

TC
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HUMİK ASİT İÇEREN EKMEK ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sümeyye FIRAT

Enstitü Anabilim Dalı : GIDA MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Serpil ÖZTÜRK

Ağustos 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HUMİK ASİT İÇEREN EKMEK ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sümeyye FIRAT

Enstitü Anabilim Dalı : GIDA MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 11.08.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr.
Serpil ÖZTÜRK
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Ahmet TUTAR
Üye


Yrd. Doç. Dr.
Kevser KAHRAMAN
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Sümeyye FIRAT
11.08.2016

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Serpil ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmada kullanılan humik asit çözeltisinin teminini sağlayan ve konu ile ilgili değerli görüşleriyle çalışmaya katkıda bulunan Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Ahmet TUTAR'a teşekkür ederim.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölüm Başkanı hocam Prof. Dr. Ahmet AYAR'a ve Gıda Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca destek ve ilgilerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2012-01-16-010) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
 BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
 BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Humik Maddeler.....	3
2.1.1. Humik maddelerin sınıflandırılması.....	5
2.1.1.1. Sulak alan humik maddesi	7
2.1.1.2. Jeolojik humik madde	7
2.1.1.3. Zirai humik madde	7
2.1.2. Humik madde kaynakları ve eldesi	8
2.2. Humik Asitin Özellikleri.....	10
2.3. Humik Asitin Kullanım Alanları.....	13
2.3.1. Tarım alanında kullanımı	15
2.3.2. Endüstriyel alanda kullanımı	17
2.3.3. Çevre alanında kullanımı.....	18
2.3.4. Biyomedikal alanda kullanımı.....	19
2.4. Humik Asitin Sağlık Üzerine Etkileri.....	20
2.5. Ekmeğin Beslenmedeki Yeri ve Ekmek Üretiminde Kullanılan Katkılar ..	24

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEMLER	28
3.1. Materyal.....	28
3.2. Ekmek Üretimi.....	28
3.3. Kalite Analizleri.....	31
3.3.1. Hamurda pH ölçümü	31
3.3.2. Ağırlık ve hacim ölçümü	32
3.3.3. Nem analizi.....	32
3.3.4. Renk analizi	32
3.3.5. Tekstür analizi.....	33
3.3.6. Mikrobiyolojik analizler	33
3.3.6.1. Toplam aerobik bakteri ve toplam küf-maya sayımı.....	33
3.3.6.2. Yüzeyde küf oluşumu takibi	34
3.3.7. Antioksidan aktivite tayini.....	34
3.4. İstatistiksel Analizler	37

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	38
4.1. Ekmek Hamurlarının pH Değerleri	38
4.2. Ekmekte Kalite Değerlendirilmesi	38
4.3. Ekmeklerin Mikrobiyolojik Değerlendirilmesi	44
4.3.1. Toplam aerobik bakteri ve toplam küf-maya sayımı	44
4.3.2. Yüzeyde küf oluşumu	46
4.4. Ekmeklerin Antioksidan Aktivite Değerleri	47
4.5. Yorum	48

KAYNAKÇA	50
----------------	----

ÖZGEÇMİŞ	64
----------------	----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AACC	: Amerikan Hububat Kimyacıları Birliği
ATO	: Ankara Ticaret Odası
ADI	: Acceptable Daily Intake
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HA	: Humik asit
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
TEAC	: Trolox equivalent antioxidant capacity
IR	: İnfra-red spektroskopisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Humik maddelerin sınıflandırılması	6
Şekil 3.1. Ekmek üretimi akış şeması	30
Şekil 3.2. Küf oluşumu gözlemek üzere paketlenen ekmek örnekleri.....	34
Şekil 3.3. Standart eğri ve denklemi	36
Şekil 4.1. Ekmeklerin iç ve dış görünüşleri.....	42
Şekil 4.2. Ekmeklerde gözlenen küf oluşumu.....	46

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Humik asit ve fulvik asitteki başlıca bileşenler (% ağırlık) ve fonksiyonel gruplar (mequ/g).....	4
Tablo 2.2. Doğal kaynakların içerdikleri toplam humik ve fulvik asit oranları.....	9
Tablo 3.1. Ekmek formülasyonu	29
Tablo 3.2. Ekmek hamurlarına eklenen su ve humik asit miktarları.....	29
Tablo 4.1. Ekmeklerin nem, ağırlık kaybı ve hacim değerleri	39
Tablo 4.2. Ekmek içi ve ekmek kabuğu renk değerleri.....	40
Tablo 4.3. Ekmeklerin tekstür değerleri	43
Tablo 4.4. Ekmeklerde toplam bakteri sayımı sonucu	45
Tablo 4.5. Ekmeklerde toplam küf-maya sayımı sonucu	45
Tablo 4.6. Ekmeklerin antioksidan aktivite değerleri	47

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ekmek, humik asit, küflenme, bayatlama, antioksidan aktivite

Bu çalışmada, ekmek formülasyonuna %1, 2, 3, 4 ve 5 oranlarında (su bazında) humik asit (%20'lik, v/v) ilavesinin ekmekte kalite özellikleri, bayatlama, mikrobiyolojik değişimler ve antioksidan aktiviteye etkileri incelenmiştir. Ekmeklerde nem, ağırlık kaybı, hacim, renk (L^* , a^* , b^*) ve tekstür (sertlik) değerleri ölçülmüş, mikrobiyolojik analizler (toplam bakteri, küf-maya) ile antioksidan aktivite tayini (TEAC) yapılmıştır. Ayrıca, ekmekler plastik poşetlerde oda sıcaklığında muhafaza edilerek yüzeyde küf gelişimi gözlenmiştir.

Ekmeklerin nem değeri humik asit ilavesi ile çok fazla değişmemiştir. Kontrol ekmeğine göre, %1, 2 ve 3 humik asit katkılı ekmeklerin ağırlık kaybı değerlerinin daha az olduğu ($p<0.05$) görülmüştür. Humik asitli ekmeklerin hacim değerleri kontrol ekmeği ile kıyaslandığında, %4 ilave oranına kadar artış göstermiş, daha sonra azalmıştır. Humik asit miktarı arttıkça, ekmek içi L^* değeri (parlaklık) azalmış, a^* (kırmızılık) değeri ise artmıştır. Sarılık (b^*) değeri, %3 humik asit ilavesine kadar artmış, daha sonra azalma göstermiştir. Ekmek kabuğu renginde ise, artan humik asit miktarıyla L^* ve b^* değerleri kontrole göre azalmış, a^* değeri %2 ilave oranına kadar artmıştır. Humik asit ilaveli ekmeklerin renkleri kontrolden daha koyu olsa da, kabul edilebilir düzeyde bulunmuştur. Üretimin 1. ve 3. günlerinde yapılan tekstür analizine göre, kontrol ekmeğine kıyasla %1 ve 2 humik asitli ekmeklerde sertlik azalmış, ilave oranı arttığında ise artış olmuştur. Ekmeklerde 0. gün toplam aerobik bakteri (log kob/g) ve 3. gün toplam küf-maya (log kob/g) sayılarında humik asit ilave oranı arttıkça kontrol ekmeğine göre istatistiksel olarak önemli ($p<0.05$) azalma görülmüştür. Depolama boyunca 3. güne kadar hiçbir numunede yüzeyde küf gelişimi görülmemiş, 4. günde ise sadece kontrol ekmeğinde küflenme başlamıştır. Depolamanın 6. gününde ise tüm örneklerde küflenme gözlenmiş, ancak %2 humik asit içeren ekmekte sadece tek bir koloni tespit edilmiştir. Humik asit çözeltilisinin antioksidan aktivitesi 2928,6 mM troluks/mL bulunmuş ve humik asit ilavesi ile ekmeklerin antioksidan aktivitesinin arttığı ($p<0.05$) belirlenmiştir. Humik asit ilavesinin ürünlerin tat ve kokusu üzerine olumsuz etkisi olmamıştır. Sonuç olarak, humik asitin fonksiyonel bir bileşen olarak ekmek formülasyonunda belli oranlarda kullanıma potansiyeli bulunmaktadır.

PRODUCTION OF BREAD INCLUDING HUMIC ACID

SUMMARY

Keywords: Bread, humic acid, molding, staling, antioxidant activity

In this study, the effects of humic acid (20%, v/v) addition into bread formulation at 1, 2, 3, 4, and 5% (in water basis) levels on quality parameters, staling, microbiological changes and antioxidant activity were investigated. The bread samples were evaluated in terms moisture, weight loss, volume, color (L^* , a^* , b^*) and texture (hardness) values, microbiological analysis (total bacteria, mold-yeast), antioxidant activity (TEAC). The products were packed in plastic bags and stored at room temperature to observe mold growth on their surface.

The moisture values of breads did not change too much by humic acid addition. The weight loss values of 1, 2 and 3% humic acid added breads were less than that of control bread ($p < 0.05$). As compared to control bread, volume values of humic acid added breads increased up to 4% level, then decreased. Crumb L^* (lightness) values decreased while a^* (redness) increased by increasing humic acid level. Yellowness (b^*) values increased up to 3% addition level, then decreased. In terms of crust color values, L^* and b^* reduced by increasing humic acid level, while a^* increased up to 2% addition level. Although the color of the humic acid added breads were darker than that of the control sample, they were still in the acceptable range. According to texture analysis performed after 1st and 3rd days of production, the hardness values of the 1 and 2% humic acid added breads decreased as compared to control. The total aerobic bacteria and total mold-yeast accounts (log cfu/g) of humic acid added breads at 0th and 3rd days of storage reduced significantly ($p > 0.05$) as compared to control bread. Mold growth was not seen at the surface in all breads through 3 days of storage, while started in control bread at 4th day. Molding was observed in all breads at 6th day of storage, however only one colony was detected at 2% humic acid added sample. Antioxidant activity of humic acid solution was found as 2928,6 mM trolox/mL and antioxidant activity increased by adding humic acid to bread. Humic acid addition into the products did not caused any adverse effects in terms of taste and odor. As a result, humic acid had a potential to use as functional ingredient in bread formulation at certain levels.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ekmek; buğday ununa su, tuz, maya (*Saccharomyces cerevisiae*), gerektiğinde şeker, enzimler, enzim kaynağı olarak malt unu, vital gluten ve izin verilen katkı maddeleri ilave edilip bu karışımın tekniğine uygun olarak yoğrulması, şekillendirilmesi, fermentasyona bırakılması ve pişirilmesi ile yapılan üründür (Anonim, 2016a). Ekmek tüm dünya ülkelerinde ve ülkemizde beslenmeden bahsedildiğinde ilk akla gelen gıda maddesidir. Tüketimi ekonomik ve sosyal koşullara bağlı olarak değişim gösterse de ekmeğin gelecekte de önemini sürdüreceği kuşkusuzdur (Armero ve Collar, 1998).

Dünyada çok çeşitli gıda maddeleri üretiliyor olmasına rağmen, ekmek dünya ülkelerinin %53'ünde toplam kalorinin %50'sini sağlamaktadır. Az tüketildiği söylenen batı Avrupa ülkelerinde bile alınan proteinin %30'unu, karbonhidratların %50'sini ve B grubu vitaminlerinin %50'sini sağladığı bildirilmektedir (Özkaya, 1992). Ekmeğin Türkiye'de beslenme açısından önemli yer tutması; kolay ulaşılabilir ucuz bir gıda olması, besin değeri yüksek olduğu için tok tutması, nötr bir tat ve aromaya sahip olduğu için birçok yiyeceklerle birlikte tüketilebilmesinden ve beslenme alışkanlığından kaynaklanmaktadır (Ertürk ve ark., 2015).

Ekmek üretiminde hammaddelerden ve işlemlerden kaynaklanan kusurları gidermek, bayatlamayı geciktirmek, ekmeğin niteliklerini iyileştirmek, zaman tasarrufu sağlamak gibi amaçlarla çeşitli katkı maddelerinin kullanımı yaygındır (Özer ve Altan, 1995). Tüketicilerin son zamanlarda sağlıklı beslenmeye verdikleri önemden dolayı gıdalarda kimyasal kullanımında azaltmaya gidilmiştir. Bu yöndeki çalışmalar ile ekmekte katkı maddelerinin kullanımı yasaklanmıştır. Ancak kullanılan katkı maddeleri ekmek tekstürünü iyileştirici, raf ömrünü uzatıcı, küflenmeyi engelleyici vb. etkilere sahip olduğundan bunları karşılayacak organik bir madde kullanımı gerekmektedir.

Humik maddeler, yüksek moleküler ağırlıkta, ikincil sentez reaksiyonları ile oluşan, böylelikle toprak veya sediment çevresinden ayrı özellikte olan renkli maddeler olarak tanımlanmaktadır (Stevenson, 1994). Organik maddenin büyük hacmini humik maddeler oluşturmakta olup bu bileşiklerin amorf, kahverengi veya siyah, hidrofilik, asidik, moleküler ağırlıkları birkaç yüzden on binlere kadar değişebilen polidispers maddeler olduğu belirtilmektedir (Yazıcı, 2010). Humik maddelerin hayvanların performansı ve sağlığı üzerindeki olumlu etkileri olduğu, iltihap, bakteri, virüs ve ödem önleyici, stresi engelleyici, gübredeki kokuyu azaltıcı, karaciğer fonksiyonunu artırıcı, bağışıklık potansiyelini artırıcı, serum Na ve K iyon yoğunluğunu ve değişen asit-baz dengesini artırıcı, kan kolesterol düzeyini azaltıcı gibi yararlı etkiler içerdiği yapılan araştırmalar ile belgelenmektedir (Dizman ve ark., 2012).

Birçok nedenle ilaç endüstrisinde humik maddeler kullanılmaktadır. En eski neden, Avrupa'da uzun zamandır tedavi amaçlı kullanılan turbadan gelmektedir. Turba banyolarının eski zamanlarda kadın hastalıklarının ve romatizmal hastalıkların tedavisinde kullanıldığı belirtilmektedir. Bunların iyileştirme özellikleri turbanın en önemli bileşeni olan humik madde tarafından gerçekleşmektedir (Dizman ve ark., 2012). Doğal olarak oluşan humik asitlerin toksik özelliği yok denecek kadar azdır. Konsantre humik asitlerin 90 gün boyunca 1000 mg/kg ca/gün olacak şekilde yem verilmesi ile fare ve tavşanların gastrointestinal sistemdeki pH değerleri üzerine olumsuz etkisi olmamıştır. Kansere sebebiyet verip vermediği üzerine herhangi bir çalışma yapılmamıştır (Laub, 1999; Dizman ve ark., 2012).

Bu çalışmada, ekmekte kalite ve raf ömrü üzerine organik bir ürün olan humik asit kullanımının etkileri araştırılmıştır. Humik asitin ekmekte fiziksel kaliteye etkisinin yanı sıra, küflenme, bayatlama ve antioksidan aktivite üzerine etkileri incelenmiştir.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Humik Maddeler

Humik maddeler (HM), toprakta doğal olarak oluşan dayanıklı, büyük moleküler yapıda olan, sarıdan siyaha kadar farklı renk aralıklarında olabilen organik maddelerdir (Yılmaz ve Durmuşoğlu, 2012). Humik maddeler ileri derecede değişime uğramış ve doku strüktürü belirlenemeyen maddelerdir. Bu materyaller genellikle, alkali çözücüde ekstrakte edildikten sonra kuvvetli asitlerle (HCl) çöktürülebilen humik asit, alkali ekstraktın asitleştirilmesi durumunda çözelti içerisinde bulunan fulvik asit ve derişik asit ve bazlar tarafından humik maddelerden ekstrakte edilemeyen humin fraksiyonu olmak üzere 3 temel fraksiyon halinde gruplandırılmaktadır (Pılanalı ve Kaplan, 2001; Ay, 2015).

Doğal olarak suda bulunan organik maddelerin %50'sini veya daha fazlasını HM oluşturmaktadır. Canlıların veya yaprakların mikrobiyolojik olarak parçalanması sonucu içme suyu kaynaklarına karışan bu maddelerin %40-80'i suda çözünmüş formda bulunurlar (Selçuk ve Sarıkaya, 2010). Humat bileşikleri, tabiatta çok sık rastlanan organik karbon yapıları olup toprakta çürüyen bitkisel materyalin çürümesiyle oluşan karbonhidrat, aminoasit, fenol gibi maddelerin oluşturduğu humustan köken almaktadırlar (Küçükersan ve ark., 2003; Macit ve ark., 2009; Adıyaman ve ark., 2012). Humatlar içerdikleri bazı organik ve inorganik maddeler sayesinde tarım ve hayvancılıkta büyümeyi teşvik etmek amacıyla kullanılabilen doğal materyallerdir (Öztürk, 2012). Humik asit ve fulvik asitteki başlıca bileşenler ve fonksiyonel gruplar Tablo 2.1'de verilmiştir.

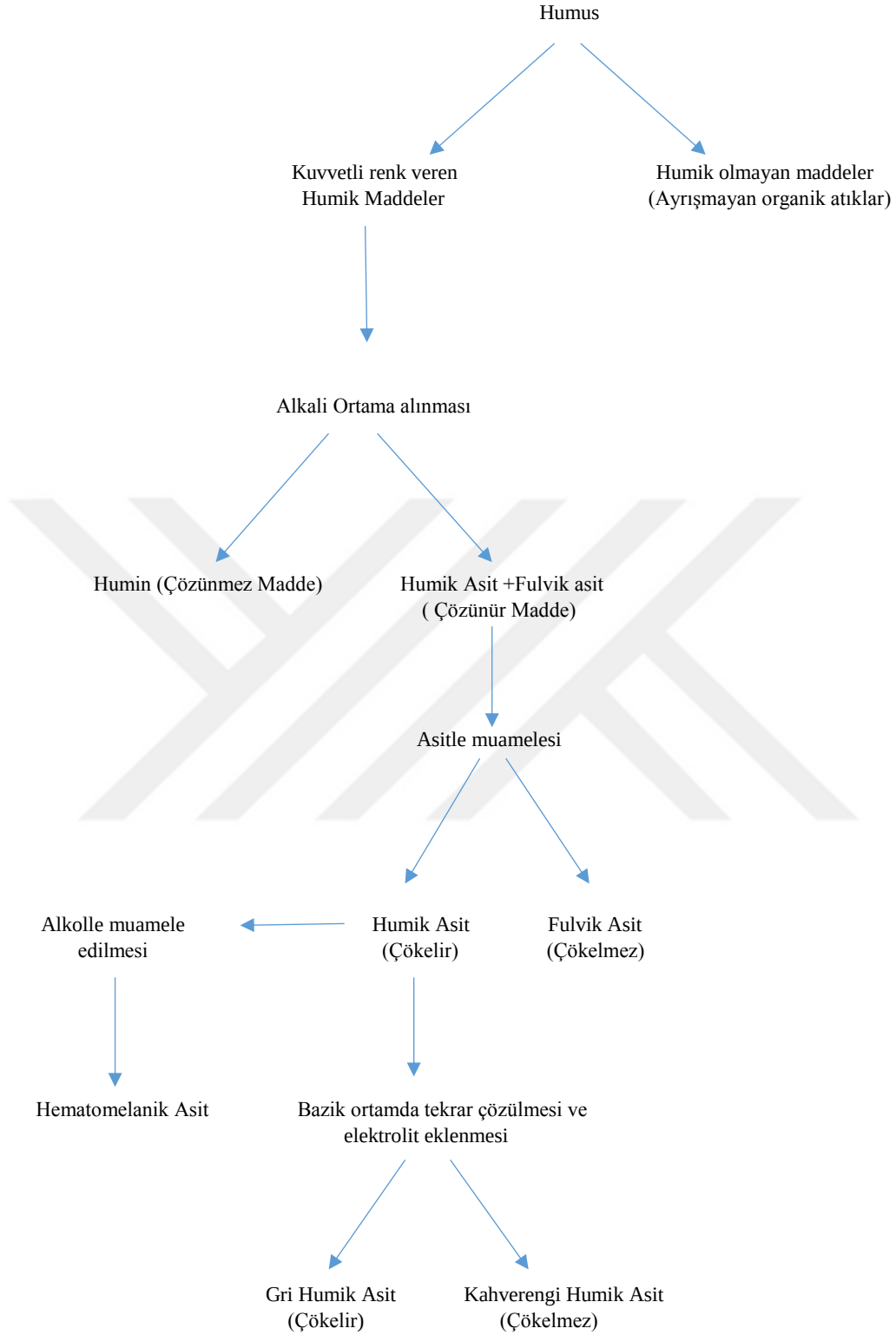
Tablo 2.1. Humik asit ve fulvik asitteki başlıca bileşenler (% ağırlık) ve fonksiyonel gruplar (mequ/g) (Öztürk, 2012)

Element	Humik asit	Fulvik asit	Protein	Lignin
C (Karbon)	53,6-58,7	40,7-50,6	50-55	62-69
H (Hidrojen)	3,2-6,2	3,8-7,0	6,5-7,3	5,0-6,5
N (Azot)	0,8-5,5	0,9-3,3	15,0-19,0	-
O (Oksijen)	32,8-38,3	39,7-49,8	19-24	26-33
S (Kükürt)	0,1-1,5	0,1-3,6		
Asit grupları, toplam	5,6-8,9	6,4-14,2		
Karboksilik asitler	1,5-5,7	5,2-11,2		
Fenolik OH	2,1-5,7	0,3-5,7		
Alkolik OH	0,2-4,9	2,6-9,5		
Kinin/keto C=O	0,1-5,6	0,3-3,1		
Metoksi OCH ₃	0,3-0,8	0,3-1,2		

Kömürlerdeki organik madde bir kimyasal yapı olarak tanımlanmış ve yapısında potasyum karbonat (K_2CO_3) bulunduğu düşünülmüş, bu maddenin kurduğunda siyah ve katı olduğu kanıtlanmıştır. Daha sonra sebze kökenli olarak tanımlanan organik madde “Ulmin” olarak isimlendirilmiştir. Aussee yakınlarında turba yataklarının çevresinde, bataklık üstünde iki metre kalınlığında, pelte şeklinde bir tabaka keşfedilmiş ağırlığının dörtte üçünün kuruyup, parlak bir şekil aldığı fark edilerek bu haliyle bu maddenin suda, alkolde ve eterde çözünmediğini ıspatlamıştır. Bu maddeye “Dopplerite” adı verilmiş ve sonrasında yapılan incelemelerde dopplerite ve humik asit arasında kimyasal olarak birçok benzerlik olduğu ortaya çıkmıştır. Daha sonra maddeye “Humus”, alkalide çözünen kısımlarına da “Humik Asit” adı verilmiştir (Ay, 2015). Humus toprak organik maddesinin ana bileşeni olup humik asit ise humusun en aktif maddesidir (Demirtaş ve ark., 2014). Humik bileşenlerin bütün kömürlerin en önemli kısmını teşkil ettiği ve bitkisel ve odunsal kısımların ya da ağaçların kimyasal değişimi sonucu meydana geldikleri vurgulanmaktadır (Kural, 1998; Ay, 2015).

2.1.1. Humik maddelerin sınıflandırılması

Humik maddeler Chen ve Avnimelech (1986) tarafından humustan başlanarak sınıflandırılmıştır (Şekil 2.1). Huminler, asit ve alkali ortamlarda çözünemeyen humik yapılardır. Fulvik asit, humik asitle kıyaslandığında daha küçük moleküler yapıya sahiptir, toprakta kalıcılığı daha azdır ve daha kolay mikrobiyal bozunmaya uğrar (Sposito, 1996; Akıncı, 2011). Humik asit ise büyük moleküler ağırlığa sahiptir. Parçalanması uzun sürdüğünden genel olarak toprak uygulamalarında humik asitlerden faydalanılmaktadır (Yılmaz, 2007; Akıncı, 2011). Humik asitler, kimyasal özelliklerinden dolayı elektron transferi yapabilen ve bu özellikleri sayesinde birçok metal iyonu ile şelat oluşturabilen kompleks organik maddelerdir (Klocking, 1980; Tunç ve Yörük, 2012).



Şekil 2.1. Humik maddelerin sınıflandırılması (Chen ve Avnimelech, 1986; Akıncı, 2011)

Humik maddelerin dağılımı sadece toprakların ekosistemi ve iklim koşulları ile sınırlı olmamakla birlikte, başta yalnız topraklarda bulunduğu düşünülmüş ve yeryüzünde organik karbon içeren ve aynı zamanda en yaygın olarak bulunan materyal olduğu kabul edilmiştir. Bu maddeler, tropikal bölgelerde bulunan toprakların, akarsuların, göllerin, okyanusların ve onların köpüklerinin içinde de mevcuttur. Ayrıca humik maddelerin çoğu çevrede doğal bir ürün olarak sentezlenmiş olmasına rağmen, bazılarının kirli sular, drenaj hendekleri, atık gölcük ya da atık kıyı gölleri gibi alanlarda da bulunduğu belirtilmektedir (Ay, 2015).

2.1.1.1. Sulak alan humik maddesi

Humik madde, ekosistemlerdeki materyaldan türetilmekte olup bu ekosistemler, yoğun bataklık, turba ve çamurlu bataklık tortulları olarak birikir. Biriken bu tortullar fulvik ve humik asitten oluşur ve humik asitin içeriği turbadan çamurlu bataklığa doğru artar. Toprak ekosistemine benzer sistemlerde dejenere olayı hariç oluşan humik asit özelliklerinin birbirine benzer olduğu belirtilmektedir. Sapropelik turbada bulunanın özellikleri topraktan farklıdır (Ay, 2015).

2.1.1.2. Jeolojik humik madde

Bu HM çeşidi, linyit veya leonarditteki çeşitli kömür tiplerinden oluşur. Çoğunlukla, humik asitten meydana gelir ve çok fazla humin içerir. Bekleme süreci nedeniyle fulvik asitlerin çoğu diyajenez reaksiyonları ile sıkıştırılarak ve polimerize edilerek humik asite dönüşür. Genellikle fulvik asit miktarı bakterilerin mineral yüzeyine tutunarak gerçekleştiği oksitlenme gibi çevresel prosesler sebebiyle azalır. Böylece tortuların jeolojik yaşları esas alınarak, jeolojik ve paleontolojik humik madde alt grupları oluşabilir (Ay, 2015).

2.1.1.3. Zirai humik madde

Fulvik asit ve humik asitten oluşan antropojenik HM, tarımsal, endüstriyel, yerel atık ve kirlenmiş sulardaki materyalden türetilmiştir. Kirlenmiş kanallarda ve

hendeklerdeki su, fulvik asitin fazla miktarda bulunması sebebiyle çoğunlukla sarımsı ve kahverengi arasında bir renge sahiptir. Kümes hayvanlarının gübresinden türetilen fulvik asit ve toprakta bulunan fulvik asit birbirlerine benzerdir (Ay, 2015).

2.1.2. Humik madde kaynakları ve eldesi

Tabiatta yer alan bütün organik maddelerin içerisinde humik ve fulvik asitler olmasına rağmen, şu ana kadar yapılan çalışmalarda %40-90 arasında değişen oranla en yüksek humik ve fulvik asit içeren organik maddenin tam linyitleşmemiş kahverengi kömür (genç linyit), diğer bir isimle leonardit olduğu belirtilmiştir (Yılmaz ve Durmuşoğlu, 2012; Anonim, 2016b).

Leonardit cevherinin organik madde düzeyi %50'nin üzerinde olup, %40 düzeyinde humik asit içermesi, toprak verimliliği açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır (Karaman ve ark., 2012). ABD ve dünyanın pek çok ülkesinde genellikle leonardit adı kabul edilmekle beraber, bazı ülkelerde bu maddeye humat, organik humat, humalit veya humus olarak da isimler verilmektedir (Güneş, 2007; Sağlam ve ark., 2012).

Leonardit toprakla kıyaslandığında, potasyum bakımından fakir, fosfor yönünden zengin, kalsiyum karbonat içeriği çok yüksek ve pH nötr civarındadır. Mikro elementlerden bitki tarafından alınabilir Fe, Mn, Cu, Zn içeriğinin yeterli düzeyde olduğu saptanmış ve ayrıca, bitki gelişimini engelleyecek düzeyde bor içermediği belirlenmiştir. Bitki besin elementleri içermesi, toksik element içeriğinin düşük olması ve humik asit içeriğinin yüksek olması leonarditin ülkemizde bugüne kadar yapılan araştırmaların büyük bir kısmında gübre olarak kullanım potansiyeli üzerinde özellikle durulmasının sebebidir. Leonarditin bitki verimine etkisi, gübre değeri, organik madde içeriği ve hümin madde içeriğinin değerlendirilmesi gibi konularda çalışılmıştır (Sağlam ve ark., 2012). Doğrudan toprağa karıştırılarak organik toprak kondüsyonlayıcı olarak kullanılması, hem sıvı hem de granül formda konsantre humik asit türevlerinin sprey ve damla sulama sistemleriyle kullanılması ve bir çok ülkede bu uygulamanın yaygınlaşması bu maddenin “Tarımın Kara Altını” olarak

tanımlanmasına olanak sağlamıştır. Doğadaki çeşitli humik ve fulvik asit kaynakları ve oranları Tablo 2.2’de verilmiştir (Ay, 2015).

Tablo 2.2. Doğal kaynakların içerdikleri toplam humik ve fulvik asit oranları (Ay, 2015)

Doğal kaynak	Humik ve fulvik asit oranları (%)
Leonardit	40-90
Torf	10-30
Linyit	10-30
Hayvan gübresi	5-15
Kompost	2-5
Toprak	1-5
Aritma Çamuru	1-5
Taş Kömürü	0-1

Humik maddeler doğada hayvan gübresi, arıtma çamuru, linyit kömüründen de elde edilebilir. Leonarditin potasyum hidroksit gibi bir katyonla ekstrakte edilmesi sonucunda oluşan ve tarımda kullanılan humik asite, potasyum humat adı verilmektedir (Yılmaz ve Durmuşoğlu, 2012).

Çiçekçilik, fidecilik, iç mekan ve peyzaj süs bitkilerinde kullanımı yaygın olan turba, milyonlarca yıl önce sazlık, yosun ve canlı mikro organizmaların tatlı su göllerinde çökmesi sonucu yataklanmış kömürleşmemiş organik yığılıdır. Özellikleri bakımından organik madde miktarı yüksek, pH değeri 6-7, ortalama %60-65 nem ve %10-30 humik asit içermektedir. Kullanım öncesi nem oranı kurutma işlemiyle %15-20 oranlarına düşürülür ve genellikle 0-3 mm boyutlarında öğütülmüş olarak kullanılır (Ay, 2015).

Makro ve mikro besin elementlerince zengin, pH değeri 5-7 arasında, %30-50 oranında nem içeren humat materyali %30-50 oranında humik asit içerir. Kurutma işlemi uygulanarak nem içeriği %15-20 seviyelerine kadar düşürülür ve 0-3 mm tane boyutuna öğütülmüş olarak kullanılabilir (Ay, 2015).

Biyogaz tesisinde oluşan biyogaz yan ürünü de bitkisel üretim için humus etkisi yapan değerli bir gübredir (Gürel, 2012). Batı Karadeniz bölgesi ormanlarının mor çiçekli

ormangülü (*Rhododendron Ponticum* L.) plantasyonlarında gelişen humik maddelerin günümüzde humik maddelere ve onlardan elde edilecek olan humik ve fulvik asitlere önemli bir kaynak teşkil edeceği düşünülmektedir (Horuz ve ark., 2012).

Toprakların hangi humik asidi ne kadar oranda içerdiği topraktan toprağa değişmektedir. Örneğin, orman topraklarının humusu yüksek miktarda fulvik asit içerirken; turbalar ve çayır alanları ise yüksek miktarda humik asit ihtiva etmekte ve bununla birlikte orman topraklarının humik asidi kahverengi humik asit çeşidi iken; çayırlikların toprakları gri humik asit çeşidini içermektedir (Chen ve Avnimelech, 1986; Akıncı, 2011).

Humik maddelerin düzenli bir şekilde devam eden ve tekrarlayan yayılmış bir moleküler iskeletten yoksun olduğu bilinmektedir. Bu sonuca humik maddelerin saf halini elde etme denemelerinde, ayrımsal çöktürme gibi klasik metotlardan başlayarak kromatografinin bütün çeşitlerine ve elektroforez gibi daha modern ayırıştırma metotlarının hemen hemen hepsine başvurulması ancak, bütün saflaştırma çalışmalarında, elde edilen küçük parçaların oldukça kompleks bir yapıda olduğunun gözlemlenmesiyle varılmıştır (MacCarthy, 2001; Akıncı, 2011).

2.2. Humik Asitin Özellikleri

Tabiattaki humik maddelerin rolü ve fonksiyonlarının tam olarak anlaşılması için bunların temel yapılarının bilinmesi gerekir. Bu nedenle humik asit karakterizasyonu çalışmaları dünya genelinde su, toprak ve bitki menşei üzerine sürdürülmektedir. Ancak humik maddelerin birçok molekülden meydana gelmesi ve bununla birlikte birçok bağ ile değişik moleküllere bağlanması kesin bir yapısal formül geliştirmeye imkân vermemektedir. Yapının anlaşılabilmesi amacıyla NMR, GS-MS, LC-MS kromatografî ve elemental analiz yöntemleri gibi bir çok teknik araştırmalarda kullanılmaktadır (Helal, 2011; Tutar ve ark., 2012).

Humik maddelerin her fraksiyonunun (humik asit, fulvik asit, humin, vs) farklı boyutlarda molekül serisi içerdiği, birkaç tanesinin aynı yapısal konfigürasyona veya

bir dizi reaktif fonksiyonel gruba sahip olduğu belirtilmektedir. Humik maddeleri belirlemede HPLC kullanımı son birkaç yıldır öne çıkan bir gelişme kaydederken, FTIR spektroskopisi humik madde oluşumunun yapısal değişimleri hakkında derinlemesine bilgi sunmaktadır (Tutar ve ark., 2012).

Humik maddeler karbohidratlarla beraber karboksil, fenolik hidroksil, metoksil gibi grupları içeren birçok organik bileşikten oluşan doğal polielektrolit makromoleküller olarak tanımlanır (Peuravuori ve ark., 2006; Karaman ve ark., 2012). Humik maddelerin çözündürülmesi için alkali solüsyonlar kullanılır (Schnitzer ve Khan, 1972; Karaman ve ark., 2012). Kimyasal olarak tam aydınlatılamamış olmalarına rağmen, humik maddeler tabiatta parçalanmış kümeler halinde yer alırlar (Wilson ve ark., 2008 ; Karaman ve ark., 2012). Humik maddelerin yüksek miktarda oksijen içeren fonksiyonel grupları demirle kararlı kompleksler yapmakta ve humik polimerleri demirin biyo-elverişliliğini arttırmak amacıyla, bitkiler için kullanılabilir bir demir havuzu sağlayarak onu kararlı hale getirmektedir (Chassapis ve ark., 2009; Gottschalch ve ark., 2007; Karaman ve ark., 2012). Buna bağlı olarak demirin uzun zaman diliminde bitkilere geçişi gerçekleşmektedir (Petterson ve ark., 1993; Karaman ve ark., 2012).

Stevenson (1994)'e göre humik bileşiklerin varlığı, topraktaki katyonların yıkanmasını önler, ayrıca toprakta doğal şelat olarak görev yapar. Humik maddeler üzerlerinde bulunan fonksiyonel gruplarla ilişkili olarak metal iyonları ile stabil kompleksler oluşturur. Humik asit konsantrasyonunun artması ve ortamdaki metal konsantrasyonunun azalmasıyla, metallerin humik asite bağlanma eğilimleri de artış göstermektedir (Karaman ve ark., 2012). Humik asitlerdeki negatif yüklerin, bitki kök sistemlerinin sahip oldukları negatif yüklere oranla daha küçük olduğu, böylece humik asitlere bağlanan mikro elementlerin ayrılarak kökteki hücrelerin zarından bitkiye geçtiği ifade edilmiştir (Kulikova ve ark., 2005; Karaman ve ark., 2012).

Değişik araştırmacılar humik asitin molekül ağırlığı için 300'den başlayan 90000 g/mol'e kadar farklı değerler vermekte olup, bunun nedeni humik asit elde etmede kullanılan değişik hammadde, farklı özütleme ve farklı molekül ağırlığı ölçme yöntemleridir

(Kunç, 2002). Humik asit genellikle koyu kahverengi siyah renkli, kolloidal bir madde olmasının yanında hidrofilik özellik gösterir. Nemli haldeyken humik asitin tadı acı ve asidiktir. Humik asitin kristal yapıda olmadığı düşünülmesine rağmen, kurutmadan sonra humik asitin parçacıklarının çoğunun şeker kristalleri gibi rombik şeklinde olduğu görülmüştür (Ay, 2015). Asit-baz titrasyonlarından, nükleer manyetik rezonans (NMR) ve infra-red (IR) spektroskopisi gibi analitik metotlardan elde edilen veriler sonucunda humik maddelerin fenolik ve karboksilik OH içeren bir sıra zayıf asit gruplarına sahip olduğu söylenebilir. Humik moleküllerin doğal yapısı benzen halkaları, alifatik kısımlar, heksoz, pentoz ve az sayıdaki aminoasit gibi yapılar, karboksil, hidroksil, amin gibi fonksiyonel gruplar ile ester, amid, eter gibi bağları içermektedir (Tipping, 2002).

Humik maddelerin element analizinde yapılarında en fazla C, H, O, N ve S olduğu saptanmış ve bulunma oranları; karbon (C) %53.8– 58.7, oksijen (O) %32.7-38.3, hidrojen (H) %3.2-6.2, azot (N) %0.8-5.5 ve kükürt (S) ise %0.1-1.5 olarak ifade edilmiştir. Humik asitin yapısındaki fonksiyonel grupların dağılımı ise CO₂H: 3.6, fenolik OH: 3.9, alkolik OH: 2.6, C=O: 2.9, OCH₃: 0.6 meq/g'dır (Schnitzer ve Khan, 1972; Ay, 2015).

Humik asit, fulvik aside nazaran daha büyük moleküllü bileşiklerdir ve asidik ortamda çözünmemelerine (pH 3'de sulu fazda %85'i süspanse katı fazda) rağmen bazik ortamda kolloidal çözelti oluştururlar. Humik asit, ortamda bulunabilen inert elektrolitler varlığında çözünürlüğü azalan, aynı zamanda katyon değişim kapasitesi ve spesifik yüzey alanı oldukça yüksek makromoleküllerdir. Yüksek pH'da egemen olan anyonik gruplar, kapladıkları adsorban yüzeyinin yük yoğunluğunu belirgin şekilde değiştirerek kolloidal stabilitenin artmasına neden olur (Apak ve Hızal, 2012).

Kimyasal reaktivlik humik ve fulvik asitlerin belli başlı karakteristiklerinden biridir. Serbest radikallere sahip olmaları nedeniyle humik maddeler, hidrojen bağları ve polar olmayan etkileşimlerle küçük moleküllere kolaylıkla bağlanabilirler. Humik maddeler hem hidrofobik hem de hidrofilik karakteristiklerin her ikisini birden gösterdikleri için minerallerin yüzeylerine tutunabilirler (Ghabbour ve Davies, 2001; Akıncı, 2011).

Humik asidin üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar arasında metallerin bağlanması için bir rekabet olduğunun kanıtları bulunmuş olup bu fonksiyonel gruplar metal hidroksitlerle, metal iyonlarıyla, metal oksitlerle, ve minerallerle metal-organik komplekslerini meydana getirmektedirler (Kerndorff ve Schnitzer, 1980; Akıncı, 2011). Metallerle oluşturdukları kompleksin mekanizması açıklanamamış olmasına rağmen, humik maddeler metallerin çözünürlüğü ve biyolojik elverişliliği gibi davranışları değiştirmektedir (Akıncı, 2011).

2.3. Humik Asitin Kullanım Alanları

Humik maddeler bitkilerin gelişimini doğrudan ve dolaylı yoldan etkilemektedir. Başlıca dolaylı etkileri; suyun tutulması, drenaj ve havalanma gibi toprakların fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi ve topraktaki besin elementlerinin yararlanılabilirliğini artırması olarak ifade edilebilir (Ibarra ve Orduna, 1986; Karaman ve ark., 2012). Bitkilere doğrudan etkisi, kök gelişimi ve bitkiler tarafından absorbe edilen besin elementlerinin metabolizmalarını etkilemesi ile oluşur (Lobartini ve ark., 1997; Erman ve ark., 2012). Özellikle humik asidin bitki biyokütlesini artırdığı ve bu olumlu etkinin kök gelişiminde daha fazla olduğu belirlenmiştir (Sözüdoğru ve ark., 1996; Erdal ve ark., 2000; Kolsarıcı ve ark., 2005).

Humik asit toprakta kum, silt ve kil fraksiyonlarını bağlayarak agregat oluşumunu artırır ve böylelikle toprak yapısını iyileştirir (Martin ve ark., 1962; Anonim, 2016b). Bunun sonucunda;

1. Erozyonla toprak kaybını azaltır.
2. Toprağın su tutma kapasitesini artırır.
3. Bitkilerin su alımını artırır.
4. Toprak sıkışmasını azaltır veya önler.
5. Suyun ve havanın toprak içindeki hareketini düzenler.
6. Kaymak tabakası oluşumunu azaltır veya önler.

Çok yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olan humik asitlerin hidroliz olması sonucu çok miktarda amino asitler ve organik asitlerin açığa çıkmasıyla;

1. Bitki besin elementlerinin topraktan kaybını azaltmak amacıyla toprağın kation değiştirme kapasitesini ve tamponlama kapasitesini artırır.
2. Toprak reaksiyonunun değişmesine ve toprak tuzlulaşmasına karşı tamponlanma özelliğini artırarak bitkisel üretimde tuz zararını azaltır
3. Toprakta besin elementlerinin elverişliliğini ve bitkilerce alımını artırır.
4. Topraktaki mikroorganizma faaliyetini arttırır.

Sonuç olarak, toprakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri üzerine yaptığı bu olumlu etkiler sayesinde bitki tohumlarının çimlenmesini, kök ve toprak üstü aksamının gelişimini ve çiçeklenmeyi artırarak, toprak suyu ve havasından daha iyi yararlanmasını ve dengeli beslenmesini sağlamaktadır. Bunun sonucunda bitki verimi ve kalitesini önemli düzeylerde artırmaktadır. Bunların dışında, kimyasal gübrelerin etkinliğini artırarak aşırı gübre kullanımını önlemede ekonomiye katkı sağlamakta ve çevrenin korunmasına yardımcı olmaktadır (Anonim, 2016b). Kuraklık ve tuzluluk gibi ürün verimliliğini azaltıcı stres faktörleriyle humik asit mücadele etmekte ve aynı zamanda belirli ölçülerde kirletilmiş topraklarda yetişen bazı bitkileri toksik etkilerden korumaya yardımcı olmaktadır (Akıncı, 2011; Demirtaş ve ark., 2014).

Bitki beslenmesi üzerine, özellikle mikro elementlerin elverişliliği ve alınmasında humik asidin etkisi vardır (Böhme ve Thi Lua, 1997). Farklı araştırmacılar, humik asidin bitkilerin demir ve fosfor beslenmesi üzerine önemli bir etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Bar-Ness ve Chen, 1991; Fagbenro ve Agboola, 1983; Martinez ve ark., 1983; Ferhatoğlu, 2001; Bostan, 2003).

Humik asit kullanımı bitki gelişiminin hızlanmasını verim ve kalitenin artmasını sağlamaktadır. Çünkü humik asit bitki gelişimi için gerekli olan organik ve inorganik maddelerce zengin olmakla beraber toprağa uygulandığında toprakta var olan veya inorganik olarak verilen besin elementlerini bitki kök bölgesinde tutar ve onları bitkilerin ihtiyaç duyduğu zaman serbest bırakarak, kök gelişimini ve hücre

bölünmesini artırır (Demirtaş ve ark., 2014). Tohuma çinko ve yapraktan humik asit uygulamalarının makarnalık buğdayda tane verimini arttırdığı belirtilmektedir (Atak ve ark., 2004). Domates bitkisi üzerinde de humik asit preparatlarının tohum çimlenmesine (Türkmen ve ark., 2004), köklenmeye (Hartwigson ve Evans, 2000; Thi Lua ve Böhme, 2001), bitki gelişimine (Adani ve ark., 1998), ürün kalite ve verimine (Padem ve Öcal, 1999; Dhanasekaran ve Bhuvaneswari, 2005; Loffredo ve ark., 2005) olumlu etkileri yanında bazı besin elementlerinin alınımında da (Günaydın, 1999; Abdel-Mawgoud ve ark., 2007) artışlara neden oldukları yönünde çok sayıda çalışma görülmektedir (Yılmaz ve Durmuşoğlu, 2012).

Humat bileşiklerinin antimikrobiyal, antitoksik, antiseptik, antifungusidik özellikleri ve besin maddelerinden yararlanmayı artırıcı özellikleri mevcut olduğundan hayvansal üretimde yem katkı maddesi olarak verim ve ürün kalitesinin artırılmasında bu bileşiklerden yararlanılabileceği düşünülmektedir (Kum ve Kocaoğlu Güçlü, 2006; Adıyaman ve ark., 2012). Humik asit kullanımı doğrudan etkisinin yanı sıra dolaylı olarak toprak organik maddesine katkısı ve organik maddenin toprakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri üzerinde yarattığı olumlu etkiler üzerinden de katkılarda bulunmaktadır (Usta ve ark., 1996; Aydın ve ark., 2012).

2.3.1. Tarım alanında kullanımı

Ticari olarak piyasada su, inorganik maddeler, humik ve fulvik asitleri içerecek şekilde konsantre sıvı ya da toz organik gübreler bulunmaktadır. Amacına göre, uygun zamanda ve şekilde sulandırılarak ya da direk olarak bitkilere, toprağa veya tohuma uygulanabilmektedir (Plascak ve ark., 2008; Akyol ve ark., 2012). Yapılan çalışmalarda düşük organik madde içeren topraklara uygulanan humik asidin mısır bitkisinde kuru madde miktarını, bitki P içeriğini ve toprakta yarıyışlı P içeriğini artırdığı ifade edilmektedir (Erdal ve ark. 2000; Day ve ark., 2011).

Bitkisel üretimde humik asit kullanım dozu son derece önemli olup, yetiştirilen ürüne, humik asitin çeşidine ve uygulama zamanına göre değişmektedir. Bu nedenle yetiştiricilikte kullanılırken önerilen doz dikkate alınmalıdır. Çünkü yüksek düzeyde

humik asit uygulamaları bazı bitki besin maddelerinin alımlarını olumsuz etkilemek suretiyle bitkilerin besin maddesi kapsamının azalmasına neden olabilmektedir (Demirtaş ve ark., 2014).

Humik asit toprağa yumuşak ve kolay işlenebilir özellik kazandırır ve killi, balçık, sıkıştırılmış zeminleri parçalayarak yumuşak ve geçirgen bir yapı oluşmasını sağlar. Toprağın solunum ve su tutma kabiliyetini, tohumu çimlendirme oranını artırır ve topraktaki mikroflora popülasyonunun gelişmesini sağlayarak koloni haline getirmek için alanlar oluşturur. Bunların yanı sıra humik asitler topraklardan su buharlaşmasını azaltır. Balçığın az oranda bulunduğu veya bulunmadığı topraklarda, kurak bölgelerde ve suyu tutmanın mümkün olmadığı kumlu alanlarda bu özellik büyük önem taşımaktadır (Benz ve ark., 1998; Ay, 2015).

Humik maddeler yapılarındaki C, N, S ve P gibi elementler sayesinde toprağın mikroflorasını zenginleştirirler (Yılmaz, 2007; Larcher, 2003; Akıncı, 2011). Yapısındaki doğal karbon (%30-36) sayesinde toprakta faydalı mikroorganizmaların çoğalmasına ve faaliyet yürütmesine ortam hazırlar. Mikroorganizmaların topraktaki biyolojik aktiviteleri sonucu oluşan bazı tür mantarlar doğal antibiyotiklerin üremesini ve toprağa salınmasını sağlamaktadır. Bu antibiyotikler sayesinde topraklarda bitkiler enfeksiyon hastalıklarına karşı daha dirençli olur. Bitkilerde doğal koruma sağlanır ve ilaç tüketimi azalır (Özkan, 2007; Ay, 2015).

Bir toprağın kimyasal niteliğinin ölçülmesindeki en önemli faktörlerden birisi toprak pH'sıdır. Uygun olmayan pH değerinde, topraktan yeterli besin elementleri bitkiler tarafından alınamamaktadır (Pessaraklı, 1999; Akıncı, 2011). Humik maddelerin eşsiz özelliği geniş bir pH aralığında tampon özelliği göstermesidir ve bu tampon kapasitesi dar bir pH aralığında yetişen bitkiler için oldukça önem taşımaktadır (Stevenson, 1994; Akıncı, 2011). Humik maddeler toprak pH'ını nötralize etmekte ve böylece toprakta bağlı duran ve bitki kökleri tarafından alınamayan birçok iz element alınabilir hale gelmektedir (Yılmaz, 2007; Akıncı, 2011).

Toprakta bulunan humik asitlerin iyon değiştirme ve organik-metal kompleksi oluşturma özelliği oksit, sülfat, karbonat, klorit ve silikatlı bileşikler halinde bulunan minerallerin kompozisyonunu bozarak serbestleştirir. Serbest kalan metal iyonları organik forma dönüşür ve kökler tarafından kolay, yeterli ve düzenli özümsemi sağlanır. Yeterli miktarlarda alınan besin elementleri ve pigment maddeleri bitkilerin daha sağlıklı, güçlü ve dış etkilere dayanıklı olmasını, meyvelerin daha iri ve eşit büyüklükte, daha gösterişli, canlı renkte ve olgun olmasını sağlamaktadır (Duncan ve ark., 1981; Ay, 2015).

2.3.2. Endüstriyel alanda kullanımı

Humik maddeler, seramik endüstrisinde mekanik olarak dayanıklılığını artırmak amacıyla başlıca işlenmemiş seramiklerde kullanılır. Üretilen seramiklerin döküm özelliklerini verimli hale getirmek, balçık seramikleri boyamak ve çanak çömleğin hazırlanması için kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra plastik üretiminde özellikle Naylon 6 veya PVC plastikleri boyamak maksadıyla, poliüretan köpükleri sertleştirmek veya PVC plastikler için akışkanlaştırıcı maddeler olarak da kullanılmaktadır (Ay, 2015).

Humik maddeler kâğıt endüstrisinde de kullanılmakta olup, bunlara yüksek çekim direncine sahip kâğıdın üretiminde ve kâğıdın geri dönüşümünde kullanımı örnek verilebilir. Bunlara ek olarak humik maddelerin kullanıldığı diğer endüstriyel uygulamalar; iyon değiştirici şeklinde, sentetik hidrokarbonların ve akaryakıtın kaynağı olarak (Duncan ve ark., 1981), yiyecek üretiminde veya uranyumun madenlerden çıkartılmasında kullanılan ekstraksiyon metodunun verimini artırmak için kullanılmaktadır (Schmeide ve ark., 2000). Humik asitin içerisindeki selülozun geri dönüşümü ile sıvı ambalaj kartonunun üretiminin de mümkün olabileceği tespit edilmiştir (Koivula ve Hanninen, 1999; Ay, 2015).

2.3.3. Çevre alanında kullanımı

Çevre kimyasında humik maddelerin görevi zararlı metalleri, antropojenik organik kimyasalları ve diğer kirletici maddeleri sudan uzaklaştırmaktır. Kalsiyum humata dayalı iyon değişim maddeleri demir, nikel, civa, kadmiyum ve bakır gibi ağır metallerin yok edilmesinde ve nükleer güç santrallerinden suya boşaltılan radyoaktif elementlerin sudan uzaklaştırılmasında uygun olduğu ifade edilmiştir (Ghabbour ve Davies, 2001; Ay, 2015).

Çevredeki ot öldürücüler, endüstriyel fungisidler, insektisidler, dioksinler gibi bileşiklerin farklı grupları ve ostrojenik bileşikler gibi eczacılıkta kullanılan bazı ürünler organik kirleticiler olup, humik maddelerin adsorpsiyon yeteneklerinden dolayı bu kirleticileri su, toprak ve kanalizasyonlardan yok etmede etkili olduğu görülmüştür (Shin ve ark., 1999; Ay, 2015). Humik bileşikler reaktif yan gruplarının iyon değiştirme kapasiteleri sayesinde pestisitleri bağlama rolünde büyük önem taşımaktadır. Ayrıca humik maddeler pestisitler ve herbisitlerle etkileşip kararlı yapılar oluşturarak bitkiler ve yeraltı suları için onları zararsız hale getirirler (Helal ve ark., 2006; Akıncı, 2011).

Atık gazların emilimi için de humus içeren materyallerden faydalanılmaktadır. Humatlar, gaz rezervlerinden hidrojen sülfür ve merkaptanları ve baca gazlarından kükürt dioksiti uzaklaştırmak için uygulanabilmektedir (Green ve Manahan, 1981). Humik asitlerden petrol ürünleri ile kirlenen yer altı su kaynaklarından aromatik hidrokarbonların bertarafını sağlamak da faydalanılmaktadır (Ay, 2015). Humusa dayalı filtreler, kromat tasfiye ocağının atık sularını temizlemek, atık sularda tarım ilaçlarını yok etmek, atık su ve su sistemlerinden boya ve yağları çıkarmak, kentsel ve endüstriyel atıkları filtrelerden süzmek ve sudan fenolü çıkarmak için kullanılabilmektedir (Verstraete ve Devliegher, 1997; Ay, 2015).

Mikroorganizmalar ve humik materyaller arasındaki etkileşimler üzerine yoğun bir şekilde çalışılmakta olup, fermentasyon bakterisinin humik maddeleri azalttığı belirtilmiştir. Bu sonuç, toprak ve tortulardaki anaerobik bakterilerin birey ekolojisi

için önemlidir. Ayrıca, asetatın kümülatif (birikici) üretimi sırasında bu prosesin fermentasyon bakterisine enerji avantajı sağladığı ifade edilmiştir (Benz ve ark., 1998).

2.3.4. Biyomedikal alanda kullanımı

Ticari düzeyde üretilen humik maddelerden veterinerlik ve eczacılıkta da faydalanılmaktadır. Tıp ve biyolojide humik materyallerini kullanımına büyük ilgi bulunmakta olup, gittikçe artan ilginin en önemli nedeni onların antiviral, profibrinolitik, antienflamatuvar ve ostrojenik özellikleri ile ifade edilebilmektedir (Yamada ve ark., 1998). Humik maddelerin antibakteriyel (Skliar ve ark., 1998) ve antiviral (Thiel ve ark., 1981; Klöcking ve ark., 2002) özellikleri yeni tıbbi uygulamalarda kullanılmasını sağlamaktadır.

İlaç endüstrisinde humik maddelerin kullanımı fikri birçok nedene dayanmakta olup bunlardan en eski neden Avrupa'da uzun zamandır tedavi amaçlı kullanılan turbadır. Turba banyoları eski zamanlarda kadın hastalıklarının ve romatizmal hastalıkların tedavisinde kullanılmaktayken, günümüzde çamur banyoları birçok Avrupalı sağlık kliniklerinde ve SPA'larda tercih edilmektedir. Yıpranmış cildin tedavisinde veya bakımında pahalı fiyatlarla turba günümüz modern kozmetik endüstrisi tarafından yüz maskelerinde pazarlanmaktadır. Bu olumlu etki turbanın en önemli bileşeni olan humik madde tarafından gerçekleşmektedir (Dizman ve ark., 2012).

Hastane çalışmalarında, çocuklarda yaygın olan ağır solunum hastalıklarının fulvik asit besin takviyeleri ile hızlı şekilde iyileştikleri görülmüştür (Schneider ve ark., 1996; Van Rensburg ve ark., 2002; Joone ve ark., 2003). Birçok tıbbi çalışma humik yapıların özellikle fulvik asitlerin kanser ve kansere neden olan virüslere karşı koruyucu bir güce sahip olduğunu göstermiş ve humik madde terapilerinin kullanımıyla ölümcül kanser ve tümörlerin ilerlemesinin yavaşlatıldığı veya durdurulduğu görülmüştür.

Humik asitler veteriner ilaç tedavisinde de kullanılmıştır (Kühnert ve ark., 1985). Ağız yolu ile hayvanlara verilen humik asitlerin vücuda giren ağır metallerin zararlarını azalttığı ve tarım ilaçlarının olumsuz etkilerini bertaraf ettikleri tespit edilmiştir. Humik asitlerin risk içermeksizin, gebeler dahil, hayvanlarda hastalıklara karşı koruyucu ve şifalı bir etkiye sahip oldukları ifade edilmiştir (Golbs ve ark., 1982; Ay, 2015).

2.4. Humik Asitin Sağlık Üzerine Etkileri

Eski zamanlarda insanlar tedavilerini doğadaki bitki, mineral, cevher, su, çamur gibi maddelerle sağlamakta iken, ilaç sanayinin hızla dünya çapında yayılması ile geleneksel doğal ilaçların yerini sentetik ilaçlar almaya başlamıştır. Ancak basit bir mide ağrısının tedavisi için bile çeşitli ilaçların reçeteye yazılması ile birlikte insan vücudunun metabolizması ve kimyası bu yükü taşıyamaz duruma gelmiştir. Bir taraftan bunlarla tedavi olunurken, diğer yandan aynı kimyasalın kanser yapma riskine maruz kalınmaktadır (Dizman ve ark., 2012).

Humik maddeler adsorplama, absorplama, iyon değişim kapasitesi, redoks özelliği, dağılma veya emülgatör özelliği ve diğer benzer vasıfları sayesinde tıpta ve ilaç sektöründe dikkat çekmektedir. Humik maddelerin en çok bilinen aktiviteleri anti-viral, antibakteriyel, antioksidan (Avvakumova ve ark., 2011), antiinflammatuar, antiklastojenik (Ferrara ve ark., 2004), antitümör (Kodama, 2007), , anti-alerjik (Ismatova ve ark., 2007), antitoksin (Laub, 1999), antiülserojenik (Ghosal ve ark., 1988; Goel, 1990), antiartritlik ve anti-romatizmal (Iubitskaia ve Ivanov, 1999), antianjiyogenez (Krzeminski, 2005), antipiretik (Karin ve Zastrow, 2006), antiradikal (Yudina, 2011), antimutajenik (Sato ve ark., 1986, 1987a, 1987b), kanda heparin benzeri etki (Laub, 1999), östrojen benzeri etki (Jansen ve ark., 1996), bağışıklık sistemi düzenleyici (Ghosal, 1990; Inglot ve ark., 1993), tiroidal (Huang ve ark., 1994), kan şekeri düzenleyici (Meena ve ark., 2010) ve böbrek taşı bertarafı (Schepetkin ve ark., 2002) gibi özelliklerdir. Humik maddelerin insan ve hayvan sağlığına zarar verici hiçbir unsur taşıması ve özellikle doğal yolla elde edilen bir

ürün olması, gıda güvenliği ve ekolojik tarımın da gereklerine uygun bir ürün olduğunu ifade etmektedir (Adıyaman ve ark., 2012).

Bir humik madde kaynağı olan mumie, geleneksel olarak Asya herbal tıbbında hem içten hem de dıştan yaralara, kemik kırıklarına, çıkıklara, deri hastalıklarına, periferik sinir sistemi hastalıklarına (neuralgia, radikulitis) yatıştırıcı ve antiinflammatuar ajanı olarak kullanılmıştır. İbn-i Sina, el-Kanun fi't-Tıb (Tıbbın Kanunu) adlı eserinde mumienin tümörleri ve sivilceleri bertaraf etme kabiliyetine sahip olduğunu belirtmiştir. Mumie Yunan hekimler tarafından artritiste, iltihaplı hastalıklarda ve zehirlenmelerde 'antidot' olarak kullanılmıştır. "Dağın mumu" ismi verilen mumienin oral alımı ve topikal uygulaması kırık-çıkık ağrıları, yaralar ve yüz sinir paralizinin (felcinin) tedavisinde de olumlu sonuç verdiği bilinmektedir. Mumienin mide-bağırsak-üriner sistem hastalıklarında, migrende, difteride, baş dönmesinde, kulak hastalıklarında, ateşli hastalıklarda, yılan ve akrep ısırıkları vakalarında kullanıldığı ifade edilmiştir. Mumie afrodizyak, antiseptik, diüretik ve taş eritici olarak da kullanılmaktadır. Mumie bu hastalıkların tedavisinde tek başına kullanılmasının yanı sıra, herbal ot ekstraktları ile birlikte de kullanılabilir (Dizman ve ark., 2012).

Humik asitler virüslere, özellikle retroviruslere karşı etkilidir (Sydow ve ark., 1986). HSV, HIV ve grip virüsü tip A ve grip virüsü tip B türü virütik patojenler humik asitlerin oldukça etkilediği türlerdir (Klöcking ve ark., 1978; Mentel ve ark., 1983; Cushman ve ark., 1991) Humik asitlerin etil alkolün sebep olduğu gastritin zararını önemli bir şekilde azalttığı, mide ve onikiparmak bağırsağında hızlı bir iyileşme sağladığı ve ağızdaki ülserin iyileşme süresini hızlandırdığı tespit edilmiştir (Çalışır ve ark., 2012). Humik asitlerin ayrıca hücre bağışıklığını uyardığı da ifade edilmiştir. Humik asitlerin kollajen lifleri ile hidrojen bağı kadar kovalent bağ ve çapraz bağ teşekkülü sağladığı görülmüş, buna ilaveten tendon mukavemetini %75 oranında arttırdığı tespit edilmiştir (Ay, 2015).

Dizman (2010) pilonidal sinüs hastalığının tedavisinde topikal uygulama ile başarı sağlamıştır. Aynı zamanda, Dizman (2011) geliştirdiği humik maddeli yeni polimerik bir molekül olan 'Humidone'u her türlü deri hastalığında uygulanabilen bir ürün olarak

geliştirmiştir. Bu çalışmalarda ciltteki yaraların hızlıca iyileşmesinde humik maddelerin kollajen sentezini tetikleyerek etki ettiği tespit edilmiştir (Dizman ve ark., 2012).

Humik asitler “östrojen”e benzer hareket sergilemekte olup, rahim kanseri kontrolünde etkili oldukları, hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Klöcking ve ark., 1983). Humik asitlerin hayvanlarda sağlığın korunması ve verimin artırılmasında önemli bir katkı maddesi olduğu bildirilmekte olup, rasyondaki proteinin sindirimini, kalsiyum ve iz elementlerin değerlendirilmesini arttırmaktadırlar. Ayrıca immun sistemi güçlendirerek sindirim bozukluklarını azalttığı söylenmektedir (Yalçın ve ark., 2003). Humik asit ürünlerinin son yıllarda kanatlı rasyonlarında verim arttırıcı olarak kullanıldığı görülmektedir (Bailey ve ark., 1996; Eren ve ark., 2000; Kocabağlı ve ark., 2002; Parks ve ark., 1996; Yalçın ve ark., 2003; Özçelik ve Yalçın, 2004).

Büyüme ve performansı arttırmak amacıyla kanatlı hayvan sektöründe kullanılan antibiyotikler ve diğer bazı kimyasal maddeler hayvansal ürünlerde kalıntı bırakması ve patojen bakterilerde direnç oluşturmaları nedeniyle yasaklanmış, bu nedenle alternatif olabilecek farklı yem katkı maddeleri arayışına gidilmiştir (Özkan ve Açıkgöz, 2007; Adıyaman ve ark., 2012). Bunun sonucu olarak da hayvansal ürünlerde kalıntı bırakmayan ve performansı olumlu yönde etkileyen probiyotik, prebiyotik, bitki ekstraktları, organik asitler ve humat bileşiklerinin kullanımı yönünde araştırmaların üzerinde durulmaktadır (Adıyaman ve ark., 2012). Humik asit bileşikleri sindirim kanalında optimum pH sağlayarak, zararlı bakteri türlerinin üzerinde baskılayıcı etki yapmakta, ayrıca mikotoksin seviyesini azaltıp bağırsak sağlığının gelişimine katkı sağlamaktadır. Aynı zamanda humik asit bileşiklerinin yararlı mikroorganizmaların gelişimini olumlu etkilediği (Riede ve ark., 1992; İslam ve ark., 2005) ve ishal ve diğer sindirim bozukluklarını ciddi derecede azalttığı (Kühnert ve ark., 1991) belirtilmektedir. Çiftlik hayvanlarının yemden yararlanma oranını artırarak performanslarını iyileştirdiği, büyümeyi teşvik ettiği, karkas artışı üzerine olumlu etkilerinin olduğu, ölüm oranını azaltıcı etkisinin bulunduğu bildirilmektedir (Eren ve ark., 2008; Bailey ve ark., 1996). Sindirilmemiş besinlerin

fermantasyonunu sağlamaları, zararlı mikroorganizma saldırılarını engellemeleri ve larva gelişimini önlemeleri humatların bağırsaktaki olumlu etkileridir (Öztürk, 2012).

Bose ve Gupta (1999) humik maddelerin çeşitli stres yapıcılara karşı insan psikolojik sistemini koruyan adaptojenik ajanlar olduğunu belirtmişlerdir. Humik maddelerin homeopatik veya gıda takviyesi olarak kullanımının birçok hastalığın meydana gelmesini baştan engelleyeceği de düşünülmektedir (Dizman ve ark., 2012).

Vücut üzerinde birçok olumlu etkiye sahip olan humik maddeler, doğal tedavide çamur (peloid) banyoları şeklinde en iyi onarıcı madde olarak kullanılmaktadır. Çamur banyolarının vücudu stresten korumak, güzel bir cilt sağlamak ve önemli mineralleri deri yüzeyinde toplamak gibi fonksiyonları vardır (Şenel ve Gürel, 2012).

Doğal olarak oluşan humik asitlerin toksik özelliğinin yok denecek kadar az olduğu belirtilmektedir. Farelerde LD50 değeri 11500 mg/kg ca (canlı ağırlık) olup, farelerde perantral yolla ve tavşanlarda 163.5–205.8 mg/kg ca olarak karın zarından verildiği zaman zehirli oldukları ifade edilmektedir. Farelerde 30 günlük zehirlilik çalışmalarında, 100 mg/kg ca/gün konsantre humik asitin ve onun sodyum tuzlarının oral doz seviyelerinin hayvanın hareketlerinde olumsuz bir tavra ve klinik rahatsızlıklara sebebiyet vermediği görülmüştür. Köpeklerde de 300 mg/kg olarak 90 gün boyunca uygulandığında aynı sonuçlar elde edilmiştir. Konsantre humik asitlerin 90 gün boyunca 1000 mg/kg ca/gün olarak yemle verilmesi ile fare ve tavşanların gastrointestinal bölgesindeki pH değerleri üzerine olumsuz etkisi olmamıştır. Sodyum humatın da 500–15000 mg/mL dozlarda kullanılması insan fibroblastındaki veya bebek hamster ve tavşanların böbrek hücrelerindeki ani sapmaların artmasına sebebiyet vermemiş, her iki formül de %0.1-0.5 oranlarında metabolik aktivasyonun hem varlığında hem de yokluğunda *Salmonella typhimurium* TA98 ve TA100'deki mutajenik harekete neden olmadığı görülmüştür. Buradan humik asitlerin mutajenik olmadıkları sonucuna varmak mümkündür. Humik asitlerin 120°C'de 15 dakika ısıtma işlemi tabi tutulması ile mutajenler üzerindeki engelleyici etkilerini değiştirmedikleri görülmüştür (Dizman ve ark., 2012).

Humik maddelerin kansere sebebiyet verip vermediği üzerine herhangi bir çalışma yapılmamış olup, buna ihtiyaç duyulmamasının sebebi kullanılan bileşiklerin uzun dönem uygulamalarında kanserojen potansiyel göstermemeleri ve yine kullanılan test yöntemlerinde mutajenik harekete neden olmamalarıdır. Kalıntı çalışmalarında, domuzlara ağızdan 30 gün boyunca 500 ve 2000 mg/kg ca/gün konsantre humik asit (16:1 oranında) verilmiş, aynı karışım koyunlara 1000 ila 2000 mg/kg ca/gün olarak verilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, fotometrik metotla herhangi bir humik asite kan plazmasında, karaciğerde, kaslarda ve böbrekte rastlanmamıştır. Ancak analitik metotların yetersizliği nedeniyle sonuçların sınırlı bir anlam taşıdığı da belirtilmektedir. Laub Biochem tarafından yapılan bir başka toksisite çalışmasında, toplam güvenlik seviyesi 50 mg/kg ca seviyesine kadar çıkarılarak humik asitlerin 20–2000 ppm aralığındaki konsantrasyonlarının oldukça etkili olduğu tespit edilmiş ve bu miktarın hiçbir şekilde sitotoksik olmadığı ifade edilmiştir (Laub, 1999; Dizman ve ark., 2012).

2.5. Ekmeğin Beslenmedeki Yeri ve Ekmek Üretiminde Kullanılan Katkılar

Ekmek; buğday ununa su, tuz, maya (*Saccharomyces cerevisiae*), gerektiğinde şeker, enzimler, enzim kaynağı olarak malt unu, vital gluten ve izin verilen katkı maddeleri ilave edilip bu karışımın tekniğine uygun olarak yoğrulması, şekillendirilmesi, fermentasyona bırakılması ve pişirilmesi ile yapılan üründür (Anonim, 2016a). Ekmek tüketiciler için enerji kaynağı olmasının yanı sıra ulaşılması kolay, doyurucu ve ekonomik bir gıdadır. İçeriği, şekli ve üretim tekniği zamanla değişikliğe uğramış olsa da, günümüzde dünyanın her yerinde üretilen ve tüketilen, uygarlık tarihi kadar eski ve çok önemli bir gıdadır. İdeal bir beslenmede karbonhidratların toplam enerjideki payı %55-60'dır. Bu oran yoksul ülkelerde %90, gelişmiş ülkelerde ise %40'dır. Türkiye'de beslenmede enerjinin yaklaşık %66'sı tahıllardan, bunun %56'sı ekmekten ve ayrıca proteinin de %50'si ekmekten karşılanmaktadır. Ekmek, enerji ihtiyacının çoğunu karşılamakta, ancak iyi kalitede protein, demir, riboflavin ve niasin ihtiyacını karşılayamamaktadır. Türkiye'de günde kişi başına düşen ekmek miktarı ortalama 400 gram olup, ekmeğin günlük diyet içerisindeki yerini ekonomik durum ile sosyal ve kültürel yapı belirlemektedir (Elgün ve Ertugay, 2002; Kotancılar ve ark., 1995).

Yetişkin bireylerin ortalama günlük gereksinimleri düşünüldüğünde; 300 g ekmek; enerjinin %30-36'sını, proteinin %39-42'sini, demirin %12-48'ini, kalsiyumun %9-57'sini, B1 vitamininin %27-63'ünü, B2'nin %12-30'unu, niasinin %15-27'sini karşılamaktadır. Günümüzde “sandviç beslenmesi” ya da “ayaküstü (fast-food) beslenme” gibi fazla ekmek tüketimini teşvik eden beslenme şekilleri de ekmeğe olan ilgiyi arttırmıştır. Buna bağlı olarak da ekmekçilik sektörü her geçen gün büyümekte ve gelişmektedir (Anonim, 2016c).

Ekmek üretiminde kullanılan girdiler ve üretim yöntemleri, ülkelere göre farklılıklar göstermekle birlikte ekmeğin temel hammaddeleri un, su, maya ve tuzdur. Hammaddelerin nitelikleri, ekmeğin kalitesini belirleyen en önemli kriterdir. Ekmeğin besin değerini arttırmak, ekmek kalitesini iyileştirmek, bayatlamasını geciktirmek ve muhafazasını kolaylaştırmak gibi amaçlarla yapılan çalışmalar ön plandadır (Ünüvar, 2008; Ünüvar, 2013).

Dünya genelinde en fazla israf edilen gıdaların tahıl ürünleri olduğu bilinmekte ve ekmek ilk sıralarda yer almaktadır (Gustavsson ve ark., 2011; Ünüvar, 2013). İngiltere’de yapılan bir araştırmaya göre yılda 2,6 milyar ekmek dilimi ve 775 milyon küçük yuvarlak ekmek çöpe atılmaktadır. Ekmek, son kullanma tarihinin geçmesi (%29), şekil ve renk bozukluğu (%21), küflenme (%20) ve benzeri nedenlerden dolayı her gün israf edilmekte ve israf edilen ekmeklerin toplam maliyeti 1030 milyon €’u bulmaktadır (Ünüvar, 2013).

Ankara Ticaret Odası (ATO) tarafından hazırlanan 'Ekmekteki Kayıp Ekonomi' raporuna göre ülkemizde günlük ekmek üretimi yaklaşık 120 milyon adedi bulmaktadır. Buna göre, Türkiye’de her yıl yaklaşık 44 milyar adet ekmek üretilmekte, bu ekmeklerin yaklaşık 40 milyar adedi tüketilmekte, 4 milyar adet israf edilmektedir. İsraf edilen ekmeğin ekonomik büyüklüğü ise yıllık 700 milyon dolardır. Ekmeğin çöpe atılmasında en önemli faktör bayatlamasıdır. Bayatlayan ekmeğin yüzde 6’sı direkt çöpe atılmakta, yüzde 35’i ise hayvan yemi olarak kullanılmaktadır (Anonim, 2016c). Ülkemizde ekmek israfı; evlere ihtiyaçtan fazla ekmek alınması (%67.2), insanların ekmek israfını önleme konusunda bilgisiz olması (%32), ekmeğin uzun

ömürlü olmaması (%9.7), ekmeğin kalitesiz olması (%5.2) vb. sebeplerden kaynaklanmaktadır (Ünüvar, 2013; Anonim, 2016d).

Unlu mamüllerin bayatlaması; su kaybı ve nişastanın retrogradasyonu sonucu iç yapının sertleşmesiyle sonuçlanan bir olaydır. Yapılan bir araştırmaya göre, tüketicilerin %62'sinin ekmeğin geç bayatlaması hususunda çok önemli, %13'ünün hiç önemli değil, %11'inin önemli, %8'inin fark etmez ve %6'sının önemli değil derecesinde değerlendirdikleri tespit edilmiştir. Ekmeğin geç bayatlaması, ekmek tüketiminde israfın önlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Ekmeğin bayatlamasında en önemli etken saklama koşullarının yetersizliğidir (Tanık, 2006). Ekmek israfını en aza indirebilmek için raf ömrü uzun ve kaliteli ekmek üretimi yapılmalıdır. Bu amaçla günümüzde una hem un fabrikasında hem de ekmek üretim tesislerinde çeşitli katkı maddeleri eklenmektedir (Ünüvar, 2013). Ekmekte bayatlamayı geciktirmek için de çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar çoğunlukla çeşitli enzimlerin (amilazlar, hemiselülazlar), emülsifiye edicilerin ve hidrokolloidlerin ekmeğe ilavesi şeklinde olmaktadır (Ba'rcenas ve ark., 2003; Jimenez ve Martinez-Anaya, 2001; Martinez ve ark., 1999; Rosell ve ark., 2001).

Ekmeğin raf ömrü, bayatlamanın yanı sıra maya, küf ve bakteri gelişimiyle de sınırlanmaktadır (Karaoğlu ve Kotancılar, 2005). Pişirme sırasında mikrobiyal yük azaltılmış olsa da, bakteri sporlarının mevcudiyeti ve kontaminasyon sonucunda tekrar mikrobiyal gelişimin olması mümkündür. Özellikle küf gelişimi ekmekte görülen en önemli mikrobiyolojik problemidir. Ekmekte genellikle *Aspergillus* ve *Penicillium* türleri bulunurken; *Rhizopus*, *Mucor*, *Fusarium* ve *Peacilomyces* cinsi küflere de rastlanmaktadır. Ayrıca genellikle tebeşir küfü olarak bilinen maya, ekmekte önemli bozulma nedenlerindendir. Bu türün en önemlisi ise *Endomyces fibiliger*'dir (Nielsen ve Rios, 2000). Ülkemizde üretilen ekmeklerde, aflotoksin üreten *Aspergillus parasiticus* ve *Aspergillus flavus* türlerine de rastlanmıştır. Küf gelişimiyle beraber üründe renk değişimi de görülür ve bunu üründe sertleşme takip eder (Elgün ve Ertugay, 2002; Nielsen ve Rios, 2000; Üner ve ark., 2000).

Ekmekte küf ve bakteri enfeksiyonlarına karşı sentetik antimikrobiyal maddeler kullanılmaktadır. Propiyonatlar en yaygın kullanılan antimikrobiyal maddelerdir.

Kullanım düzeyi ekmek için maksimum %0.32'dir. Ekmekte ayrıca asetatlar ve diasetatlar da kullanılmaktadır. Sorbatlar ise ekmek gibi mayalı ürünlerde kullanılmaz, maya aktivitesini önlerler (Elgün ve ark., 2007). Gıda güvenliği kavramının gelişmesine paralel olarak, kullanılan bu antimikrobiyal maddelerin çeşitli sağlık etkileri tartışılmakta ve antimikrobiyal etkili doğal kaynaklı maddelerin gıdalarda kullanımı ile ilgili çalışmalar önem kazanmaktadır. Bu anlamda humik asitin gıdalarda doğal antimikrobiyal kaynak olarak kullanılabilme olanaklarının araştırılması gerekmektedir.

Bu bilgiler doğrultusunda planlanan bu çalışmada, doğal bir bileşen olan humik asitin ekmek üretiminde bayatlamayı geciktirici, antimikrobiyal ve antioksidan bileşen olarak kullanım olanakları araştırılmıştır. Bu amaçla, ekmek formülasyonuna %1, 2, 3, 4 ve 5 oranlarında (su bazında) humik asit çözeltisi (%20'lik, v/v) ilave edilerek ekmekler üretilmiş ve kalite özelliklerinin yanı sıra, bayatlama, mikrobiyolojik değişimler, küf oluşumu ve antioksidan aktivite analizleri yapılmıştır. Araştırma sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilerek humik asit ilaveli ekmekler ile kontrol ekmeği karşılaştırılmıştır.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Materyal

Ekmek üretiminde kullanılan un, maya, tuz, şeker, yağ, peynir altı suyu tozu, askorbik asit ve su piyasadan satın alınmıştır. Humik asitli ekmek denemelerinde Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü tarafından üretilen %20'lik (v/v) humik asit çözeltisi kullanılmıştır.

Ekmek üretiminde standart yoğurucu (KitchenAid, USA), fermentasyon kabini (Şimşek Labortechnik, Ankara), hamur inceltme ve yuvarlama aleti (Şimşek Labortechnik, Ankara), döner tablalı ve buharlı fırın (Şimşek Labortechnik, Ankara) ve pişirme kabı olarak 14 x 8,5 x 5,5 cm'lik teflon kaplı standart tavalar kullanılmıştır.

3.2. Ekmek Üretimi

Ekmek üretiminde AACC (Amerikan Hububat Kimyacıları Birliği) tarafından önerilen standart yöntem (Metot No.10-20) kullanılmıştır (AACC, 2000). Kullanılan ekmek formülasyonu Tablo 3.1'de verilmiştir. Formülasyondaki tuz ve şeker suda çözündürülmüş $[(545,5 \text{ g şeker} + 136,4 \text{ g tuz})/1 \text{ L}]$ ve bu çözeltiden her bir hamur için 11 mL kullanılmıştır. Askorbik asit çözeltisi (0,10 g askorbik asit/100 mL) günlük olarak hazırlanmış ve bu çözeltiden her bir hamurda 5 mL kullanılmıştır. Formülasyonda kuru maya kullanılmıştır. Kuru maya ılık su (yaklaşık 45°C) ile çözündürülüp (88 g kuru maya/1 L) 20 dakika bekletilmiş ve bu çözeltiden her bir hamur için 20 mL kullanılmıştır. Formülasyon 100 gram un üzerinden olup her bir parti ekmek üretimi için 200 gram un ile hamur hazırlanmış ve hamur ikiye bölünerek iki ayrı tavada pişirilmiştir.

Tablo 3.1. Ekmek formülasyonu

Bileşenler	Miktar
Un	100 g
Maya	5,3 g
Şeker	6,0 g
Tuz	1,5 g
Yağ	3,0 g
Peyniraltı suyu tozu	1,0 g
Askorbik asit	50 ppm
Su	33 mL

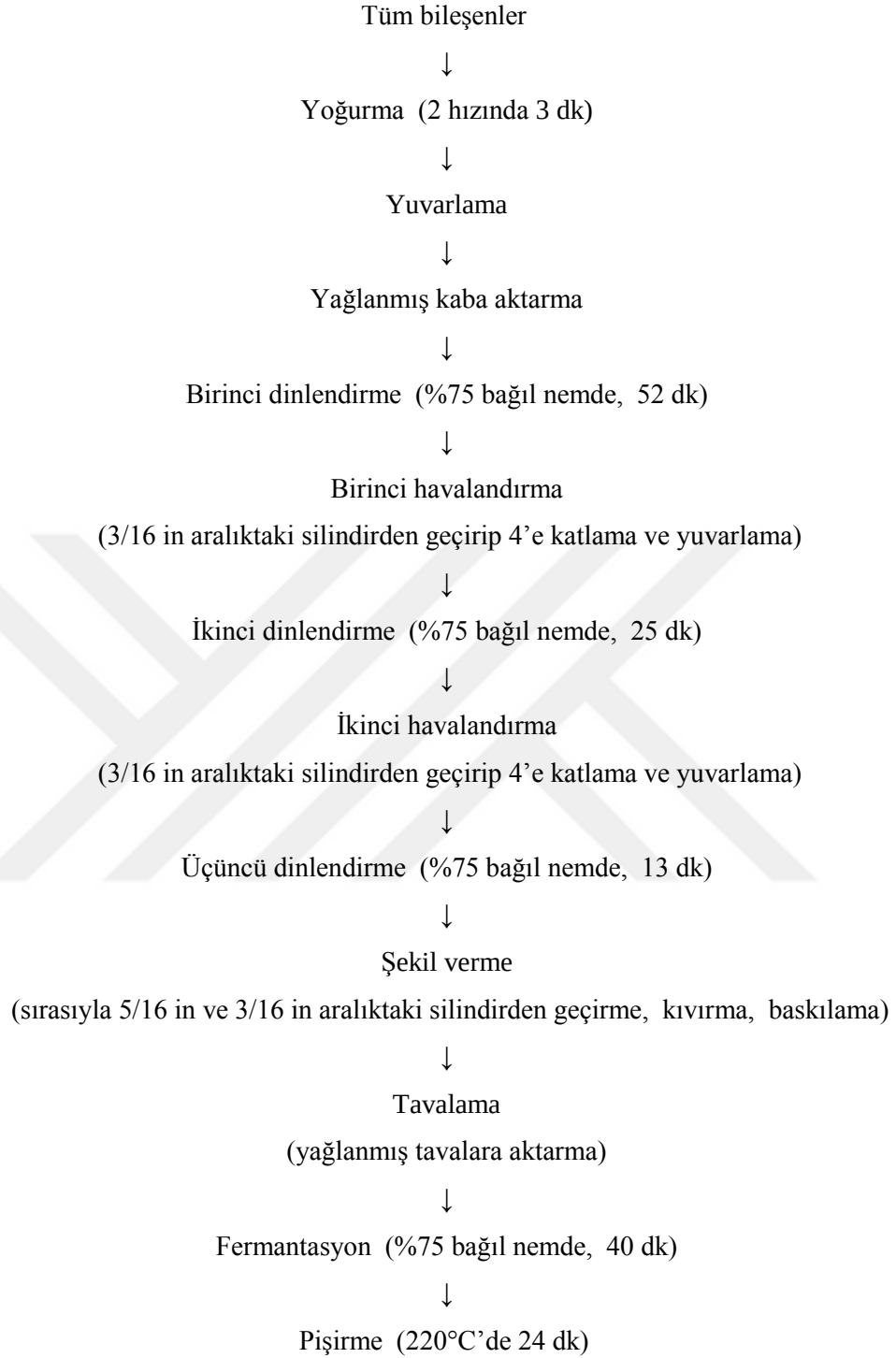
Ekmek formülasyonuna %1, 2, 3, 4 ve 5 oranlarında (su bazında) humik asit çözeltisi ilave edilerek ekmekler üretilmiştir. Humik asit ilaveli ekmeklerin diğer bileşenleri kontrol ekmeği ile aynıdır. Farklı formülasyonlardaki ekmek hamurlarına eklenen su ve humik asit miktarları Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Ekmek hamurlarına eklenen su ve humik asit miktarları

Ekmek hamuru	Su (mL)	Humik asit (mL)
Kontrol	33,0	-
%1 HA	32,4	0,6
%2 HA	31,8	1,2
%3 HA	31,2	1,8
% 4 HA	30,6	2,4
% 5 HA	30,0	3,0

HA: Humik Asit

Ekmek üretimi Şekil 3.1’de verilen akış şeması izlenerek yapılmıştır.



Şekil 3.1. Ekmek üretimi akış şeması

Tartılan yağ, şeker-tuz çözeltisi, peynir altı suyu tozu, askorbik asit çözeltisi, su (+ humik asit), un ve maya yoğurucunun haznesine aktarılmış ve 2 hızında 3 dk karıştırılarak hamur oluşturulmuştur. Oluşturulan hamurlar tartılarak (174 ± 1) gramlık 2 eşit parçaya ayrılmış ve her bir parça 14 cm çapında, 6 cm yüksekliğindeki cam kaplara konularak 35°C sıcaklık ve %75 bağıl nemde çalışan fermentasyon kabine alınmıştır. Fermentasyon kabinde 52 dakika bekletildikten sonra 1. havalandırma işlemi için kabinden çıkartılmıştır. İlk havalandırma işleminde hamurlar inceltme silindirinin 3/16 in'lik aralığından geçirilmiş, 4'e katlanmış ve elde yuvarlanarak yüzeylerine düzgün şekil verilmiştir. Bu işlemden sonra hamurlar tekrar kaplarına aktararak fermentasyon kabine alınmış ve 25 dakika bekleme süresinin ardından 2. havalandırma için kabinden çıkarılmıştır. İkinci havalandırma işleminde hamurlar yine inceltme silindirinin 3/16 in'lik aralığından geçirilmiş, 4'e katlanmış ve elde yuvarlanarak yüzeylerine düzgün şekil verilmiştir. Hamurlar tekrar fermentasyon kabine alınarak 13 dakika bekletildikten sonra şekil verme ve tavalama yapmak için kabinden çıkarılmıştır. Şekil verme işlemi için ilk olarak hamur inceltme silindirinin 5/16 in'lik aralığından, daha sonra 3/16 in'lik aralığından geçirilmiş ve rulo şekli verilmiştir. Hamur yuvarlama silindirine konularak yüzeyi düzeltildikten sonra ek yeri alt tarafa gelecek şekilde yağlanmış pişirme tavalara konulmuştur. Bu tavalar fermentasyon kabine aktararak 40 dakika bekletilmiş ve süre sonunda pişirilmek üzere fırına aktarılmıştır. Bu işlemlerin hepsi 2 paralel hamura aynı anda yapılmıştır. Ekmekler fırında 220°C'de 24 dakika pişirildikten sonra çıkarılmış ve soğutulmak üzere tel ızgara üzerinde oda koşullarında 2 saat bekletilmiştir. Süre sonunda ekmekler paketlenmiştir. Bu şekilde 4 parti üretim yapılmıştır.

3.3. Kalite Analizleri

3.3.1. Hamurda pH ölçümü

Ekmek hamurlarının pH değerini belirlemek için, üretilen her bir hamurdan 10 g tartılmış ve 50 mL saf su ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılmıştır. Süre sonunda çözeltilerin pH değeri pH-metre (WTW-InoLab730) ile ölçülmüştür.

3.3.2. Ağırlık ve hacim ölçümü

Ekmekler pişirildikten 2 saat sonra ağırlık ve hacimleri ölçülmüştür. Ağırlık kaybı, pişirme sonrası ürün ağırlığı ve hamur ağırlığı arasındaki farktan % olarak aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Denklem 3.1).

$$\% \text{ Ağırlık kaybı} = (\text{Hamur Ağırlığı} - \text{Ekmek Ağırlığı}) \times 100 / \text{Hamur Ağırlığı} \quad (3.1)$$

Hacim ölçümü kolza tohumuyla yer değiştirme prensibine göre çalışan 400 mL'lik hacim ölçme cihazıyla (Şimşek Labortechnik, Ankara) yapılmıştır. Hacim ölçerin tek haznesine kolza tohumları doldurulmakta, boş olan hazneye ise ekmek bir bütün olarak yerleştirilmektedir. Sabit bir zemine monte edilmiş olan hacim ölçer, ekmeğin hazneye konulmasının ardından, kolza tohumu ile dolu olan hazne yukarda kalacak şekilde ters çevrilmektedir. Ekmek hacminin artan tohumları hacmi bilinen ölçü silindiriyle ölçülmüştür.

3.3.3. Nem analizi

Ekmeklerin nem içerikleri nem tayin cihazı (AND MX-50) ile belirlenmiştir. Ekmeklerin iç ve kabuk kısımlarından homojen örnekler alınarak ufalanmış ve nem ölçme cihazının haznesine yaklaşık 1 gram tartılmıştır. Analiz sonunda cihazın ekranındaki değer kaydedilmiştir. Ekmeklerin nem değerleri üretimden 24 saat sonra belirlenmiştir.

3.3.4. Renk analizi

Ekmeklerin renk değerleri Lovibond RT300 (UK) renk ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Hunter renk değerlerinden (L^* , a^* , b^*) oluşan üçlü skalada $L^* = 100$ beyaz, $L^* = 0$ siyah, yüksek pozitif a^* kırmızı, yüksek negatif a^* yeşil, yüksek pozitif b^* sarı ve yüksek negatif b^* mavi olarak değerlendirilmektedir.

Ekmekler plastik torbalarda, oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra renk analizi yapılmıştır. Ekmekte iç ve kabuk rengi ayrı ayrı ölçülmüştür. İki parti üretime ait her iki ekmekte iki farklı noktadan (kenar ve orta) renk okuması yapılmış ve sonuçlar bu değerlerin ortalaması olarak verilmiştir.

3.3.5. Tekstür analizi

Ekmeklerde Brookfield CT3 (USA) tekstür cihazı ile sertlik analizi yapılmıştır. Her bir ekmek örneğinden 1,25 cm'lik dilimler kesilerek 2 dilim üst üste konulmuş ve tekstür cihazına yerleştirilmiştir. Cihazda ölçüm parametreleri olarak; yük hücresi kuvveti 5 g ve hız 1 mm/s olarak ayarlanmıştır. Her bir örneğin %25 oranında sıkıştırılması için gerekli olan kuvvet ölçülmüş ve sertlik değeri (g) olarak verilmiştir. Ekmeklerin sertlik analizi üretimden sonra 1. ve 3. günlerde yapılmıştır. İki parti üretime ait her iki ekmekten 4'er analiz yapılmıştır.

3.3.6. Mikrobiyolojik analizler

3.3.6.1. Toplam aerobik bakteri ve toplam küf-maya sayısı

Ekmeklerde toplam aerobik bakteri sayımında Plate Count Agar (Merck 1.05463, Almanya), toplam küf-maya sayımı için OGYE Agar (Merck 1.05978, Almanya) kullanılmıştır.

Üretilen ekmeklerde 0. gün ve 3. gün ekim yapılmıştır. Mikrobiyolojik analizler için, ekmek örneklerinden parçalayıcının (Interscience BagMixer) özel torbasına steril şartlarda 10 g tartılmış ve üzerine steril %0.85'lik FTS (Fizyolojik Tuzlu Su) çözeltisinden 90 mL ilave edilerek homojen hale getirilmiştir. Böylece örneğin 10^{-1} (1/10)'lik dilüsyonu hazırlanmıştır. Aynı seyreltme çözeltisi kullanılarak bu dilüsyondan 10^{-2} 'ye kadar seyreltme yapılmıştır. Her bir seyreltilmiş örnekten 0,1'er mL alınarak çift seri halinde yayma yöntemiyle ekim yapılmıştır. Üretimin 3. gününde yapılan analizlerde aynı prosedürle örnekler hazırlanmış ve yalnızca 10^{-1} (1/10)'lik dilüsyondan 0,1 ve 1'er mL kullanılarak çift seri halinde yayma yöntemiyle ekim

yapılmıştır. Ekim yapılan petriler, toplam aerobik bakteri sayımı için 35°C’de 48 saat, toplam küf-maya sayımı için 30°C’ de 5 gün inkübe edilmişlerdir (Sıçramaz, 2014). Tüm örneklerde inkübasyon süresi sonunda 30-300 koloni içeren petrilerde sayım yapılmıştır.

3.3.6.2. Yüzeyde küf oluşumu takibi

Humik asit ilavesinin ekmek yüzeyinde küflenmeye olan etkisini incelemek amacıyla, pişirildikten 2 saat sonra paketlenmiş olan ekmekler (Şekil 3.2) oda koşullarında (yaklaşık 24°C) bekletilerek her gün yüzeyde küf oluşumu izlenmiştir.



Şekil 3.2. Küf oluşumu gözlemek üzere paketlenen ekmek örnekleri

3.3.7. Antioksidan aktivite tayini

Humik asit çözeltisinin ve üretilen ekmeklerin antioksidan aktivite değerleri TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) yöntemi ile belirlenmiştir (Cemeroğlu, 2000; Serpen ve ark., 2008).

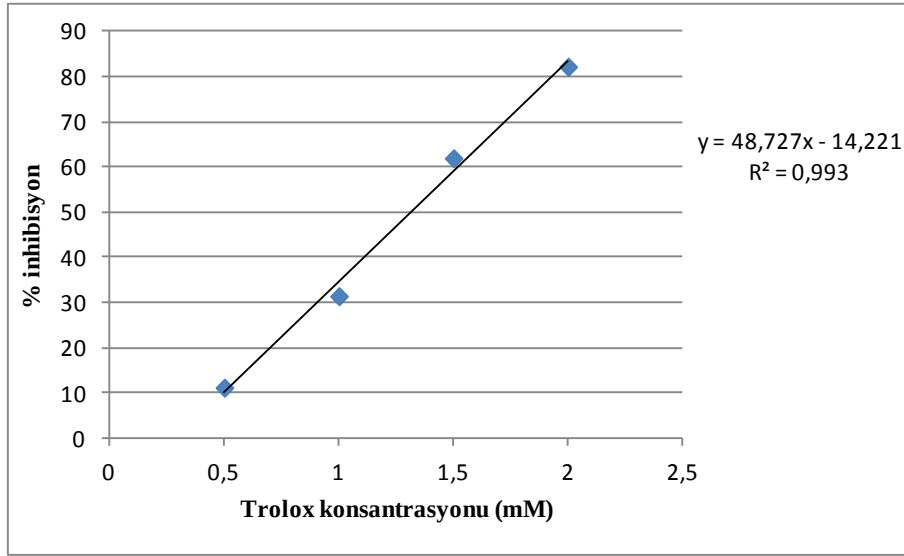
Standart eğrinin oluşturulması için; 2,45 mM potasyum persülfat içeren 7 mM’lık ABTS $\bullet^+$ radikal çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla bir tüpe 38,4 mg ABTS tartılmış

ve saf su ile 5 mL'ye seyreltilmiştir. Aynı bir tüpe 6,615 mg potasyum persülfat tartılmış ve saf su ile 5 mL'ye seyreltilmiştir. Daha sonra ABTS çözeltisi ile potasyum persülfat çözeltisi karıştırılmış ve oda sıcaklığında, karanlık ortamda 12-16 saat bekletilmiştir. Antioksidan aktivite analizine başlamadan önce, ABTS^{•+} radikal çözeltisi 734 nm'de 0,70-0,80 absorbans değeri verecek şekilde %50'lik etil alkol ile seyreltilmiştir.

Standart çözeltilerin hazırlanması için öncelikli olarak 2.5 mM troloks stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla, 62,57 mg troloks tartılıp 100 mL'lik ölçü balonuna aktarılmış ve %50'lik etil alkol ile hacmi tamamlanmıştır. Ardından 25 mL'lik 4 ölçü balonuna, sırasıyla 5, 10, 15 ve 20 mL stok çözeltileri aktarılmış ve balonlar %50'lik etil alkol çözeltisi ile ölçüsüne tamamlanmıştır. Böylece 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 mM'lık çalışma standart çözeltileri elde edilmiştir.

Hazırlanan standart çözeltilerden tüplere 0,1 mL örnek alınıp üzerine 9,9 mL ABTS^{•+} radikal çözeltisi ilave edilmiş ve 30 dakika bekletilmiştir. Süre sonunda örneklerin 734 nm'de absorbans değerleri spektrofotometre ile (Minolta Spectrophotometer CM-3600 d, Japan) okunmuştur. Okunan absorbans değerlerinden % inhibisyon değerleri hesaplanmış (Denklem 3.2) ve troloks çözeltilerinin konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilerek standart eğri oluşturulmuştur. Standart eğri ve bu eğrinin denklemi Şekil 3.3'de verilmiştir.

$$\% \text{ İnhibisyon} = [1 - (A_{\text{örnek}}/A_{\text{radikal çözelti}})] \times 100 \quad (3.2)$$



Şekil 3.3. Standart eğri ve denklemi

Humik asit çözeltisinde absorbans ölçümü için; öncelikle humik asit çözeltisi saf su ile 1:200 oranında seyreltilmiştir. Seyreltilmiş örnekten 0,1 mL alınmış ve üzerine 6 mL ABTS radikal çözeltisi ilave edilerek vortekslenmiştir. Ardından 30 dakika bekletilmiş ve süre sonunda 734 nm’de absorbans ölçümü yapılmıştır.

Ekmeklerde absorbans ölçümü için; öncelikle derin dondurucuda dondurulmuş olan ekmeklerden temsil edecek şekilde parçalar alınarak havanda öğütülmüştür. Öğütülmüş örneklerden 10 mg tartılıp üzerine 6 mL ABTS radikal çözeltisi ilave edilerek vortekslenmiştir. Ardından çalkalayıcıda 25 dakika bekletilmiş ve 5000 rpm’de 2 dakika santrüfuj (Hettich Universal 320 R) edilmiştir. Tam 30. dakikada 734 nm’de absorbans ölçümleri yapılmıştır.

Örneklere ait okunan absorbans değerlerinden % inhibisyon değerleri hesaplanmış (Denklem 3.2) ve standart eğri denklemi kullanılarak örneklerin antioksidan aktivite değerleri troloks eşdeğeri cinsinden (mM troloks/mL ve mM troloks/g) belirlenmiştir.

3.4. İstatistiksel Analizler

Araştırma sonuçları SPSS 11.5 istatistik programı kullanılarak tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Farklar önemli bulunduğunda ortalamalar DUNCAN testi kullanılarak karşılaştırılmıştır.



BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Ekmek Hamurlarının pH Değerleri

Çalışmada kullanılan humik asit çözeltisinin pH değeri 11,36 olarak belirlenmiştir. Humik asit çözeltisi potasyum hidroksit ile hazırlandığı için bazik karakterde olup pH değeri yüksektir. Kontrol ekmek hamurunun pH değeri 5,64 iken, humik asit ilaveli ekmek hamurlarının pH değerleri 5,85-5,88 arasında değişmektedir.

Ekmek hamurunun pH değeri fermentasyon için önemli bir parametredir. Hamurun asitliği düşük olduğunda mayanın normal çalışmasını sürdürebilmesi için gereken ortam sağlanamaz, maya aktivitesi düşer ve fermentasyon yavaşlar. Hamur içinde bulunan enzimler de asidik ortamlarda (pH 4-5) optimum aktivite gösterirler. Asitlik düşük olduğunda enzimlerin faaliyetleri kısıtlanır, bu da hamurun olgunlaşmasını ve fermentasyonu olumsuz yönde etkiler. Hamur yumuşak olur ve ekmek hacmi küçülür (Elgün, 1982; Anonim, 2016e).

Kontrol ekmek hamuru ve humik asit katkılı hamurlar arasında pH değeri açısından önemli bir fark olmadığından humik asitin bu yönden fermentasyonu olumsuz etkilemediği düşünülmektedir.

4.2. Ekmekte Kalite Değerlendirilmesi

Kontrol ekmeği ile humik asit ilaveli ekmeklerin nem, ağırlık kaybı ve hacim değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Ekmeklerin nem değeri humik asit ilavesi ile çok fazla değişmemiştir. Kodekse göre ekmekte en yüksek nem miktarı, beyaz ekmekte %38, diğer ekmek çeşitlerinde (mısır, yulaf, çavdar vb.) ise %42-43 olmalıdır (Anonim, 2016f). Buna göre üretilen ekmeklerin tümü nem içeriği açısından kodekse uygun bulunmuştur.

Tablo 4.1. Ekmeklerin nem, ağırlık kaybı ve hacim değerleri¹

Örnek ²	Nem (%)	Ağırlık kaybı (%)	Hacim (mL)
Kontrol	31,8 a	11.8 a	645 ab
%1 HA	31,8 a	7.6 b	680 ab
%2 HA	31,0 ab	9.7 ab	680 ab
%3 HA	31,5 ab	7.7 b	690 a
%4 HA	31,5 b	13.2 a	682 ab
%5 HA	32,1 a	12.9 a	630 b

¹ Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark vardır ($p<0.05$)

² HA: Humik asit

Ekmeklerde ağırlık kaybı değerleri incelendiğinde, %1, 2 ve 3 humik asit katkılı ekmeklerin ağırlık farkı değerlerinin kontrol ekmeğine göre daha az olduğu ($p<0.05$), yapısında nemi daha fazla muhafaza ettiği görülmüştür. Humik asit oranı arttığında ise (%4 ve 5) ağırlık kaybında artış olduğu görülmüş, ancak bu artışın istatistiksel olarak önemli olmadığı ($p>0.05$) belirlenmiştir.

Humik asitli ekmeklerin hacim değerleri kontrol ekmeği ile kıyaslandığında, %4 humik asit ilavesine kadar artış gösterdiği, %5 ilave oranında ise azalma olduğu gözlenmiştir. Ekmek hacmi fiziksel kalite açısından önemli bir parametredir ve yüksek olması istenir. Buna göre, belli bir orandan sonra humik asit ilavesinin gluten yapısına veya maya aktivitesine olumsuz etkisi olduğu düşünülmektedir.

Humik asit ilavesinin ekmek içi ve kabuk rengine etkisi ürünlerde renk analiziyle belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir. Ekmek içi L^* değeri (parlaklık) humik asit varlığından olumsuz yönde etkilenmiş ve miktar arttıkça parlaklık azalmıştır. Sarılık göstergesi olan b^* değeri, %3 humik asit ilavesine kadar artarken, %4 ve 5 oranlarında azalma göstermiştir. Kırmızılık olarak tanımlanan a^* değeri ise humik asit ilavesi ile kontrole göre yüksek bulunmuştur. Ekmek kabuğu renginde ise, artan humik asit miktarıyla L^* ve b^* değerleri kontrole göre azalmış, a^* değeri %2 humik asit oranına kadar artarken bu değerden sonra düşmeye başlamıştır.

Tablo 4.2. Ekmek içi ve ekmek kabuğu renk değerleri¹

Örnek ²	Ekmek içi			Ekmek kabuğu		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Kontrol	80,51 a	-0,54 f	14,59 d	49,00 d	14,62 a	34,06 a
%1 HA	47,94 b	4,44 b	21,06 a	42,52 bc	17,30 a	26,74 b
%2 HA	43,47 c	4,00 c	18,55 b	42,70 c	18,28 a	28,88 b
%3 HA	42,06 d	4,53 a	17,99 c	39,59 ab	16,54 a	27,00 b
%4 HA	31,91 e	3,77 d	13,43 d	38,18 a	15,72 a	22,72 c
%5 HA	29,51 f	3,20 e	12,00 f	38,42 a	14,51 a	22,38 c

¹ Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark vardır (p<0.05)

² HA: Humik asit

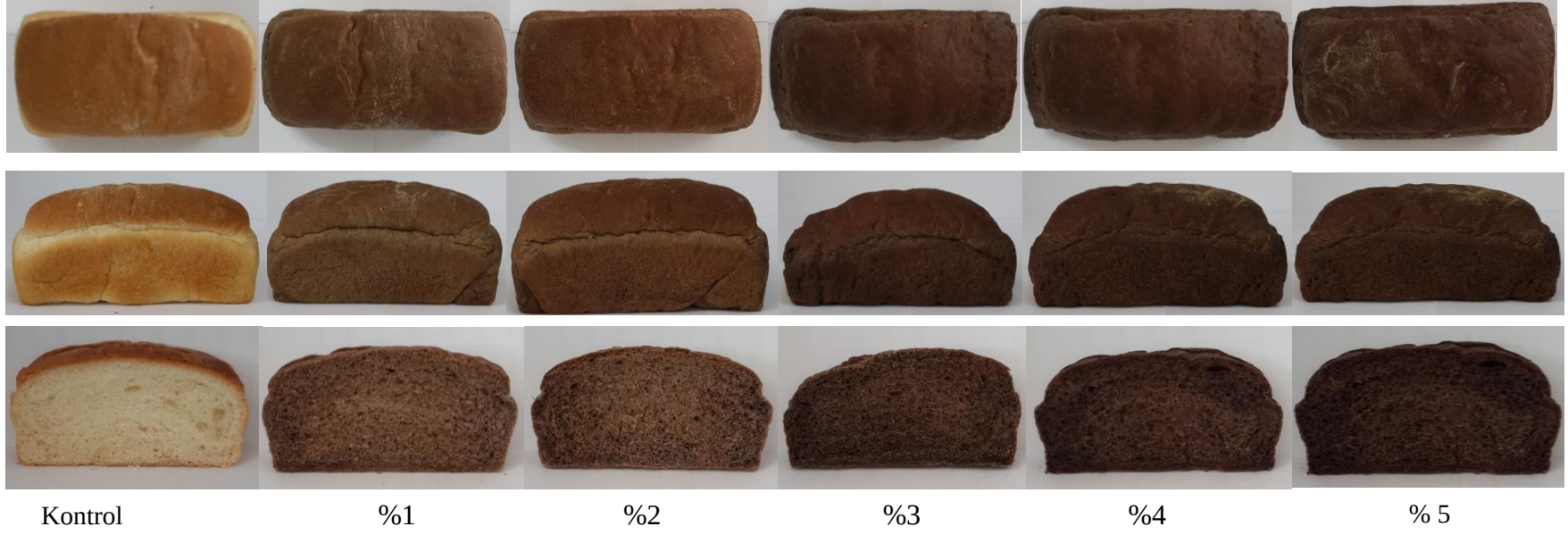
Yapılan bir anket çalışmasında, tüketicilerin %57'sinin ekmeğin kabuk rengini çok önemli bulduğu; %16'sının önemli, %13'ünün fark etmez, %5'inin önemli değil ve %9'unun hiç önemli değil derecesinde değerlendirdiği belirlenmiştir. Bunun yanında tüketicilerin %62'sinin ekmek içi rengini çok önemli derecesinde değerlendirdiği, %14'ünün önemli, %11'inin hiç önemli değil, %8'inin fark etmez ve %5'inin önemli değil derecesinde değerlendirdiği sonucuna varılmıştır. Yine aynı çalışmada, farklı ekmek çeşitleri değerlendirildiğinde tüketicinin %78'inin beyaz buğday unu ekmeği, %14'ünün pide, %7'sinin kepekli ekmek ve %1'inin çavdarlı ekmek tükettikleri belirlenmiştir. Bu durum, tüketicilerin damak zevki, tercihleri, alışkanlıkları ve sağlık durumları ile yakından ilgilidir. Örneğin, kepekli ekmeğin kalori oranı düşük olduğu için diyet yapan veya sindirim problemi olan tüketiciler tarafından satın alınması muhtemeldir (Tanık, 2016).

Çoğunlukla geleneksel beyaz ve tam buğday ekmeği tüketildiği, bununla birlikte eğitim ve gelir düzeyi arttıkça tüketilen ekmek çeşidinin de arttığı görülmekte olup eğitim ve gelir düzeyi yüksek olan kişiler her türlü yeniliği denemekte ve piyasaya çıkan her çeşit ekmeği tüketebilmektedirler. Genel olarak endüstriyel ekmek pazarında ekmek tiplerine bakıldığında; 2007 yılında beyaz ekmek satışları %41 dolaylarında seyrederken bu oran 2012 yılında %40 seviyelerine inmiştir. Bu durum son yıllarda artan sağlık önlemleriyle birlikte beyaz ekmek tüketiminin azaldığını göstermektedir. Beyaz ekmekte düşüş olmakla birlikte, tam tahıl ekmeğinde ve çavdar grubu ekmek tüketimlerinde ise artış görülmektedir (Yurdatapan, 2014).

Başka bir çalışmada, tüketicilerin %62'sinin son yıllarda tükettikleri ekmek çeşitlerinde bir değişiklik olduğu, ekmek çeşitlerinde değişiklik yapanların %75,7'sinin geleneksel beyaz ekmeği bırakarak tam buğday ekmeği, %15,5'inin ise kepekli ekmek tüketmeye başladıkları belirlenmiştir (Anonim, 2016d).

Kepekli, çavdarlı, tahıllı ve tam buğday ekmeği gibi çeşitlerin de renkleri normal beyaz ekmeğe göre koyu renk olup, tüketiciler açısından kabul edilmektedir. Bu durumda, bu çalışmada üretilen humik asit ilaveli ekmeklerin de renklerinde esmerleşme olmasına rağmen kabul edilebilir olduğu düşünülmektedir.

Üretilen ekmeklerin iç ve dış görünüşleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Renk, görünüş ve hacimdeki değişimler ile yüzey ve kesit özellikleri fotoğraflarda görülmektedir.



Şekil 4.1. Ekmeklerin iç ve dış görünüşleri

Kontrol ekmeği ile humik asit ilaveli ekmeklerin 1.gün (üretimden 24 saat sonra) ve 3.gün sertlik değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3. Ekmeklerin tekstür değerleri ¹		
Örnek ²	Sertlik (g)	
	1. gün	3. gün
Kontrol	292 a	772 c
%1 HA	267 a	529 d
%2 HA	272 a	503 d
%3 HA	312 ab	980 b
%4 HA	350 b	943 b
%5 HA	315 ab	1392 a

¹ Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark vardır ($p<0.05$)

² HA: Humik asit

Üretimden 24 saat sonra (1. gün) yapılan tekstür analizine göre, %1 ve 2 humik asit içeren ekmeklerin sertlik değerlerinde kontrol grubuna kıyasla azalma olmuş, ancak bu azalma istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.05$). İlave oranının artması ile (%3, 4 ve 5) ise sertlik artmıştır. Üretimin 3.günü yapılan tekstür analizi sonucuna göre, kontrol ekmeğine kıyasla %1 ve 2 humik asitli ekmeklerde sertlik azalmış, oran arttığında ise artış göstermiştir. Özellikle %1 ve %2 humik asitli ekmeklerin tekstür değerlerinin diğerlerine göre daha düşük çıkması ağırlık kaybı değerleri ile de paralellik göstermektedir.

Bayatlama, ekmeğin raf ömrünü kısıtlayan temel bozulma olup, ekmeğin kendi içinde ve ortamla olan nem transferi bayatlamayı hızlandırmaktadır (Işın ve Kılıç, 2002). Bayatlama esnasında meydana gelen değişimler; tat ve koku değişimi, sertliğin artması, ekmek kabuğunun parlaklığını yitirmesi, nişastanın amilaz enzimine duyarlılığının azalması, ekmek içinden ekstrakte edilir çözünmüş nişasta miktarının azalması, ekmek içi ufalanmasının artması, ekmek içinin opaklığının artması, ekmek içinin su bağlama kapasitesinin azalması şeklinde belirlenmiştir (Altan, 1986; Elgün ve Ertugay, 2002; Çelik, 2008).

Su içeriği fazla olan ekmek içi, su içeriği az olana kıyasla daha yavaş bayatlamaktadır. Unun su tutma yeteneği ile ilgili olan protein miktar ve kalitesinin artışı ile ekmeğin

daha geç bayatladığı ifade edilmiştir (Maleki ve ark., 1980, Ünal 1991). Üretim koşulları da ekmek bayatlamasında önem taşımaktadır. Pişirme sıcaklığının ekmek bayatlamasını büyük ölçüde etkilediği belirlenmiş olup, düşük sıcaklıkta pişirilen ekmeğin hem kabuk sertleşmesi, hem de nişasta retrogradasyonu açısından daha yavaş bir hızla bayatladığı belirtilmektedir (Giovanelli ve ark., 1997; Çelik, 2008).

Yapılan bir çalışmada, tüketicilerin %62'sinin ekmeğin geç bayatlaması hususunda çok önemli, %13'ünün hiç önemli değil, %11'inin önemli, %8'inin fark etmez ve %6'sının önemli değil derecesinde değerlendirdikleri görülmüş, ekmeğin geç bayatlamasının ekmek tüketiminde israfın önlenmesinde önemli rol oynayacağı ifade edilmiştir (Tanık, 2006). Ekmek ve ekmek içinin tekstürel özellikleri, depolama süresince ekmeğin tazelik kaybının ve ekmek kalitesinin belirlenmesinde kullanılan bir değerlendirme kriteridir (Çelik, 2008; Karaoğlu, 2002).

Yapılan bu çalışmada, ekmek sertliğinin depolamayla olan değişimi incelendiğinde, 1. ve 3. gün sertlik değerleri arasında kontrol ekmeğinde %164, %1 humik asitli ekmekte %98, %2 humik asitli ekmekte %85, %3 humik asitli ekmekte %214, %4 humik asitli ekmekte %169 ve %5 humik asitli ekmekte %341 oranında artış belirlenmiştir. Buna göre, %1 ve %2 humik asit içeren ekmeklerin sertlik değerinde en az değişim gözlenmiş, humik asitin belli bir orana kadar kullanıldığında ekmekte bayatlamayı önleme açısından önem taşıdığı görülmüştür.

4.3. Ekmeklerin Mikrobiyolojik Değerlendirilmesi

4.3.1. Toplam aerobik bakteri ve toplam küf-maya sayımı

Ekmeklerde 0.gün ve 3.gün yapılan ekimler sonucunda elde edilen toplam aerobik bakteri ve toplam küf-maya sayım sonuçları sırasıyla Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Ekmeklerde toplam bakteri sayımı sonucu¹

Örnek ²	Toplam aerobik bakteri (log kob/g)	
	0. Gün	3. Gün
Kontrol	2,38 a	4,24 a
%1 HA	1,93 b	3,65 a
%2 HA	1,69 b	3,16 a
%3 HA	<1.0x10 ¹ c	3,67 a
%4 HA	<1.0x10 ¹ c	3,43 a
%5 HA	<1.0x10 ¹ c	3,02 a

¹ Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark vardır (p<0.05)

² HA: Humik asit

Toplam aerobik bakteri sayımı sonucuna göre, 0. gün ekim yapılan örnekler için toplam aerobik bakteri (log kob/g) sayısında humik asit oranı arttıkça kontrol grubuna kıyasla istatistiksel olarak önemli (p<0.05) azalma meydana gelmektedir. Benzer şekilde, 3. gün ekimi yapılan örnek için toplam aerobik bakteri (log kob/g) sayısında humik asit oranı arttıkça kontrol grubuna göre azalma meydana gelmiş, ancak bu azalma istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır (p>0.05).

Tablo 4.5. Ekmeklerde toplam küf-maya sayımı sonucu¹

Örnek ²	Toplam küf-maya (log kob/g)	
	0. Gün	3. Gün
Kontrol	1,93 a	2,82 a
%1 HA	2,17 a	2,55 ab
%2 HA	1,00 a	2,53 ab
%3 HA	1,00 a	1,08 c
%4 HA	1,19 a	1,69 bc
%5 HA	1,08 a	1,84 bc

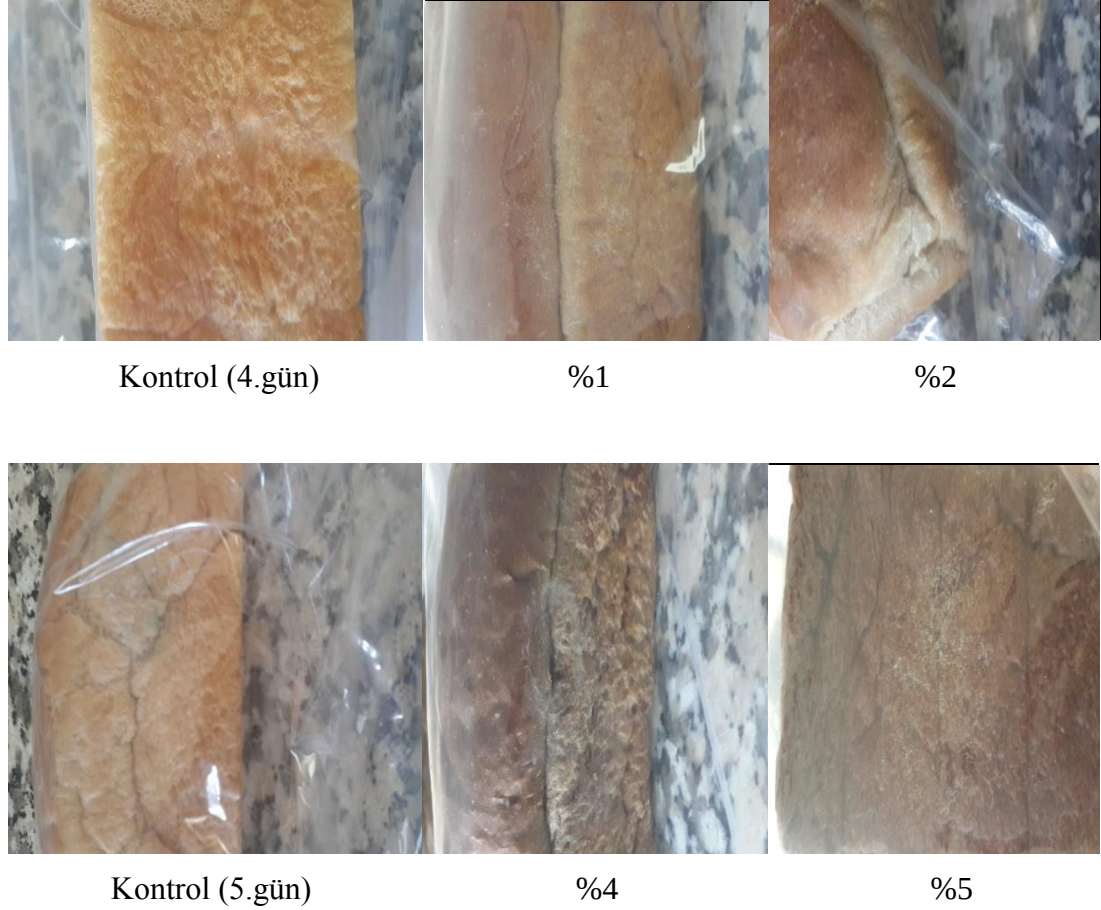
¹ Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark vardır (p<0.05)

² HA: Humik asit

Toplam küf-maya sayımı sonucuna göre, 0. gün ekim yapılan örnekler için, toplam küf-maya (log kob/g) sayısında kontrol grubuna kıyasla %1 humik asit ilavesi ile artış, diğer oranlarda ise (%2, 3, 4 ve 5) azalma meydana gelmiştir. Ancak bu değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır (p>0.05). Üretimin 3. günü ekim yapılan örnekler için, toplam küf-maya (log kob/g) sayısında humik asit oranı arttıkça kontrol grubuna göre istatistiksel olarak önemli (p<0.05) azalma meydana gelmektedir.

4.3.2.Yüzeyde küf oluşumu

Humik asitin ekmek yüzeyinde küflenmeye olan etkisi, belli günlerde ekmek yüzeyinde küf gelişimi takip edilerek incelenmiştir. Ekmeklerde gözlenen küf oluşumu Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Ekmeklerde üretimden sonraki 3. güne kadar hiçbir numunede küf gelişimi görülmemiş, 4. günde ise sadece kontrol ekmeğinde küflenme başlamıştır. Depolamanın 5. gününde kontrol ekmeğinde yoğun küf oluşumu gözlenmiş, ayrıca %1, 4 ve 5 humik asit içeren ekmeklerde de küf gelişimi başlamıştır. Depolamanın 6. gününde ise tüm örneklerde küflenme gözlenmiş, ancak %2 humik asit içeren ekmekte sadece tek bir noktada küf gelişimi görülmüştür.



Şekil 4.2. Ekmeklerde gözlenen küf oluşumu

4.4. Ekmeklerin Antioksidan Aktivite Değerleri

TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) yöntemi ile yapılan antioksidan aktivite analizi sonucunda, çalışmada kullanılan humik asit çözeltisinin antioksidan aktivite değeri 2928,6 mM trolox/mL olarak tespit edilmiştir. Ekmeklerin antioksidan aktivite değerleri Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6. Ekmeklerin antioksidan aktivite değerleri¹

Örnek ²	Antioksidan Aktivite (mM trolox/g örnek)
Kontrol	51,8 c
%1 HA	66,1 b
%2 HA	67,8 ab
%3 HA	71,5 ab
%4 HA	74,8 ab
%5 HA	76,2 a

¹ Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark vardır ($p < 0.05$)

² HA: Humik asit

Humik asit ilavesi ile kontrol ekmeğine göre antioksidan aktivitenin arttığı görülmektedir. Humik asit ilave oranının artmasıyla antioksidan aktivite değerlerinde istatistiksel olarak önemli ($p < 0.05$) artışlar meydana gelmektedir.

Bir çalışmada, ekmeğin fonksiyonel özelliklerini arttırmak amacıyla ekmek bileşimine antioksidan özelliğe sahip olduğu bilinen karadut, üç farklı seviyede eklenerek, karadutun ekmeğin antioksidan özellikleri ve fenolik profili üzerine etkisi araştırılmış olup, karadut ilavesiyle antioksidan aktivitenin artırılabilceği gösterilmiştir (Meral ve Doğan, 2012). Başka bir çalışmada, nar kabuğu ekstraktı ilavesi ile artan konsantrasyona bağlı olarak ekmeklerin toplam fenolik içerikleri ve antioksidan aktivitelerinde artış sağlanmıştır. Ekmek kalitesine etkisi ve duyuşal değerlendirme sonuçları dikkate alındığında, ekmeklerin 5 g/kg nar kabuğu ekstraktı ile antioksidan aktivitesi bakımından zenginleştirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır (Menteş Yılmaz, 2011). Bu ve buna benzer çalışmaların neticesinde, çeşitli doğal bileşenler ile ekmeğe fonksiyonel özellik kazandırılabilceği ve antioksidan özelliğe sahip doğal katkı maddeleri kullanılarak sağlık üzerinde olumlu etkilere sahip ekmek üretilebileceği

sonucuna varılmıştır. Buna göre, bu çalışmada kullanılan humik asit çözeltisinin de ekmekte fonksiyonel bir bileşen olarak kullanımı mümkün görünmektedir.

4.5. Yorum

Humik asit ilavesinin ekmekte fiziksel kalitenin yanı sıra bayatlama, küflenme ve antioksidan aktiviteye etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada, belli oranlarda humik asit kullanımı ile kontrol grubuna yakın ya da daha iyi ekmek üretimi gerçekleştirilmiştir. Humik asit ilavesi ekmeklerin rutubet değerini etkilememiş ve kodekse uygun değerler bulunmuştur. Ekmekte %3'e kadar humik asit kullanıldığında ağırlık kaybı azalmış, yapısında nemi daha fazla muhafaza ettiği görülmüştür. Humik asitli ekmeklerde %4 oranına kadar hacim değerleri kontrol ekmeğine göre artmıştır. Ekmek hacmi fiziksel kalite açısından önemli bir parametredir ve yüksek olması istenir. Buna göre, belli bir orandan sonra humik asit ilavesinin gluten yapısına veya maya aktivitesine olumsuz etkisi olduğu düşünülmektedir.

Farklı ekmek çeşitlerine olan talep gün geçtikçe artmakta, beyaz ekmek satış oranında düşüş olduğuna ilişkin literatür bilgileri yer almaktadır. Eğitim seviyesi arttıkça farklı ekmek çeşitlerini denemeye yönelik ilgi de artmaktadır. Ayrıca insanların doğal gıdalara ilgi göstermesi nedeniyle ürün renginin kalite parametresi olarak önemi azalmaktadır. Bu çalışmada kullanılan humik asit çözeltisi doğal koyu kahverengisiyah renkli bir bileşen olduğundan ekmeklerin renginde de esmerleşmeye neden olmuştur. Ancak, çeşitli tahıl ekmeklerinden de alışılmış bir renk olduğu için kabul edilebilir bulunmuştur.

Üretimi takiben 1. ve 3. günlerde yapılan tekstür analizine göre, %1 ve 2 humik asit içeren ekmeklerin sertlik değerlerinde kontrole kıyasla azalma olduğu görülmüştür. Bu durum, ekmeklerin ağırlık kaybı değerleri ile de paralellik göstermektedir. Üç günlük depolama boyunca sertlik değerinde en az değişim %2 humik asitli ekmekte (%85) belirlenmiştir. Ekmeğin geç bayatlamasının ekmek tüketiminde israfın önlenmesinde önemli rol oynayacağı ve ülke ekonomisine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Ekmeklerde toplam aerobik bakteri ve toplam küf-maya (log kob/g) sayılarında humik asit ilave oranı arttıkça kontrol ekmeğine göre azalma görülmüştür. Humik asitin ekmek yüzeyinde küflenmeye olan etkisi incelendiğinde, üretimden sonraki 3. güne kadar hiçbir numunede küf gelişimi görülmemiş, 4. günde ise sadece kontrol ekmeğinde küflenme başlamıştır. Depolamanın 6. gününde ise tüm örneklerde küflenme gözlenmiş, ancak %2 humik asit içeren ekmekte sadece tek bir noktada küf gelişimi görülmüştür. Formülasyona da bağlı olarak, belli bir orana kadar kullanılan humik asidin ekmekte küflenmeyi azalttığı belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan humik asit çözeltisinin yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu belirlenmiş ve ekmeklerin antioksidan aktivitesini de arttığı görülmüştür.

Ekmeğe belli oranlarda ilavesi sonucunda bayatlamayı ve küflenmeyi geciktirmesi ve antioksidan aktiviteyi artırması gibi önemli bulguların elde edilmesi bu maddenin katkı maddesi olarak kullanılabileceği düşüncesini oluşturmaktadır. Literatürde humik asitin sağlık üzerine zararlı etkilerinin olmadığı yönünde kaynaklar bulunmaktadır. Gerekli toksikolojik çalışmalar yapıldıktan ve ADI (mg/kg) (Acceptable Daily Intake - Günlük alınmasına izin verilen miktar) değeri belirlendikten sonra humik asitin alternatif bir gıda katkı maddesi olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. İlerleyen çalışmalarda, farklı oranlarda humik asitli ekmekler ve diğer bazı gıda ürünleri denenebilir. Ayrıca antimikrobiyal özelliğinden faydalanmak amacıyla farklı gıdalarda da etkisi gözlemlenebilir. Spesifik bir mikroorganizma belirlenerek humik asitin bu mikroorganizma üzerindeki etkilerine yönelik çalışmalar yapılabilir. Bunun yanında ekmekte antioksidan madde olarak etkisi görülen humik asitin diğer gıdalarda da antioksidan aktiviteye etkisi araştırılabilir.

KAYNAKÇA

- Abdel-Mawgoud, A. M. R., El-Greadly, N. H. M., Helmy, Y. I., Singer, S. M. 2007. Responses of tomato plants to different rates of humic-based fertilizer and NPK fertilization. Journal of Applied Sciences Research, 3(2): 169-174.
- American Association of Cereal Chemists. 2000. Approved Methods of the AACC, 10th ed. Method 74-10. The Association: St. Paul, MN.
- Adani, F., Genevini, P., Zaccheo, P., Zocchi, G. 1998. The effect of commercial humic acid on tomato plant growth and mineral nutrition. Journal of plant nutrition, 21(3): 561-575.
- Adıyaman, E., Bayhan, A. K., Ayhan, V., Tüzün, C. G., Üniversitesi, S. D. 2012. Fulvik asit temeline dayalı organik bir sıvının bıldırcınlarda performans, yumurta verimi ve kuluçka sonuçları üzerine etkisi. SAÜ Fen Edebiyat Dergisi, 2012(1): 253-266.
- Akıncı, Ş. 2011. Hümik asitler, bitki büyümesi ve besleyici alımı. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 23(1): 46-56.
- Akyol, A., Can, O. T., Demirbaş, E., Kobya, M. 2012. Elektrokimyasal proses ile hümik madde içeren sıvı organik gübre üretim atıksularının arıtımı. SAÜ Fen Edebiyat Dergisi, 2012 (1): 97-103.
- Altan, A. 1986. Tahıl İşleme Teknolojisi. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 1-107.
- Anonim 2016a, [http:// mevzuat. basbakanlik.gov. tr/Metin. Aspx? Mevzuat Kod=9.5.15746& MevzuatIliski=0&sourceXmlSearch=ekmek](http://mevzuat.basbakanlik.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=9.5.15746&MevzuatIliski=0&sourceXmlSearch=ekmek), Erişim Tarihi: 05.05.2016
- Anonim 2016b, <http://www.tkihumas.gov.tr/humas/pdf/kullanım.pdf>, Erişim Tarihi: 30.04.2016.
- Anonim 2016c, [http:// arastir ma.tarim.gov.tr/tarl abitkileri/Belgeler _/B U%C4%9EDAY%20UN _%20EKMEK% 20PROJES%C4 _%B0%20 SONU %C3%87% 20RAPORU.pdf](http://arastir.ma.tarim.gov.tr/tarl_abitkileri/Belgeler/_B_U%C4%9EDAY%20UN_%20EKMEK%_20PROJES%C4_%B0%20_SONU_%C3%87%_20RAPORU.pdf) , Er işim Tarihi: 17.07.2016

- Anonim 2016d, <http://www.ekmekisrafetme.com/uploadresim/ekmekyayinlar/turkiyedeekmekisrafi.pdf>, Erişim Tarihi: 17.07.2016.
- Anonim 2016e, <http://www.gidacilar.net/ekmek-yapim-teknolojisi/ekmek-uretiminde-temel-bilesenler-1380.html>, Erişim Tarihi: 17.07.2016.
- Anonim 2016f, <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/04/20130402-8.htm>, Erişim Tarihi: 17.07.2016.
- Apak, R., Hızal, J. 2012. Hümik asitler varlığında ağır metal adsorpsiyonunun temel özellikleri, modelleme ilkeleri ve çevresel boyutları. SAÜ Fen Edebiyat Dergisi, 2012(1): 47-62.
- Armero, E., Collar C. 1998. Crumb firming kinetics of wheat breads with anti-staling additives. Journal of cereal Science, 28(2): 165-174.
- Atak, M., Kaya, M., Çiftçi, C. Y. 2004. Çinko ve humik asit uygulamalarının makarnalık buğday (triticum durum l.)'da verim ve verim öğelerine etkileri. Anadolu Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi, 14(2): 49-66.
- Ay, F. 2015. Hümik asit ve hümik asit kaynaklarının önemi. Cumhuriyet Science Journal, 36(1): 25-51.
- Aydın A., Yıldırım E., Karaman M.R., Turan M., Demirtaş A., Şahin F., Güneş A., Esringü A., Dizman M., Tutar A. 2012. Humik asit, PGPR ve kimyasal gübre uygulamalarının brokoli (brassica oleracea) bitkisinin bazı verim parametreleri üzerine etkisi. SAÜ Fen Edebiyat Dergisi, 2012(1): 309-316.
- Avvakumova, N. P., Gerchikov, A. Y., Khairullina, V. R., Zhdanova, A. V. 2011. Antioxidant properties of humic substances isolated from peloids. Pharmaceutical Chemistry Journal, 45(3): 192-193.
- Bailey C. A., White K.E., Domke S.L. 1996. Evaluation of menefee humate TM on the performance of broilers. Poultry Sci., 75 (1): 84.
- Bar-Ness, E., Chen, Y. 1991. Manure and peat based iron-organo complexes. Plant and soil, 130(1-2): 35-43.
- Ba'rcenas, M.E., Haros, M., Rosell, C.M., 2003. An approach to studying the effect of different bread improvers on the staling of pre-baked frozen bread. European Food Res. and Technol., 218: 56-61.
- Baysal, A. 1990. Beslenme, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 1-213.
- Bennett, L.E., Darikas, M. 1993. The evaluation of color in natural waters. Water Research, 27: 1209-1218.

- Benz, M., Schink, B., Brune, A. 1998. Humic acid reduction by propionibacterium freudenreichii and other fermenting bacteria. Applied and Environmental Microbiology, 64(11): 4507-4512.
- Bose, S., Gupta, Y. K. 1999. Effect of CNS active herbal drugs on swim test in mice. Indian Journal of Pharmacology, 31(1):75.
- Bostan, S. Z. 2003. Ceviz fidanı üretiminde potasyum humat'ın kullanım olanakları. Bahçe, 32(1): 1-6
- Böhme, M., Thi Lua H., 1997. Influence of mineral and organic treatments in the rhizosphere on the growth of tomato plants. Acta Horticulture, 450: 161-168.
- Cemeroğlu, B. 2000. Gıda Analizleri, Genişletilmiş 2. Baskı. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, 168-175.
- Chassapis, K., Roulia, M. Tsirigoti, D. 2009. Chemistry of metal-humic complexes contained in Megalopolis lignite and potential application in modern organomineral fertilization. Int. J. Coal Geol, 78: 288-295.
- Chen, Y. Avnimelech, Y. 1986. The role of organic matter in modern agriculture. Martinus Nijhoff Publisers, 1-302.
- Cushman, M., Wang, P., Chang, S. H., Wild, C., De Clercq, E., Schols, D., Bowen, J. A. 1991. Preparation and anti-HIV activities of aurintricarboxylic acid fractions and analogs: direct correlation of antiviral potency with molecular weight. Journal of Medicinal Chemistry, 34(1): 329-337.
- Çalışır, M., Akpınar, A., Dizman, M. ve Tutar, A. 2012. Oral aftöz ülserler üzerinde hümkik asidin etkileri: bir vaka raporu. SAÜ Fen Edebiyat Dergisi, 14(1): 119-130.
- Çelik E. 2008. Ekmek yapımında kullanılan bazı katkı maddelerinin ekmek kalitesi ve bayatlama özellikleri üzerine etkisi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Day, S., Kolsarıcı, Ö., Kaya, M. D. 2011. Humik asit uygulama zamanı ve dozlarının ayçiçeğinde (helianthus annuus) verim, verim öğeleri ve yağ oranına etkisi. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 24(1): 33-37.
- Demirtaş, E. I., Asri Öktüren, F., Nuri, A. R. I. 2014. Domatesin beslenme durumu verimi ve kalite özelliklerine hümkik asitin etkileri. Derim, 31(1): 1-16.
- Dhanasekaran, K., Bhuvaneswari R. 2005. Effect of nutrient-enriched humic acid on the growth and yield of tomato. International Journal of Agricultural Sciences, 1(1): 80-83.

- Dizman M, 2010. Treatment of pilonidal sinus by salts of humic acid. 15th Meeting of the IHSS, 3: 361-362.
- Dizman M. 2011. Topical or injectable composition comprising humic acid salts and polyvinylpyrrolidone for the treatment of skin diseases.WO2011139246A1.
- Dizman, M., Tutar, A., Karaman, M. R., Turan, M., Horuz, A. 2012. Humik maddelerin ilaç olarak kullanımı ve insan sağlığına etkileri. SAÜ Fen Edebiyat Dergisi, 2012(1): 25-33.
- Duncan, D.A., Bodle, W.W., Banejerd, D.P. 1981. Energy from biomass and waste. 5th Symposium, Papers: Institute of Gas Technology, Chicago, 917.
- Elgün, A. 1982. Ekmek yapım teknolojisi ve ekmekçiliğimiz. Journal of the Faculty of Agriculture, 13(1-2):153.
- Elgün, A. Ertugay, Z. 2002. Tahıl İşleme Teknolojisi, Atatürk Üniversitesi Yayınları, 1-407.
- Elgün, A., Türker, S., Bilgiçli, N. 2007. Tahıl Ürünleri Teknolojisi, SÜ Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Ders Notları (Basılmamış), 1-186.
- Erdal İ, Bozkurt M. A., Çimrin K. M., Karaca S, Sağlam M. 2000. Kireçli bir toprakta yetiştirilen mısır bitkisi (Z. mays L.) gelişimi ve fosfor alımı üzerine humik asit ve fosfor uygulamasının etkisi. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 24: 663-668.
- Eren M., Deniz G., Gezen S. S., Türkmen I. I. 2000. Broyler yemlerine katılan humatların besi performansı, serum mineral konsantrasyonu ve kemik kütlesi üzerine etkileri. Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 47: 255–263.
- Eren M, Gezen S. S., Deniz G., Orhan F. 2008. Effects of liquid húmate supplemented to drinking water on the performance and egg shell quality of hens in different laying periods. Revue Méd Vet, 159 (2): 91-95.
- Erman, M., Çığ, F., Bakırtaş, E. 2012. Farklı dozlarda humik asit ve rhizobium bakterisi aşılmasının mercimekte verim, verim öğeleri ve nodülasyona etkileri. Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi, 5 (1): 64-67
- Ertürk, A., Arslantaş, N., Sarıca, D., Demircan, V. 2015. Isparta ili kentsel alanda ailelerin ekmek tüketimi ve israfı. Akademik Gıda, 13(4): 291-298.
- Fagbenro, J.A., Agboola A.A. 1983. Effect of different levels of humic acid on the growth and nutrient uptake of teak seedlings. Journal of Plant Nutrition 16(8): 1465-1483.
- Ferhatoğlu, Y. 2001. Ceviz Yetistirciliği, Tarım Bak. Tes. Ve Dest. Gen. Müd. Yayın., 1-27.

- Ferrara, G., Loffredo, E., Senesi, N. 2004. Anticlastogenic, antitoxic and sorption effects of humic substances on the mutagen maleic hydrazide tested in leguminous plants. *European Journal Of Soil Science*, 55(3): 449-458.
- Ghabbour, E. A., Davies G. 2001. Humic substances: structures, models and functions. *Royal Society of Chemistry*, 1-327.
- Ghosal, S., Singh, S. K., Kumar, Y., Srivastava, R., Goel, R. K., Dey, R., Bhattacharya, S. K. 1988. Anti-ulcerogenic activity of fulvic acids and 4'-methoxy-6-carbomethoxybiphenyl isolated from shilajit. *Phytotherapy Research*, 2(4): 187-191.
- Ghosal, S. 1990. Chemistry of shilajit, an immunomodulatory ayurvedic rasayan. *Pure and Applied Chemistry*, 62(7):1285-1288.
- Giovenelli, G., Peri, C., Borri, V. 1997. Effects of baking temperature on crumb staling kinetics, *Cereal Chemistry*, 74: 710-714.
- Gottschalch, U., Bikre, M., Kupsch, H., Stärk, H.J., Lippold, H. 2007. Characterization of urban NOM in a municipal area with disused toxic waste sites. *Appl. Geochem*, 22: 2435-2455.
- Goel, R. K., Banerjee, R. S., Acharya, S. B. 1990. Antiulcerogenic and antiinflammatory studies with shilajit. *Journal of Ethnopharmacology*, 29(1): 95-103.
- Golbs, S., Fuchs, V., Kühnertu, M., Polo, C. 1982. Pränataltoxikologische Testung von huminsäuren an taboratoriumsratten. *Arch. Exp. Vet. Med*, 36: 179-185.
- Green, J. B., Manahan, S. E. 1981. Absorption of sulphur dioxide by sodium humates. *Fuel*, 60(6): 488-494.
- Gustavsson, J., Cederberg, C., Sonesson, U., Van Otterdijk, R., Meybeck, A. 2011. Global food losses and food waste. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rom, 1-24.
- Günaydın, M. 1999. Yapraktan ve topraktan uygulanan hümk asitin domates ve mısırın gelişimi ile bazı besin maddelerine alımının etkisi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Güneş, A. 2007. Allüviyal materyaller üzerinde oluşan topraklarda yetiştirilen mısır bitkisinin (*Zea mays* L.) verim ve besin içeriği üzerine organik ve mineral gübre uygulamalarının etkisi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Gürel, A. 2012. Humus biyogaz döngüsü ve biyogaz atıklarının humus etkisi. *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, 2012 (1): 363-371.

- Hartwigson, J. A., Evans M. R. 2000. Humic acid seed and substrate treatments promote seedling root development. *Hort Science*, 35(7): 1231-1233.
- Helal, A. A. 2011. Characterization of different humic materials by various analytical techniques, *Arabian Journal of Chemistry*, 4: 51-54.
- Helal, A. A. Imam, D. M. Khalifa, S. M. Aly, H. F. 2006. Interaction of pesticides with humic compounds and their metal complexes. *Radiochemistry*, 48: 419.
- Horuz, A., Korkmaz, A., Dizman, M., Tutar, A., Karaman, M. R., Karakaya, S. 2012. Batı karadeniz bölgesi mor çiçekli ormangülü plantasyonlarında gelişen humusun bazı fizikokimyasal özellikleri ve humik madde potansiyeli. *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, 2012(1): 131-146
- Huang, T. S., Lu, F. J., Tsai, C. W., Chopra, I. J. 1994. Effect of humic acids on thyroidal function. *Journal of Endocrinological Investigation*, 17(10): 787-791.
- Ibarra, J., Orduna, P. 1986. Variation of the metal complexing ability of humic acids with coal rank. *Fuel*, 65(7): 1012-1016.
- Inglot, A. D., Zielińska-Jencylik, J., Sypuła, A. 1993. A method to assess the immunomodulating effects of the Tolpa Torf Preparation (TTP) by measuring the hyporeactivity to interferon induction and tumor necrosis factor response. *Archivum Immunologiae et Therapiae Experimentalis*, 41(1): 87-93.
- Islam, K. M. S., Schuhmacher, A., Gropp, J. M. 2005. Humic acid substances in animal agriculture. *Pakistan Journal of Nutrition*, 4(3): 126-134.
- Ismatova R. R., Ziganshin A. U., Dmitruk S. E. 2007. Effects of sodium humate isolated from peat obtained in Tomsk region on allergic reactions. *Eksper. Klin. Farmakol.*, 70(6): 29-31.
- Işın, T. G., Kılıç, M. 2002. Ekmeğin raf ömrü. *Hububat Ürünleri Teknolojisi Kongre ve Sergisi*, Gaziantep, 605-608
- Iubitskaia, N. S., Ivanov, E. M. 1999. Sodium humate in the treatment of osteoarthritis patients. *Voprosy Kurortologii, Fizioterapii, i Lechebnoi Fizicheskoi Kultury*, 5: 22-24.
- Jansen, S. A., Malaty, M., Nwabara, S., Johnson, E., Ghabbour, E., Davies, G., Varnum, J. M. 1996. Structural modeling in humic acids. *Materials Science and Engineering: C*, 4(3): 175-179.
- Jiménez, T., Martínez-Anaya, M. A. 2001. Amylases and hemicellulases in breadmaking. degradation by-products and potential relationship with functionality. *Food Science and Technology International*, 7(1): 5-14.

- Joone, G. K., Dekker, J., Van Rensburg, C. E. 2003. Investigation of the immunostimulatory properties of oxihumate. *Z. Naturforsch*, 58: 263-267.
- Karaman, M. R., Turan, M., Tutar, A., Dizman, M. 2012. Bitkisel üretimde humik madde ve mikrobesein elementi yararışlılığı ilişkileri. *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, 1: 165-175.
- Karaoğlu, M., Kotancılar, G. 2005. Ekmek içi yumusaklık üzerine kısmi pişirme yöntemi ve depolama şartlarının etkisi, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 30(2): 117-122.
- Karaoğlu, M. M. 2002. Farklı sıcaklık ve sürelerde muhafaza edilen kısmi pişmiş ekmeklerin teknolojik ve mikrobiyolojik özellikleri. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Karin G. B., and Zastrow L. 2006. Use of radical-capturing substances in a topical preparation for antipyretic treatment, U.S. Patent Application No. 11/913, 488.
- Kerndorff, H., Schnitzer, M. 1980. Sorption of metals on humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11): 1701-1708.
- Klöcking, R., Thiel, K. D., Wutzler, P., Helbig, B., Drabke, P. 1978. Antiviral activity of phenolic polymers against type 1 herpesvirus hominis. *Die Pharmazie*, 33(8): 539-539.
- Klocking R. 1980. Intoxication and detoxication of heavymetals by humic acids. *Arch Exp Veterinarmed*, 34: 389-393.
- Klöcking, R., Sprössig M, Witzler P, Thiel K.D., Helbig B. 1983. Antiviral wirksame huminsaureahnliche Polymere. *Z Physiother*, 33: 95-101.
- Klöcking, R., Helbig, B., Schötz, G., Schacke, M., Wutzler, P. 2002. Anti-HSV-1 activity of synthetic humic acid-like polymers derived from p-diphenolic starting compounds. *Antiviral Chemistry and Chemotherapy*, 13(4): 241-249.
- Koca, N., Yazıcı, H. 2014. Coğrafi faktörlerin türkiye ekmek kültürü üzerindeki etkileri. *Electronic Turkish Studies*, 9(8): 35-45
- Kocabağlı N., Alp M., Acar N., Kahraman R. 2002. The effects of dietary humate supplementation on broiler growth and carcass yield. *Poultry Sci.*, 81: 227-230.
- Kodama, H. 2007. Antitumor effect of humus extract on murine transplantable L1210 leukemia. *Journal of Veterinary Medical Science*, 69(10): 1069-1071.
- Koivula, N., Hänninen, K. 1999. Biodeterioration of cardboard-based liquid containers collected for fibre reuse. *Chemosphere*, 38(8): 1873-1887.

- Kolsarıcı, Ö., Kaya, M. D., Day, S., İpek, A., Uranbey, S. 2005. Farklı humik asit dozlarının ayçiçeğinin (*helianthus annuus* l.) çıkış ve fide gelişimi üzerine etkileri. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi., 18(2): 151-155.
- Kotancılar, G., Çelik, İ., Ertugay, Z. 1995. Ekmeğin besin değeri ve beslenmedeki önemi. Journal of the Faculty of Agriculture, 26(3): 1-11.
- Kum E., Kocaoğlu Güçlü B. 2006. Standart ve sıkışık kafes yoğunluğunda yetiştirilen yumurta tavuğu karma yemlerine organik asit ilavesinin performans etkisi. Sağlık Bilimleri Dergisi (Journal of Health Sciences), 15(2): 99-106.
- Kulikova, N. A., Stepanova, E. V., Koroleva, O. V. 2005. Mitigating activity of humic substances: direct influence on biota. In Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. Springer Netherlands, 285-309.
- Kunç, Ş. 2002. Hümik asitlerin tarımda kullanımı (III), Hasad Dergisi, 50.
- Küçükersan, S., Küçükersan, K., Göncüoğlu, E., Şahin, T. 2003. Yumurta tavuğu rasyonlarına ilave edilen humatların yumurta verimi ve kalitesine etkisi. II. Ulusal Hayvan Besleme Kongresi, İstanbul, 168-173.
- Kühnert, M., Fuchs, V., Knauf, H., Knoll, U. 1985. Characterization of carbohumic acids for medical application. Archiv Fur Experimentelle Veterinarmedizin, 39(3): 344-349.
- Kühnert V. M, Bartels K. P., Kröll S., Lange N. 1991. Huminsäurehaltige tierarzneimittel in thérapie and prophylaxe bei gastrointestinalen erkrankungen von hund und katze. Monatshefte Vet Med., 46: 4-8.
- Kural, O. 1998. Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri. İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 1-785.
- Krzemiński, T. F., Nożyński, J. K., Grzyb, J., Porc, M., Żegleń, S., Filas, V., Filewska, M. 2005. Angiogenesis and cardioprotection after TNF α -inducer-Tolpa Peat Preparation treatment in rat's hearts after experimental myocardial infarction in vivo. Vascular Pharmacology, 43(3): 164-170.
- Laub, R. 1999. Process for preparing synthetic soil-extract materials and medicament based thereon, U. S. Patent 5,945,446.
- Larcher, W. 2003. Physiological Plant Ecology: Ecophysiology and Stress Physiology of Functional Groups, Springer, 1-385.
- Lim, H.S., Park, S.H., Ghafoor, K., Hwang, S.Y., Park, J. 2011. Quality and antioxidant properties of bread containing turmeric (*Curcuma longa* L.) cultivated in South Korea. Food Chemistry, 124: 1577-1582

- Lobartini, J.C., Orioli, G.A., Tan, K. H. 1997. Characteristics of soil humic acid fractions separated by ultrafiltration. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 28(9-10): 787-796.
- Loffredo, E., Monaci L., Senesi N. 2005. Humic substances can modulate the allelopathic potential of caffeic, ferulic, and salicylic acids for seedlings of lettuce (*Lactuca sativa* L.) and tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 53: 9424-9430.
- MacCarthy, P. 2001. The principles of humic substances. *Soil Science*, 166(11): 738-751.
- Macit, M., Celebi, S., Esenbuga, N., Karaca, H. 2009. Effects of dietary humate supplementation on performance, egg quality and egg yolk fatty acid composition in layers. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89(2): 315-319.
- Maleki, M., Hosney, R. C., Mattern P. J. 1980. Effects of loaf volume, moisture content, and protein quality on the softness and staling rate of bread, *Cereal Chemistry* 57(2): 138-140.
- Martin, J. A. Senn, J, T, L. Moore, M, A. E. 1962. Influence of humic acids on growth, yield and quality of certain horticulture crops. *South Carolina Agr. Expt. Sta. Res. Series*, 30:69.
- Martinez, M.T., Romero C., Gavilen J.M., 1983. Interacciones Fosforo Acides Humicos. *Afinidad XLI*, 62-64.
- Martínez, J. C., Andreu, P., Collar, C. 1999. Storage of wheat breads with hydrocolloids, enzymes and surfactants: anti-staling effects. *Leatherhead Food RA Food Industry Journal*, 2: 133-149.
- Maśliński, C., Wyczółkowska, J., Czuwaj, M., Michoń, T. 1992. Investigations on allergogenic properties of tolpa peat preparation. *Acta Poloniae Pharmaceutica*, 50(6): 469-474.
- Meena, H., Pandey, H., Arya, M., & Ahmed, Z. 2010. Shilajit: A panacea for high-altitude problems. *International Journal of Ayurveda Research*, 1(1): 37.
- Mentel, R., Helbig, B., Klöcking, R., Dohner, L., Sprossig, M. 1983, Effectiveness of phenol body polymers against influenza virus A/Krasnodar. *Biomed. Biochim. Acta*, 42(10): 1353-1356.
- Menteş Yılmaz, Ö. 2011. Türkiye’de yetiştirilen başlıca buğday çeşitlerinin antioksidan aktivitelerinin ve fenolik asit dağılımlarının belirlenmesi ve ekmeğin nar kabuğu ekstraktı ile zenginleştirilmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

- Meral, R., Doğan, İ. S. 2012. Karadut (*morus nigra*) katkı ekmeğın antioksidan aktivitesi ve fenolik kompozisyonu. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2(4).
- Nielsen, P. V., Rios, R. 2000. Inhibition of fungal growth on bread by volatile components from spices and herbs, and the possible application in active packaging, with special emphasis on mustard essential oil. *International Journal of Food Microbiology*, 60(2): 219-229.
- Özçelik H., Yalçın S. 2004. Broyler rasyonlarında l-karnitin ve humat kullanımı. *Ankara Üniversitesi Vet. Fak. Derg.*, 51: 55-62.
- Özer, M. S., Altan, A. 1995. Küçük ekmek yapımında bazı katkı maddelerinin kullanılmasının ekmek nitelikleri üzerindeki etkileri. *Gıda Dergisi*, 20(6): 397-404.
- Özkaya, H. 1992. Ekmeğın beslenmedeki önemi ve ekmek türlerinin sağlık açısından farklılıkları. *Unlu Mamüller Dünyası*, 1(5): 9-15.
- Özkan, S. 2007. Türk linyitlerinden hümkik asit ve gübre üretimi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Özkan, K., Açıkgöz, Z. 2007. Kanatlı Kümes Hayvanlarının Beslenmesi. *Hasad Yayıncılık*, 1-224.
- Öztürk, E. 2012. Hayvan beslemede humik asitlerden beklenen etki gözlenebiliyor mu?. *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, 1: 275-289.
- Padem, H., Ocal A. 1999. Effects of humic acid applications on yield and some characteristics of processing tomato. *Acta Horticulturae*, 487:159-163.
- Parks C, Ferket P. R., Thomas L. N., Grimes J. L.1996. Growth performance and immunity of turkeys fed high and low crude protein diets supplemented with menefee humate. *Poultry Sci.*, 75(1): 138.
- Pessarakli, M. 1999. Handbook of plant and crop stress, İçinde: Response of green beans (*Phaseolus vulgaris* L.) to salt stress. Marcel Dekker, Inc., Newyork, 827-842.
- Pettersson, C., Hakansson, K., Karlsson, S. Allard, B. 1993. Metal speciation in a humic surface-water system polluted by acidic leachates from a mine deposit in Sweden. *Water Res*, 27: 863-71.
- Peuravuori, J., Zbankova, P., Pihlaja, K. 2006. Aspects of structural features in lignite and lignite humic acids. *Fuel Process Technol*, 87: 829-39.
- Pılanalı, N., Kaplan, M. 2001. Çileğın meyve rengi ile farklı formlarda uygulanan hümkik asit ve toprağın bazı bitki besin maddesi kapsamaları arasındaki ilişkilerin belirlenmesi. *Tarım Bilimleri Dergisi (J. Agric. Sci.)*, 12(1): 1-5

- Plascak, I., Puvaca, V., Jurisic, M., Rapcan, I., Duvnjak, V. 2008. Influence of mineral and organic fertilizer on primary contamination of the ground waters in Eastern Croatia. *Cereal Research Communications*, 36(3): 151-154.
- Riede, U. N., Jonas, I., Kirn, B., Usener, U. H., Kreutz, W., Schlickewey, W. 1992. Collagen stabilization induced by natural humic substances. *Arch. Orthop. Trauma Surg*, 111(5): 259-264.
- Rosell, C. M., Rojas, J. A., De Barber, C. B. 2001. Influence of hydrocolloids on dough rheology and bread quality. *Food Hydrocolloids*, 15(1): 75-81.
- Sağlam, M.T., Özel, E.Z., Bellitürk, K. 2012. İki farklı tekstüre sahip toprakta leonardit organik materyalinin mısır bitkisinin azot alınımına etkisi. *Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Dergisi*, 14 (1): 383–391
- Sato, T., Ose, Y., Nagase, H. 1986. Desmutagenic effect of humic acid. *Mutation Research*, 162(2): 173-178.
- Sato, T., Ose, Y., Nagase, H., Hayase, K. 1987a. Adsorption of mutagens by humic acid. *Science of the Total Environment*, 62: 305-310.
- Sato, T., Ose, Y., Nagase, H., Hayase, K. 1987b. Mechanism of the desmutagenic effect of humic acid. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 176(2): 199-204.
- Schneider, J., Weis, R., Männer, C., Kary, B., Werner, A., Seubert, B. J., Riede, U. N. 1996. Inhibition of hiv-1 in cell culture by synthetic humate analogues derived from hydroquinone: mechanism of inhibition. *Virology*, 218(2), 389-395.
- Schepetkin, I., Khlebnikov, A., Kwon, B. S. 2002. Medical drugs from humus matter: focus on mumie. *Drug development research*, 57(3): 140-159.
- Schmeide, K., Pompe, S., Bubner, M., Heise, K.H., Bernhard, G. ve Nitsche, H. 2000. Uranium (VI) sorption onto phyllite and selected minerals in the presence of humic acid. *Radiochim. Acta*, 88: 723-728
- Schnitzer, M., Khan, S. U. 1972. Humic substances in the environment. Marcel Dekker, 1-327.
- Selçuk, H. Z., Sarıkaya, H. 2010. Fotoelektrokimyasal yöntemle humik asit giderimi. *İTÜ Dergisi/d.*, 3(6): 82-90.
- Serpen, A., Gökmen, V., Pellegrini, N., Fogliano, V. 2008. Direct measurement of the total antioxidant capacity of cereal products. *Journal of Cereal Science*, 48(3): 816-820.

- Shin, D., Chung, Y., Choi, Y. 1999. Assessment of disinfection byproducts in drinking water in Korea. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol*, 9: 192-199
- Sıçramaz H. 2014. Değişik yöntemlerle üretilen çerkez peynirlerinin biyogen amin içeriklerinin tespiti, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Skliar, T. V., Krysenko, A. V., Gavriliuk, V. G. ve Vinnikov, A. I. 1998. A comparison of the developmental characteristics of *Neisseria gonorrhoeae* and *Staphylococcus aureus* cultures on nutrient media of different compositions. *Mikrobiol. Z.*, 60: 25-30.
- Sözüdoğru, S., Kütük, A. C., Yalçın, R., Usta, S. 1996. Humik asitin fasulye bitkisi gelişimi ve besin maddeleri alımı üzerindeki etkisi. *AÜ ZF Yayınları*, 1-1452.
- Sposito, G. 1996. *The Environmental Chemistry of Aluminum*, Lewis Publishers, 1-451.
- Stevenson, F. J. 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd. Edition John Wiley and Sons, New York, 285.
- Sydow, G., Wunderlich, V., Klöcking, R., Helbig, B. 1986. The effect of phenolic polymers on retroviruses. *Pharmazie*, 41(12): 865-868.
- Şenel, Z. O., Gürel, A. 2012. Humik maddelerin sağlık sektöründe kullanımı ve girişimcilik faaliyetleri. *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, 1: 351-361
- Tanık, O. 2006. Ekmek üretiminde kalite uygulamaları ve müşteri memnuniyet dinamiklerinin belirlenmesi. *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.*
- Thiel, K. D., Helbig, B., Klöcking, R., Wutzler, P., Sprossig, M., Schweizer, H. 1981. Comparison of the in vitro activities of ammonium humate and of enzymically oxidized chlorogenic and caffeic acids against type 1 and type 2 human herpes virus. *Pharmazie*, 36: 50-53.
- Thi Lua, H., Böhme M. 2001. Influence of humic acid on the growth of tomato in hydroponic systems. *Acta Horticulturae (ISHM)*, 548: 451-458.
- Tipping, E. 2002. *Cation Binding by Humic Substances*, Cambridge University Press, 1-422.
- Tunç, M. A., Yörük, M. A. 2012. Humik asitlerin koyunlarda rumen ve kan parametreleri ile protozoon sayısı üzerine etkisi. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 18(1): 55-60.

- Tutar, A., Özdemir, A., Dizman, M., Horuz, A. 2012. Batı karadeniz bölgesindeki ormangülü humusundan toplanan humik asitin karakterizasyonu. SAÜ Fen Edebiyat dergisi, 1: 1-10.
- Türkmen, Ö., Dursun A., Turan M., Erdinc C. 2004. Calcium and humic acid affect seed germination, growth, and nutrient content of tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) seedlings under saline soil conditions. Acta Agric. Scand., Sect. B, Soil and Plant Sci., 54(3): 168-174.
- Usta, S., Sözüdoğru, S., Çaycı, G. 1996. Ülkemizdeki bazı peat ve peat benzeri materyallerin kimyasal özellikleri ile humik ve fulvik asit kapsamları üzerine bir araştırma. Tr. J. Agriculture and Forestry, 20: 27-33
- Ünal, S. 1991. Hububat teknolojisi. Ege Üniv. Mühendislik Fak. Yayınları, 1-216.
- Üner, Y., Aksu, H., Ergün, Ö. 2000. Baharatın çeşitli mikroorganizmalar üzerine etkileri. İstanbul Üniversitesi Vet. Fak. Dergi Yayınları, 1: 20
- Ünüvar, Ş. 2008. Ekmek ve Ekmek Çeşitleri Üretim Teknolojisi, Savaş Yayınevi, 1-173.
- Ünüvar, A. 2013. Menengiç (*Pistacia Terebinthus* L.) ve bazı ekmek katkı maddelerinin hamur reolojik özellikleri ve ekmek kalitesi üzerine etkileri. Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Van Rensburg, C. E., Dekker, J., Weis, R., Smith, T. L., Van Rensburg, J. ve Schneider, J. 2002. Investigation of the anti-HIV properties of oxihumate. Chemotherapy, 48: 138-143.
- Verstraete, W., Devliegher, W. 1997. Formation of nonbioavailable organic residues in soil: perspectives for site remediation. Biodegradation, 7: 471-485.
- Wilson, M. A., Tran, N. H., Milev, A. S., Kannangara, G.S.K., Volk, H., Lu, G.M. 2008. Nanomaterials in soils. Geoderma, 146: 291-302.
- Yalçın, S., Şehu, A., Onbaşlar, E. E., Şahin, T. 2003. Broyler rasyonlarına humat ve probiyotik ilavesinin performans üzerine etkileri. Ankara Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi., 50: 239-244.
- Yamada, E., Ozaki, T., Kimura, M. 1998. Determination and behavior of humic substances as precursors of trihalomethane in environmental water. Anal. Sci., 14: 327-332.
- Yazıcı, G. 2010. Ormangülü humusundaki humik asit karakterizasyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Yılmaz, C. 2007. Hümik ve fulvik asit. Hasad Bitkisel Üretim, 260: 74.

Yılmaz, C., Durmuşoğlu, E. 2012. Domateste zararlı *Trialeurodes vaporariorum* (Westw.) (Hemiptera: Aleyrodidae)'a karşı hümik maddelerle karıştırılarak uygulanan bazı insektisitlerin biyolojik etkinliği ve parçalanma sürecindeki değişimler. *Turkish Journal of Entomology*, 36(4): 557-570.

Yudina, 2011. Redox properties and antiradical activity of humic acids under exposure to UV and visible light, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 84(5): 820–825.

Yurdatapan, S. 2014, Türkiye’de ekmek sanayi ve ekmek tüketim eğilimleri, Namık Kemal Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Tarım Ekonomisi Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi.



ÖZGEÇMİŞ

Sümeyye FIRAT, 20.11.1989'da Bolu'nun Göynük ilçesinde doğdu. İlk ve orta eğitimini Sakarya ve Düzce illerinde, lise eğitimini Düzce'de tamamladı. 2007 yılında Düzce Arsal Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2008 yılında başladığı Pamukkale Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nü 2012 yılında bitirdi. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.