



Leonardit Kökenli Organik Materyallerin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Tülin PEKCAN¹, Bihter ÇOLAK ESETLİLİ²,
Hatice Sevim TURAN¹, Erol AYDOĞDU¹

¹Zeytinçilik Araştırma Enstitüsü, Üniversite Caddesi No:43 35100, Bornova, İzmir, Türkiye

²Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Bornova, İzmir, Türkiye

*e-posta: tulin.pekcan@tarim.gov.tr

Geliş Tarihi: 03.05.2017; Kabul Tarihi: 25.10.2017

Öz: Leonardit toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik aktivitesini artıran ve yüksek oranda humik ve fulvik asit içeren, toprağa uygulandığında toprakta alnamaz halde bulunan bitki besin elementlerinin bitkiler tarafından alınabilir hale geçmesini sağlayan organik bir materyaldir. Ülkemizde organik toprak düzenleyiciler grubunda yer alan leonarditler oluşum şartlarına göre farklı kalitelerde bulunabilmektedir. Bu nedenle, ülkemizde kullanılan yerli ve yabancı kaynaklı 28 adet leonardite ait bazı fiziksel ve kimyasal analizler Resmi Gazetenin, 20.03.2014 tarih ve 28956 sayılı Yönetmeliğinde belirtilen analiz yöntemlerine göre yapılmış ve değerlendirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda leonarditlerin farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere (pH, EC, organik madde, toplam humik+fulvik asit, C/N, KDK, makro ve mikro bitki besin elementleri ve ağır metal) içeriklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca leonardit örneklerinin % 71.42'si (20 adet) ülkemizde kullanılan ilgili yönetmeliğin tolerans sınırları dışında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Leonardit, humik asit, organik madde, kimyasal analiz.

Determination of Some Physical and Chemical Properties of Organic Materials Originated From Leonardite

Abstract: Leonardite is an organic structure which increases physical, chemical and biological activities of the soil and contains a high proportion of humic and fulvic acid, enabling the plant to absorb the plant nutrients which are insoluble in the soil when applied to the soil. Leonardites which are in the group of organic soil conditioners in our country are in different qualities according to the formation their conditions. For this aim, some physical and chemical analyses which belong to 28 leonardites with domestic and foreign origins used in our country have been done according to the analysis methods based on the Regulation of Official Gazette with the number 28956 and with the date March, 29, 2014. As a result of the analysis, it has been found that leonardites have different physical and chemical properties (pH, EC, organic matter (%), total humic+fulvic acid (%), C/N,

CEC (me 100 gr⁻¹), macroelements (%), microelements (mg kg⁻¹) and heavy metal (mg kg⁻¹) . According to the obtained data, 71.42 % of the leonardite samples (20) were determined to be outside the tolerance limits of the releveant regulation used in our country.

Keywords: Leonardite, humic acid, organic matter, chemical analyses.

Giriş

Ülkemiz topraklarının büyük bir bölümünün organik madde bakımından fakir olması nedeni ile organik madde içeriğini arttırmak için çeşitli materyaller kullanılmaktadır. 1990'lı yıllardan itibaren leonardit, bu materyaller içerisinde önemli bir yer tutmaktadır.

Leonardit, bitki ve hayvan kalıntılarının tarih öncesi zamanlarda gösel ortamlarda ve bataklıklarda çökerek basınç, sıcaklık ve anaerobik koşullarda volkanizma hareketlerinin de etkisiyle milyonlarca yılda parçalanıp bozuşması, humifikasyonu, oksidasyonu ve başkalaşıma uğraması sonucu tabakalaşmış, killi organik sedimanter bir kayadır. Sahip oldukları humik maddeler, şekilsiz, kısmen aromatik ve çok iyi bir şekilde tanımlanan diğer organik bileşikler gibi kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmayan maddelerdir (Akıncı, 2011). Bu maddeler fulvik asitler (FA), humik asitler (HA) ve humin maddeler olarak 3'e ayrılır. Humik maddelerin en önemli parçalarından biri humik asitlerdir. Humik asitler ve fulvik asitler alkali ortamda çözünen humus yapılarını temsil ederler (Akıncı, 2011; Ay, 2015). Humik asitler renkleri sarıdan siyaha değişen, bozulmaya dayanıklı, yüksek moleküler ağırlığa sahip, heterojen doğal kaynaklar olarak nitelendirilmektedirler. Doğal olarak oluşan bu materyallerin renkleri sarıdan siyaha kadar değişir, yüksek moleküler ağırlığa sahip olup bozulmaya dayanıklı heterojen maddelerdir. Toprağa veya bitkilere uygulanacak olan humik asitlerin bitki gelişimi ve besin maddelerinin alınımı üzerine etkili oldukları yapılan çalışmalarla belirtilmiştir (Kolsarıcı ve ark., 2005; Günaydın, 1999; Sözüdoğru ve ark., 1996; Feagbenro ve Agboola, 1993). Humin maddeleri, özellikle azotlu ve fosforlu gübrelerin parçalanmasını sağlayarak bunlardan yararlanma oranını artırması ile bitki beslenmesinde önem taşımaktadır (Karaçal ve Tüfenkçi, 2010). Bu nedenle de kullanımı her geçen gün artmakta olan leonarditler (humik asitler), Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından hazırlanmış olan "Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral, Özel Mikrobiyal ve Enzim İçerikli Organik Gübreler ile Toprak Düzenleyicilerin Üretimi İthalatı Piyasaya Arzı ve Denetimi" yönetmeliğinde "Organik Toprak Düzenleyiciler" adı altında açıklanmış ve her bir ürünün içerik kriterleri bu mevzuata göre sabitlenmiştir.

Humik asitler ülkemizde toprak düzenleyiciler olarak sınıflandırılırlar. Türkiye'deki toprak düzenleyiciler ile ilgili hazırlanan mevzuatın, humik asitlerin belirlenmesi ile ilgili bölümünde "TS 5869, ISO 5073 Kahverengi Kömürler ve Linyitler-Humik Asitlerin Tayini" isimli metotun katı örnekler için kullanılması önerilmektedir. Ancak humik asit analizinde uluslararası düzeyde kabul edilmiş standart bir yöntem bulunamamıştır. Ayrıca aynı örnekte birden fazla analiz yöntemi ile yapılan analizlerden elde edilen sonuçların birbirini tutmaması nedeni ile son yıllarda bu konu ile ilgili pek çok çalışma yapılmaktadır (Olivella ve ark., 2002; Özkan, 2007; Horwitz and Latimer, 2007; Aşık, 2008). Uluslararası Humik Maddeler Birliği (IHSS)'nin bildirmiş olduğu metod ise uygulama aşaması zor ve maliyeti yüksek bir yöntem olarak bildirilmiştir (Enerex, 2004).

Çalışmamızda, bitkisel üretimde kullanılan 28 adet yurt içi ve yurt dışı kaynaklı leonardit örneklerinin fizikokimyasal içerikleri belirlenmiş ve ilgili yönetmeliğimiz tarafından bildirilen değerlerle uyumlu olup olmadıklarının ortaya çıkarılması amaçlanmıştır. Ayrıca leonarditlerin makro, mikro besin element içerikleri ile ağır metal içerikleri de belirlenmiş ve olası çevresel etkilerinin de ortaya çıkarılması hedeflenmiştir.

Materyal ve Yöntem

Araştırma materyalini, konvansiyonel ve organik tarımda çok yaygın kullanılan, ticari olarak satışı yapılan yurtiçi ve yurtdışı kaynaklı 28 leonardit örneği oluşturmaktadır. Örnekler numune hazırlama standardına uygun olarak hazırlandıktan sonra önerilen yöntemlere göre analizleri yapılmıştır.

Örneklerde; pH ve EC ölçümleri (mS cm^{-1}) 1/10 potansiyometrik; nem analizi (%), AOAC (Association of official Analytical Chemists) official method 967.03 (Horwitz ve Latimer, 2007); $\text{NH}_4\text{-N}$ 'u (%), TS EN 15475 (TSE, 2010); $\text{NO}_3\text{-N}$ 'u (%), TS EN 15476 (TSE, 2010); $\text{NH}_2\text{-N}$ 'u (%), TS EN 15478 (TSE, 2010); Organik N analizi (%), AOAC (Association of official Analytical Chemists) Official Method 959.03 (Horwitz ve Latimer, 2007) ve organik madde analizi (%), AOAC (Association of official Analytical Chemists) official method 967.05'e göre 550 °C' de kuru yakma yöntemine göre (Horwitz ve Latimer, 2007) yapılmıştır. Toplam Humik ve Fulvik asit analizleri (%), TS 5869 ISO 5073 No'lu yöntemle göre titrimetrik olarak belirlenmiştir (TSE, 2003). Ayrıca örneklerin KDK'ları ($\text{me } 100 \text{ gr}^{-1}$) da saptanmıştır (Jackson, 1958). Değişebilir Na, K, Ca ve Mg ($\text{me } 100 \text{ gr}^{-1}$) analizleri, 1 N amonyum asetat (pH:7) ile ekstrakte edildikten sonra elde edilen süzükte ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir (Carson, 1980). Leonardit örneklerinde; suda çözünen P_2O_5 özütlenmesi ve özütlenmiş P_2O_5 tayini (%), TSE EN 15958 ve 15959 No'lu yöntemlere göre (TSE, 2012); suda çözünen K_2O analizi (%), TSE EN 15477 No'lu yöntemle göre (TSE, 2010); Ca, Mg, Na, Cu, B, Co, Fe, Mn, Mo ve Se analizi (%), AOAC (Association of official Analytical Chemists) official method 965.09'a göre hazırlanarak ICP-OES cihazı ile saptanmıştır (Horwitz ve Latimer, 2007). As, Cd, Cr, Hg, Ni ve Pb (mg kg^{-1}), AOAC (Association of official Analytical Chemists) official method 2006.03'e göre mikro dalga numune hazırlama setinde 200 °C'de HNO_3 ile yakılarak ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir (Horwitz ve Latimer, 2007).

Araştırma Bulguları ve Tartışma

Yurt içi ve yurtdışı kaynaklı 28 adet leonardit örneğine ait pH, EC, nem, organik madde, toplam humik fulvik asit (WHA), CaCO_3 , C/N, değişebilir katyonlar toplamı ile KDK tayini sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1'nin incelenmesinden de anlaşıldığı gibi leonardit örneklerinin pH değerlerinin (2.35-7.76) arasında değiştiği ve kuvvetli asitten ve hafif alkali reaksiyona göre değişen pH'ya sahip olduğu belirlenmiştir. Yüksek kaliteli bir leonarditin pH değerinin 3-5 arasında değiştiği bilinmektedir (Olivella ve ark., 2002). Bu durumda leonarditlerin % 64.29'unun bildirilen değerler ile uyumlu olduğu görülmektedir. Numunelerin % 92.86'sının düşük pH değerlerine sahip olması oluşum şartlarına bağlı olarak yapısında bazik karakterli materyallerin olmadığını göstermektedir. Bu da leonarditlerin kalitesinin iyi olduğunu, 2 numunede $\text{pH} > 7$ olması ise bu materyallerin kömür olduğunu

göstermektedir. Humik asitler sıvı olarak üretildiklerinde ise pH değerlerinin kuvvetli asitten kuvvetli alkaline kadar geniş bir pH aralığında olabilmekte ve kullanılan çözügene bağlı olarak pH değerlerinin değiştiği bilinmektedir. Aşık (2008) sıvı leonardit örneklerinde yaptığı çalışmada, pH değerlerinin 4.94-12.96 arasında değiştiğini belirlemiştir. Leonardit örneklerinin EC değerleri ise 0.14-4.51 mS cm⁻¹ arasında değişmekte olup, “tuzsuz” grupta yer almaktadırlar.

Leonardit örneklerinin, organik madde değerleri % 18.53-89.54 gibi geniş sınırlar arasında değişmektedir. Bulunan değerlerin, Aşık (2008) tarafından bildirilen değerlerle (2.92-29.65) uyumlu olduğu görülmektedir. Yönetmeliğe göre hayvansal kaynaklı olgunlaşmış gübrelere minimum % 40 organik madde bulunması gerektiği belirtilmiş, ancak leonardit ile ilgili herhangi bir sınır değeri bildirilmemiştir. Ancak leonardit kökenli 28 materyalin 2'sinde organik madde içeriğinin % 40'tan az olması, ayrıca aynı örneklerde toplam humik+fulvik asit miktarlarının da düşük bulunması, örnek kalitelerinin iyi olmadığını göstermektedir. Leonardit örneklerinden yalnızca 21'inde organik madde içeriği % 50 ve üzerinde bulunması dikkat çekicidir

Çizelge 1. Leonardit örneklerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

No	pH	EC (mS cm ⁻¹)	Nem	OM	WHA	CaCO ₃	C/N	DK*	KDK
								(%)	
1	5,00	3,15	4,92	89,54	77,57	0,39	19,21	31	78
2	4,97	0,21	3,91	47,69	32,42	1,9	26,66	38	140
3	6,41	1,73	3,25	64,40	49,13	0,39	40,21	29	83
4	3,66	0,14	4,01	75,29	54,87	0,39	52,27	19	158
5	6,37	2,76	24,45	50,68	15,98	1,93	19,48	34	75
6	4,32	0,67	16,57	48,70	25,53	0,77	27,71	17	136
7	3,42	1,01	27,35	56,70	20,89	0,77	14,82	11	118
8	3,43	0,96	28,87	55,77	18,86	0,77	65,60	20	84
9	3,27	0,96	16,56	53,91	28,18	0,39	30,44	9	131
10	4,96	0,73	24,98	48,06	15,76	0,77	30,05	25	78
11	3,17	1,06	13,71	51,65	32,23	0,77	31,47	7	85
12	4,66	0,6	21,73	49,43	22,62	0,77	52,75	23	83
13	2,35	4,51	15,41	65,08	41,88	0,77	70,59	17	82
14	3,75	2,52	18,31	74,05	57,09	0,39	13,76	24	78
15	2,88	0,59	6,98	61,83	54,80	0,77	6,37	16	152
16	4,85	0,33	10,48	63,65	41,40	0,77	58,10	24	138
17	5,84	4,45	16,51	45,96	34,72	0,77	16,88	39	141
18	3,13	1,31	25,22	62,16	38,41	0,39	29,05	6	131
19	5,43	1,36	15,01	61,08	47,93	0,77	16,96	46	125
20	3,12	1,22	20,10	57,27	35,06	0,39	5,31	5	127
21	6,14	0,93	4,36	18,53	10,40	0,77	31,27	26	34
22	3,33	0,14	28,04	72,45	36,47	0,77	5,14	1	177
23	5,35	0,91	12,01	33,98	25,37	0,77	19,42	36	81
24	5,43	1,32	31,89	73,61	34,66	0,39	45,33	28	131

No	pH	EC (mS cm ⁻¹)	Nem	OM	WHA	CaCO ₃	C/N	DK*	KDK
								(%)	
25	7,13	1,46	18,71	62,82	36,31	0,77	3,58	30	85
26	7,76	0,28	28,18	63,21	38,32	0,77	3,19	31	81
27	6,13	1,36	40,32	72,20	48,63	0,39	28,01	31	76
28	4,68	1,28	10,47	76,76	50,54	0,39	19,21	29	127
Min	2,35	0,14	3,25	18,53	10,40	0,39	3,19	1,00	34
Max	7,76	4,51	40,32	89,54	77,57	1,93	70,59	46,00	177
Ort	4,70	1,42	17,86	58,82	37,13	0,75	28,55	23,30	108

*Değişebilir katyon toplamı

Araştırılan leonardit örneklerinin, toplam humik+fulvik asit değerleri ise % 10.40-77.57 arasında değişmektedir. Engin ve Cöcen (2012) tarafından ülkemizin çeşitli bölgelerinden alınan leonardit örneklerinde yapılan bir çalışmada, toplam humik+fulvik asitin % 4.90-59.55 arasında değiştiği belirlenmiştir. Yapılan başka bir çalışmada ise leonarditin toplam humik+fulvik asit içeriğinin % 40-90 arasında olması gerektiği bildirilmiştir (Jackson, 1994). Örneklerimizin humik+fulvik asit içeriklerinin bildirilen değerlerle uyumlu olduğu ancak Yönetmelikte belirtilen “toplam humik+fulvik asit değerlerinin en az % 40 olması” şartı ile uyumsuz olduğu görülmektedir. Alınan leonardit örneklerinin sadece 10’unun toplam humik+fulvik asit değerleri % 40’ın üzerindedir.

Leonardit örneklerinin nem içerikleri % 3.25-40.32 arasında değişmekte olup, sadece 1 örneğin yönetmelikte maksimum sınır değeri olarak belirtilen % 35 değerinden yüksek olduğu görülmektedir.

Leonardit örneklerinin C/N oranı yüksek olması; o organik materyalin genç bir materyal olduğunun ve iyi olgunlaşmadığının işaretlerinden biri sayılmaktadır. Örneklerimizin C/N oranları, % 3.19-70.59 arasında değişmektedir. Leonardit materyalinin C/N oranı ile iyi olgunlaşmış hayvansal kaynaklı gübrelerin C/N oranı karşılaştırıldığında, 6 adet leonardit örneğinin C/N oranı 15’in altında, diğerlerinin ise 15’in üzerinde olduğu saptanmıştır. Farklı çalışmalar incelendiğinde; bitkisel atıkların C/N oranının 17.54-19.88 arasında, tavuk gübrelerinin ise 4.31-7.91 olarak değiştiği belirlenmiştir (Baran ve ark., 1995; İnal ve ark., 1996).

Leonardit içeriğinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar yıllardır yapılmakla birlikte standart bir yöntemin kullanılamaması nedeniyle bir takım sorunlar yaşanmaktadır. Bununla birlikte genel olarak, yüksek kaliteli leonarditlerin pH değerinin 4, C/N oranının 17, humik asit içeriğinin % 65-85 aralığında, organik madde içeriğinin % 65’ten fazla, özgül ağırlığının 0.8 g/cm³ civarında ve alkalide yüksek çözünürlük özelliklerine sahip olması istenmektedir (Anonim, 2017). Leonarditin; metamorfizma ve humifikasyon şiddetine bağlı olarak humik asit içeriğinin % 35-80 aralığında, nem oranının % 25-40 aralığında olması, siyah veya kahverengi görünümlü olup elle kolaylıkla ufalanabilecek sertlikte olması kalite özellikleri açısından “yüksek kaliteli” olarak tanımlanmasını sağlamaktadır (Engin ve Cöcen, 2012).

Leonardit örneklerinin katyon değişim kapasitelerinin (KDK) 33.93-176.78 me 100 gr⁻¹ arasında, kireç (CaCO₃) içeriklerinin ise % 0.39-1.93 arasında değiştiği görülmektedir. Örneklerin büyük bir kısmının KDK’lerinin topraktaki kil minerallerinin KDK’lerinden

daha yüksek olması istenen bir özelliktir. Topraktaki kil minerallerinin KDK'leri ile leonardit örneklerinin KDK'leri karşılaştırıldığında, örneklerin büyük çoğunluğunun en yüksek KDK'sine sahip olan kil minerallerinin KDK'lerinden biraz daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Kılınç, 1996). Değişebilir katyon analiz sonuçları incelendiğinde ise örneklerin tamamının doymuş durumda olmadığı görülmektedir (Çizelge 1). Bu nitelikteki leonardit minerallerinin toprağa uygulanması durumunda topraktaki bitki besin elementlerini tutabileceğini ifade etmektedir. Diğer bir deyişle leonarditin yapısında bulunan humik ve fulvik asitlerin fonksiyonel atom gruplarının (karboksil, hidroksil vb.) tamamının besin elementleri tarafından bağlanmadığını göstermektedir. Humik ve fulvik asitlerin değişebilir katyon miktarı ne kadar az ise leonardit mineralinin besin tutma özelliğine ve dolayısıyla toprak verimliliğine olan etkisi de o kadar yüksek olur.

Leonardit uygulamaları ile toprağa uygulanan bitki besin maddelerinin (N, P, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, B vb.) alınımının en yüksek düzeye çıktığı bilinmektedir (Senn ve Kingman, 1973; Özkan, 2007). Leonardit örneklerinde makro ve mikro besin elementi içerikleri de belirlenmiş ve tarımsal girdi potansiyelinin incelenmesi amaçlanmıştır. Leonardit örneklerinin makro ve mikro element içerikleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Leonardit örneklerinin makro ve mikro besin maddesi içerikleri

No	(%)									
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Ca	Mg	Na	B	Fe	Mn	Se
1	0,94	0,33	be	1,76	0,62	0,06	be	0,32	0,01	0,01
2	0,95	be	be	2,43	0,09	0,01	0,01	0,60	be	0,01
3	0,92	0,64	0,14	3,36	0,31	0,01	be	0,24	0,01	be
4	1,23	0,12	be	0,26	0,09	0,01	be	0,84	0,01	be
5	1,23	0,01	0,01	2,32	1,51	0,01	0,01	1,56	0,03	be
6	1,24	0,02	0,01	0,65	0,13	0,01	be	1,07	be	0,01
7	0,91	0,01	be	0,45	0,06	0,01	be	0,48	be	0,01
8	0,91	0,01	be	0,74	0,19	0,01	be	1,40	0,01	be
9	0,92	be	be	0,40	0,11	0,01	be	1,13	0,01	be
10	2,44	0,03	be	1,07	0,20	0,01	be	1,04	0,01	be
11	2,50	be	be	0,49	0,11	0,01	be	0,82	0,01	be
12	2,42	be	be	0,08	0,16	0,01	be	0,81	be	be
13	0,55	be	be	1,65	0,19	0,01	be	1,98	0,02	be
14	0,57	be	be	1,73	0,22	0,01	0,01	0,76	0,02	be
15	0,56	0,09	be	0,26	0,06	0,02	be	0,67	0,01	be
16	1,14	be	be	1,94	0,15	0,01	be	0,24	be	be
17	1,13	0,02	be	2,30	0,26	0,01	be	1,00	0,01	be
18	1,16	0,07	be	0,36	0,12	0,01	be	0,76	be	be
19	0,29	0,03	be	2,61	0,62	0,01	be	0,33	0,01	be
20	0,64	0,07	be	0,30	0,15	0,01	be	0,99	be	be
21	0,31	0,03	be	1,65	0,28	0,01	be	0,70	0,02	be
22	1,19	0,01	be	0,10	0,05	0,01	be	1,03	be	be
23	1,22	0,01	be	1,11	0,30	0,01	be	0,65	0,02	be
24	1,26	0,02	be	1,79	0,65	0,32	0,01	0,68	0,01	0,01
25	0,46	0,02	be	2,76	1,97	0,09	0,01	1,56	0,02	0,01

No	(%)									
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Ca	Mg	Na	B	Fe	Mn	Se
26	0,50	0,02	0,41	2,51	0,95	0,1	0,01	2,81	0,01	0,08
27	0,52	be	be	1,57	0,64	0,07	0,01	0,79	0,04	0,01
28	0,04	0,02	0,88	0,73	0,03	0,08	0,01	0,12	be	be
Min	0,04	0,01	0,01	0,08	0,03	0,01	0,01	0,12	0,01	0,01
Max	2,50	0,64	0,88	3,36	1,97	0,32	0,01	2,81	0,04	0,08
Ort	1,02	0,10	0,33	1,36	0,41	0,04	0,01	0,94	0,02	0,02

be: belirlenemedi

Leonardit örneklerinin toplam N içerikleri %0.04-2.50 arasında bulunmuştur. Olivella ve ark. (2002) tarafından humik maddelerdeki organik maddenin elementel kompozisyonu incelenmiş ve N içeriği % 0.8 olarak bulunmuştur. Bulduğumuz değerlerin genel olarak bu değerle uyumlu ya da üzerinde olduğu görülmektedir. Toplam P₂O₅ analizi sonuçlarında ise bazı örneklerde fosfor belirlenemezken 20 adet örnekte % 0.01-0.64 arasında çok düşük değerler bulunmuştur. Toplam K₂O değerleri yalnızca 5 adet örnekte % 0.01-0.88 arasında belirlenmiştir. Leonardit örneklerinin fosfor ve potasyum bakımından zengin olmadığı Çizelge 2’de görülmektedir. Leonardit örneklerinde Ca içerikleri % 0.08-3.36, Mg içerikleri ise % 0.03-1.97 aralığında değişmektedir. Örneklerde diğer besin elementlerine oranla Ca ve Mg’un daha yüksek olarak belirlenmiş olması leonardit materyalinin oluşumunun kireçli veya dolomitik yapılı kireçli toprakların altında oluştuğuna ve toplam humik+fulvik asitlerinin belirli oranda Ca ve Mg ile bağlanmış olabileceğini düşündürmektedir (Çizelge 2). Örneklerinin Na içeriklerinin ise genel olarak düşük olduğu 21 leonardit örneğinin % 0.01 düzeyinde Na içerdiği görülmektedir (Çizelge 2).

Mikro element içerikleri bakımından örnekler incelendiğinde, Cu ve Zn elementi belirlenememiştir. Bor, Fe, Mn ve Se elementleri içerisinde en fazla miktarda Fe elementi belirlenmiştir. Demir elementi, 10 örnekte % 1.00-2.81 arasında bulunmuştur. Demir elementinin diğer elementlere oranla yüksek bulunması, yer kabuğunu (litosfer) oluşturan ana materyalin yapısında önemli miktarda Fe bulunması ve bu nedenle leonarditin oluşumu sırasında Fe içeriği zenginleşmesi olarak açıklanabilmektedir (Altınbaş ve ark. 2006). Leonardit örneklerinin 20’sinde B elementi belirlenmemiştir. Erkoç (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, leonarditlerin bitki gelişimini engelleyecek düzeyde bor içermediği bildirilmiştir. Sonuçların bildirilen değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir.

Leonardit örneklerinin ağır metal içeriklerinin belirlenmesi ise tarımsal kirliliğin çok yoğun olarak tartışıldığı günümüzde ayrıca bir önem taşımaktadır. Ağır metal analiz sonuçları Çizelge 3’te verilmiştir. Leonarditlerin As değerleri 1.81-352.85 mg kg⁻¹ arasında değişmiştir. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından hazırlanmış olan “Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral, Özel Mikrobiyal ve Enzim İçerikli Organik Gübreler ile Toprak Düzenleyicilerin Üretimi İthalatı Piyasaya Arzı ve Denetimi” yönetmeliğinde As için bir sınır değeri bulunmamaktadır. Ancak, Çin ve Japonya’da üretilen ve kullanılan organik gübreler için bildirilen sınır değerleri (MEP, 2002) dikkate alındığında, As değerinin ≤75 mg kg⁻¹’den küçük olması gerekmektedir. Örneklerden 12’sinin bu sınır değerinin üzerinde olması dikkat çekicidir. Örneklerin Cd içerikleri incelendiğinde 0.01-1.35 mg kg⁻¹ arasında değiştiği ve Yönetmelik tarafından bildirilen sınır değerinin (3 mg kg⁻¹) altında olduğu görülmektedir. Krom içeriklerinin ise 0.64-352.11 mg kg⁻¹ arasında değiştiği

ve ilgili yönetmelikte 350 mg kg⁻¹ olan sınır değerini geçen 1 adet örnek olduğu belirlenmiştir. Civa içerikleri ise 0.12-2.84 mg kg⁻¹ arasında değişmektedir ve Yönetmelikte belirtilen sınır değerinin (5 mg kg⁻¹) altında bulunmaktadır. Örneklerin Ni miktarları 0.13-459.35 mg kg⁻¹ arasında bulunmuş ve Yönetmelik'te bildirilen sınır değer (120 mg kg⁻¹) üzerinde 3 adet örnek olduğu belirlenmiştir. Kurşun içerikleri incelendiğinde 0.07-14.05 mg kg⁻¹ arasında değiştiği ve tüm örneklerin Pb içeriklerinin sınır değerinin altında (120 mg kg⁻¹) olduğu saptanmıştır. Leonardit örneklerinin Sn değerleri ise 0.01-5.99 mg kg⁻¹ arasında bulunmuştur. İlgili yönetmelikte sadece hayvansal kaynaklı organik ürünler için 10 mg kg⁻¹ sınır değeri bulunmaktadır. Çin ve Japonya'da üretilen ve kullanılan organik gübreler için bildirilen sınır değerleri içerisinde de Sn için herhangi bir sınır değeri olmadığı görülmektedir.

Çizelge 3. Leonardit örneklerinin ağır metal içerikleri

No	mg kg ⁻¹						
	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Sn
1	332,59	1,35	352,11	2,84	237,56	14,05	5,99
2	46,98	be	be	0,82	be	6,03	be
3	be	0,25	113,61	0,46	17,79	0,58	0,01
4	43,08	0,27	be	0,12	40,92	0,72	0,43
5	be	0,44	126,71	be	459,35	0,45	be
6	221,94	0,53	be	0,78	1,18	be	be
7	178,96	0,28	be	0,76	0,13	be	0,48
8	175,91	0,17	be	0,72	be	be	0,58
9	291,99	0,22	be	0,17	be	be	0,11
10	235,95	0,23	be	be	be	0,36	2,31
11	352,85	0,24	be	be	be	0,56	0,25
12	97,50	0,03	be	be	be	be	0,48
13	13,20	0,34	0,64	0,61	20,37	1,12	0,18
14	be	0,45	be	0,33	be	1,10	be
15	119,25	0,37	be	0,45	23,29	be	be
16	32,30	be	be	0,42	be	2,64	1,45
17	195,81	0,3	be	0,31	17,52	be	1,44
18	217,68	0,64	be	be	4,05	0,23	0,75
19	236,10	0,26	153,30	0,52	56,11	be	0,36
20	be	0,47	be	0,42	1,23	2,06	be
21	38,33	be	be	0,47	0,82	be	be
22	be	0,05	be	0,41	be	0,07	be
23	be	0,10	75,99	0,46	96,00	2,15	0,01
24	be	0,03	139,02	0,49	33,52	be	0,07
25	be	0,01	138,39	0,51	339,87	be	be
26	1,81	0,10	65,71	0,71	100,47	1,18	be
27	be	0,10	108,64	0,18	34,90	be	be
28	be	0,08	21,11	0,60	6,58	2,33	be
Min	1,81	0,01	0,64	0,12	0,13	0,07	0,01
Max	352,85	1,35	352,11	2,84	459,35	14,05	5,99
Ort	159,34	0,32	126,77	0,66	92,91	2,76	1,16

be: belirlenmedi

Leonardit örneklerinin sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, 4 adet örneğin Yönetmelik tarafından bildirilen sınır değerlerin üzerinde ağır metal içerdiği belirlenmiştir.

Sonuç

Oluşumu milyonlarca yıl öncesine dayanmakta olan leonarditin, bitkisel ve hayvansal kalıntıların sıcaklık, basınç, oksidasyon ve çok özel şartlar altında değişime uğramasıyla oluşması nedeni ile bölgesel olarak kalite özelliklerinin de değişiklik gösterebildiği bilinmektedir. Ancak leonarditin çok moleküllü kompleks yapısı nedeniyle uluslararası düzeyde analiz yöntemlerinin oluşturulması gerekmektedir ve bu konuda ileri araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca leonardit örneklerinin analiz sonuçları ilgili yönetmelikte bildirilen değerler dikkate alınarak incelendiğinde, nem ve CaCO₃ bakımından örneklerin tamamının uygun olduğu, % nem içeriği olarak 1 adet, toplam humik+fulvik asit içerikleri bakımından 18 adet, Cr içeriği olarak 1 ve Ni içeriği olarak da 3 adet örneğin, bu örneklerin 2 adedi hem THA ve Ni, 1 adedi Cr ve Ni tolerans sınırları dışında olduğu belirlenmiştir. Leonardit örneklerinin % 71,42'nin (20 adet) ülkemizde kullanılan ilgili yönetmeliğin tolerans sınırlarının dışında olduğu belirlenmiştir.

Tarımsal materyallerin ağır metal içeriklerinin sınırlandırılması amacıyla ilgili yönetmelikte herhangi bir değere rastlanmaması nedeniyle, Çin ve Japonya'da üretilen ve kullanılan organik gübreler için uygulanan sınır değerler dikkate alınmış ve 7 adet örneğin bildirilen değerlerin üzerinde As içerdiği belirlenmiştir. Tarıma bağlı kirliliğin her geçen gün artması ile ilgili tartışmaların hız kazandığı günümüzde, örneklerin As içeriklerindeki yüksekliğin dikkate alınması gerektiği düşünülmektedir. Ayrıca tarımsal amaçlı kullanımı her geçen gün artan leonarditin yönetmelikte bildirilen limit değerlerin dışında ve yüksek ağır metal içeriğine sahip olması nedeni ile bu materyallerin izlenebilirliğinin sağlanması, toplum sağlığı açısından önemlidir.

Ülkemizdeki leonardit kaynaklarının tarımda daha etkin bir şekilde kullanılabilmesi için leonardit minerallerinin fiziksel bir işlemde geçirilmesi ve yapısına karışmış bulunan (kil, kum, kireç vb.) materyallerin uzaklaştırılarak, humik ve fulvik asit içermesinin yani organik maddenin oransal olarak artırılması önerilmektedir. Son yıllarda organomineral gübre üretiminde hammadde kaynağı olarak leonarditin kullanılması nedeniyle bu konudaki araştırmalara daha fazla ağırlık verilmesinin uygun olacağı düşünülmektedir.

Kaynaklar

- Altınbaş, Ü., Çengel, M., Uysal, H., Okur, B., Okur, N., Kurucu, Y. ve Delibacak, S., 2006.
- Akıncı, Ş., 2011. Hümik Asitler, Bitki Büyümesi ve Besleyici Alımı. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi, 23(1) (2011) 46-56, İstanbul.
- Anonim, 2017. http://www.phelpstek.com/clients/humic_acid.html 10.02.2017.
- Aşık, S., 2008. Bazı Hümik Asit İçerikli Toprakları Düzenleyicilerin Kimi Kimyasal Özellikleri. A.Ü. Fen Bil. Enst. Yüksek Lisans Tezi.
- Ay, F., 2015. Humik Asit ve Humik Asit Kaynaklarının Jeolojik ve Ekonomik Önemi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi, Fen Bilimleri Dergisi (CFD), ISSN: 1300-1949, Cilt 36, No. 1, Sivas.

- Baran, A., Çaycı, G. Ve İnal, A., 1995. Farklı tarımsal atıkların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri. P.Ü. Müh. Bil. Derg., 1 (2-3):169-172.
- Carson, P.L., 1980. Recommended Potassium Test. In: Recommended Chemical Soil Test Procedures For The North Central Region. Rev. Ed. North Central Regional Publication No:221, North Dakota Agric. Exp. Stn. North Dakota State University, Fargo, USA, pp. 20-21.
- Engin, V. T. ve Çöcen, E. İ., 2012. Leonardit ve Hümik Maddeler. MT Bilimsel, 7- 2012.
- Enerex, 2004. Some Humifultvate Science (www.Enerex.ca).
- Erkoç, İ. 2009. Sera Şartlarında Domates Yetiştiriciliğinde Kükürt ve Leonardit Uygulamalarının Fosfor Yarayışlılığına Etkileri. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniv. Fen Bil. Enst., Bahçe Bitkileri ABD, Adana, syf;10-13.
- Faust, R. H., 1996. in a paper presented at the Conference of the International Federation of Organic Agriculture Movements; Copenhagen, Denmark: October, 1996; P2, 20.
- Feagbenro, J. A. and Agboola, A. A., 1993. Effect of different levels of humic acid on their growth and nutrient uptake of teak seedlings. Journal of Plant Nutrition, 16 (8):1465-1483.
- Günaydın, M., 1999. Yaprakdan ve Toprakdan Uygulanan Hümik Asitin Domates ve Mısırın Gelişimi ile Bazı Besin Maddeleri Alınımına Etkisi. A.Ü. Fen Bil. Enst. Yüksek Lisans Tezi, Ankara, s.32-42-46.
- Horwitz, W. and Latimer, G. W., 2007. Official Methods of Analysis. AOAC International Suite 500. Revision 2. USA. Chapter 2: pp. 18, 29-34, 42-52, 53, 54.
- İnal, A., Sözüdoğru, S. ve Erden, D., 1996. Tavuk gübresinin içeriği ve gübre değeri. A.Ü.Z.F. Tar. Bil. Derg., 2(3):45-50.
- Jackson, R. W., 1994. Enviro Consultant Service of Evergreen, Humic, Fulvic and Microbial Balance: Organic Soil Conditioning, National First Place Nonfiction Award from Writer's Digest Journal, Colorado.
- Jackson, M. L., 1958. Soil Chemical Analysis. Prentice Hall of India. Pvt. Ltd. New Delhi, pp. 1-498.
- Karaçal, İ., Tüfenkçi, Ş., 2010. Bitki Beslemede Yeni Yaklaşımlar ve Gübre Çevre İlişkisi. Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi, Bildiriler Kitabı-I, Ankara.
- Kılınç, R., 1996. Toprak Kimyası Ders Notu. Bornova, İzmir.
- Kolsarıcı, Ö., Kaya, M. D., Day, S., İpek, A. ve Uranbey, S., 2005. Farklı hümik asit dozlarının ayçiçeğinin (*Helianthus annuus L.*) çıkışı ve fide gelişimi üzerine etkileri. Akdeniz Üniv. Zir. Fak. Derg., 18 (2):151-155.
- Ministry of Environmental Protection. The People's Republic of China. National Standards for Organic-inorganic Compound Fertilizers (GB18877-2002). www.mep.gov.cn (Erişim tarihi: 10 Mart 2017).
- Olivella, M. A., del Rio, J. C. J., Palacios, M. A. and Vairavamurthy, de las Heras., 2002. Characterization of Humic Acid from Leonardite Coal: An Integrated Study of PY – GC – MS – XPS and XANES Techniques. J. of Analytical and Applied Prolyses, 63: 59-68.
- Özkan, S., 2007. Türk Linyitlerinden Hümik Asit ve Gübre Üretimi. Ankara Üniv., Fen Bil. Enst., Yüksek Lisans Tezi (Yayımlanmamış).
- Senn, T. L. ve Kingman, A. R., 1973. Agricultural experiment station. A review of humus and hümic acids. South Carolina, Clemson Univ. Research Series; 145.
- Sözüdoğru, S., Küçük, C., Yalçın, R. ve Usta, S., 1996. Hümik Asitin Fasulye Bitkisinin Gelişimi ve Besin Maddelerini Alınımı Üzerine Etkisi. A.Ü.Z.F. Bilimsel Araştırma ve İncelemeler. No:800 Yayın No:1452, Ankara.

- TSE, 2003. TS 5869 ISO 5073, Kahverengi Kömürler ve Linyitler-Hümik Asitlerin Tayini, Ankara.
- TSE, 2010. TS EN 15478, Gübreler - Üredeki Toplam Azotun Tayini. ICS 65.080, Ankara.
- TSE, 2010. TS EN 15475, Gübreler - Amonyak Azotu Tayini. ICS 65080, Ankara.
- TSE, 2010. TS EN 15476, Gübreler - Devarda Yöntemine Göre Nitrik ve Amonyak Azotu Tayini. ICS 65.080, Ankara.
- TSE, 2012. TS EN 15958, Gübreler - Suda Çözünen Fosforun Özütleme. ICS 65.080, Ankara.
- TSE, 2012. TS EN 15959, Gübreler - Özütleme Fosfor Tayini. ICS 65.080, Ankara.
- TSE, 2010. TS EN 15477, Gübreler - Suda Çözünebilen Potasyum İçeriğinin Tayini. ICS 65.080, Ankara.
- Zengin, M., Karaman, M. R. ve Gezgin, S., 2012. Hümik Asit ve Kimyasal Gübre Uygulamalarının Mısırdaki Verim ve Verim Unsurları Üzerine Etkileri. Sakarya Üniv. Fen Edebiyat Derg., (Uluslararası Katılımlı) I. Ulusal Humik Madde Kongresi Özel Sayısı.

