutr.*, 11-12, 151-156, 1965.
17. WELTE, E.: Über die Entstehung von Huminsäuren und Wege ihrer Reindarstellung, *Z. Pflanzenern. Düng. Bodenk.*, 56, 105, 1952.
18. FLAIG, W.: Chemie der Humustoffe, *Suomen Kemistilehti*, A33, 229, 1960.
19. RHIEM, H. und B. ULRICH: Quantitative kolorimetrische Bestimmung der organischen Substanz im Boden, *Landw. Forschung*, 6, 173-176, 1954.
20. ODEN, S.: Die Huminsäure, Dresden und Leipzig, 96-109, 1922.