



**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**AZOT VE FOSFOR KAYIPLARININ AZALTILMASINDA ORGANİK VE
ATIK BAZLI KAPLAMA MATERYALLERİYLE GELİŞTİRİLEN
GÜBRELERİN ETKİNLİĞİ VE KARAKTERİZASYONU**

HASİNE KÜÇÜKYILDIRIM

TOPRAK BİLİMİ VE BİTKİ BESLEME

**Şanlıurfa
2025**



**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**AZOT VE FOSFOR KAYIPLARININ AZALTILMASINDA ORGANİK VE
ATIK BAZLI KAPLAMA MATERYALLERİYLE GELİŞTİRİLEN
GÜBRELERİN ETKİNLİĞİ VE KARAKTERİZASYONU**

HASİNE KÜÇÜKYILDIRIM

**TOPRAK BİLİMİ VE BİTKİ BESLEME
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Salih AYDEMİR**

**Şanlıurfa
2025**

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde, ayrıca akademik hayatım boyunca edindiğim bilgi ve tecrübelerde her zaman yanımda olan, bilgi, öneri ve desteğini esirgemeyen kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Salih AYDEMİR'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin şekillenmesinde düşünce ve tecrübeleriyle önemli katkılar sağlayan, akademik gelişimime yön veren Tez İzleme Komitesi üyesi değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Hikmet GÜNAL ve Doç. Dr. Eyyüp KARAOĞUL'a şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bilgi, öneri ve destekleriyle yanımda olan, her türlü imkânı benimle paylaşan değerli çalışma arkadaşlarım Dr. Öğr. Üyesi Emrah RAMAZANOĞLU, Dr. Ferhat UĞURLAR'a ve Dr. Mehmet SARAÇOĞLUN'a teşekkür ederim. Yine çalışmada emeği geçen bilgi ve tecrübesinden faydalandığım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Ali PALABIÇAK ve Dr. Öğr. Üyesi Hamza YALÇIN hocama şükranlarımı sunarım.

Tezimin yürütülmesi, analizlerin gerçekleştirilmesi ve yazım süreci boyunca manevi desteğini daima hissettiren, yol arkadaşlığını ve dostluğunu esirgemeyen Dr. Öğrencisi Halime ÖZTÜRK'e gönülden teşekkür ederim. Ayrıca projemin şekillenmesinde, makine-ekipman temininde sağladığı destek ve motivasyonla sürece katkı sunan Ahmet BAŞOL'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Bu zorlu süreçte en büyük ilham kaynağım ve hayatıma neşe katan sevgili kızım Elif'im iyiki varsın. Bir kız çocuğu yetiştirmenin zorluklarına rağmen beni her zaman koşulsuz destekleyen, sevgileri ve emekleriyle bugünlere gelmemi sağlayan kıymetli babam Ali ELÇİ'ye, biricik annem Zerga ELÇİ'ye, sevgili ablam, eniştem, abim ve kardeşlerime, umut kaynağım olan yeğenlerime ve burada ismini tek tek anamadığım, üzerimde emeği bulunan herkese sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	iv
KISALTMALAR	v
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
2.1. Toprakta Azot	4
2.2. Bitkide Azot	5
2.3. Toprakta Fosfor	6
2.4. Bitkide Fosfor	8
2.5. Konvensiyonel Gübreler	9
2.6. Kontrollü -Yavaş Salınımlı Gübreler ve Önemi	10
2.7. Kaplama Materyalleri	12
2.8. Kontrollü ve Yavaş Salınımlı Gübrelerde Kaplama Materyallerinin Kullanımı	13
3. GEREÇ VE YÖNTEM	32
3.1. Gereç	32
3.2. Yöntem	34
3.2.1. Katkılı Mısır Nişastası Polimerinin Hazırlanması	34
3.2.2. Biyokömür, Leonardit ve Arıtma Çamuru Külünün Hazırlanması	35
3.2.3. Gübrelerin Kaplanması	35
3.2.4. Kaplanmış Olan Gübre Granüllerinde Karakterizasyon Analizleri	37
3.2.5. Kolon Denemesi	38
3.2.6. Ekonomik Uygulanabilirlik Analizi	41
3.2.7. İstatistiksel Analizler	43
4. BULGULAR	44
4.1. Gübrelerin Suda Çözünme Durumları	44
4.2. Kaplama Kalınlığı (mm)	47
4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	48
4.4. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Karakterizasyonu	50
4.5. Gübrelerin Element İçeriği	55
4.6. Kolon Denemesi	57
4.6.1. Yıkama Süzüklerinin pH ve EC değerleri	57
4.6.2. Yıkama Süzüklerinin Azot (NO ₃ ⁻ ve NH ₄ ⁺) ve Fosfor Konsantrasyonları	61
4.6.3. Yıkama Sonrası Kolonlarda Kalan Toprakların Azot (NO ₃ ⁻ ve NH ₄ ⁺) ve Fosfor Konsantrasyonları	71
5. TARTIŞMA	77
5.1. Gübrelerin Suda Çözünme Durumları	77
5.2. Kaplama Kalınlığı (mm)	79
5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	80
5.3.1. Üre ve Dap Gübresine Ait Kaplamalı ve Kaplamasız Materyallerinin Yüzey Morfolojisi ve Kaplama Kalitesine Etkisi	80
5.3.2. Üre ve DAP Gübresine Ait Kaplamalı ve Kaplamasız Materyallerinin Enine Kesit Görüntüleri ve Kaplama Kalitesine Etkisi	81
5.4. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	83
5.4.1. Kaplanmış ve Kaplanmamış Üre gübresinde FTIR Sonuçları	83
5.4.2. Kaplanmış ve Kaplanmamış DAP gübresinde FTIR Sonuçları	83
5.5. Gübrelerin Element İçerikleri	83
5.6. Kolon Denemesi	84
5.6.1. Yıkama Süzüklerinin pH ve EC değerleri	84
5.6.2. Yıkama Süzüklerinin Azot (NO ₃ ⁻ ve NH ₄ ⁺) ve Fosfor Konsantrasyonları	86
5.6.3. Yıkama Sonrası Kolonlarda Kalan Toprakların Azot (NO ₃ ⁻ ve NH ₄ ⁺) ve Fosfor Konsantrasyonları	89

5.7. Ekonomik Uygulanabilirlik Analizi	93
6. SONUÇLAR	97
7. ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	122

ÖZET

DOKTORA TEZİ

AZOT VE FOSFOR KAYIPLARININ AZALTILMASINDA ORGANİK VE ATIK BAZLI KAPLAMA MATERYALLERİYLE GELİŞTİRİLEN GÜBRELERİN ETKİNLİĞİ VE KARAKTERİZASYONU

HASİNE KÜÇÜKYILDIRIM

HARRAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
TOPRAK BİLİMİ VE BİTKİ BESLEME

Tez Danışman: Prof. Dr. Salih AYDEMİR

Yıl: 2025, Sayfa : 122

Sızma, buharlaşma ve fiksasyon nedeniyle oluşan besin kayıpları, ürün verimliliğini önemli ölçüde sınırlar. Bu durum yeraltı suyu kirliliği ve sera gazı emisyonları gibi ciddi çevresel zorluklar ortaya çıkarır. Bu zorlukların ele alınması, gübre verimliliğini artırmak ve çevresel etkileri azaltmak için yenilikçi yaklaşımlar gerektirir. Bu çalışma, katkılı nişasta temelli kaplama materyalleri kullanılarak geliştirilen kontrollü ve yavaş salımlı gübrelerin yapısal ve fonksiyonel özelliklerini belirlemek, azot ve fosforun topraktaki dinamiklerini incelemek amacıyla yürütülmüştür. Çalışmada üre ve diamonyum fosfat (DAP) gübreleri kullanılmış ve gübre kaplamalarında kullanılan materyallerin karakterizasyonu FTIR ve SEM teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. FTIR analizleri, katkılı nişasta ile diğer kaplama materyalleri (biyokömür, arıtma çamuru külü ve leonardit) arasında oluşan yeni fonksiyonel grupları göstermiş, özellikle 3300–3400 cm^{-1} aralığında –OH gerilme bantlarında kaymalar belirlenmiştir. SEM görüntüleri, kaplama yüzeylerinin homojen, mikro gözenekli ve yoğun yapıda olduğunu ortaya koymuş; bu yapı, kontrollü salım açısından olumlu bulunmuştur. Suda salım ve kaplama kalınlığı deneylerinde MU3 (mısır koçanı biyokömür 3g kaplı üre), AU3 (arıtma çamuru külü 3g kaplı üre), ADAP3 (arıtma çamuru külü 3g kaplı DAP) ve LDAP3 (leonardit 3g kaplı DAP) kaplama formlarının en etkin kaplamalar olduğu bulunmuştur. Kolon denemeleri kapsamında, 6 haftalık yıkama periyodu boyunca topraktan sızan ve kalan azot ve fosfor miktarları değerlendirilmiştir. Geleneksel üre ve DAP uygulamalarında besin maddeleri yıkamayla büyük oranda kaybedilmiştir (üre için NO_3^- kaybı %62; DAP için P kaybı %54). MU3 uygulamasında toprakta kalan en yüksek nitrat değeri ölçülmüş ve bu değer yaklaşık 200 mg kg^{-1} olarak belirlenmiştir. AU3 uygulamasında toprakta kalan nitrat miktarı yaklaşık 185 mg kg^{-1} düzeyinde gerçekleşmiş ve MU3’e kıyasla daha düşük ancak geleneksel üreye kıyasla daha yüksek bulunmuştur. İstatistiksel analizler, gruplar arasında anlamlı farklar bulunduğunu ortaya koymuştur ($p < 0.05$). Toprakta kalan amonyum miktarlarında ise; üre uygulamasında yaklaşık 3,4 mg kg^{-1} , MU3 uygulamasında mg kg^{-1} , AU3 uygulamasında ise 5,8 mg kg^{-1} düzeyinde NH_4^+ birikimi ölçülmüştür. ADAP3 ve LDAP3 uygulamaları ise toprakta 7,5 mg kg^{-1} NH_4^+ ve 1580–1750 mg kg^{-1} P ile hem besin birikimi hem de düşük maliyet açısından öne çıkmıştır. EC ve pH değerleri, kaplama türüne göre farklılık göstermiş, ADAP3 uygulamasında pH 6,8’e kadar düşerek salım mekanizmasını etkileyen bir faktör olarak kaydedilmiştir. Karakterizasyon analizleri ile doğrulanan fizikokimyasal yapılar, kolon denemelerindeki kontrollü salım verileri ile uyumlu bulunmuştur. Kaplama materyalinin cinsi ve modifiye nişasta oranı, besin salımını, kayıpları ve toprakta birikimi doğrudan etkilemiştir. Atık bazlı ve çevre dostu materyallerle geliştirilen bu gübreler, hem tarımsal verimliliği hem de çevresel sürdürülebilirliği destekleyen güçlü alternatifler olma potansiyeli sunmaktadırlar.

ANAHTAR KELİMELE: Azotlu gübre, yavaş salınım, Fosforlu gübre

ABSTRACT

DOCTORATE THESIS

EFFECTIVENESS AND CHARACTERIZATION OF FERTILIZERS DEVELOPED WITH ORGANIC AND WASTE-BASED COATING MATERIALS IN REDUCING OF NITROGEN AND PHOSPHORUS LOSSES

HASİNE KÜÇÜKYILDIRIM

HARRAN UNIVERSITY
INSTITUTE OF GRADUATE EDUCATION
SOIL SCIENCE AND PLANT NUTRITION

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Salih AYDEMİR

Year: 2025, Page : 122

Nutrient losses due to leaching, volatilization, and fixation significantly limit crop productivity. This situation poses serious environmental challenges such as groundwater pollution and greenhouse gas emissions. Addressing these challenges requires innovative approaches to increase fertilizer efficiency and reduce environmental impacts. This study was conducted to determine the structural and functional properties of controlled and slow-release fertilizers developed using added starch-based coating materials and to investigate the dynamics of nitrogen and phosphorus in soil. Urea and diammonium phosphate (DAP) fertilizers were used in the study, and the characterization of the materials used in the fertilizer coatings was carried out using FTIR and SEM techniques. FTIR analyses revealed new functional groups formed between the added starch and other coating materials (biochar, sewage sludge ash, and leonardite), and shifts in the –OH stretching bands were identified, particularly in the 3300–3400 cm^{-1} range. SEM images revealed that the coating surfaces were homogeneous, microporous, and dense, and this structure was found to be favorable for controlled release. In water release and coating thickness experiments, MU3 (maize cob biochar 3g coated urea), AU3 (sewage sludge ash 3g coated urea), ADAP3 (sewage sludge ash 3g coated DAP) and LDAP3 (leonardite 3g coated DAP) coating forms were found to be the most effective coatings. Within the scope of column trials, the amounts of nitrogen and phosphorus leached and remaining from the soil during the 6-week leaching period were evaluated. In conventional urea and DAP applications, nutrients were lost to a large extent by leaching (62% NO_3^- loss for urea; 54% P loss for DAP). The highest nitrate value remaining in the soil was measured in MU3 application and this value was determined to be approximately 200 mg kg^{-1} . The amount of nitrate remaining in the soil in AU3 application was realized at the level of approximately 185 mg kg^{-1} and was found to be lower compared to MU3 but higher compared to conventional urea. Statistical analyses revealed significant differences between the groups ($p < 0.05$). Regarding the amounts of ammonium remaining in the soil; NH_4^+ accumulation was measured at approximately 3.4 mg kg^{-1} in the urea application, 6.2 mg kg^{-1} in the MU3 application, and 5.8 mg kg^{-1} in the AU3 application. ADAP3 and LDAP3 applications, on the other hand, stood out in terms of both nutrient accumulation and cost-effectiveness, with 7.5 mg kg^{-1} NH_4^+ and 1580–1750 mg kg^{-1} P in the soil. EC and pH values varied depending on the coating type, with pH dropping to 6.8 in the ADAP3 application, which was recorded as a factor affecting the release mechanism. The physicochemical structures confirmed by characterization analyses were consistent with the controlled release data in column experiments. The type of coating material and the modified starch ratio directly affected nutrient release, losses, and accumulation in the soil. These fertilizers, developed with waste-based and environmentally friendly materials, offer the potential to be strong alternatives that support both agricultural productivity and environmental sustainability.

KEYWORDS: Nitrogen fertilizer, slow release, Phosphorus fertilizer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kaplamalı üre granülünün yavaş salınımı (Öztürk vd.,2024)	11
Şekil 2.2. Gübre kaplamasında kullanılan materyallerin kategorik sınıfları (Küçükyıldırım ve Aydemir, 2023)	12
Şekil 3.1. Denemede kullanılan katkılı mısır nişastası	35
Şekil 3.2. Üre ve DAP gübre kaplamalarının üretim sürecinin şeması	36
Şekil 3.3. Deneme çalışmasındaki kolon düzeneği: A- Kolonların grup halinde tezgâhtaki kurulum görseli ve B- Örnek bir kolona ait kurgulama ve ölçülendirmesi. (Zhao ve ark., (2014)'ten modifiye edilmiştir)	40
Şekil 4.1. Farklı kaplama materyalleriyle hazırlanmış üre ve DAP granülleri	44
Şekil 4.2. Üre gübresinin suda salınımı	45
Şekil 4.3. DAP gübresinin suda salınımı	46
Şekil 4.4. Üre ve DAP gübresinde kaplama kalınlığı	47
Şekil 4.5. Kaplanmış ve kaplanmamış Üre ve DAP granüllerinin mikrogramları	48
Şekil 4.6. Kaplanmış ve kaplanmamış Üre ve DAP granüllerinin enine kesiti	49
Şekil 4.7. Üre ve farklı katkılandırma yapılmış üre türevlerinin FTIR spektrumları	52
Şekil 4.8. DAP ve farklı katkılandırma yapılmış DAP türevlerinin FTIR spektrumları	54
Şekil 4.9. Kaplamada kullanılan materyallerin Kızılötesi Spektroskopi Karakterizasyonu (FTIR)	55
Şekil 4.10. Üre ve kaplanmış üre formlarında, yıkama sonrası haftalara göre pH değişimi ve bu değişimlere ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları	58
Şekil 4.11. Üre ve kaplanmış üre formlarında, yıkama sonrası haftalara göre EC değişimi ve bu değişimlere ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları	59
Şekil 4.12. DAP ve kaplanmış DAP formlarında, yıkama sonrası haftalara göre pH değişimi ve bu değişimlere ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları	60
Şekil 4.13. DAP ve kaplanmış DAP formlarında, yıkama sonrası haftalara göre EC değişimi (dS m-1) ve bu değişimlere ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları	61
Şekil 4.14. Üre ve kaplanmış üre formlarında yıkama sonrası haftalık nitrat kayıpları (mg L-1) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları	62
Şekil 4.15. Üre ve kaplanmış üre formlarında yıkama sonucu kümülatif nitrat kayıpları (mg L-1) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları	63
Şekil 4.16. Üre ve kaplanmış üre formlarında yıkama sonrası haftalık amonyum kayıpları (mg L-1) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları	64
Şekil 4.17. Üre ve kaplanmış üre formlarında yıkama sonucu kümülatif amonyum kayıpları (mg L-1) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları	65
Şekil 4.18. DAP ve kaplanmış DAP formlarında yıkama sonrası haftalık nitrat kayıpları (mg L-1) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları	66
Şekil 4.19. DAP ve kaplanmış DAP formlarında yıkama sonucu kümülatif nitrat kayıpları (mg L-1) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları	67
Şekil 4.20. DAP ve kaplanmış DAP formlarında yıkama sonrası haftalık amonyum kayıpları (mg L-1) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları	68
Şekil 4.21. DAP ve kaplanmış DAP formlarında yıkama sonucu kümülatif amonyum kayıpları (mg L-1) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları	69
Şekil 4.22. DAP ve kaplanmış DAP formlarında yıkama sonrası haftalık fosfor kayıpları (mg L-1) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları	70
Şekil 4.23. DAP ve kaplanmış DAP formlarında yıkama sonucu kümülatif fosfor kayıpları (mg L-1) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları	71
Şekil 4.24. Üre ve kaplanmış üre formları için 6 hafta sonunda toprakta bulunan Nitrat miktarı (mg kg-1) ve istatistiksel karşılaştırma sonuçları	72
Şekil 4.25. Üre ve kaplanmış üre formları için 6 hafta sonunda toprakta kalan Amonyum miktarı (mg kg-1) ve istatistiksel karşılaştırma sonuçları	73
Şekil 4.26. DAP ve kaplanmış DAP formları için 6 hafta sonunda toprakta kalan Nitrat miktarı (mg kg-1) ve istatistiksel karşılaştırma sonuçları	74

Şekil 4.27. DAP ve kaplanmış DAP formları için 6 hafta sonunda toprakta bulunan Amonyum miktarı (mg kg-1) ve istatistiksel karşılaştırma sonuçları	75
Şekil 4.28. DAP ve kaplanmış DAP formları için 6 hafta sonunda toprakta bulunan Fosfor miktarı (mg kg-1) ve istatistiksel karşılaştırma sonuçları	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı kükürt ve mineral bazlı KSG'ler üzerine yapılan çalışmalar ve temel bulguları (Lawrencia ve ark., 2021).	16
Çizelge 2.2. Bazı sentetik polimer bazlı KSG'ler üzerine yapılan çalışmalar ve temel bulguları (Lawrencia ve ark., 2021).	19
Çizelge 2.3. Bazı doğal polimer bazlı KSG'ler üzerine yapılan çalışmalar ve temel bulguları (Lawrencia ve ark., 2021).	24
Çizelge 2.4. Diğer organik malzemelerden yapılan KSG üzerine yapılan çalışmalar ve temel bulguları (Lawrencia ve ark., 2021).	26
Çizelge 3.1. Çalışmada Kullanılan Kaplama Malzemelerinin Organik Madde (%) ve Elementel Bileşimi (mg kg-1)	32
Çizelge 3.2. Mısır koçanı biyokömür materyallinin EC ve pH değerleri	33
Çizelge 3.3. İncelenen toprağın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (0–30 cm derinlik)	33
Çizelge 3.4. Saf ve katkılı mısır nişastasının kimyasal bileşimi	34
Çizelge 3.5. Gübre kaplamalarında öngörülen uygulamalar	37
Çizelge 4.1. Kaplanmış ve kaplanmamış üre gübrelerinin element içerikleri	56
Çizelge 4.2. Kaplanmış ve kaplanmamış DAP gübrelerinin element içerikleri	57
Çizelge 5.1. Üre ve DAP gübrelerine ait nihai ürünlerin maliyetleri	93

KISALTMALAR

%	Yüzde
B	Bor
Ca+2	Kalsiyum
CaCO₃	Kalsiyum Karbonat (Kireç)
Cl	Klor
cm	Santimetre
CO₂	Karbondioksit
Cu	Bakır
da	Dekar
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
Fe	Demir
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	gram
H₃BO₃	Borik asit
HCl	Hidroklorik asit
HCl	Hidroklorik asit
HCO₃⁻	Bikarbonat
km	Kilometre
KNO₃	Potasyum Nitrat
L	Litre
Mg	Magnezyum
mg	miligram
mg/L	Miligram/Litre
N	Azot
NH₃	Amonyak
NH₄	Amonyum
NH₄NO₃	Amonyum nitrat
NO₃	Nitrate
NPK	azot (N), fosfor (P) ve potasyum (K)
pH	Hidrojen İyon Konsantrasyonu
SCU	Kükürt kaplı üre
SEM	Scanning Electron Microscope

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması ve ekilebilir tarım arazilerinin giderek azalması, tarımsal üretim sistemleri üzerinde büyük bir baskı oluşturarak küresel gıda arzını tehdit etmektedir (Yıldız ve ark., 2022; Yaman ve ark., 2023). Özellikle 21. yüzyılın ortalarına gelindiğinde dünya nüfusunun 10 milyarı aşacağı öngörüsü gıda güvenliğini sağlamayı insanlık için hayati bir mesele haline getirmektedir. Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) verilerine göre, artan nüfusun besin ihtiyacını karşılayabilmek adına küresel gıda üretiminin %70 oranında artırılması gerekmektedir, bu da tarımda sürdürülebilir ve yenilikçi uygulamalara duyulan acil ihtiyaç ortaya koymaktadır (FAO, 2009). Bununla birlikte, tarımsal üretimin verimliliği, önemli ölçüde besin kayıplarıyla sınırlandırılmaktadır; tarımda kullanılan azotun (N) %40-70'i ve fosforun (P) %80-90'ı yarıyışsız hale geçmektedir (Karthik ve Uma, 2020).

Konvansiyonel tarımda en yaygın azot kaynaklarından biri üre gübresidir. Organik kaynaklarda azot, NH_4^+ veya NO_3^- formunda bulunurken, ürede amid formunda yer almaktadır (Gamage ve ark., 2021). Üre, toprakta üreaz enziminin etkisiyle amonyak ve karbondioksit parçalanır. Çoğu toprak koşulunda, üre içeren gübrelerin uygulanmasını takiben ürenin hidrolizi hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Su, buharlaşma ve üreaz enziminin etkisiyle ürenin toprakta erken parçalanması, bitkiler tarafından etkin bir şekilde alınmadan önce amonyağın açığa çıkmasına neden olmaktadır (Sigurdarson ve ark., 2018). Tarımsal üretimde kullanılan azotlu gübrelerin verimliliği oldukça düşüktür ve uygulanan azotun %50'den fazlası yıkanma ya da NH_3 buharlaşması yoluyla kaybolmaktadır (Turan ve ark., 2022; Liu ve ark., 2019). Azotlu gübrelerin düşük kullanım etkinliği, yalnızca ürün veriminde azalmaya yol açmakla kalmayıp, aynı zamanda yüzey ve yeraltı sularında NO_3 kirliliğine, ötrofikasyona ve atmosfere nitroz oksit (N_2O) gibi gazların salınımına sebep olarak çevresel problemlere neden olmaktadır (Ding ve ark., 2018). Daha yüksek ürün verimi sağlamak amacıyla aşırı azotlu gübre kullanımı, yeraltı suyuna ulaşarak su kaynaklarını kirleten nitrat birikimini de artırmaktadır (Pavlou ve ark., 2007).

Öte yandan, bitkisel üretimde eksikliği en çok hissedilen besin elementlerinden biri olan P, ülkemiz topraklarında yüksek pH, kil ve kireç içeriği ile düşük organik madde ve toprak nemi gibi faktörler nedeniyle hızla bitkiler tarafından alınamayan bir forma geçtiği bilinmektedir. Bu durum, ülkemiz topraklarının %58'inde P seviyesinin yetersiz olmasına neden olmaktadır (Eyüpoğlu, 1999).

Fosfor eksikliğini gidermek amacıyla kullanılan P'li gübrelerin üretiminde ham madde açısından büyük oranda dışa bağımlı olmamız, dünya genelinde fosfat rezervlerinin azalması, topraklarımızda biriken P'nin neden olduğu antagonistik etkileşimler ve ötrofikasyon gibi çevresel sorunlar, P'li gübrelerin daha verimli ve bilinçli şekilde kullanılmasını zorunlu kılmaktadır.

Gübrelerin etkin kullanılmaması, yalnızca tarımsal verimliliği olumsuz etkilemekle kalmaz, aynı zamanda yeraltı suyu kirlenmesine ve sera gazı emisyonlarını artmasına da yol açarak çok çeşitli çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bunların üstesinden gelebilmek için, besin kullanım verimliliğini artıran ve çevresel zararları en aza indiren yenilikçi yaklaşımlar geliştirilmelidir. Gübrelerin verimliliğini artırarak içerdikleri besin elementlerinden bitkilerin daha fazla faydalanmasını sağlayabilecek yöntemlerden biri, gübreleri yavaş çözünen formlarda üretmektir. Kontrollü salımlı gübreler (KSG) ve yavaş salımlı gübreler (YSG), toprakta besin maddelerinin salınımını bitkilerin besin ihtiyacıyla daha uyumlu hale getirerek kayıpları en aza indirmek ve gübre kullanım verimliliğini artırmak için en etkili yöntemlerdendir (Geng ve ark., 2015; Qiao ve ark., 2016). Bu tür gübrelerin üretiminde kaplama materyali olarak farklı malzemeler tercih edilmektedir. Termoplastikler ve reçine bazlı polimerler gibi sentetik polimerlerin yanı sıra lignin, mumlar, biyokömür (BK), leonardit (L), kükürt (S), alçı ve zeolit gibi organik ve inorganik bileşenler en çok tercih edilenler arasında yer almaktadır. Sentetik polimerler (SP), besinlerin yavaş ve kontrollü salınımını sağlama konusunda oldukça etkili olsalar da yüksek maliyetli olmaları, biyolojik olarak parçalanmamaları ve çevreye zarar vermeleri önemli dezavantajlar arasındadır. Bu polimerlerin mikroorganizmalar tarafından bozunmaya karşı direnç göstermesi, her gübreleme sürecinin ardından toprakta kalıcı polimer kalıntılarının birikmesine neden olmaktadır.

Yıllık yaklaşık 50 kg/ha-1 seviyelerine ulaştığı bildirilen SP kalıntıları, özellikle mikroplastik kirliliği açısından ciddi ekolojik kaygılara yol açmaktadır. Bu durum, sürdürülebilir tarım uygulamalarıyla uyumlu, çevreye duyarlı alternatiflerin araştırılmasının gerekliliğini ortaya koymaktadır. Azotlu ve P'li gübrelerin, toplam gübre tüketimi içinde en büyük paya sahip olması, bu gübrelerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerin azaltılmasını gerektirmektedir. Bu doğrultuda, sürdürülebilir tarım politikaları kapsamında, bu gübrelerin kullanım verimliliğinin artırılması önemlidir. Bu bağlamda, biyolojik olarak parçalanabilir polimerler gübreler için umut vadeden kaplama malzemeleri olarak ortaya çıkmıştır. Bol miktarda bulunan, düşük maliyetli ve biyolojik olarak parçalanabilir olan nişasta,

potansiyel bir çözüm olarak ilgi görmüştür (Shaviv, 2005; Liu ve ark., 2013). Araştırmalar, özellikle uygun katkı maddeleriyle birleştirildiğinde nişasta bazlı kaplamaların besin salınımını etkili bir şekilde kontrol edebileceğini ve topraklarda N tutulmasını iyileştirebileceğini göstermektedir. Dahası, kimyasal veya fiziksel işlemlerle modifiye edildiğinde nişasta, özellikle kontrollü salınlı gübre formülasyonları için uygun hale getiren gelişmiş esneklik ve performans sergilemektedir. Bu tür modifikasyonların moleküler çapraz bağlanmayı kolaylaştırdığına ve polimer zincirlerindeki yükleri korumaya yardımcı olduğuna ve nişasta bazlı kaplamaların etkinliğini daha da artırdığına inanılmaktadır (Liu ve ark., 2008; Wu ve Liu, 2008).

Bu doktora tez çalışması, çevre dostu kaplama malzemeleri kullanılarak üre ve diamonyum fosfat (DAP) gübrelerinin salım özelliklerini iyileştirmeyi hedeflemiştir. Bu doğrultuda, doğal nişasta ve biyolojik olarak parçalanabilen maddelerle birlikte, organik kökenli mısır koçanı biyokömürü (MKB) ve leonardit (L) ile mineral esaslı arıtma çamuru külü (AÇK) gibi kolay bulunabilir ve ekonomik materyallerin, gübre kaplamalarında kullanıldığında çözünme süresi, kaplama kalınlığı, yüzey morfolojisi ve besin içeriği üzerinde olumlu etkiler yaratacağı öngörülmektedir. Ayrıca, bu malzemelerin çevresel sürdürülebilirliği destekleyerek atık yönetimine katkı sağlayacağı ve toprakta besin dengesinin korunmasına yardımcı olacağı varsayılmaktadır. Optimum kaplama formülasyonlarının belirlenmesiyle, besin kayıplarını en aza indiren, gübrelerin uzun süreli etkinliğini sağlayan ve dolayısıyla tarımsal üretimde verimliliği artıran bir sistemin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu bağlamda, geliştirilen kaplamaların, çevreye olan olumsuz etkilerin azaltılmasına ve sürdürülebilir tarım uygulamalarının yaygınlaştırılmasına katkı sunacağı öngörülmektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Toprakta Azot

Azot, bitkilerin büyüme süreçlerinde hayati bir rol oynayan ve tarımsal üretimde en sık eksikliği hissedilen besin elementlerinden biridir. Küresel çapta gelecekteki gıda ihtiyacını karşılamak için tarımsal üretimin yaklaşık %60-70 oranında artması gerektiği, buna bağlı olarak azotlu gübre gibi temel üretim girdilerine olan talebin %50 civarında yükseleceği öngörülmektedir (Anonymous, 2019). Toprakta azot, organik ve inorganik olmak üzere iki farklı formda bulunur. Toprak verimliliği açısından inorganik azot formları daha büyük bir öneme sahiptir, çünkü organik azotun bitkiler tarafından alınabilmesi için önce inorganik forma dönüşmesi gerekmektedir.

Bitkiler, azotu esas olarak inorganik formlar olan nitrat (NO_3^-) ve amonyum (NH_4^+) şeklinde alırlar (Miller ve ark., 2005). Topraktaki NO_3^- ve NH_4^+ düzeyleri; uygulanan azotlu gübre miktarı, toprak tipi, sıcaklık, nem gibi çevresel faktörler ve mikrobiyal aktiviteye bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Liu ve ark., 2016; Subbarao ve ark., 2013). Organik azot bileşikleri, mineralizasyon süreciyle mikrobiyal ayrışmaya uğrayarak bitkiler tarafından alınıp kullanılabilir hale gelen inorganik forma dönüştürülür (Kuzuyakov ve Xu, 2013). Bu süreç iki temel aşamadan oluşur: aminizasyon ve amonifikasyon. Aminizasyon, proteinlerin ve diğer organik N bileşiklerinin amino asitlere, aminlere ve üreye dönüşümünü ifade ederken; bu ürünlerin daha ileri ayrışmasıyla amonyum (NH_4^+) oluşumu amonifikasyon aşamasını oluşturur (Geisseler ve ark., 2010). Oluşan NH_4^+ , bitkiler tarafından doğrudan alınabilir olmasının yanı sıra, toprak mikroorganizmaları tarafından da kullanılabilir, ayrıca kil minerallerine adsorbe olabilir veya nitrifikasyon yoluyla nitrit (NO_2^-) ve ardından nitrat (NO_3^-) iyonlarına oksitlenebilir (Zhang ve ark., 2020). Nitrifikasyon süreci, toprakta bulunan ototrofik bakteriler (örneğin Nitrosomonas ve Nitrobacter) aracılığıyla gerçekleşir ve bu süreç, azotun toprakta hareketliliğini artırarak yer değiştirmesini kolaylaştırır ancak aynı zamanda yıkanma ve gaz kayıplarına da neden olabilir (Wrage-Mönnig ve ark., 2018).

Biyolojik bir süreç olan nitrifikasyon, topraktaki NH_4^+ konsantrasyonu, pH seviyesi, oksijen miktarı ve nitrifikasyon bakterilerinin yoğunluğu gibi faktörlerden etkilenmektedir (Castellano-Hinojosa, 2020). İyi havalandırılan, sıcak ve nemli topraklarda hızlı bir şekilde gerçekleşirken, toprak sıcaklığı 10°C 'nin altına düştüğünde yavaşlamaktadır (Lamb ve ark., 2014). Nitrat iyonları negatif yüklü olduğu için toprak içerisinde oldukça hareketlidir ve yıkanma yoluyla

taşınabilmektedir (Pal ve ark., 2020). Bu nedenle, yağışlı dönemlerde nitrifikasyon, istenmeyen bir durumdur. Toprakta su ile doygunluğun olduğu ve oksijen miktarının yetersiz kaldığı koşullarda, anaerobik organizmalar metabolik süreçlerinde oksijen kaynağı olarak NO_3^- iyonlarını kullanır. Denitrifikasyon olarak adlandırılan bu süreç sonucunda açığa çıkan azot gazları atmosfere salınmaktadır. Geleneksel tarımda en çok tercih edilen azot kaynaklarından biri üre gübresidir. Organik kaynaklarda azot genellikle NH_4^+ veya NO_3^- formunda bulunurken, ürede amid formundadır (Gamage ve ark., 2021). Üre, toprakta üreaz enzimi tarafından parçalanarak amonyağa ve karbondioksit döner. Çoğu toprak koşulunda, üre içeren gübrelerin uygulanmasını takiben bu hidroliz süreci oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Su, buharlaşma ve üreaz enziminin etkisiyle ürenin toprakta hızla ayrışması, bitkiler tarafından yeterince alınmadan amonyağa dönüşmesine yol açabilir (Sigurdarson ve ark., 2018).

Tarımsal üretimde kullanılan azotlu gübrelerin verimliliği düşük olup, uygulanan azotun %50'den fazlası yıkanma ve NH_3 buharlaşması nedeniyle kaybolmaktadır (Liu ve ark., 2019). Azot gübrelerinin düşük kullanım etkinliği, yalnızca ürün veriminde azalmaya neden olmakla kalmaz, aynı zamanda yüzey sularında yol açar ve nitroz oksit (N_2O) gibi sera gazlarının atmosfere salınımını artırarak çevresel sorunları tetikler (Ding ve ark., 2018). Daha yüksek verim elde etmek amacıyla aşırı miktarda azotlu gübre kullanımı, nitratin yeraltı sularına sızmasına ve su kaynaklarının kirlenmesine sebep olmaktadır (Pavlou ve ark., 2007). Bu olumsuz etkileri en aza indirmek için yavaş salımlı gübrelerin kullanımı büyük önem taşımaktadır. Yavaş salımlı azotlu gübreler, topraktaki azot salınımını yetiştirilen bitkilerin besin ihtiyacıyla daha iyi senkronize ederek azot kayıplarını azaltmakta ve azot kullanım verimliliğini artırmaktadır (Geng ve ark., 2015; Qiao ve ark., 2016).

2.2. Bitkide Azot

Azot, bitkilerin sağlıklı büyüme süreçlerini tamamlayabilmeleri için temel besin elementlerinden biridir ve bitki kökleri tarafından büyük miktarda alınır (Xu ve ark., 2012). Bitkilerin kuru madde içeriğinde azot oranının %1 ile %5 arasında değiştiği ifade edilmektedir (Marschner, 2012). Azot, bitki bünyesinde amino asitler, proteinler ve nükleik asitler gibi birçok organik bileşiğin yapısında yer alır. Bitkilerde fotosentez süreci ile azot arasında güçlü bir bağlantı bulunmaktadır. Bu nedenle, azot eksikliği durumunda fotosentez hızı azalır, yaprak alanı küçülür, klorofil miktarı düşer ve stomaların iletkenliği azalır. Sonuç olarak, bitkiler soluk

yeşil veya sarımsı bir renk alır ve büyüme hızı yavaşlar. Azotun bitki kökleri tarafından alımı, bitki hücrelerinde iyon dengesini ve pH seviyesini etkileyerek çeşitli fizyolojik değişimlere neden olur. Bitkiler, farklı azot formlarını aldıklarında, hücresel iyon dengelerini, membran potansiyellerini ve proton pompalama mekanizmalarını düzenleyerek hem hücresel hem de rizosfer pH seviyelerinde değişiklik oluştururlar (Feng ve ark., 2011).

Bitki bünyesinde NO_3^- iyonu miktarının NH_4^+ iyonundan daha yüksek olduğu belirtilmektedir (Güneş ve ark., 2010). Ancak bitkilerin hangi azot formunu tercih ettiği; türlerine, gelişim aşamalarına ve çevresel koşullara bağlı olarak değişebilir. Bitkiler, nitrat formunda azot aldıklarında kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg) ve potasyum (K) alımı artarken, aşırı amonyum alımı durumunda dihidrojen fosfat (H_2PO_4^-), sülfat (SO_4^{2-}) ve klor (Cl^-) gibi iyonların alımı da artış göstermektedir (Wang ve ark., 1994). Bitkiler çoğunlukla nitrat formundaki azotu tercih etmektedir. Ksilemde kolay taşınabilme özelliği sayesinde NO_3^- , kök vakuelleri ve göve arkede depolanabilir. Vakuollerde biriken nitrat, bitkide katyon-anyon dengesinin korunmasında önemli rol oynar. Ancak, nitratin bitki içerisinde işlevsel hale gelebilmesi için amonyağa indirgenmesi gerekmektedir. Bu süreçte bitkinin enerji ihtiyacı artış gösterir. NO_3^- iyonlarının indirgenmesi hem köklerde hem de göve arkede gerçekleşebilse de, emilen nitratin büyük bölümü (%5-95) köklerde indirgenmektedir. Köklerin indirgeme kapasitesini aşan NO_3^- iyonları ise göve arkeye taşınarak burada indirgenmeye devam eder (Leij ve ark., 1998; Liang ve Zhang, 2020). Amonyum iyonlarının büyük bir kısmı ise köklerde asimile edilerek aminoasitler ve amidler formunda ksilem aracılığıyla göve arkeye taşınmaktadır.

2.3. Toprakta Fosfor

Topraklarda bulunan toplam fosfor (TP) miktarı; ana materyal, iklim koşulları, organik madde içeriği, toprak yapısı ve ayrışma süreçleri gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Toprakların TP seviyesi genellikle %0,02 ile %0,15 arasında değişmekte olup, en yüksek konsantrasyonlar genellikle A horizonunda bulunurken, bitkiler tarafından tüketilmesi nedeniyle B horizonunun üst katmanlarında daha düşük seviyelere inmektedir (Sonmez ve Pierzynski, 2017). Topraklardaki toplam P'nin yaklaşık %20–80'i organik P formunda bulunmaktadır; bu aralık farklı ekosistemler ve toprak tiplerine göre değişkenlik gösterir (Darch ve ark., 2021; Turner ve ark., 2005). Organik P bileşikleri; özellikle inositol fosfatlar (örneğin fitatlar), fosfodiesterler (nükleik asitler, RNA/DNA) ve fosfolipitler gibi geniş ve heterojen gruplardan oluşur (Turner ve ark., 2005; Darch ve ark., 2021)

Topraklardaki organik P miktarı; iklim, bitki örtüsü, toprak tekstürü, kimyasal gübre kullanımı ve sulama uygulamaları gibi çevresel ve yönetsel etkenlere bağı olarak değışir. Özellikle yoğun gübre uygulaması veya organik madde katkısı yapılan sistemlerde bu oranlar daha yüksek olabilmektedir (Darch ve ark., 2021). Topraklardaki inorganik fosfor bileşikleri beş ana grupta toplanmaktadır: toprak çözeltisinde bulunan ve genellikle $H_2PO_4^-$ ile HPO_4^{2-} iyonlarını içeren fosfatlar, kalsiyum (Ca) içeren fosfat bileşikleri, demir (Fe) ve alüminyum (Al) fosfatları, kil minerallerine adsorbe olmuş P bileşikleri ve farklı mineraller içerisinde yer alan fosfat bileşikleridir. Bu inorganik fosfat bileşiklerinin türü büyük ölçüde toprak pH'sına bağıdır. Kireç oranı yüksek ve alkali pH'ya sahip topraklarda fosfor daha çok kalsiyum fosfat bileşikleri halinde bulunurken, asidik reaksiyon gösteren topraklarda ise Fe ve Al fosfatları şeklinde bulunmaktadır. Toprak profilinde değışiklik göstermekle birlikte, üst toprakta inorganik fosforlu bileşiklerin oranı yaklaşık %50 civarındadır (Aguilar & Heil, 1988).

Bitkiler açısından üç temel inorganik P fraksiyonu önem taşımaktadır: toprak çözeltisinde bulunan P, değışebilir P ve değışemez P. Toprak çözeltisinde bulunan fosfor, bitkiler tarafından doğrudan alınabilirken, değışebilir fosfor yüzeye tutunmuş halde olup hızla çözeltide serbest hale geçebilir. Buna karşın, değışemez fosfor kısa vadede bitkiler tarafından kullanılamaz (Sonmez, 1998; Mengel & Kirkby, 1987). Topraklarda çözünabilir fosfor genellikle kalsiyum fosfat bileşikleri ve adsorbe olmuş fosfor şeklinde bulunmaktadır (Penn ve Camberato, 2019). Toprak pH'sının düşük olması durumunda fosfat anyonları demir ve alüminyum oksitlerine daha güçlü bir şekilde adsorbe edilirken, pH yükseldiğinde özellikle pH 5.5 ila 6.75 aralığında çözeltideki OH^- ve HCO_3^- iyonlarının artışı, adsorbe fosforun çözünerek toprak çözeltisine geçmesine neden olur; bu süreç desorpsiyon olarak adlandırılmaktadır (Rupa ve ark., 2024; Penn ve Camberato, 2019). Adsorpsiyon süreci yalnızca toprak pH'sından değıl, aynı zamanda kil minerallerinin yüzey alanı ve yük yoğunluğundan da etkilenmektedir (Barrow, 1983; Hinsinger, 2001). Organik maddenin ayrışması da fosfor adsorpsiyonuna doğrudan ve dolaylı olarak etki eder; ayrışan organik maddeler içerisindeki fosfor, mineralizasyon yoluyla toprak çözeltisine geçerek adsorbe fosfor ile serbest fosfor arasında dinamik bir denge oluşturur (Turner ve ark., 2005; Darch ve ark., 2021).

Topraklarda P alımını etkileyen faktörler, fiziksel ve kimyasal olarak iki gruba ayrılmaktadır. Fiziksel etkenler arasında toprak havası, sıkışma durumu, nem oranı, sıcaklık ve toprak dokusu bulunurken, kimyasal faktörler içerisinde organik madde miktarı ve toprak pH'sı yer almaktadır (Stevenson & Cole, 1999). Türkiye

toprakları, sahip olduğu iklimsel özellikler, jeolojik yapı ve coğrafi konumun etkisiyle genellikle yüksek kil ve kireç içeriklerinin yanı sıra yüksek pH değerlerine ve düşük düzeyde organik maddeye sahiptir (Dinç ve ark., 1988). Bu tür kimyasal özellikler, P'nin toprak içinde bitkiler tarafından alınabilirliğini büyük ölçüde azaltmaktadır (Gallet ve ark., 2003; Fransson ve ark., 2003). Fosfor, diğer besin elementlerinden farklı olarak, toprağa verildiğinde yüksek oranda sabitlenmektedir; uygulanan P'li gübrelerin yaklaşık %80'i toprak partiküllerine adsorbe edilmekte, çökelmekte veya organik bileşikler oluşturarak bitki tarafından kullanılamayan formlara dönüşmektedir (Holford, 1997; Shin ve ark., 2004). Bu nedenle, toprakların P tutma kapasitelerinin belirlenmesi, uygun gübreleme stratejilerinin oluşturulması açısından kritik önem taşımaktadır.

2.4. Bitkide Fosfor

Fosfor (P), bitki yaşamı için temel makro besin elementlerinden biridir ve genellikle azottan sonra en çok ihtiyaç duyulan ikinci besin olarak kabul edilir. Bitkilerde P, enerji dönüşüm süreçlerinde ve hücresel metabolizmada kilit rol oynayan ATP (adenozin trifosfat), NADPH, nükleik asitler ve fosfolipitlerin yapısında yer alır (Raghothama, 1999; Schachtman ve ark., 1998). Bu nedenle, P eksikliği, hücre bölünmesi, protein sentezi ve fotosentez gibi birçok yaşamsal süreçte aksamalara neden olur. Fosfor, bitkiler tarafından ağırlıklı olarak ortofosfat ($H_2PO_4^-$ ve HPO_4^{2-}) formlarında alınır. Ancak, toprakta mevcut toplam P miktarı yüksek olsa da, bitkilere yararlı (alınabilir) formda P genellikle oldukça sınırlıdır. Bunun nedeni, fosfat iyonlarının toprakta Fe^{3+} , Al^{3+} veya Ca^{2+} iyonlarıyla birleşerek çözünmeyen bileşikler oluşturmasıdır (Holford, 1997; Vance ve ark., 2003). Özellikle pH değeri düşük asidik topraklarda P, Fe ve Al fosfatları şeklinde tutulurken, kireçli alkali topraklarda Ca fosfat formunda çökerek bitki alımına kapanır (Marschner, 2012).

Fosfor eksikliği durumunda bitkilerde büyüme geriliği, morumsu renklenme, kök gelişiminde zayıflık ve ürün veriminde ciddi düşüşler gözlemlenir (Grant ve ark., 2001). Bitkiler bu duruma karşı bazı adaptasyon mekanizmaları geliştirir; örneğin kök yüzey alanını artırma, organik asit salgılama veya mikorizal birliktelikler kurarak fosfor alımını optimize etme eğilimindedirler (Richardson ve ark., 2009). Bu nedenlerle, P'nin toprakta varlığı kadar, bitki tarafından alınabilir formda bulunması da tarımsal üretkenlik açısından büyük önem taşımaktadır. Doğru gübreleme stratejileri, toprak pH'sının düzenlenmesi ve biyolojik yöntemlerle P mobilizasyonunun artırılması, bitkisel üretimde sürdürülebilirliğin temel

taşlarındandır.

2.5. Konvensiyonel Gübreler

Kimyasal gübrelerin uygulanması, yoğun tarımda vazgeçilmez bir unsur olup, artan küresel gıda talebini karşılamak için hayati bir rol oynamaktadır. Ancak, kimyasal gübrelerin bilinçsiz ve aşırı kullanımı, tarımsal üretimde verimliliği artırmanın yanı sıra, çevresel sürdürülebilirliği tehdit eden önemli bir faktör haline gelmiştir. Özellikle N, P ve potasyum (K) içeren kimyasal gübrelerin tarımda etkinliği, bitkilerin besin alım kapasitesine ve toprağın besin tutma potansiyeline bağlıdır. Fakat literatürde de belirtildiği üzere, uygulanan gübrelerdeki besin maddelerinin tamamı bitkiler tarafından alınmaz ve büyük bir kısmı farklı yollarla kayba uğrar (Feng ve ark., 2015). Gübre kayıplarının en büyük nedenlerinden biri, bu bileşiklerin yüksek çözünürlüğü ve düşük moleküler ağırlığa sahip olmaları nedeniyle, yıkanma ve gaz formunda atmosfere karışma eğilimidir (Zhou ve ark., 2015). Bu bağlamda çalışmalar, uygulanan azotlu gübrelerin yaklaşık %40–60'ının, fosforlu gübrelerin ise yalnızca %10–25'inin bitkiler tarafından kullanılabildiğini, geri kalan kısmının toprakta sabitlenerek yarayışsız forma dönüştüğünü veya çevresel yollardan sistem dışına taşındığını ortaya koymaktadır (Zhang ve ark., 2022). Potasyum ise diğer makro besinlere kıyasla daha az kayba uğrasa da, özellikle hafif tekstürlü ve düşük kil içeriğine sahip topraklarda %20–50 oranında yıkanma ve bitki hasadı yoluyla sistemden uzaklaşabilmektedir (White ve ark., 2023). Bu veriler, mevcut gübre yönetimi uygulamalarının etkinliğini sorgulamakta ve besin kullanım verimliliğini artırmaya yönelik stratejilerin önemini vurgulamaktadır. Mahsullerin ilk yıl boyunca azot ve potasyumun yalnızca %50-60'ını, fosforun ise %10-25'ini asimile edebildiği, takip eden yıllarda ise bu oranın %1-2 daha azaldığı bildirilmektedir (Lubkowski ve ark., 2015). Bu durum, kimyasal gübrelerin düşük kullanım etkinliğini ve tarımsal girdilerin büyük bir kısmının kaybolduğunu göstermektedir. Gübrelerin düşük alım oranları ve yüksek kayıpları, yalnızca ekonomik açıdan tarımsal maliyetleri artırmakla kalmayıp, aynı zamanda su kaynaklarının ötrofikasyonuna (Sonmez ve ark., 2009), toprak tuzluluğunun artmasına ve hava kirliliğine neden olarak ekolojik dengeyi de bozmaktadır. Dolayısıyla, tarımsal üretimde gübre kullanım etkinliğini artıracak ve çevresel etkileri en aza indirecek sürdürülebilir gübrelere duyulan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır.

Toprağa gübre uygulanması, tarımsal üretimde verimliliğin sürdürülmesi ve artırılması açısından önemli bir süreçtir. Toprak verimliliği, yalnızca bitkilere gerekli besin maddelerinin sağlanmasıyla değil, aynı zamanda organik madde miktarının

korunması, su tutma kapasitesinin iyileştirilmesi, pH dengesinin sağlanması ve mikroorganizma faaliyetlerinin desteklenmesiyle doğrudan ilişkilidir (Benton, 2012).

Verimli ve sağlıklı bir toprak, bitkilerin gereksinim duyduğu tüm temel besin maddelerini yeterli düzeyde ve kolayca alınabilir formlarda içermelidir. Bitkilerin gelişimi için gerekli olan besin elementleri, genellikle toprak çözeltisinde anyon veya katyon formunda bulunur ve kökler tarafından emilerek metabolik süreçlerde kullanılır.

2.6. Kontrollü -Yavaş Salımlı Gübreler ve Önemi

Birleşmiş Milletler Tarım Örgütü (FAO) verilerine göre, dünya çapında tarımsal gübre kullanımı sürekli artmaktadır. 2013 yılında dünya genelinde kullanılan gübre miktarının 182,8 milyon ton olduğu tahmin edilirken, 2018’de bu miktar 199,4 milyon tona yükselmiştir (FAO, 2015). 2018-2019 döneminde dünya genelinde yaklaşık 188 milyon ton gübre tüketilmiştir. 2023 yılına gelindiğinde ise, gübre talebinin yıllık ortalama %1,3 artış göstererek 203 milyon tona ulaşması beklenmektedir (IFA, 2019). Tarımda en yaygın kullanılan üç ana gübre türü; azot (N), fosfor pentoksit (P_2O_5) ve potasyum oksittir (K_2O). Azot gübresi, tarımda en çok tercih edilen gübredir.

Tarımda verimliliği artırmak ve çevresel etkileri en aza indirmek amacıyla, besin maddelerinin kontrollü salınımını sağlayan gübre teknolojileri giderek önem kazanmaktadır. Kontrollü ve yavaş salımlı gübreler, bitkilere uzun süreli besin desteği sağlarken, besin kayıplarını ve toprak kirliliğini azaltmada etkili çözümler sunmaktadır. Son yıllarda, kontrollü ve yavaş salımlı gübreler, tarımda besin yönetimi açısından sürdürülebilir bir çözüm olarak daha fazla ilgi görmeye başlamıştır. Tarımsal üretimde mineral gübrelerin yoğun kullanımı nedeniyle ortaya çıkan besin kayıpları, önemli seviyelere ulaşmıştır (Barrows ve Kilmer, 1963; Sharpley ve ark., 2001; De Jong ve ark., 2009; Dutta ve ark., 2016). Bu durum, yalnızca ekonomik açıdan değil, çevresel etkiler bakımından da büyük bir sorun teşkil etmektedir. Gübrelerin besin bileşenlerinin toprakta derinlere yıkanması ve yeraltı sularının kirlenmesi, bu etkiler arasında yer alırken, aynı zamanda sera gazlarının atmosfere salınması, iklim değişikliğine sebep olmaktadır (Fahad ve ark., 2021a, 2021b, 2021c, 2021d, 2021e; Bertol ve ark., 2017; Vatn ve ark., 2006; Drury ve ark., 2014; Parton ve ark., 2001; Uzoma ve ark., 2015; Congreves ve ark., 2016a; Rochette ve ark., 2018).

Geri dönüşü olmayan besin kayıpları ve çevresel kirlilikle mücadele etme çabaları doğrultusunda geliştirilen gübreler, son yıllarda daha fazla rağbet görmektedir (He ve ark., 2018; Holly ve ark., 2018). Kontrollü ve yavaş salınlı gübrelerin kullanımı, aşırı gübrelemenin ve çevresel kirliliğin etkilerini azaltırken, bitkilerin düzenli ve dengeli bir şekilde beslenmesini de sağlar.

Farklı KSG türleri geliştirilmiş olup, piyasada çeşitli seçenekler mevcuttur. Yavaş salınım teknolojileri, kimyasal ve fiziksel reaksiyonlar, kaplama yöntemleri gibi çeşitli tekniklerle sağlanmaktadır. Bu bağlamda, biyolojik olarak parçalanabilen polimerler, özellikle yenilenebilir doğal polimerler, çevreye zarar vermeyen bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Böylece biyolojik olarak parçalanamayan malzemelerin çevreye verdiği zararın önüne geçilmeye çalışılmaktadır. KSG-YSG'lerin etkinliğinin temel unsuru, kullanılan kaplama malzemeleridir. Bu malzemeler, gübre granüllerinin etrafında koruyucu bir katman oluşturarak, besin maddelerinin toprağa yavaşça salınmasını sağlar. KSG üretiminde kullanılan farklı kaplama malzemeleri, her biri kendine has özelliklere sahip olup, farklı salınım mekanizmalarına sahiptir. Bu kaplamalar, bitki ve toprak ihtiyaçlarına göre özelleştirilebilir, böylece bitkilerin doğru besin dengesini alması ve çevresel etkilerin en aza indirilmesi sağlanır.



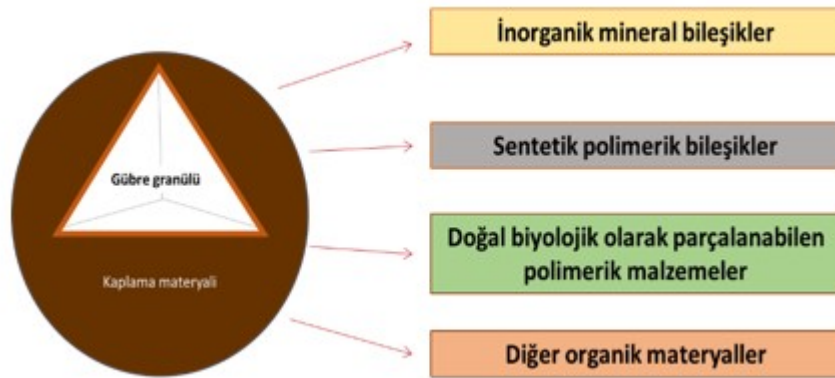
Şekil 2.1. Kaplamalı üre granülünün yavaş salınımı (Öztürk vd.,2024)

Yavaş salınlı gübreler, içerdikleri besin elementlerinin toprakta çözünme hızına ve çevresel faktörlere bağlı olarak daha uzun bir sürede serbest bırakıldığı organik ya da inorganik bileşenlerden oluşan katı veya sıvı formdaki gübrelerdir. Geleneksel gübreleme yöntemleri ile kıyaslandığında, YSG bitkilere besin maddelerini daha yavaş iletir. Ancak, bu tür gübrelerde besin salınımının süresi, hızı ve mekanizması tam anlamıyla kontrol edilememektedir. Çözünme hızı, toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine, özellikle de mikroorganizmaların faaliyetlerine bağlı olarak önemli değişiklikler gösterebilir. Kontrollü salınlı gübreler ise

salınım mekanizmasının ve hızının daha iyi yönetilebildiği sistemlerdir. Bu yöntemle, tek seferde yapılan uygulama ile bitkinin besin ihtiyacı dengeli bir şekilde karşılanabilir. Ayrıca, aşırı gübre kullanımına bağlı olumsuz etkileri azaltmak ve besin maddelerinin kontrollü bir şekilde salınımını sağlamak amacıyla KSG'ler genellikle polimer kaplamalarla veya matris yapı içine hapsedilerek üretilmektedir. Bu kaplama teknolojisi, besinlerin kontrollü bir biçimde serbest bırakılmasını sağlarken, gübre kayıplarını azaltarak çevreye olan olumsuz etkileri de en aza indirir. KSG'de salınım süreci, kullanılan kaplama malzemesinin difüzyon özelliklerine göre şekillenir (Azeem ve ark., 2014; Al-Zahrani, 1999).

2.7. Kaplama Materyalleri

Kontrollü ve yavaş salınımlı gübrelerin etkinliği, büyük ölçüde kullanılan kaplama materyallerine bağlıdır. Kaplama materyalleri, gübre granüllerinin etrafını sararak su ile etkileşimini kontrol eder ve besinlerin belirli bir zaman diliminde kontrollü bir şekilde salınmasını sağlar. Kaplama materyalleri genel olarak iki ana gruba ayrılmaktadır: inorganik bileşenler ve organik polimerler (Trenkel, 2010). İnorganik materyaller arasında kükürt, bentonit ve fosfojips bulunurken, organik polimerler ise sentetik (poliüretan, polietilen, alkid reçinesi vb.) ya da doğal (nişasta, kitosan, selüloz vb.) olabilir. Ayrıca, son araştırmalar organik kaplama materyalleri olarak biyokömür, reçine ve polifenollerin de kullanılabileceğini ortaya koymaktadır (Mumtaz ve ark., 2019; Wang ve ark., 2020; Shi ve ark., 2020).



Şekil 2.2. Gübre kaplamasında kullanılan materyallerin kategorik sınıfları (Küçükyıldırım ve Aydemir, 2023)

İnorganik kaplama materyalleri genellikle kükürt ve çeşitli mineraller gibi bileşenler içerir. 1961 yılında Tennessee Valley Authority (TVA) tarafından geliştirilen kükürt tabanlı kaplama materyali olan kükürt kaplı üre (SCU), erken

dönemlerde kullanılan kaplama türlerinden biridir. Ancak, bu tür kaplamalar, genellikle suyla temas ettiklerinde "salınma etkisi" adı verilen gübre besin maddelerinin ani serbest bırakılması veya "kilitlenme etkisi" adı verilen uzun süreli serbest bırakılmama sorununu yaratabilmektedir. Bu durum, besin maddelerinin bitkilerin ihtiyaçlarına uygun şekilde serbest bırakılmasını engellemektedir. Bu sorunu çözmek amacıyla, yaklaşık olarak %38,5-42 N, %11-15 S ve %2'nin altında polimer kaplama içeren düşük maliyetli kükürt ve polimer bazlı hibrit kaplamalar geliştirilmiştir. Ancak, bazı iyileştirmelere rağmen, bu kaplamalarda hâlâ "salınma" ve "kilitlenme" özelliklerinin mevcut olduğu gözlemlenmiştir (Trenkel, 2010).

2.8. Kontrollü ve Yavaş Salımlı Gübrelerde Kaplama Materyallerinin Kullanımı

Geleneksel yöntemlerde karşılaşılan problemlerin çözülmesi amacıyla, kontrol edilen ve yavaş salınım gösteren gübrelerin üretimi ve kullanımı giderek daha fazla artmaktadır. Bu tür gübreler, içerdiği besin maddelerinin suya çözünürlüğü ve bitkinin bulunduğu çevresel koşullara bağlı olarak daha yavaş bir şekilde salınır ve uzun süreli etki gösterir. Aşırı gübre kullanımının yol açtığı olumsuz etkileri en aza indirmek ve gübrelemede besin maddelerinin kontrolünü sağlamak için, gübreler matris yapılar içinde hapsedilerek veya polimer kaplamalarla hazırlanır. Böylece besin maddelerinin serbest bırakılması kontrol edilir, gübre kayıpları ve çevresel kirlilik azaltılabilir (Azeem ve ark., 2014; Al-Zahrani ve ark., 1999). Ayrıca, kaplama malzemeleri, aşırı yağış ve sulama sonucu gübre içerisindeki besin elementlerinin yer altı sularına karışmasını azaltmaktadır. Bunun yanı sıra, seçilen kaplama malzemesinin doğada hızlı bir şekilde bozulabilen, toprak ve çevre kirliliğine yol açmayan, yüksek üretim maliyetine neden olmayan özellikte olması gerekmektedir. Azot yıkanmasını yavaşlatmak için kontrolü salımlı üre, son zamanlarda dünya çapındaki çiftçiler tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Yavaş salımlı üre, hidrofobik polimerler ya da matrisler ile kaplanmış granüler ya da Tablotler biçiminde üretilebilir; burada çözünebilir aktif maddeler, çözünme hızını sınırlamak için bir süreklilik içinde dağıtılır. Üre kaplamaları organik polimer ve mineral bazlı inorganik kaplamalar olarak ikiye ayrılabilir. Yavaş salımlı gübreler genellikle granül gübrenin kaplanmasıyla çekirdeğe su girişini kontrol etmek için yüzeyde fiziksel bir bariyer oluşturulmasıyla üretilmektedir (Wang ve ark., 2010).

Wen ve ark. (2017), su tutma özelliklerini arttırmak için bentonit ile aşılansız biyokömür/süper emici polimer ile bir KSG hazırlamışlardır. Biyokömürü, KSG uygulaması için uygun hale getiren güçlü bir sorpsiyon kabiliyetine sahip olduğu

kullanan araştırmacılar, üretilen gübrenin içeriğinin %70'inin bir aydan uzun bir süre içinde yavaş bir şekilde salındığını bildirilmiştir. Benzer teori ve kümülatif salım, ayrıca uygun mineral bağlayıcının, yüzey adsorpsiyonu ve organik/mineral etkileşimi yoluyla N tutulumunu artırabileceğini bildirmiştir (Shi ve ark., 2020). Mümtaz ve arkadaşları (2019) maleik anhidrit ile reçine katkı maddesi kullanarak kaplanmış bir KSG hazırlayıp bunun üre salınımını yavaşlatmak için etkili bir bariyer olduğu belirtmişlerdir. (14 günde %45). Dubey ve Mailapali (2019), zeolit kaplı üre gübresini farklı bağlayıcılar (mısır ve patates nişastası, bentonit, beyaz çimento, akrilik polimer) kullanarak formüle etmişlerdir. Akrilik polimerin, yüksek ezilme mukavemetine sahip stabil bir KSG oluşturduğu ve suda 8 saat sonra yavaşça %54 N saldığı için en etkili bağlayıcı olduğu gösterilmiştir (Pereira ve ark., 2015). Yang ve ark. (2010), üre kaplamak için balmumu ve poliüretan (PU) katkılı polistiren hazırlamışlardır. Deneylerden birinin aynı kaplama yüzdesiyle salım oranını düşürmede PU'nun daha etkili olduğunu göstermektedir. Çünkü mum, suya salımın erken aşamalarında kaplamaya nüfuz etmesini engelleyemez. Artan granül boyutu, gereken oranı ve kaplama malzemesini de azaltır, dolayısıyla üretim maliyetini düşürür.

Nişasta, bulunabilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle kaplama malzemesi için en çok araştırılan doğal polimerdir. Nişastalara anyonik veya katyonik bir karakter kazandırmak için kimyasal modifikasyon işlemi gerçekleştirilir. Kimyasal modifikasyon yoluyla nişastalar, tarım ve gıda işleme endüstrilerinde ve çeşitli teknik sektörlerde uygulamalarını sağlayan ek özellikler kazanır. Modifiye nişastalar dünya çapında tahmini 6.8 milyon tonluk bir hacmi temsil etmektedir ve hala küresel nişasta pazarının hızla büyüyen bir segmentidir (Xiaofei ve ark., 2004; Glibert ve ark., 2006). Rychter ve arkadaşları (2016) yaptıkları bir çalışmada plastikleştirici olarak işlev gören üre ile nişasta bazlı bir KSG hazırlamıştır. Plastikleştiricinin, matrisin mekanik özelliklerini ve kristallliğini etkileyen nem içeriğini azalttığı gösterilmiştir. Daha yüksek üre içeriği salınımı yavaşlatır, ancak yeterli olmadığı (12 saatte %75 besin salınımı) ve uzun süreli uygulamalar için hidrofobikliği artırmada daha fazla modifikasyon yapılması gerektiği bildirilmiştir. Niu ve Li'nin (2012)' benzer çalışmasında hidrofobikliği artıran vinil asetat ile katkılanmış nişasta kullanılmıştır. Bu durum, şişme yeteneklerini azaltır, kapsülleme verimliliğini artırır ve önceki çalışmadan daha yavaş olan 30 saatte besin kümülatif salınımını %50'ye düşürür. Giroto ve arkadaşları (2019) bir nişasta/melamin/üre KSG geliştirdi ve daha yüksek melamin içeriğinin, ürenin amin grubu ile melamin ve nişasta arasındaki etkileşime bağlı olarak salınımı yavaşlattığını bildirmiştir (120 saatte %40). Versino ve arkadaşları (2019), plastikleştirici olarak üre, takviye maddesi olarak ise küspe ile

nişasta bazlı kaplama malzemesi geliştirmesiyle benzer çalışmalar bildirmiştir. Bu durum, mekanik özellikleri iyileştirir ve önceki çalışmalarla uyumlu olarak, artan üre içeriği ve takviye maddesi, salınımı geciktiren etkileşimleri desteklemektedir.. Bu kompozit, 15 günde ürenin %95'ini salarak önceki çalışmalara göre daha iyi yavaş salınım özelliği sağlamıştır.

Üre ve disodyum tetraborat ile muameleden sonra, doğal nişastanın fiziksel ve kimyasal özellikleri, kaplama gereksinimlerini karşılayacak şekilde geliştirilebilir (Levine ve ark., 1959; Tudorachi ve ark., 2000; Ding ve ark., 2013). Bu katkı maddeleri, nişastanın basit yapılarını uzun zincirli karmaşık reolojik tepki ağlarına dönüştürme yeteneğine sahiptir (Jin ve ark., 2012; Czech ve ark., 2013). Üre, bu formülasyonda bir plastikleştirici görevi görür ve polimer zincirlerinin hareketini sağlar. Disodyum tetraborattan ayrılan borat iyonları molekülerin çapraz bağlanmasını kolaylaştırır. Disodyum tetraboratın ayrışması sırasındaki serbest sodyum iyonlarının, polimer zincirleri üzerindeki yükleri koruduğu bilinmektedir (Jin ve ark., 2012). Jelatinleşme oranını çapraz bağlama derecesi yönettiğinden, bu katkı maddelerinin küçük bir miktarı nişasta dispersiyonunun reolojik özelliklerini büyük ölçüde değiştirebilir. Çapraz bağlama ayrıca nişasta granüllerinin yüksek sıcaklıkta ve karıştırma hızlarında çatlamasını da azaltır. Levine ve arkadaşlarının (1959) nişasta modifikasyonunu baz alan Ibrahim ve arkadaşları (2019), çalışmalarında doğal nişasta ve modifiye nişastanın üre gübresinde kaplama üzerindeki etkinliğine baktıklarında, kimyasal olarak modifiye edilmiş nişastanın, doğal nişastaya göre zamanla daha iyi stabilite ve mekanik mukavemet sergilediği görülmüştür. Ayrıca kaplanmamış üre granülleri, hafif çalkalama sırasında 6 dakika içinde suya salınırken, kaplanmış ürenin tamamen salınması yaklaşık 32 dakika sürmüştür (Ibrahim ve ark., 2019).

Farklı çalışmalar, düşük maliyetli kükürt tabanlı materyallerin, fosfojips ve jips gibi bileşenlerin kullanımını rapor etmiştir. Bu malzemeler, suda az çözünürlük gösterir, toprak pH'ını değiştirmez ve bitkilere sülfat iyonları sağlar (Vashishtha ve ark., 2010). Ibrahim ve arkadaşları (2014), jips ve kükürt oranlarının farklı kombinasyonları ile yapılan kaplama çalışmalarında, eşit miktarda jips ve kükürdün en iyi verimliliği sağladığını ve üre salınımını en düşük seviyeye indirdiğini belirlemiştir. Babadi ve arkadaşları (2015) ise benzer bir çalışmada jips/toprak ve magnezyumlu kireç kaplama kullanarak aynı başarıyı elde etmiştir. Yapılan çalışmalarda üre salınımı, sırasıyla 5 saat sonra 2,15 mol/L-1 ve 2,5 mol/L-1 olarak ölçülmüştür. Geleneksel üre ile karşılaştırıldığında, bu kaplamalar hala daha hızlı salınım sağlasa da SCU'ya göre daha hızlıdır. Ayrıca, parafin kaplamanın kalınlık ve

parçacık boyutunun artırılması, salınım hızını önemli ölçüde yavaşlatmaktadır (Yu ve Li., 2019).

Toprakta düzenleyici olarak kullanılabilen mineraller arasında hidroksiapatit, bentonit, zeolit ve attapulğite gibi malzemeler incelenmiş ve bu minerallerin toprak fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirip bitki büyümesini teşvik eden iyon değişim özelliklerine sahip olduğu belirtilmiştir (Dixon, 1991). Kottegoda ve arkadaşları (2017), üre-hidroksiapatit (HA) nanohibrit KSG'yi geliştirmek için nanoteknolojiyi kullanmış ve bu malzemenin su içinde üreyi bir hafta boyunca yavaşça saldıgını gözlemlemiştir. Elhassani ve arkadaşları (2019), lignoselülozik biyokütle ile kaplanmış hidroksiapatit içeren üreyi geliştirerek bu kaplamanın salınım hızını geciktirdiğini ve besin maddelerinin %75'inin 55 gün boyunca sürekli serbest kaldığını göstermiştir. Dubey ve Mailapalli (2019), farklı bağlayıcılar kullanarak zeolit kaplı üre gübresi üretmiştir. Çalışma, akrilik polimerin kararlı bir KSG oluşturduğunu ve su içinde 8 saat sonra %54 N serbest bıraktığını göstermektedir. Pereira ve arkadaşları (2015), KSG üretimi amacıyla bentonit nanokompozitlerine hidrofilik özellik gösteren poliakrilamid ya da hidrofobik özellikteki polikaprolakton polimerlerini entegre etmişlerdir. Poliakrilamid hidrojel, bentonit/üre nanokompozitiyle etkileşime girerek su ile yarışmakta ve bu durum üre salınımını geciktirmektedir. Ayrıca, bentonitin katyonlarla dengelenmesi sayesinde NH_4^+ iyonlarının yapıya adsorbe edilmesi mümkün hale gelmektedir. Toplam salınım oranı en düşük %8 olarak ve 8 saatlik sürede tespit edilmiştir. Bu salınım hızı, Xiaoyu ve arkadaşları (2013) elde ettiği sonuçlara kıyasla daha yavaştır. Hermida ve Agustian (2019), nişasta ve hidroksipropil metilselüloz (HPMC) bağlayıcıları kullanarak bentonit içeren KSG formülasyonu yapmış ve HPMC içeren KSG'nin hidrofilikliği nedeniyle daha hızlı bir salınım sağladığını, nişasta içeren KSG'nin ise 8 saat içinde ürenin %25'ini serbest bıraktığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada, minerallerin ve bağlayıcıların, moleküller arasında Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşimler aracılığıyla fiziksel çekim sağladığı ve salınımı yavaşlattığı önerilmektedir. Paligorskit, etil selüloz (EC) ve karboksimetil selüloz (CMC/HEC) ile modifiye edilerek, salınımın önceki çalışmalara göre daha yavaş olduğu, üç günde %15'e kadar serbest bırakıldığı bildirilmiştir (Ni ve ark., 2011). KSG formülasyonlarında kullanılan bazı inorganik malzemeler ile besin içeriğinin %75'ini serbest bırakma süresini Çizelge 2.1'de özetlemektedir.

Çizelge 2.1. Bazı kükürt ve mineral bazlı KSG'ler üzerine yapılan çalışmalar ve temel bulguları (Lawrencina ve ark., 2021).

Kükürt Bazlı				
Malzeme	Modifiye	Araştırma bulguları	Salım süresi	Referanslar
Alçı	Kükürt/parafin ; öğütülmüş magnezyum kireç//poliol	Hidrofobik dolgu macununun eklenmesi salınımı yavaşlatır.	Yok	(İbrahim vd., 2014; Babadi vd., 2015)
Fosfo-alçı	Parafin mumu/Span-80	Emülgatörün eklenmesi, parafin yapışmasının artması nedeniyle salınım oranını önemli ölçüde azaltır.	10 gün	(Yu ve Li, 2019)
Mineral Bazlı				
Hidroksiapatit (HA)	Lignoselülozik biyokütle	HA ile kimyasal bağ nedeniyle üre adsorpsiyonu yavaş salınım ile sonuçlanır.	5 dk-3 gün	(Kattegoda vd., 2017; Elhassan vd., 2019)
Bentonit	Nişasta, hidroksi propil metilselüloz (HPMC); hidrofilik polimer (poliakrilamid) ; hidrofobik polimer (polikapolakton)	Nanokompozit üstün kontrollü bir salım sağlar. Üre salınım hızı bağlayıcı tipinden etkilenir ve adsorpsiyon nedeniyle yavaşlar	2 gün	(Xiaoyu vd., 2013; Hermida ve Agustion, 2019; Pereira vd., 2015)

Yang ve arkadaşları (2012), üreyi kaplamak amacıyla polistiren üzerine balmumu ve poliüretan (PU) katkılı bir malzeme geliştirmiştir. Yapılan testler, aynı

kaplama oranına sahip PU'nun, balmumunun erken aşamada suyun geçişini engelleyemediğini, bu yüzden salınım hızını daha etkili şekilde azalttığını ortaya koymuştur. Ayrıca, Tablot boyutunun büyümesi, aynı salınım hızını elde etmek için gereken kaplama malzemesi miktarını azaltarak üretim maliyetlerini düşürmektedir. Li ve arkadaşları (2016), saf PU ve farklı yapısal özelliklere sahip mezogözenekli silika dolgulu kaplamalarla üre geliştirmiştir (lifli, nanoçubuk ve küresel formasyonlar). Farklı morfolojiler, gözenek yapısını önemli ölçüde etkileyerek salınım hızını değiştirmektedir. En etkili morfoloji, PU ve mezogözenekli silika arasında bir ağ oluşturan çubuk benzeri yapıdır ve bu yapı, içeriğin %80'ini 80 gün boyunca salılabilmektedir. Dai ve arkadaşları (2020), farklı hidrofobik özelliklere sahip PU ve hidroksipropil-terminasyonlu polidimetilsiloksan (HP-PDMS) ile kaplanmış üre gübresi geliştirmiştir. İçeride hidrofilik, dışarıda ise hidrofobik katmanlar kullanarak ürenin difüzyon direnci artırılmış ve 60 günün üzerinde salınım sağlanmıştır. Dereceli hidrofobik kaplama katmanları, aynı salınım hızını elde etmek için gereken kaplama kalınlığını azaltır, bu da maliyeti önemli ölçüde düşürür.

Başka bir çalışmada, Fe₂O₃ nanodolgu içeren polieter sülfon adlı yeni bir polimer sınıfı kontrollü salım gübresi olarak kullanılmıştır (Emami ve ark., 2017). Fe₂O₃ nanopartiküllerinin eklenmesi, kaplama tabakasını kalınlaştırarak besin maddelerinin salınımını yavaşlatmaktadır. Fe₂O₃ nanopartiküllerinin kullanılması, kapsüllerin manyetik güçle geri kazanılmasını ve yeniden kullanılmasını sağlar, ancak salınım hızı, önceki uygulamadan kaynaklanan içerik birikimi nedeniyle 2-3 döngü sonrasında artma eğilimindedir. Çevresel artmasıyla birlikte, biyo-bozunur sentetik polimerler kaplama materyali olarak yoğun şekilde incelenmiştir. Alifatik poliestерler gibi sentetik biyo-bozunur materyaller, hidrofilik özelliklere sahip olup hidrolitik olarak bozunabilirler. Ye ve arkadaşları (2020) ve Bi ve arkadaşları (2020), farklı alifatik poliestер türlerinin kaplama malzemesi olarak kullanımını onaylamışlardır. Bu çalışmalar, kaplı gübre boyutunun büyütülmesi ve matris içindeki daha küçük üre kristallerinin kullanılmasıyla bozunma ve salınım hızının yavaşladığını göstermiştir. Ye ve arkadaşları (2020) tarafından yapılan araştırmalar, 3 ay sonra %82'lik bir bozunma oranı bildirmiştir.

Hidrojel, su tutma kapasitesini artırarak sulama sıklığını azaltabilme yeteneği nedeniyle son yıllarda büyük bir ilgiyle incelenmektedir. Sarkar ve Sen (2018), polivinil alkol (PVA) temelli hidrojel kullanarak üre salınımı sağlamıştır. Bu hidrojel, ilk gününde yalnızca %15-20 oranında üre salarken, hacminin %250'sine kadar genişleyebilme kapasitesine sahiptir. Ayrıca, bu kontrollü salım gübresinin, üreye karşı ilgisi nedeniyle Fe (III) iyonlarını adsorbe edebilmesi ve bitkilere olan

toksik etkileri azaltması sağlanmıştır. Chen ve arkadaşları (2018), hidrofilik PVA'nın salınım hızına etkisinin sınırlı olduğunu belirterek, PVA/biyokömür bazlı KSG formülasyonu geliştirmiştir. Biyokömür, mekanik dayanıklılığı artırmak ve biyobozunurluğu iyileştirmek amacıyla destek malzemesi olarak kullanılır, çünkü mikroorganizmaları adsorbe etme yeteneğine sahiptir. Pirinç biyokömürü, diğer bitkisel biyokömürlere göre daha az hidrofilik OH- gruplarına sahip olup, üreyi daha sıkı ve yoğun bir şekilde kaplayarak besin maddelerinin %60'ını 22 gün içinde serbest bırakmasını sağlar. Çizelge 2.2'de, son yıllarda KSG'leri formüle etmek için kullanılan bazı sentetik polimerleri ve bu polimerlerin besin içeriğinin %75'ini serbest bırakmak için gereken süreyi özetlemektedir.

Çizelge 2.2. Bazı sentetik polimer bazlı KSG'ler üzerine yapılan çalışmalar ve temel bulguları (Lawrencia ve ark., 2021).

Sentetik Polimer Bazlı				
Malzeme	Modifiye	Araştırma bulguları	Salın süresi	Referanslar
Poli-stiren	Balmumu; Poliüretan	Balmumu kırılmandır ve suyun kaplamaya nüfuz etmesini engelleyemez. Boyutun arttırılması salınımı yavaşlatır ve gerekli kaplama malzemesini azaltır.	70 gün	(Yang ve ark., 2012)
Poli-(PU)	Mezogözenekli silika; Hidroksipropil ile sonlandırılmış Polidimetilsiloksan (HP-PDMS)	Dolgu morfolojisi salınım oranını etkiler. Hidrofobik gradyan katmanının uygulanması üre difüzyon direncini arttırır	55-70 gün	(Li ve ark., 2016; Dai ve ark., 2020)
Biyobozunur Sentetik Polimer bazlı				
Alifatik Polyester	-	KSG'nin boyutunun artması ancak daha küçük üre kristallerinin kullanılması, parçalanabilirliği ve salınım hızını yavaşlatır	1 gün	(Ye ve ark., 2020; Bi ve ark., 2020)
Biyo bazlı Epoksi	Sıvılaştırılmış küspenin (LB) bisfenol-A diglisidil etere (BDE) farklı oranı	Optimum BDE miktarı kompaktlığı ve hidrofobikliği arttırır ve salınım hızını geciktirir.	10-30 gün	(Li ve ark., 2018)

Sentetik polimerler, kontrollü salınım gübrelerinin (KSG) istenilen özelliklere uyarlanmasını sağlayabilen ve değiştirilebilen malzemeler olsa da, biyo-bozunmayan polimerlerin çevre üzerinde olumsuz etkiler yarattığı bilinmektedir. Bu tür polimer malzemeler, besin maddelerini serbest bıraktıktan sonra toprakta bir yıl içinde 50 kg/ha'ye kadar birikebilir ve bu da beyaz kirliliğe yol açabilir (Lubkowski ve ark., 2015). Bu durum, çevresel zararları en aza indiren biyo-bozunur ve çevre dostu doğal polimerlere olan talebi artırmıştır. Ancak, doğal polimerler genellikle KSG'ler için gerekli mekanik dayanıklılığa ve diğer özelliklere sahip olmadığından, bu malzemeler diğer maddelerle birleştirilerek kompozitler oluşturmak amacıyla kullanılmaktadır. Birçok araştırma, petrol bazlı polimer kaplama malzemelerini incelemiştir. Örneğin, Yang ve arkadaşları (2013), mısır sapından elde edilen poliüretanı iç katman olarak ve tavuk tüyü yemden süperabsorbent kullanarak çift

katmanlı bir polimer kaplı üre (DPCU) KSG hazırlamışlardır. Bu çalışmada hidrojinin üre difüzyonunu etkilemediği, ancak toprakta su tutma kapasitesini artırdığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, serbest salınım hızı, iç katmanın kaplama kalınlığı ile kontrol edilmektedir. DPCU, besin maddelerinin %75'ini 35 gün içinde serbest bırakarak mükemmel bir kontrollü salınım özelliği göstermektedir. Bortoletto-Santos ve arkadaşları (2016), soya fasulyesi ve hintyağı bazlı poliüretan kaplamalarını incelemiş ve hintyağı bazlı poliüretan kaplamanın üre yüzeyine daha iyi tutunduğunu, bu sayede uzun süreli serbest salınım sağlandığını ortaya koymuşlardır. %7,5 soya fasulyesi ve % 5 hintyağı içeren poliüretan kaplama, aynı performansı daha ince bir kaplama kalınlığıyla hintyağı bazlı poliüretan kullanarak sağlayabilmektedir. Castor yağıyla hazırlanan alkid reçinesi, hintyağı veya kauçuk yağı ile modifiye edilerek castor yağının daha düşük maliyetle üstün kontrollü salınım özellikleri sağladığı sonucuna varılmıştır (Uzoh ve ark.,2019).

Bortoletto-Santos ve arkadaşları (2020), hintyağı bazlı poliüretan kaplamanın mısır verimini etkilemeden N₂O emisyonlarını azalttığını belirtmişlerdir. Ancak bu bulgular, yalnızca kumlu topraklar için geçerli olup, farklı toprak türlerinde farklı sonuçlar elde edilebileceği öne sürülmüştür. Bu sonuçlar, Liu ve arkadaşları (2018) tarafından yürütülen çalışmayla da uyumludur. Ancak, bu araştırma, gözenekliliği ve gözenek boyutunu azaltarak serbest bırakma hızını yavaşlattığı bulunan nano-füme silika (yoğunlaştırıcı madde) içermiştir. Dong Feng ve arkadaşları (2019), soya yağı bazlı poliüretan (PU) kaplamalı üre geliştirmişlerdir. Bu çalışmada, kullanılan izosiyanat indeksinin, malzemenin morfolojisi, çapraz bağ yoğunluğu, su emilimi ve besin serbest bırakma hızını etkilediği ortaya konmuştur. Yüksek izosiyanat indeksi, çapraz bağ yoğunluğunun artmasına ve su emiliminin azalmasına neden olmuş, bu da salınım hızını yavaşlatmıştır. Ayrıca, sebze yağı bazlı poliöl içeriği arttıkça bozunma oranı artmış ve 180 gün sonunda %10,23 ile %29,63 arasında değişmiştir. Liu ve arkadaşları (2019), akrilonitril ile modifiye edilmiş elastik biyobazlı PU kaplamayı hazırlayarak, normal biyobaz PU ile karşılaştırıldığında daha yüksek şişme kapasitesi elde etmiş ve 80 gün boyunca daha yavaş bir besin salınımı sağlamıştır. Liu ve arkadaşları (2020), SO₂ ve öjenol kullanarak polisülfon kaplama malzemesi sentezlemiş ve bu malzemenin 30 gün içinde %70 oranında üstün bir besin serbest bırakma sağladığını göstermiştir. Polimerin moleküler ağırlığının (M_w) artması, nemin geçişini engelleyerek bozunma hızını yavaşlatmıştır. Yang ve arkadaşları (2017), lateks bazlı hidrofilik kaplama geliştirmişlerdir. Ancak, bu çalışma, Yang ve arkadaşlarının (2013) çalışmasından farklı olarak, serbest salınım hızını etkileyen ana faktörün şişme derecesi olduğunu ortaya koymuştur. Üre, suyla kolayca hidrojen bağları oluşturduğundan, bu bağlar su molekülleri ile polimer zincirleri arasında

hidrojen bağları oluşumunu engellemektedir ve bu da şişme derecesini önemli ölçüde etkiler. Riyajan ve arkadaşları (2012), doğal kauçuğun kaAÇKva nişastası ile greftlendiği kaplama malzemeleri üretmişlerdir. Bu malzeme, şişmeyi zorlaştırarak nişasta içeriği arttıkça doğal kauçuğun hidrofobisitesini azaltmış ve şişmeyi artırmıştır. NR-g-ST, şişmiş boncuklarla difüzyon hızını azaltan yoğun bir yapı oluşturarak 24 saat içinde %21 oranında salınım sağlamıştır. Cui ve arkadaşları (2020), hidrofilikliği artırmak amacıyla iç tabaka olarak NR ve dış tabaka olarak NR-g-poliakrilamit (NR-g-PAA) kullanarak çift katmanlı bir KSG tasarlamışlardır. Bu çok katmanlı hidrojel, şişmiş boncuklar aracılığıyla mükemmel kontrollü bir salınım performansı göstermiş ve 30 günde %44,37 oranında besin salınımı sağlamıştır.

Nişasta, düşük maliyeti ve kolay temin edilebilirliği nedeniyle araştırmalarda en fazla kullanılan doğal polimerlerden biridir. Rychter ve arkadaşları (2016), nişasta bazlı bir KSG geliştirmiş ve plastikleştirici olarak üre kullanmışlardır. Bu plastikleştirici, nem içeriğini azaltarak, matrisin mekanik özellikleri ve kristallliği üzerinde etkiler yaratmıştır. Üre miktarının artması, serbest bırakma hızını yavaşlatmakla birlikte, bu seviyenin yeterli olmadığı ve besin maddesinin %75'inin sadece 12 saatte salındığı belirtilmiştir. Uzun vadeli uygulamalarda, hidrofobisitenin artırılması için daha fazla modifikasyon gerektiği ifade edilmiştir. Niu ve Li'nin (2012) çalışması, nişasta ile greftlenmiş nişastanın hidrofobik özelliklerini artırarak yapılan deneylerle uyumlu sonuçlar elde etmiştir. Bu, şişme kapasitesini azaltarak kapsülleme verimliliğini artırmış ve besin maddesinin kümülatif serbest bırakımını 30 saatte %50'ye kadar düşürmüştür, böylece daha yavaş bir serbest salınım sağlanmıştır. Giroto ve arkadaşları (2019), nişasta/melamin/üre tabanlı bir KSG geliştirmiş ve melamin oranının artışının serbest bırakma hızını yavaşlattığını, 120 saatte %40 serbest bırakma sağlandığını bildirmiştir. Versino ve arkadaşları (2019), benzer bir çalışmada nişasta temelli kaplama malzemesinin, bagas takviyesiyle mekanik özelliklerinin iyileştirildiğini ve üre miktarının artması ve takviye edici etkileşimlerle serbest bırakma hızının geciktirildiğini belirtmişlerdir. Bu kompozit, önceki çalışmalara kıyasla daha iyi bir kontrollü salınım performansı sergileyerek, ürenin %95'inin 15 günde serbest bırakılmasını sağlamıştır.

Son yıllarda, su tutma özellikleriyle elde edilen faydalar nedeniyle birçok nişasta bazlı hidrojel KSG geliştirilmiştir. Jin ve arkadaşları (2013), kısmen çözünür nişasta/poli (akrilik asit-ko-akrilamid) süperabsorbent (SAAmF) üretmişlerdir. Nişasta ile poli (akrilik asit-ko-akrilamid) oranının artırılması, 3D ağ yapısındaki boşlukları daraltarak su emilimini azaltmıştır. Bu durum, 30 gün sonunda %55 daha yavaş bir serbest bırakma hızına neden olmuştur. Bu bulgular, Xiao ve arkadaşları

(2017) ile Wen ve arkadaşları (2017) tarafından elde edilen benzer serbest bırakım sonuçları ile uyumludur. Ancak, Wen ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada, hidrojeline içine eklenen bentonit, besin maddelerinin yolunu karmaşıktırarak adsorpsiyonu artırmış ve bu da serbest bırakmayı yavaşlatmıştır. Salimi ve arkadaşları (2020), doğal kömür nanopartikülleri (NCNP) ile güçlendirilmiş nişasta hidrojelini sentezlemişlerdir. Burada, dolgu maddesi ile polimer arayüzü arasındaki olumlu etkileşimler sayesinde serbest bırakma hızı artmıştır ve besin maddesinin %70'i 21 günde salınmıştır. Qiao ve arkadaşları (2016), iç katman olarak etil selüloz ve dış katman olarak nişasta bazlı süperabsorbent kullanan iki katmanlı bir KSG tasarlamışlardır. Patates nişastasının tanecik boyutunun küçültülmesi ve fraktal jel yapısının artırılmasının, su emilimini artırarak daha yavaş bir emilim süreci sağladığı belirtilmiştir. Patil ve arkadaşları (2018), şeker kamışı bagasından elde edilen selüloz nanofibriller (CNF) ile benzer araştırmalar yapmışlardır. Bildirilen serbest bırakma hızı tatmin edici olmasa da, yapılan karakterizasyon, bu formülasyonun düz üre ile kıyaslandığında 3,5 kat daha düşük yüzey alanına sahip olduğunu ve aktif bileşen için daha fazla kullanım potansiyeli sunduğunu göstermiştir. Genel olarak, tüm nişasta temelli hidrojel çalışmaları, toprakta mükemmel su tutma kapasitesi sağladığını ortaya koymaktadır.

Selüloz ve lignin, düşük maliyetleri ve yaygın bulunabilirlikleri nedeniyle en fazla tercih edilen doğal kaynaklar arasında yer alır. Xie ve arkadaşları (2012), üreye kıyasla daha düşük çözünürlüğe sahip yeni bir makromoleküler gübre olan poli(dimetilüre fosfat) (PDPU) geliştirmişlerdir. PDPU'nun tek başına, serbest bırakma hızını yavaşlatan bir fiziksel bariyer görevi gördüğü kanıtlanmıştır. Ancak bu performansı artırmak için buğday sapı süper emici kaplaması kullanıldığında daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu kaplama, hidrojel oluşturarak besin maddelerinin 30 günde %67,6 oranında yavaşça serbest bırakılmasını sağlar. Li ve arkadaşları (2015) ise benzer bir çalışma yapmış, ancak burada serbest bırakımın 8 günde %85'e ulaştığı belirtilmiştir; bu da büyük olasılıkla PDPU'nun yerine ürenin hızlı çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Bortolin ve arkadaşları (2013), poliakrilamid (PAAm), metil selüloz (MC) ve montmorillonit (MMT) nanoparçacıklarından oluşan bir hidrojel geliştirmiştir. MMT, su emilimini düşürür ve önceki çalışmalara benzer şekilde, nanokompozit içinde adsorpsiyonunu artırarak yüklemeyi yükseltir. Ayrıca, hidrojelinde hidroliz süreci, kil içeriğini artırarak gözenek boyutunu küçültür ve ürenin salınımını daha uzun süre boyunca devam ettirerek kullanımını en üst düzeye çıkarır. Wen ve arkadaşları (2016), bentonit eklemenin gözenekliliği artırdığını ve tortulu bir yapı oluşturarak difüzyon sürecini yavaşlattığını göstermiştir (30 günde %60 serbest salınım). Olad ve arkadaşları (2018), silika nanoparçacıkları ile güçlendirilmiş

karboksimetil selüloza dayalı bir nanokompozit geliştirmiştir; bu gübrelerin %56,4'ü 30 günde salınmıştır. Mulder ve arkadaşları (2011) ise çeşitli ticari ligninlerle kaplama malzemesi üzerinde çalışmışlardır. Sodyum keten lignini (Bioplast), hidrofobik alkenil sukşinik anhidrit (ASA) ve çapraz bağlayıcıların eklenmesi, suyu iten özellikler göstererek yavaş serbest bırakma potansiyeli oluşturmuştur; ancak serbest bırakma hızı endüstriyel uygulamalar için hala yüksek bulunmuştur.

Kitosan, kabuklu deniz hayvanlarının dış iskeletlerinden ve mantar hücre duvarlarından elde edilen bir polisakkarittir ve bitkilerde mantarların antifungal ve antiviral özellikleri gözlemlenmiştir (Iftime ve arkadaşları, 2019). Araújo ve arkadaşları (2017), torf, humik asit ve humin gibi humik maddeler kullanarak kitosan tabanlı kaplama malzemesi geliştirmişlerdir. Humik maddelerin türüne ve ortamın pH seviyesine bağlı olarak, her bileşiğin üre ile etkileşimleri serbest bırakma hızını farklı şekilde etkilemektedir. Huey ve arkadaşları (2017), kitosan/nişasta kompozitlerinde üreaz inhibitörü olarak alisinini kullanmışlardır. Alisinin, ürenin hidroliz hızını azalttığı ve bitkilerin besin maddelerine erişimini ertelediği bulunmuştur. Adlim ve arkadaşları (2019), kitosan ile kaplanmış üre-magnezyum-doğal kauçuk kompoziti geliştirmişlerdir. Bu çalışmada, magnezyumun üre ile etkileşime girerek sertleşmesi ve kauçuk matrisine hapsolması sonucu üre serbest bırakımını sınırladığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, kitosanın serbest bırakma üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı bildirilmiştir. Iftime ve arkadaşları (2019), salisilaldehit ile zenginleştirilmiş kitosan hidrojel geliştirmiştir; toprakta suyun daha uzun süre tutulmasına ve su buharlaşma hızının azalmasına yardımcı olabilmektedir. Üre, kitosan hidrojel içinde submikrometrik kristaller halinde H-bağları ile tutulur, bu da daha büyük üre kristallerinin matrise daha gevşek bağlanmasına ve dolayısıyla daha hızlı serbest bırakılmasına yol açar. Çizelge 2.3. KSG formülasyonlarında kullanılan bazı doğal polimerleri ve bu polimerlerin besin içeriğinin %75'ini serbest bırakmak için geçen süreyi özetlemektedir.

Çizelge 2.3. Bazı doğal polimer bazlı KSG'ler üzerine yapılan çalışmalar ve temel bulguları (Lawrencina ve ark., 2021).

Doğal Polimer Bazlı				
Malzeme	Modifiye	Araştırma bulguları	Salım süresi	Referanslar
Lateks	-	Üre içeriği şişme derecesini etkiler ve bu da salınım oranını büyük ölçüde etkiler.	30 gün	(Yang vd., 2017)
Lignin	Alkenil süksinik anhidrit	Su itici özellikler, besin salınımını geciktirme konusunda büyük potansiyel gösterir	10-30 dakika	(Bortolin vd., 2013)
Nişasta	Bentonit; küspeden selüloz nanofibrili; doğal karakter NP; küspe, melamin, polivinilasetat; EC	Üre plastikleştirici görevi görebilir. Nişastanın hidrofobikliğini arttırmak için modifikasyonu ve takviye maddesinin kullanılması kontrollü salınımı geliştirebilir. Nişasta bazlı hidrojel, mükemmel su tutma kapasitesi ve toprakta tutma özelliği gösterir. Uygun bir dolgu maddesinin kullanılması, salınımı yavaşlatan etkileşimler yaratır.	6-30 gün	(Versino vd., 2019; Rycter vd., 2016; Niu ve Li, 2012; Giroto vd., 2019; Jin vd., 2013; Xiao vd., 2017; Wen vd., 2017; Salimi vd., 2020; Qiao vd., 2016; Patil vd., 2018)
Kitosan	Hümkik maddeler; nişasta+allisin; salisilaldehit; magnezyum+doğal kauçuk	Yavaş salınım için daha küçük üre kristalleri matris içinde daha iyi kapsüllenebilir. Kitosan güçlü etkiler sağlamaz ancak diğer materyallerle birleştirilmesi salınımı geciktiren etkileşimleri teşvik edebilir.	7-13 gün	(Iftime vd., 2019; Araújo vd., 2017; Huey vd., 2017; Adlim vd., 2019)

Polimer sınıflandırmasına dahil edilmeyen bazı organik maddeler üzerine çeşitli tartışmalar yapılmıştır. Bu maddelerin kullanımı, toprak kimyası ve biyolojisi üzerinde olumlu etkiler yaratabilir ve iyon değişim kapasitesini artırabilir (Yang ve ark., 2017). Wen ve arkadaşları (2017), su tutma kapasitesini artırmak amacıyla biyokömür ve süper emici polimeri bentonit ile birleştirerek bir KSG geliştirmişlerdir. Biyokömürün güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve bu özelliği nedeniyle KSG uygulamaları için uygun olduğu ifade edilmiştir. Bu formülasyon, içeriğinin %70'inden fazlasının bir aydan fazla sürede yavaş bir şekilde serbest bırakılmasını sağlamaktadır. Benzer bir sonuç ve serbest bırakım verileri, Shi ve arkadaşları (2020) tarafından da rapor edilmiştir. Ayrıca, uygun mineral bağlayıcıların, yüzey adsorpsiyonu ve organik-mineral etkileşimleri aracılığıyla azotun tutulma kapasitesini artırabileceği belirtilmiştir. Mumtaz ve arkadaşları (2019), maleik anhidrit ile kaplanmış bir KSG geliştirmiş ve bu kaplamanın üre

serbest bırakımını yavaşlattığını (14 günde %45) belirtmişlerdir. Bu etki, maleik anhidritin karbonu ile üre içindeki azot arasındaki kovalent bağların etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, farklı toprak dokuları üzerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir. Çizelge 2.4. son çalışmalarda kullanılan organik malzemeleri ve bu malzemelerin besin içeriğinin %75'ini serbest bırakmak için gerekli olan süreyi özetlemektedir.

Çizelge 2.4. Diğer organik malzemelerden yapılan KSG üzerine yapılan çalışmalar ve temel bulguları (Lawrencina ve ark., 2021).

Diğer Organik Malzemeler				
Malzeme	Modifiye	Araştırma bulguları	Salım süresi	Referanslar
Biyokömür	Bentonit, sepiyolit	Salımı yavaşlatmak için biyokömür ve mineral bağlayıcı sayesinde iyi üre emme kapasitesi.	30 gün	(Shi ve ark., 2020; Wen ve ark., 2017)
Reçine katkı maddesi	Maleik anhidrit	Maleik anhidrit ve üre arasındaki kovalent bağ nedeniyle üre salınımına yönelik etkili bariyer. Farklı toprak dokusunda etkili bir şekilde çalışır.	4 gün	(Mumtaz ve ark., 2019)

Avrupa Standartlaştırma Komitesi Görev Gücü tarafından önerilen KSG kriterlerine göre, besin maddelerinin en fazla %75'inin 28 gün içinde serbest bırakılması gerekmektedir (2010). Bu serbest bırakma sürelerine dayalı yapılan özetlemeye göre, kükürt ve mineral temelli inorganik KSG'ler, besin maddelerinin dakikalar, saatler veya birkaç gün içinde hızlı bir şekilde salınması nedeniyle bu kriterlere uymamaktadır. Bu durum, ana malzemelerin kırılğan yapısından kaynaklanmakta olup, kaplamanın çatlama eğiliminden dolayı ortaya çıkmaktadır. Ancak, hidrofobik özelliklere sahip (Span-80) ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip (bentonit, sepiyolit) bazı dolgu maddelerinin kullanımı, serbest bırakım süresini uzatmaya yardımcı olmaktadır. Diğer yandan, sentetik ve doğal polimer tabanlı KSG'ler için kriterleri karşılayan formülasyonlar, belirli seviyelerde hidrofobisiteye sahip poliüretan veya doğal kauçuk gibi materyallerle ya da kaplama üzerinde hidrofobik gradyanlar bulunan formülasyonlarla elde edilmiştir. Hidrofobik dolgu maddeleri (poliüretan) ve iyi adsorpsiyon özelliklerine sahip dolgu maddeleri (bentonit, montmorillonit, biyokömür, doğal kömür), gübrelerin serbest bırakım hızını belirlemede kritik bir rol oynamaktadır. KSG'nin ideal özellikleri, hem

hidrofilik hem de hidrofobik olmalıdır. Besin maddelerinin, optimal performans için KSG matrisine iyi bir şekilde adsorbe olması gerekmektedir.

Fosforun tarımsal üretimde etkin kullanımı ve çevresel kayıpların azaltılması amacıyla geliştirilen alternatif gübreleme stratejileri, son yıllarda özellikle kontrollü salım mekanizmalarına odaklanmaktadır. Organik kaynaklı materyallerin ve kaplama teknolojilerinin bu amaçla kullanımı dikkat çekmektedir. Bu bağlamda, Wang ve arkadaşları (2015), tavuk gübresi ve bu gübreden elde edilen biyokömürün fosfor salınımı üzerindeki etkilerini karşılaştırmalı olarak değerlendirmiştir. Tavuk gübresi, suda çözünabilir fosfor açısından daha zengin olmasına rağmen hızlı ve kontrolsüz salım göstermiş; buna karşın biyokömür uygulaması daha düşük çözünürlükte ancak uzun süreli ve dengeli bir fosfor salınımı sağlamıştır. Bu durum, biyokömürün fosforun yavaş salınımı destekleyen matris özelliklerine ve fosfor formlarındaki değişime (örneğin ortofosfat baskınlığı) bağlanmaktadır. Çalışmanın bulguları, biyokömürün hem sürdürülebilir fosfor yönetimi hem de fosforun çevresel kayıplarını azaltma potansiyeli taşıdığını göstermektedir. Benzer şekilde, Teixeira ve arkadaşları (2016) tarafından yürütülen çalışmada, monoamonyum fosfat (MAP) gübresinin farklı organik asitlerle kaplanmasının agronomik performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen bulgular, kaplanmamış MAP'a kıyasla özellikle humik asit ile kaplanmış formun fosfor alımını ve agronomik verimliliği önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. Kaplanmış gübrelerin fosfor geri kazanımını da anlamlı şekilde artırması, salımın daha kontrollü gerçekleştiğini ve fosforun bitki tarafından daha etkin kullanılabildiğini ortaya koymaktadır. Bu durum, biyolojik olarak aktif kaplama materyallerinin, fosforun toprakta daha uzun süre biyoyararlı formlarda kalmasını sağlayarak alım etkinliğini artırdığı fikrini desteklemektedir. Fosfor salınımının düzenlenmesine yönelik bir diğer yaklaşım ise, Ali ve arkadaşları (2017) tarafından yürütülen çalışmada değerlendirilen polimer kaplama teknolojisidir. Bu çalışmada, DAP gübresinin poliakrilamid ve poliakrilnitril karışımı ile kaplanması sonucunda, özellikle %100 ve %75 kaplı formlarda buğday bitkisinde tane verimi, fosfor alımı ve kullanım verimliliği artış göstermiştir. Polimer kaplama, gübrenin çözünme hızını yavaşlatarak fosforun daha uzun süre bitki tarafından kullanılabilir olmasını sağlamış; bu durum bitki gelişimini doğrudan olumlu etkilemiştir. Bu bulgular, organik ve polimer esaslı kaplamaların hem tarımsal verimlilik hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından umut vadettiğini göstermektedir.

Öte yandan, biyokömür bazlı fosforlu gübrelerin zenginleştirilmesi ve asidik topraklarda kullanımı üzerine yapılan çalışmalardan biri olan Lustosa Filho ve

arkadaşları (2017), biyokömürün fosfor taşıyıcı olarak kullanılmasının yanı sıra MgO gibi alkali katkılarla fonksiyonel özelliklerinin artırılabilceğini ortaya koymuştur. FTIR analizlerinde $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ve $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gibi düşük çözünürlüklü bileşiklerin varlığı, biyokömür bazlı gübrelerin fosfor salınımının yavaş ve uzun süreli olduğunu desteklemiştir. Ayrıca, MgO katkısı toprak pH'sını yükselterek asidik koşullarda fosforun bitki tarafından alımını kolaylaştırmıştır. Her ne kadar TSP gibi çözünürlüğü yüksek ticari gübreler daha hızlı salım ve alım sağlasa da, biyokömür + MgO kombinasyonları toprak koşullarını iyileştirici etkileriyle dikkat çekmiştir.

Fosforun toprakta kullanım verimliliğini artırmaya yönelik yapılan çalışmalar, özellikle biyokömür bazlı gübrelerin modifikasyonu ve kontrollü salım kapasitesinin geliştirilmesine odaklanmaktadır. Şahin ve arkadaşları (2017), piroliz öncesi ve sonrası fosforik asit (H_3PO_4) ile nitrik asit (HNO_3) gibi inorganik asitlerle işlem gören tavuk gübresi biyokömürlerinin, alkali toprak koşullarında mısır bitkisinin gelişimi üzerindeki etkilerini ortaya koymuştur. Özellikle $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ kombinasyonu ile modifiye edilen biyokömürün, hem suda çözünebilen besin elementleri (P, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn) konsantrasyonlarını hem de bitki kuru ağırlığını anlamlı şekilde artırdığı bildirilmiştir. Bu sonuçlar, alkali koşullarda dahi biyoyararlılığı yüksek formların üretilebileceğini göstermekte; ayrıca modifikasyonun biyokömürlerin agronomik etkinliğini önemli ölçüde geliştirdiğini ortaya koymaktadır. Benzer şekilde, fosfor yüklü biyokömürlerin kirlenmiş topraklardaki fonksiyonelliğini ele alan Ahmad ve arkadaşları (2018), ağır metallerle kontamine maden sahalarında %2 ve %3 oranlarında fosfor yüklenmiş biyokömür (PBK) uygulamalarının hem bitki büyümesini artırdığını hem de toprakta ekstrakte edilebilir ağır metal konsantrasyonlarını düşürdüğünü bildirmiştir. %3 PBK uygulamasının köklerdeki Cu, Mn ve Pb seviyelerini azaltması, biyokömürün yalnızca fosfor kaynağı olarak değil, aynı zamanda ağır metal immobilizatörü olarak da işlev görebileceğini ortaya koymaktadır. Bu yönüyle PBK'lar, hem besin elementi temini hem de toprak ıslahı bakımından çift fonksiyonlu materyaller olarak dikkat çekmektedir. Ayrıca BK ağır metalleri adsorbe ederek bitki gelişmesini artırdığıda rapor edilmiştir (Akça ve Sönmez, 2023). Chen ve arkadaşları (2018) ise, fosforla zenginleştirilmiş ve MgO ile stabilize edilmiş biyokömürlerin (PNK) asidik ve kumlu topraklarda yarayışlı fosfor, toprak nemi, pH ve organik karbon gibi temel toprak parametreleri üzerindeki etkilerini analiz etmiştir. Yapılan değerlendirmeler, PNK uygulamasının çimlenme başarısı ve bitki gelişimi bakımından kontrol ve MgO katkılı biyokömüre göre daha üstün performans sergilediğini göstermiştir. Ayrıca, bu tür materyallerin yavaş salım gübresi olarak işlev görebileceği ve düşük tamponlama kapasitesine sahip topraklarda verimliliği artırabileceği belirtilmiştir. Bu durum,

kaplama veya yükleme yoluyla biyokömürlerin özelleştirilmesinin, farklı toprak koşullarına uygun gübre tasarımı mümkün kıldığını göstermektedir.

Farklı bir yaklaşımda, El Sharkawi ve arkadaşları (2018), çeltik kavuzundan üretilen biyokömürlerin fosforik asit ve amonyak ile modifiye edilmesiyle elde edilen BAP1 ve BAP2 formlarının kumlu topraklarda azot kullanım verimliliği üzerindeki etkilerini karşılaştırmıştır. Yapılan uygulamalarda, özellikle BAP2'nin yaprak alanı ve yaş ağırlık gibi büyüme parametrelerinde üstünlük sağlaması, biyokömürün sadece fosfor değil, azot taşıyıcısı olarak da kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca, bu uygulamaların toprakta azot kayıplarını azaltması ve organik karbon düzeylerini artırması, çevresel sürdürülebilirlik açısından önemlidir. Benzer şekilde, Imran ve arkadaşları (2018) tarafından yürütülen çalışmada, DAP gübresinin polimer ve gliserin ile kaplanması, buğday bitkisinde verim ve fosfor kullanım verimliliği üzerinde anlamlı olumlu etkiler oluşturduğu saptanmıştır. Özellikle %100 kaplı formlar, 1000 tane ağırlığı, tane verimi ve fosfor alımında yüksek değerler vermiştir. Bu bulgular, polimer esaslı kontrollü salım teknolojilerinin geleneksel gübre uygulamalarına alternatif olarak değerlendirilebileceğini ve fosforun daha etkin bir şekilde kullanılmasını sağlayabileceğini göstermektedir. Lustosa Filho ve arkadaşları (2019) ise, fosfor kaynağı olarak TSP ve H_3PO_4 ile zenginleştirilmiş ve MgO katkılı tavuk gübresi biyokömürlerini, granül ve toz formlarda karşılaştırmalı olarak incelemiştir. TSP'nin çözünür fosfor içeriği yüksek olmasına rağmen, biyokömür bazlı gübrelerin özellikle granül formda zamanla artan fosfor salınımı sağladığı ve mısırın gelişim sürecine benzer katkılar sunduğu belirtilmiştir. Ayrıca, toprak pH'sını yükselten etkisi ve Mg içeriğinin bitki beslenmesine katkısı, bu materyallerin asidik topraklara adaptasyon kapasitesini artırmaktadır. Yüksek fosfor fiksasyon kapasitesine sahip topraklarda fosforlu gübrelerin verimliliğini artırmak amacıyla, biyokömür destekli gübre formülasyonlarının geliştirilmesi son yıllarda dikkat çeken stratejilerden biri olmuştur. Organomineral gübrelerin fosfor kaynağı olarak işlevselliği, hem salım kinetiği hem de toprak-bitki etkileşimi açısından birçok çalışmada test edilmiştir. Biyokömürün granül gübre üretiminde taşıyıcı olarak kullanılması, fosforun kontrollü salımını destekleyerek toprakta daha uzun süre bitki tarafından alınabilir formda kalmasını sağlayabilmektedir. Özellikle düşük sıcaklıklarda (örneğin 350 °C) elde edilen biyokömürle granüle edilen TSP uygulamaları, yalnızca TSP'ye kıyasla daha fazla yararlı fosfor sağlayabilmekte, aynı zamanda bitkisel fosfor alımını da artırabilmektedir (Santos ve arkadaşları, 2019). Ancak fosfor dozunun artırılması, fosfor geri kazanımını düşürdüğünden, uygulama miktarlarının optimizasyonu kritik önem taşımaktadır.

Biyokömürün kimyasal modifikasyonu yoluyla stabilize edilmesi, fosfor adsorpsiyonu ve toprakta kalıcılığı açısından ek avantajlar sunmaktadır. Özellikle KOH ve H₃PO₄ ile zenginleştirilmiş biyokömürlerin uygulandığı killi topraklarda, hem bitki fosfor alımı hem de biyokütle verimi artmakta, bu da biyokömürün fosfor kaynağı olarak kullanılabilirliğini göstermektedir (Borges ve ark, 2020). Diğer yandan, kumlu ve tınlı topraklarda bu farkın belirgin olmaması, biyokömürün toprak tipine bağlı etkiler gösterdiğini ortaya koymaktadır. Biyokömürün fosfor yüklenmesiyle oluşturulan formlar (PBK), piroliz sıcaklığına bağlı olarak farklı fosfor salım profilleri sergilemektedir. Özellikle yüksek sıcaklıkta (600 °C) pirolize edilen PBK, yavaş salınım özelliği sayesinde toprakta en yüksek yarıyışlı fosfor düzeyine ulaşmaktadır (Li ve ark, 2020). Ancak yalnızca BK kullanımı, yüksek fosfor adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle yarıyışlı fosforu azaltabilmekte, bu da fosfor yükleme işleminin gerekliliğini açıkça ortaya koymaktadır. Dolayısıyla, BK'nın doğrudan gübre olarak değil, taşıyıcı ve salım düzenleyici olarak değerlendirilmesi daha uygun bir strateji sunmaktadır. Fosfor salımını düzenlemenin bir diğer yöntemi de biyokömürü kaplama materyali olarak kullanmaktır. BK içeren kaplı gübrelerin P salım oranlarının belirgin şekilde düşmesi, kontrollü salım mekanizmasını desteklemektedir. Örneğin, %36 gibi düşük P salımına rağmen, bitki fosfor alımı ve geri kazanımı, harmanlanmış veya saf TSP uygulamalarına kıyasla daha yüksek olabilmektedir. Bu durum özellikle killi topraklar için geçerli olup, kumlu topraklarda fark daha az belirgindir (Pogorzelski ve ark, 2020). Bu bulgular, kaplama formunun, toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak yeniden optimize edilmesi gerektiğini göstermektedir.

Kimyasal gübrelerle biyokömürün birlikte formüle edilmesi yalnızca fosfor değil, azot ve organik madde düzeylerinde de iyileşmeler sağlayabilmektedir. DAP ile BK'nın birlikte kullanıldığı %50'lik karışım, hem laboratuvar hem de sera koşullarında ekstrakte edilebilir P, toplam N ve organik madde içeriğini artırmış, özellikle nohut bitkisinde verim açısından yüksek potansiyel göstermiştir (Wali ve ark, 2020). Bu sinerjik etki, biyokömürün sadece taşıyıcı değil, aynı zamanda toprak iyileştirici bir materyal olarak da değerlendirilebileceğini desteklemektedir. Biyokömür kaynaklarının ve katkı maddelerinin çeşitlendirilmesi, farklı bitki türlerinde ve toprak koşullarında fosfor salım ve alım etkinliğini çeşitlendirebilmektedir. Örneğin, kahve kabuğu ve kümes hayvanı gübresi gibi materyallerden elde edilen biyokömürler, fosforik asit ve magnezyum oksit ile birlikte kullanıldığında, TSP ile karşılaştırıldığında benzer hatta daha yüksek biyokütle verimi ve P alımı sağlayabilmektedir (Silva Carneiro ve ark, 2021).

Özellikle bu formülasyonlarda pirofosfat oluşumu, fosforun yavaş çözünmesini destekleyerek salımın kontrol altına alınmasını sağlamaktadır. İlk saat içinde TSP'nin %90'ı çözünürken, biyokömür içeren formlarda bu oran %10'un altında kalmakta; bu durum biyokömürün salımı zaman içinde yayarak bitki taleplerine daha uygun bir fosfor arzı sağladığını göstermektedir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu çalışma, Harran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü laboratuvarlarında yürütülmüştür.

3.1. Gereç

Denemede Üre (%46 N) ve di amonyum fosfat (DAP; %18 P₂O₅ ve %46 N) gübreleri kullanılmıştır. Organik materyallerin seçimine yönelik yapılan ön değerlendirme çalışmaları sonucunda, mısır koçanı biyokömürü, leonardit ve mısır nişastası; inorganik materyal olarak ise Gaziantep Organize Sanayi Bölgesi Çamur Yakma ve Enerji Üretim Tesisi'nden temin edilen arıtma çamuru külü, çözünme testleri, kaplama kalınlığı ve fiziksel dayanım analizleri temel alınarak uygun bulunmuş ve bu nedenle kullanımlarına karar verilmiştir. Çalışmada kullanılan organik ve inorganik kaplama materyallerinin organik madde içerikleri ve elementel kompozisyonları detaylı olarak analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Çalışmada Kullanılan Kaplama Malzemelerinin Organik Madde (%) ve Elementel Bileşimi (mg kg⁻¹)

	Mısır Nişastası	Mısır Koçanı Biyokömürü	Leonardit	Arıtma Çamuru Külü
N	2343.3	1226.7	5133.3	8991.7
P	14.0	34.7	133.7	240.7
K	27.3	15177.0	18974.7	20550.0
Ca	59.0	4793.3	9763.3	7115.3
Mg	11.0	609.3	1016.7	3260.0
Se	29.3	703.3	1046.7	2654.3
Fe	3.7	43.7	56.0	92.0
Mn	0.2	44.0	25.3	55.3
Zn	0.3	11.0	22.0	33.7
Cu	0.2	14.3	17.3	19.0
B	0.1	1.3	3.7	4.3
Al	nd	0.5	5.0	5.7
Si	0.1	3.5	6.2	6.7
OM	nd	45.0	53.0	nd

Mısır sapı, mısır koçanı biyokömürü, leonardit ve arıtma çamuru külünün besin içerikleri karşılaştırıldığında, arıtma çamuru külü toplam 8991,7 mg N kg⁻¹,

240,7 mg P kg⁻¹ ve 20530,0 mg K kg⁻¹ içeriği ile öne çıkmaktadır. Leonardit ise 9763,3 mg kg⁻¹ kalsiyum, 1016,7 mg kg⁻¹ magnezyum ve %53,0 organik madde ile özellikle toprak yapısını iyileştirici özellik göstermektedir. Mısır koçanı biyokömürü 15177,0 mg kg⁻¹ potasyum, 703,3 mg kg⁻¹ kükürt ve 44,0 mg kg⁻¹ mangan içeriğiyle dikkat çekerken; mısır sapı 2943,3 mg kg⁻¹ azot ve 2743,0 mg kg⁻¹ potasyum ile daha sınırlı değerlere sahiptir. Bu veriler, her bir materyalin farklı besin elementleri yönünden avantajlı olduğunu ve bitki besin ihtiyaçlarına göre tarımda uygun şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

Mısır koçanı biyokömürü karbonizasyon yöntemi ile elde edilmiştir. Bu materyallerin elde edilme aşamasında çift cidarlı arasında yalıtım için taş yünü bulunan fırın kullanılmıştır. Fırında termokupl ile sıcaklık (300 °C) sabit tutulmuştur. Birinci gün materyallerin kuruması için 110 °C ‘de, 2. gün ise sıcaklık 300 °C ‘ye çıkartılmıştır. Bu karbonizasyon işlemi 2 gün sürmüştür. Daha sonrasında 2 gün soğutma için bekletilen bu materyaller kırıcıda kırıldıktan sonra 2 mm’lik elekten geçirilerek kullanmak üzere hazır hale getirilmiştir. Mısır koçanı biyokömür materyalinin elde edildikten sonra Toplam C (%), EC ve pH değerleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Mısır koçanı biyokömür materyallinin EC ve pH değerleri

Materyal	Toplam C (%)	EC (dS m ⁻¹)	pH
Mısır Koçanı Biyokömürü	80.29	0.88	8.46

Çalışmada, Adıyaman il merkezinde bir tarım arazisinden 0-30 cm derinliğinden alınan kumlu tın bünyeye sahip toprak kullanılmıştır. Kullanılan toprağa ait özellikler Çizelge 3.3’te verilmiştir.

Çizelge 3.3. İncelenen toprağın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (0–30 cm derinlik)

Özellik	Değer	Birim
Derinlik	0–30	cm
pH	7.8	–
Elektriksel İletkenlik (EC)	0.39	dS m⁻¹

Özellik	Değer	Birim
Kireç (CaCO ₃)	10	%
Kum	53.47	%
Kil	15.91	%
Silt	30.62	%
Toprak Bünyesi	Kumlu tın	–
Yarayışlı Fosfor (P)	0.05	mg kg ⁻¹
Nitrat Azotu (NO ₃ ⁻ -N)	11.8	mg kg ⁻¹
Amonyum Azotu (NH ₄ ⁺ -N)	1.3	mg kg ⁻¹

BiOM: organik madde

3.2. Yöntem

3.2.1. Katkılı Mısır Nişastası Polimerinin Hazırlanması

Mısır nişastası doğal ve saf olmak üzere iki farklı şekilde sentezlenmiştir. Saf ve katkılı mısır nişastasının kimyasal bileşimi Çizelge 3.4’te verilmektedir.

Çizelge 3.4. Saf ve katkılı mısır nişastasının kimyasal bileşimi

Numune	Saf su (ml)	Mısır nişastası (g)	Üre (g)	Borat (g)
N1 (Saf)	1000	50	-	-
N2 (Katkılı)	1000	50	20	20

İbrahim ve arkadaşları (2019), dört farklı üre gübresi formu için kaplama malzemesi olarak mısır nişastasının kullanımını değerlendirmiş ve üre + borat modifiye nişasta formülasyonunun en iyi sonuçları sağladığını bildirmiştir. Buna dayanarak, bu çalışma için doğal ve katkı maddesi olmak üzere iki farklı sentezlenmiş mısır nişastası türü elde edilmiştir. Doğal nişasta (N1) için, 1000 mL deiyonize su, homojenlik ve verimli ısı transferi sağlamak için üstten karıştırıcı ile sürekli karıştırılırken bir beher içerisinde 85 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Hedef sıcaklığa ulaşıldığında, 50 g mısır nişastası eklenmiş ve sabit bir sıcaklıkta 15 dakika reaksiyona girmesine izin verilmiştir. Karışımın oda sıcaklığında 24 saat soğuması sağlanmıştır. Katkılı nişasta (N2) için, 20 g üre ve 20 g borat eklenerek aynı prosedür

takip edilmiş ve ek 15 dakikalık reaksiyon süresi uygulanmıştır. Benzer şekilde, 24 saat oda sıcaklığında bekletilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Ibrahim ve arkadaşları (2019)'nin de çalışmasında görüldüğü üzere üre borat katkılı nişasta formülasyonunun daha etkili olduğunu görülmüş ve bu nedenle, bu çalışmada kaplamalar katkılı nişasta formülasyonu (N2) ile yapılmıştır. Hazırlanan polimer, basınçlı püskürtme aletine eklenerek her bir püskürtmenin kaç ml'ye tekabül ettiği 3 tekerrürlü uygulamalar sonucunda belirlenmiştir. Elde edilen ortalamaya göre 1 püskürtme 1.6 ml 'ye tekabül etmektedir



Şekil 3.1. Denemede kullanılan katkılı mısır nişastası

3.2.2. Biyokömür, Leonardit ve Arıtma Çamuru Külünün Hazırlanması

Denemede kullanılan materyallerin gübre yüzeyine homojen bir şekilde uygulanabilmesini sağlamak amacıyla, temin edilen biyokömür, leonardit ve arıtma çamuru külü ön işlemden geçirilmiştir. Her bir materyal, uygun ekipmanlar kullanılarak öğütülmüş ve ince toz formuna getirilmiştir. Böylece materyallerin uygulama sırasında yüzeye eşit şekilde dağılması ve bitki besin maddelerinin daha etkin kullanımı hedeflenmiştir.

3.2.3. Gübrelerin Kaplanması

Üre $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ ve (DAP) $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$, Türkiye'nin önde gelen gübre üreticilerinden biri olan Toros Gübreden temin edilmiştir. Deneysel süreçte, gübre

granüllerinin kaplanması için doğal ve sentetik polimer bileşenleri değerlendirilmiş olup, bağlayıcı madde olarak katkılı mısır nişastası kullanılmıştır. Organik kaplama malzemesi olarak karbon açısından zengin biyokömür formunda mısır koçanı, leonardit ve mineral bazlı atık yönetimi ve sürdürülebilir tarım uygulamaları kapsamında değerlendirilmek üzere arıtma çamuru külü kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Üre ve DAP gübre kaplamalarının üretim sürecinin şeması

Kaplama işlemi, laboratuvar ortamında bulunan döner tambur cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İşlem sırasında kaplama malzemelerinin gübre granülleri üzerine homojen bir şekilde dağıtılması hedeflenmiştir. Tambur için temin edilen ısıtıcı fan tamburu ısıtacak şekilde yandan konumlandırılmıştır. Tambur ve ısıtıcı fan arasındaki mesafe 22 cm olarak uygun bulunmuştur. Tambur devir ayarı 60 devir/saniyede sabit tutulmuş ve tambur dönerken max fan kademesi ile ısıtılan tamburun iç sıcaklığı ilk 15 dk boyunca ölçülmüştür. Bu süre zarfında sıcaklık ortalamaları dakikada 1.1 0C artış göstermiştir. Üre ve DAP gübre kaplamalarının üretim sürecine ait şema Çizelge 3.2’de verilmiştir. Kaplama başlangıcı için ısıtıcı fan ve tambur çalıştırılmış ve 10 dakikalık süre zarfında tamburun iç sıcaklığının 400C ye gelmesi sağlanmıştır. Bu aşamada Üre-DAP gübresi ilave edilmiştir. N2 formülasyonu her 50 g gübre örneğine 1,6 ml gelecek şekilde ayarlandı. Tambura eklenen 250 g gübreye kademeli olarak N2 ve organik-inorganik materyal ilavesi yapılmış ve son aşamada bir N2 püskürtmesine daha maruz bırakılmış ve gübrelerin dış yüzeyinin polimerle kaplanması sağlanmıştır. Bu aşamada tambur iç sıcaklığı 50C düşüş göstermiştir. 15 dakikalık kuruma evresi sonunda 450C de kaplama tamamlanmıştır.

Çizelge 3.5’te öngörülen uygulamalara bağlı olarak 2 ve 3’er gr kaplama

materyali artışı baz alınarak 12 farklı kaplanmış gübre elde edilmiştir.

Çizelge 3.5. Gübre kaplamalarında öngörülen uygulamalar

Deney sayısı	Organik- inorganik materyal	Organik- inorganik materyal (g)	N2 (ml) (saf nişasta) (6 püskürtme)	Gübre materyalleri (g)	Doğal Nişastalı uygulama kodları
1	mısır koçanı biyokömürü (M)	2	1,6	250 g üre	MU2
2	mısır koçanı biyokömürü (M)	3	1,6	250 g üre	MU3
3	arıtma çamuru (A)	2	1,6	250 g üre	AU2
4	arıtma çamuru (A)	3	1,6	250 g üre	AU3
5	leonardit (L)	2	1,6	250 g üre	LU2
6	leonardit (L)	3	1,6	250 g üre	LU3
7	mısır koçanı biyokömürü (M)	2	1,6	250 g DAP	MDAP2
8	mısır koçanı biyokömürü (M)	3	1,6	250 g DAP	MDAP3
9	arıtma çamuru külü (A)	2	1,6	250 g DAP	ADAP2
10	arıtma çamuru külü (A)	3	1,6	250 g DAP	ADAP3
11	leonardit (L)	2	1,6	250 g DAP	LDAP2
12	leonardit (L)	3	1,6	250 g DAP	LDAP3

3.2.4. Kaplanmış Olan Gübre Granüllerinde Karakterizasyon Analizleri

Makro ve mikro element analizleri için, öğütülmüş gübre örnekleri nitrik (HNO_3) ve perklorik (HClO_4) asit karışımı ile yaş yakma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen ekstrakt çözeltileri kullanılarak ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektrometresi) ile , azot (N), fosfor (P), potasyum (K), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg) ve kükürt (S) gibi temel makro besin elementlerini içermektedir. Ayrıca, bitki gelişimi açısından önemli olan mikro elementler arasında demir (Fe), mangan (Mn), çinko (Zn), bakır (Cu) ve bor (B) element içerikleri belirlenmiştir (Chapman and Pratt, 1982). Granül gübrelerin kaplama kalınlıkları, kaplama işleminin homojenliğini ve verimliliğini değerlendirmek amacıyla ölçülmüştür. Bu kapsamda, hem kaplanmış hem de kaplanmamış gübre gruplarından rastgele seçilen on adet granülün çapları dijital kumpas yardımıyla hassas bir şekilde ölçülmüştür. Kaplanmamış granüllerin ortalama çapı ile kaplanmış granüllerin ortalama çapı arasındaki fark alınarak her bir granül için ortalama kaplama kalınlığı hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucu elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınarak, her formülasyonun ortalama kaplama kalınlığı belirlenmiştir. Elde edilen veriler, kaplama işleminin etkinliğini ve katkı materyalinin granül yüzeyine tutunma düzeyini göstermesi açısından değerlendirilmiştir (İbrahim ve ark., 2019). Kaplanmış

ve kaplanmamış gübrelerin çözünme oranlarını değerlendirmek için hem kaplanmış hem de kaplanmamış üre numunelerinden 5 g tartılmış ve ayrı cam kaplara yerleştirilmiştir. Her numuneye toplam 100 mL damıtılmış su eklenmiş ve gübre-su karışımı, oda sıcaklığında 200 rpm dönüş hızına sahip bir üstten karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Gübrelerin damıtılmış suda tamamen çözünmesi için geçen süre kaydedilmiştir (İbrahim ve ark., 2019).

Kaplanmış ve kaplanmamış gübre granüllerinin morfolojik özellikleri, ikincil elektron (SE) dedektöründe 7 kV ivme voltajında, yaklaşık 7-15 mm çalışma mesafesinde (WD) taramalı elektron mikroskobu (SEM) (ZEISS EVO50) kullanılarak karakterize edildi. Deney numuneleri plastik petri kaplarına sabitlendikten ve malzemeler önce yüzey morfolojisi açısından bir bütün olarak incelendikten sonra uygun bir kesici yardımıyla düzgün bir şekilde kesilerek kesit görüntüleri alındı. Daha sonra elektron mikroskobu görüntülemeleri için numuneler altın kaplama cihaz (elektron mikroskobu sistemi) kullanılarak iletkenlik için 5 nm altınla kaplandı. Deney numunelerinden görüntüler alındı. Analizler Harran Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (HUBTAM) gerçekleştirildi. (Büyütme oranı 35-50X, 250X ve 2.00KX olarak seçilmiştir. Kaplanmış ve kaplanmamış granüllerin karakteristik gerilme ve bükülme kızılötesi titreşim frekansları, oda koşullarında 4000-400 cm⁻¹ frekans aralığında ATR sistemli iki adet UATR Perkin-Elmer FTIR spektrometresi kullanılarak karakterize edilmiştir.

3.2.5. Kolon Denemesi

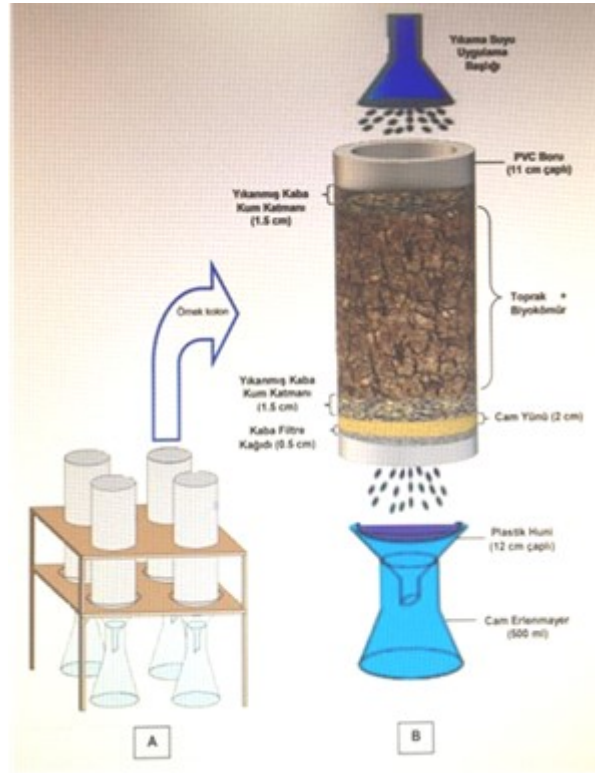
DeneySEL çalışma kapsamında, her biri 11 cm çapında ve 33 cm uzunluğunda PVC borular yıkama kolonu olarak kullanılmıştır. Kolonların en alt kısmına 0.5 mm kalınlığında kaba filtre kâğıdı yerleştirilmiş, bunun üzerine toprak kaybını önlemek amacıyla 2 cm kalınlığında cam yünü konulmuştur. Ardından, kolon içindeki yapıyı taşıyabilmesi için alt kısım ince gözenekli paslanmaz metal elek ile sarılarak kelepçe yardımıyla sabitlenmiştir. Bu tabakanın üstüne, yaklaşık 200 g gelecek şekilde 1.5 cm kalınlığında yıkanmış kaba kum yerleştirilmiştir. Kolonlara ilave edilen toprak, önceden elenerek homojenize edilmiş ve fiziksel yapısı bozulmadan dikkatlice yerleştirilmiştir. Toprak, kolonlarda kuru hacim ağırlığı 1.5 g cm⁻³ olacak şekilde sıkıştırılmış ve yaklaşık 3 kg ağırlıkla 21 cm toprak sütunu oluşturulmuştur. Bu durumda, kolonların toplam hacmi yaklaşık 3.13 L olup, toprak hacmi kolon hacminin yaklaşık %74'ünü doldurmuş ve bu oran, drenaj ve gözenekliliği temsil ederek tarla kapasitesine yakın bir toprak yoğunluğunu simüle etmiştir.

Tüm kolonlar, laboratuvar ortamında hazırlanan özel yıkama düzeneğine yerleştirilmiş ve üre ile DAP uygulamaları yapılmadan önce, başlangıçtaki mevcut nitrat, amonyum ve fosfor içeriğinin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla saf su ile ön yıkama yapılmıştır. Bu işlemde, her kolona saf su, alt kısımdan damlacıklar halinde akmaya başlayınca kadar ve yaklaşık 2 saat süreyle verilmiştir. Ön yıkamanın ardından kolonların üst kısmı streç film ile kapatılarak nem kaybı önlenmiş ve en az 24 saat süreyle deneme öncesi dengelenmeye bırakılmıştır. Denemeye başlamadan önce, gübre uygulamalarında homojenliği sağlamak amacıyla kolonlardaki toprağın üst 5 cm'lik kısmına gübreler iyice karıştırılarak uygulanmış, ardından üzerine yaklaşık 200 g ağırlığında ve 1.5 cm kalınlığında yıkanmış kaba kum tabakası yerleştirilmiştir. Uygulama süresince her kolona haftalık olarak 1117 mL saf su verilmiş olup, bu miktar kolon yüzey alanı bazında hesaplandığında yaklaşık 117.5 mm su uygulamasına karşılık gelmektedir. Bu değer, pamuk bitkisinin yetiştirme sezonu boyunca ihtiyaç duyduğu sulama rejimini kolon düzeyinde temsil edecek şekilde belirlenmiştir. Kolon düzeneğine ait şematik yerleşim ve kurgu Şekil 3.3'te verilmiştir.

Çalışmada yer alan uygulamalar ve oluşturulan deneme kombinasyonları aşağıdaki gibidir:

Ü (Kaplanmamış üre gübresi), KÜ (Kaplanmış üre gübresi), DAP (Kaplanmamış diamonyum fosfat gübresi) ve KDAP (Kaplanmış diamonyum fosfat gübresi)

Deneme, (3 uygulama x 2 gübre x 3 tekerrür olmak üzere) 18 kolon uygulamalı ve 3 kolon da uygulamasız (kontrol) olmak üzere toplamda 21 kolonla yürütülmüştür.



Şekil 3.3. Deneme çalışmasındaki kolon düzeneği: A- Kolonların grup halinde tezgâhtaki kurulum görseli ve B- Örnek bir kolona ait kurgulama ve ölçülendirmesi. (Zhao ve ark., (2014)'ten modifiye edilmiştir)

Toprak ve hatalık kolon sızıntı sularında yapılan analizler:

Toprak Reaksiyonu (pH): Kolonlardan elde edilen sızıntı sularının pH değerleri, doğrudan pH metre ile ölçülerek belirlenmiştir. Deneme sonucu kolonlardaki topraklar ayrı ayrı dökülerek karıştırılmış ve kolonu temsil edecek şekilde toprak örneği alınmış ve 1:1 toprak-su süspansiyonunda cam elektrotlu pH metre kullanılarak belirlenmiştir (Thomas, 1996).

Elektriksel İletkenlik (EC): Aynı şekilde, toprak ve sızıntı sularının elektriksel iletkenliği EC metre ile ölçülerek tespit edilmiştir (Rhoades, 1996).

Toprak Tekstürü: Tekstür analizi için her bir örnek kabına 50 g hava kuru toprak tartılmış, üzerine 10 mL %10'luk kalgon (sodyum hekzametafosfat) çözeltisi ve 150 mL saf su eklenerek karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyon 24 saat dinlendirildikten sonra, Bouyoucos hidrometre yöntemi uygulanarak 40. saniye ve 2. saat okumaları gerçekleştirilmiş ve bu değerlere göre toprak sınıfı belirlenmiştir (Bouyoucos, 1951).

Kireç Miktarı (% CaCO_3): (Nelson, 1982)'de belirtildiği gibi Scheibler kalsimetresi ile toprakta kireç tayini yapılmıştır.

Yararlanılabilir Fosfor (P): Topraktaki bitkiye yarayışlı fosfor miktarı, Olsen yöntemi ile belirlenmiştir. Bu yöntemde, 0.5 M sodyum bikarbonat (NaHCO_3) çözeltisi pH 8.5'e ayarlanarak toprak ile ekstrakte edilmiş; elde edilen çözeltiye, mavi renk oluşturan reaktifler ilave edilmiş ve fosfor içeriği, 880 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ölçülmüştür (Olsen ve ark., 1954).

Amonyum (NH_4^+) Analizi: Deneme sonunda, kolonlardaki toprak + biyokömür karışımından üç farklı derinlikten (0–7 cm, 7–14 cm ve 14–20 cm) 10'ar gram örnek alınmıştır. Bu örnekler 30 dakika süreyle karıştırıcıda çalkalanmış, ardından filtre kâğıdı ile süzölmüştür. Süzöntü çözeltilerine sırasıyla 1 mL standart çözeltisi, 5.5 mL tampon çözeltisi, 4 mL salisilat/nitroprussid çözeltisi ve 2 mL hipoklorit çözeltisi eklenmiş; her aşamada hafifçe çalkalanarak homojen karışım sağlanmıştır. Karışımlar, 25 °C'de 45 dakika bekletildikten sonra 2 saat içinde spektrofotometrede 650 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunmuştur (Baethgen & Alley, 1989).

Nitrat (NO_3^-) Analizi: Nitrat analizi için 10 g toprak + biyokömür karışımı tartılarak 30 dakika süreyle karıştırıcıda çalkalanmış ve ardından süzölmüştür. Filtratlardan 1 mL alınarak düz tabanlı cam beher içerisine konulmuş, üzerine 0.5 mL TRI solüsyonu eklenip hafifçe çalkalanmıştır. Bu karışım, 200–230 °C'ye kadar ısıtılmış hotplate üzerinde tamamen kuruyuncaya kadar bekletilmiş ve ardından soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan örnekler 1 mL sülfürik asit (H_2SO_4) ilave edilmiş ve birkaç dakika beklenmiştir. Sonrasında 5 mL saf su ve 5 mL %40 sodyum hidroksit (NaOH) eklenmiş, örnekler soğutulduktan sonra spektrofotometrik ölçüm için multi-küvetlere alınarak 410 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunmuştur (Yang ve ark., 1998).

3.2.6. Ekonomik Uygulanabilirlik Analizi

Laboratuvar ortamında piyasada bulunan Üre ve DAP gübrelerinin yavaş salınımlı forma dönüştürülmesi sürecinde, 50 gram kaplama materyali kullanılarak elde edilen nihai ürünün maliyetleri Tablo 9' da sunulmuş olup, 1 kg ürün üretimi için yapılan maliyet hesabı aşağıdaki matematiksel denklemle açıklanmıştır.

$$UC = C_{x1} + C_{x2} + C_{x3,i}$$

UC = Birim Maliyet (Unit Cost) (TL/kg)

C_{x1} = Gübre maliyeti (TL/kg)

C_{x2} = 1 kg gübrenin kaplanmasına kullanılan kaplama materyali maliyeti (TL/kg)

$C_{x3,i}$ = Organik Materyal Maliyeti

Yapılan ön çalışmalarda C_{x2} iki farklı kaplama materyali kullanılmış olmasına karşın N2'nin kullanımının daha uygun olacağı tespit edilmiştir. Kaplama materyali için maliyet hesabı yalnızca N2 için yapılmıştır.

N2 için;

$$C_{x2} = 0,000941 \times P_{x2,1} + 0,000376 \times (P_{x2,2} + P_{x2,3})$$

$P_{x2,1}$ = Nişasta Fiyatı (TL/kg)

$P_{x2,2}$ = Borat Fiyatı (TL/kg)

$P_{x2,3}$ = Üre Fiyatı (TL/kg)

$C_{x3,i}$ uygulamada 2 farklı kullanım düzeyinde 3 farklı organik – inorganik materyal kullanılmıştır. Her bir organik – inorganik materyale ait farklı düzeyler için hesaplama yöntemi aşağıda sunulmuştur.

$$C_{x3,i} = Q_{x3,i} \times P_{x3,i}$$

$$Q_{x3,1} = 0,04 \text{ kg}, Q_{x3,2} = 0,06 \text{ kg}$$

$P_{x3,1}$ = Mısır Koçanı Biyokömürü fiyatı (TL/kg)

$P_{x3,2}$ = Arıtma Çamuru Biyokömürü fiyatı (TL/kg)

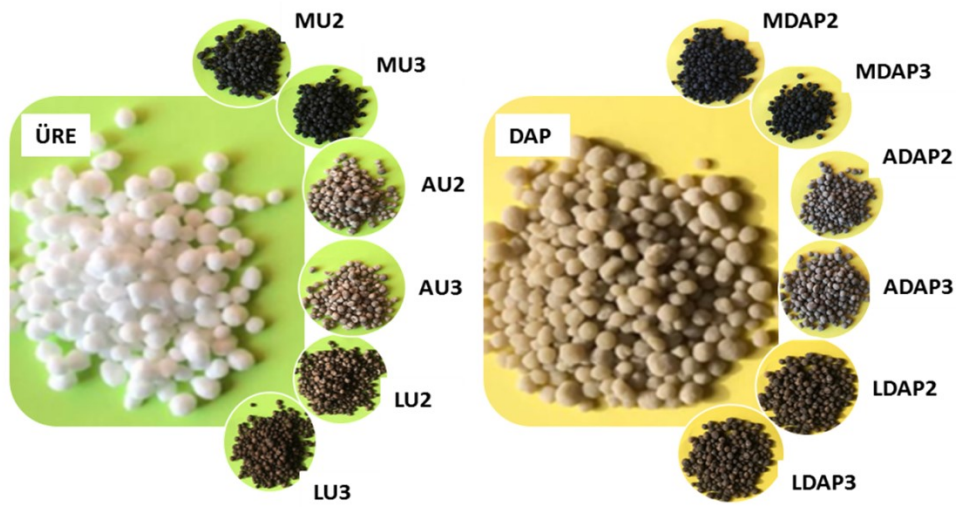
$P_{x3,3}$ = Leonardit fiyatı (TL/kg)

3.2.7. İstatistiksel Analizler

Veri analizi SPSS versiyon 27 yazılımı kullanılarak gerçekleştirildi. Farklı kaplama malzemelerinin ve miktarlarının etkilerini değerlendirmek için varyans analizi (ANOVA) ve Duncan'ın çoklu aralık testi kullanılarak analizler gerçekleştirildi. İstatistiksel analizler sonucunda, “p” değeri için anlamlılık düzeyleri; $p \leq 0.05$ istatistiksel olarak anlamlı, $**p \leq 0.01$ yüksek düzeyde istatistiksel olarak anlamlı ve $**p \leq 0.001$ çok yüksek düzeyde istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Gruplar arası karşılaştırmalarda yapılan harflendirme, yalnızca istatistiksel olarak anlamlı fark tespit edilen durumlarda uygulanmıştır. En yüksek ortalamaya sahip grup “a” harfiyle gösterilmiş; diğer harfler ise ortalama değerlerin azalmasına ve gruplar arasındaki anlamlı farklılıklara göre büyükten küçüğe doğru sıralanmıştır.

4. BULGULAR

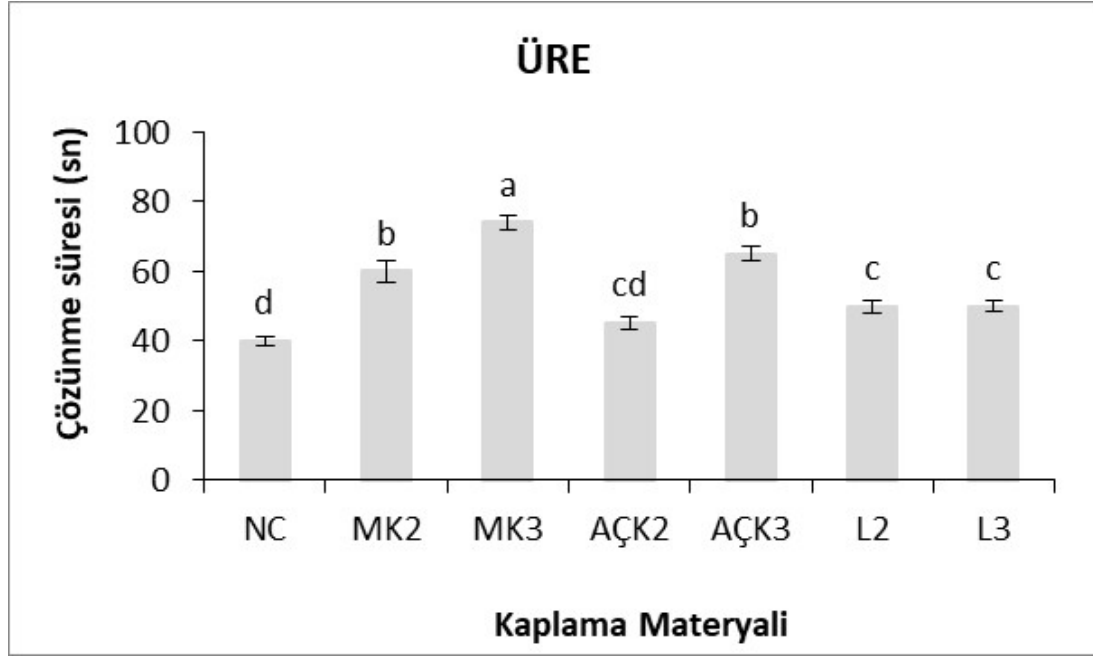
Genel olarak değerlendirildiğinde, Şekil 4.1’de sunulan görseller, farklı organik ve mineral bazlı materyalle kaplanmış üre ve DAP gübrelerinin fiziksel özelliklerini ortaya koymaktadır. Üre ve DAP granüllerinin mısır koçanı biyokömürü, leonardit ve arıtma çamuru külü gibi katkı maddeleriyle kaplanması sonucu elde edilen formlar, renk ve doku bakımından belirgin farklılıklar göstermekte olup, bu durum kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.1. Farklı kaplama materyalleriyle hazırlanmış üre ve DAP granülleri

4.1. Gübrelerin Suda Çözünme Durumları

Bu testte, kaplanmış ve kaplanmamış gübreler, 200 rpm'lik bir dönme hızı altında damıtılmış su içinde serbest bırakılmıştır. Hem kaplanmış hem de kaplanmamış üre numunelerinden 5 g tartılarak ayrı cam beherlere yerleştirilerek her numuneye toplam 100 mL distile su ilave edilip gübre-su karışımı, oda sıcaklığında bir üst karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Gübrelerin damıtılmış suya tamamen salınması için geçen süre kaydedilmiş ve böylece kaplanmamış ve kaplanmış üre ve DAP gübrelerinin çözünme hızı tespit edilmiştir. Bu çalışmada, farklı kaplama materyalleri ile kaplanmış üre gübrelerinin çözünme süreleri karşılaştırılmış ve kaplama materyallerinin çözünme süresi üzerindeki etkileri açıkça ortaya konmuştur (Şekil 4.2.).



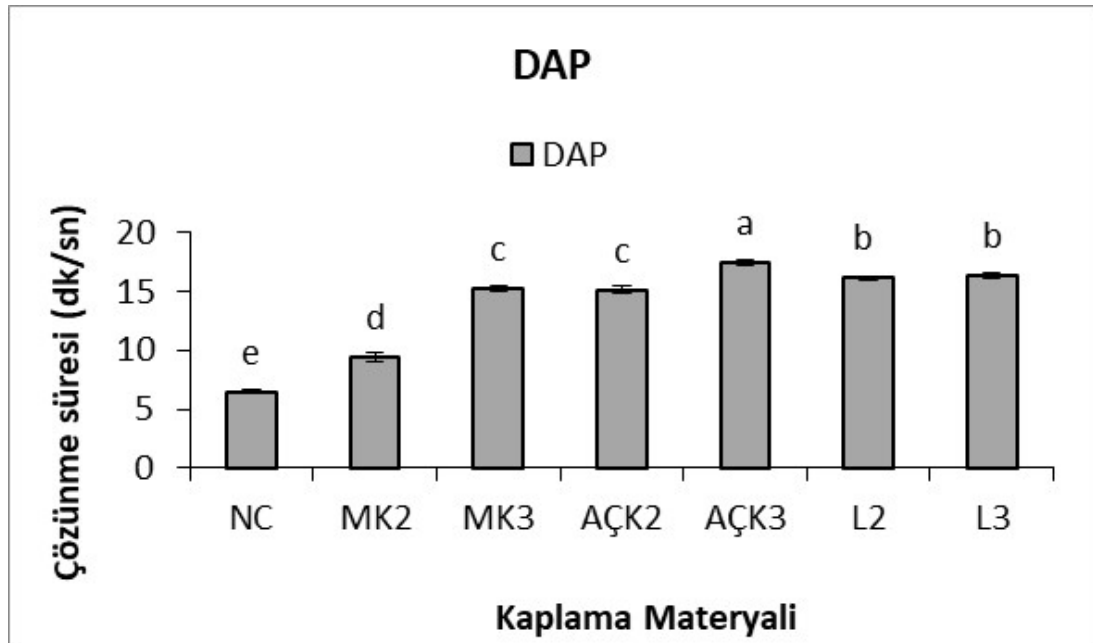
Şekil 4.2. Üre gübresinin suda salınımı

Bu çalışmada, farklı kaplama materyalleri ile kaplanmış üre gübrelerinin çözünme süreleri karşılaştırılmış ve kaplama materyallerinin çözünme süresi üzerindeki etkileri açıkça ortaya konmuştur (Şekil 7). Bulgular, literatürde benzer çalışmalarla uyumludur ve bu alandaki bilimsel bilgiyi genişletmektedir. Kaplanmamış gübrenin (NC) en kısa çözünme süresine sahip olması, kaplama materyallerinin gübrelerin çözünme hızını kontrol etmedeki etkinliğini vurgulamaktadır. Özellikle, MK3 (3 g mısır koçanı biyokömür) kaplamasının çözünme süresini en fazla uzatan kaplama materyali olduğu saptanmıştır. Qi ve ark. (2023), biochar kaplı gübrelerin çözünme hızını yavaşlatmada etkin bir materyal olduğunu ve nitrojen kullanım verimliliğini artırabileceğini göstermiştir. Bu bulgular, mısır koçanı biyokömürünün çözünme hızını yavaşlatan en etkili materyallerden biri olduğunu ortaya koymaktadır.

Leonardit kaplama miktarının çözünme süresi üzerinde etkili olmadığını gösteren bulgularımız, polimer kaplı ve organik içerikli kaplamaların çözünme hızını nasıl etkilediğini inceleyen Asadu ve ark. (2024) tarafından desteklenmektedir. Leonardit gibi kaplama materyallerinin kimyasal yapısının çözünme süresi üzerindeki etkisinin sınırlı olduğu belirtilmiştir. Bu sonuç, 2 g ve 3 g leonardit kaplı gruplar arasında fark olmamasını açıklamaktadır. Çalışmamızda AÇK3 (3 g arıtma çamuru külü) grubunun da çözünme süresini uzatan etkili bir kaplama olduğu, ancak MK3'e göre daha düşük bir etki gösterdiği saptanmıştır. Sun ve ark. (2024), fosfat

kaplama ve benzer karbon bazlı materyallerin kaplama kabiliyeti sayesinde çözünme hızını kontrol etmede etkili olduğunu bildirmiştir. Bu bulgu, aktif karbon kaplamanın performansını açıklamaktadır. Buna ek olarak, Fernandes ve ark. (2024), organik kaplamaların çözünme süresi üzerindeki etkilerinin materyalin türüne bağlı olarak önemli ölçüde değişiklik gösterebileceğini belirtmiştir. Bu çalışma, çalışmamızdaki farklı materyallerin çözünme sürelerindeki varyasyonlarla uyumludur. Özellikle polimer ve biyokömür bazlı kaplamaların çözünme hızını yavaşlatmadaki etkinliği vurgulanmıştır. Sonuç olarak, elde edilen bulgular, kaplama materyali türü ve miktarının gübre çözünme süresi üzerindeki farklı etkilerini açıkça ortaya koymaktadır. MK3 grubunun çözünme hızını en fazla azaltan kaplama olarak öne çıkması, mısır koçanı biyokömürünün tarımsal uygulamalarda kontrollü gübre salınımı için güçlü bir seçenek olduğunu göstermektedir. Bu bulgular, sürdürülebilir gübreleme stratejilerinin geliştirilmesi açısından önemlidir ve literatürdeki mevcut çalışmaları destekler niteliktedir.

Bu çalışmada, farklı organik ve karbon bazlı materyallerle kaplanmış DAP gübrelerinin çözünme süreleri karşılaştırıldığında, kaplama uygulamalarının çözünme süresini anlamlı şekilde uzattığı belirlenmiştir. Kaplanmamış kontrol grubunun en kısa çözünme süresine sahip olması, kaplamanın çözünmeyi yavaşlatıcı etkisini açıkça ortaya koymuştur (Şekil 4.3.).



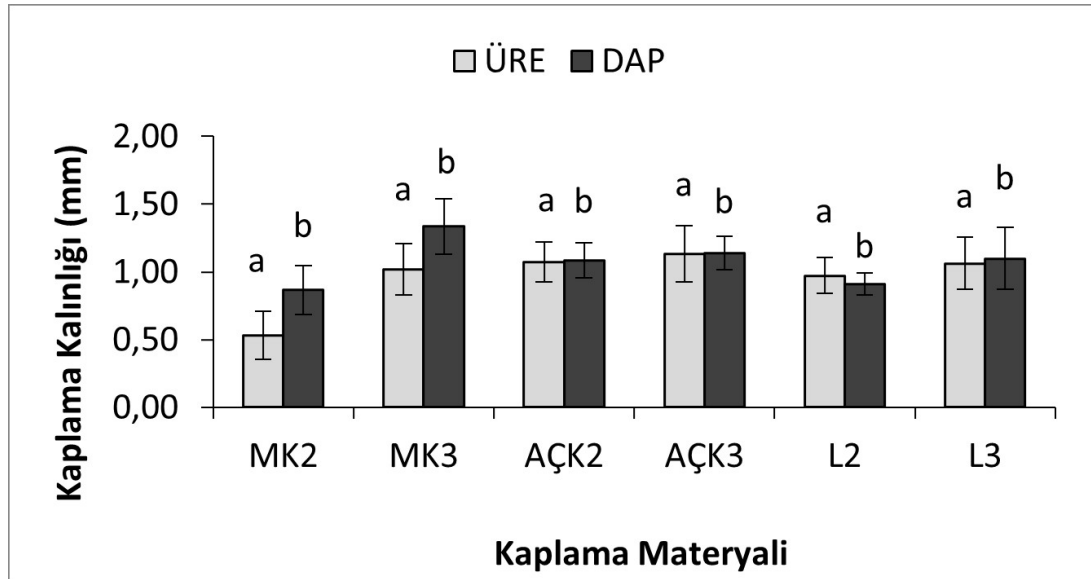
Şekil 4.3. DAP gübresinin suda salınımı

Özellikle 3 g arıtma çamuru külü (AÇK3) ile kaplanmış örneklerin en uzun

çözünme süresine ulaşması, bu materyalin DAP gübresi için etkili bir kontrollü salınım sağlayıcı olduğunu göstermektedir. Leonardit kaplamalı gruplarda da çözünme süresinde anlamlı bir artış gözlenmiş; ancak bu etki AÇK3 kadar belirgin olmamıştır. Mısır koçanı biyokömürü ile kaplanan gruplar da çözünme süresini uzatmış olmakla birlikte, bu etki kullanılan materyalin özelliklerine ve uygulama dozuna bağlı olarak daha sınırlı düzeyde kalmıştır. Ayrıca, bazı gruplarda kaplama miktarının artırılmasıyla çözünme süresinin daha fazla artmadığı ve etkide doygunluk noktasına ulaşılmış olabileceği dikkat çekmiştir. Genel olarak, kaplama materyalinin türü ve uygulama miktarı, DAP gübresinin çözünme süresi üzerinde belirleyici rol oynamakta; özellikle arıtma çamuru külü gibi karbon bazlı materyaller, kontrollü salınım gübre uygulamaları için öne çıkmaktadır.

4.2. Kaplama Kalınlığı (mm)

Rastgele seçilen kaplanmış ve kaplanmamış onar adet ganül arasındaki boyut farklılıklarının ortalaması alınarak ortalama kaplama kalınlığı hesaplanmıştır.



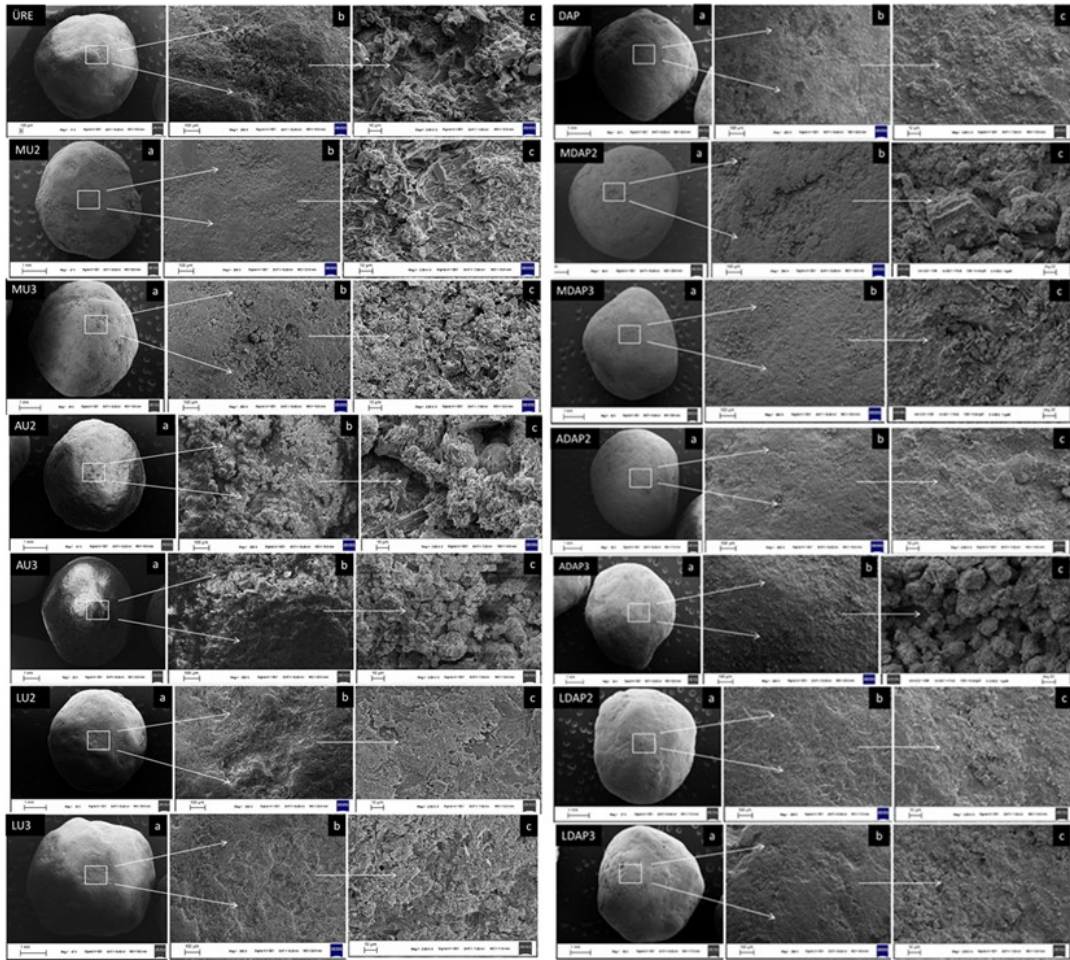
Şekil 4.4. Üre ve DAP gübresinde kaplama kalınlığı

Şekil 4.4.'te görüldüğü üzere, farklı kaplama materyalleri ile kaplanan ÜRE ve DAP gübrelerinin kaplama kalınlıkları arasında anlamlı farklar gözlemlenmiştir. Genel olarak, tüm kaplama materyalleri için DAP gübresinin kaplama kalınlığı, ÜRE gübresine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Özellikle MK3 ve L3 materyalleri ile kaplanan DAP örneklerinde bu fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0.05$). MK2, AÇK2, AÇK3 ve L2 materyallerinde ise DAP ve ÜRE arasında kaplama kalınlığı açısından istatistiksel olarak anlamlı bir fark gözlenmemiştir.

En yüksek kaplama kalınlığına MK3 materyali ile kaplanan DAP örnekleri ulaşırken, en düşük değer MK2 ile kaplanan ÜRE örneklerinde gözlenmiştir. Bu durum, kullanılan kaplama materyalinin ve gübre türünün kaplama kalınlığı üzerinde birlikte etkili olduğunu göstermektedir. Bu bulgular, kaplama materyali seçiminde sadece materyalin yapısal özelliklerinin değil, aynı zamanda kaplanacak gübrenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin de dikkate alınması gerektiğini göstermektedir.

4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Üre ve dap gübresine ait kaplamalı ve kaplamasız materyallerinin yüzey morfolojisi ve kaplama kalitesine etkisi şekil 4.5’ te gösterilmektedir.

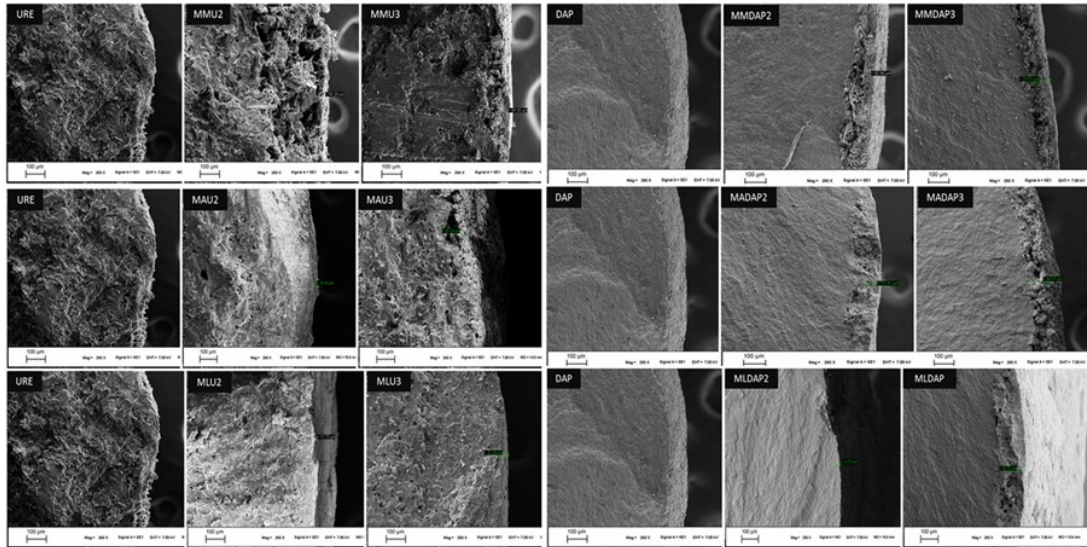


Şekil 4.5. Kaplanmış ve kaplanmamış Üre ve DAP granüllerinin mikrografları

Katkılı nişasta bazlı kaplamalarda karşılaşılan temel sorunlardan biri olan yüksek viskozite, kaplama sırasında düzensiz ve kalın damlacıkların oluşmasına

neden olmuştur. Bu sorunu azaltmak amacıyla nişasta ön ısıtmaya tabi tutulmuş ve viskozite düşürülerek daha ince ve homojen bir sprey dağılımı elde edilmiştir. Bu sayede, granül yüzeyine daha düzgün yayılan kaplama materyali ile homojen ve sürekli film yapıları oluşturulmuştur. SEM analizleri sonucunda, kaplanmamış üre granüllerinde yüzeyin oldukça pürüzlü, gözenekli ve düzensiz olduğu belirlenirken, kaplama uygulanan örneklerde kaplama tabakasının daha düzgün, kompakt ve az gözenekli olduğu gözlenmiştir. Benzer şekilde, kaplanmamış DAP granülleri düzensiz ve delikli yapıları ile dikkat çekerken, karbon esaslı materyallerle kaplanmış DAP granüllerinde daha yoğun, daha düzgün ve kaplaması daha etkili yüzey yapıları elde edilmiştir. Ancak bazı örneklerde kaplama yüzeyinde çatlak oluşumu dikkat çekerken, bu durumun kaplama sürecindeki parametrelerle ilişkili olduğu anlaşılmıştır. Özellikle granül şekli düzgün olmayan DAP granüllerinde, kaplamalarda düzensizlikler ve yüzey bozuklukları görülmüştür. Genel olarak, kaplama kalitesi üzerinde kaplama materyalinin viskozitesi, partikül yapısı, uygulama sıcaklığı ve granül yüzey morfolojisinin belirleyici olduğu anlaşılmıştır.

Kaplamalı ve kaplanmamış materyallerin enine kesit görüntüleri ve kaplama kaliteleri şekil 4.6’ da gösterilmektedir. Kaplama kalınlığını ölçmek için kaplanmış gübre granülleri keskin bir bıçakla kesilmiş ve SEM kullanılarak 250X büyütme ile görüntülenmiştir



Şekil 4.6. Kaplanmış ve kaplanmamış Üre ve DAP granüllerinin enine kesiti

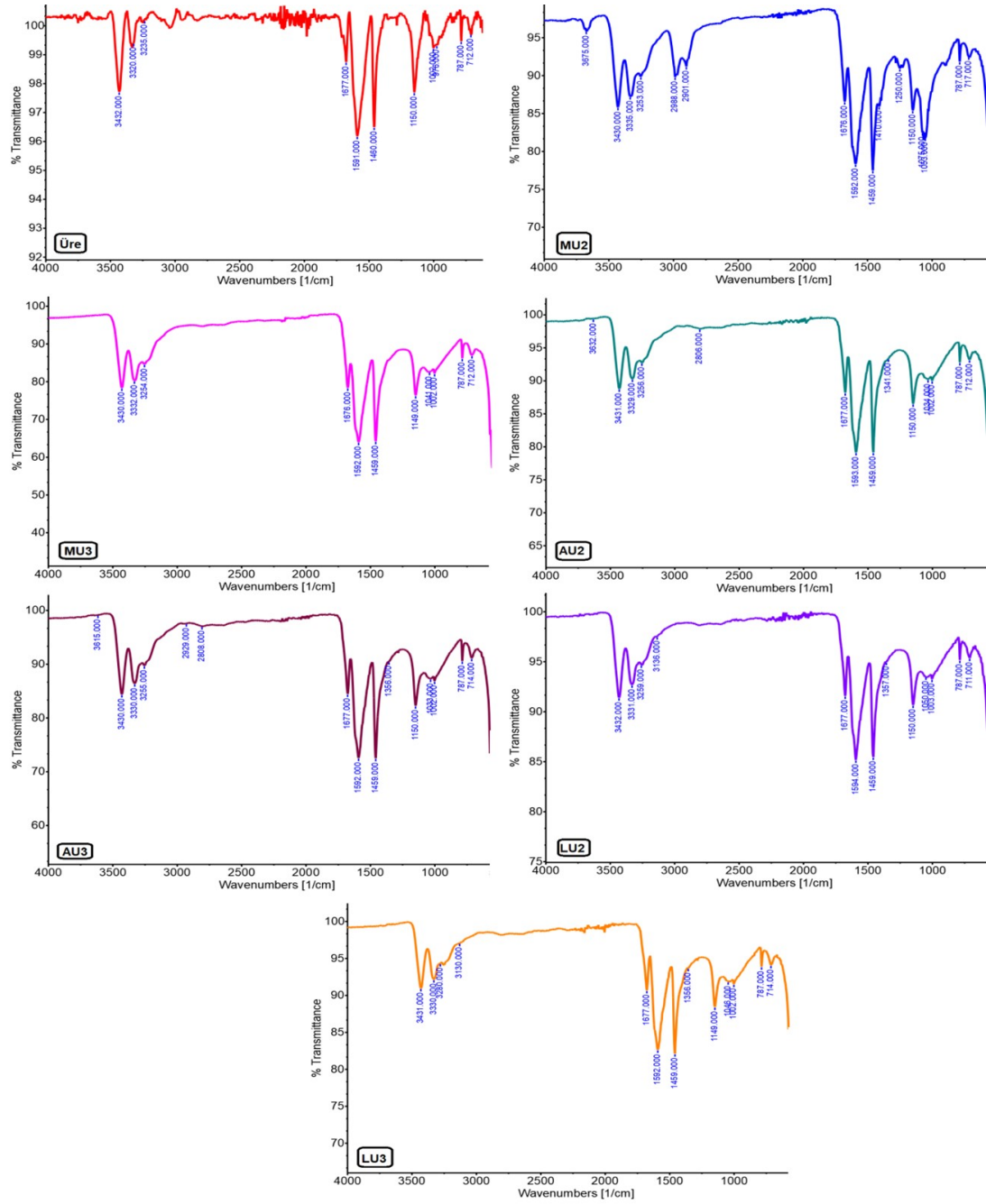
Kaplanmış ve kaplanmamış granüllerin yapısal bütünlüğünü değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen enine kesit analizleri, kaplama kalitesine dair önemli bilgiler sağlamıştır. Ortalama 3.07 mm çapa sahip üre granüllerinin döner tambur

sistemi ile belirli sıcaklık ve süre koşullarında kaplanması, enerji verimliliği açısından avantaj sunmuştur. Enine kesit görüntülerinde kaplanmamış üre granüllerinde uzun ve sivri kristallerin yer aldığı, bu yapıların kaplama sürekliliğini bozarak yüzeyde açıkta kalan alanlar oluşturduğu belirlenmiştir. MU2 ve MU3 örneklerinde kaplama ile çekirdek arasında net bir sınır bulunmaksızın fiziksel bütünlük sağlanmış, ancak MU2 granülünde mikro boşlukların daha fazla olduğu gözlenmiştir. Çap ölçümleri, MU2 granülünde 3.6 mm, MU3 granülünde 3.83 mm olarak saptanmış ve bu artış kaplama kalınlığının göstergesi olmuştur. Bununla birlikte, kaplama kalınlığının granül çevresinde tam anlamıyla homojen olmadığı anlaşılmıştır. MAU2 ve MAU3 örneklerinde yüzeyin daha kompakt ve düzgün olduğu gözlenirken, AU3 granülünde çekirdek ile kaplama arasında yer yer mikro boşluklar tespit edilmiştir. LU2 ve LU3 granüllerinde ise daha ince ancak homojen ve sürekli bir kaplama elde edilmiştir. DAP granüllerinde, kaplanmamış formlarda düzensiz kristal yapılar ve açıkta kalan yüzey alanları dikkat çekmiş, kaplanmış formlarda ise bazı örneklerde kaplama tabakasının çekirdeği tam olarak sarmadığı, boşlukların devam ettiği ve kaplamanın sürekliliğinin zayıf kaldığı görülmüştür. Bu durumlar, özellikle granül şekli ve yüzey morfolojisinin kaplama bütünlüğü üzerinde doğrudan etkili olduğunu göstermektedir. Elde edilen bulgular, başarılı bir kontrollü salınım için granül yüzeyi, kaplama çözeltisi viskozitesi ve uygulama parametrelerinin birlikte optimize edilmesi gerektiğini ortaya koymuştur.

4.4. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Karakterizasyonu

Kaplanmış ve Kaplanmamış Üre gübresinin FTIR sonuçları şekil 4.7' de gösterilmektedir. FTIR sonuçlarına göre sırasıyla 3432, 3320, 3235, 1677, 1591, 1460, 1150, 1002, 976, 787 ve 712 cm^{-1} dalga boylarında belirgin pikler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, ilk olarak saf Üreye ait $\nu(\text{N-H})$ grubunun simetrik gerilmesine karşılık gelen pik 3432-3235 cm^{-1} aralığında ortaya çıktığı gözlemlendi. Katkılanmış türevlerinde de bu pikler gözlemlenmiş ancak 3432-3235 cm^{-1} aralığındaki üre numunesine ait piklerden farklı olarak az bir kayma göstermiştir (3432-3253 cm^{-1}). Katkısız Üre gübresine ait $\nu(\text{C=O})$ grubu çift bağ gerilmesine karşılık gelen pik 1677 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Katkılanmış ürelerde ise $\nu(\text{C=O})$ 'ya ait pik 1676-1677 cm^{-1} 'de görülmüştür. Buna göre $\nu(\text{C=O})$ 'ya ait pik katkılanmış gübre türevlerinde üre gruplarının bozulmadan yer aldığı söylenebilir. Ayrıca, 1591 cm^{-1} 'de konumlandırılan pik, NH veya NH_2 'deki bağların gerilmesiyle ilgilidir. 1460 cm^{-1} ve 1002 cm^{-1} 'deki tepe noktaları CN bağının kısalmasına karşılık gelirken, 1150 cm^{-1} 'deki tepe noktası NH'nin simetrik gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 787 cm^{-1} 'deki pik OCN'nin faz dışı bükülmesine karşılık

gelirken, 712 cm^{-1} 'e denk gelen pik NH bağının bükülmesine karşılık gelir. Bu sonuçlar önceki çalışmalarda bildirilmiştir. Bunlardan farklı olarak, saf Üre gübresinde 1591 cm^{-1} 'de gözlemlenen spesifik FTIR frekanslarından farklı olarak katkılanmış gübrelerde 1594-1591 cm^{-1} aralığında yeni ortaya çıkan pikler ise $\nu(\text{NH})$ veya $\nu(\text{NH}_2)$ 'deki bağların gerilmesiyle ilgili olduğu tahmin edilmektedir. Katkılanmış üre türevlerinde üreye ait piklerden farklı olarak 1357-1341 cm^{-1} aralığında ortama eklenen borik asit (H_3BO_3) katkılı polimerden dolayı $\nu(\text{B-O})$ gruplarına ait yeni titreşim pikleri gözlemlenmiştir. Katkılanmış üre türevlerinin FTIR spektrumlarında saf Üreden farklı olarak diğer organik gruplara ait piklerin varlığı da hedef gübrelerle arayüzey bağı kurduğunu göstermektedir. Bu duruma bağlı olarak katkılanan bileşenlerin üre gübresiyle kimyasal bağların oluştuğunu ortaya koymaktadır.

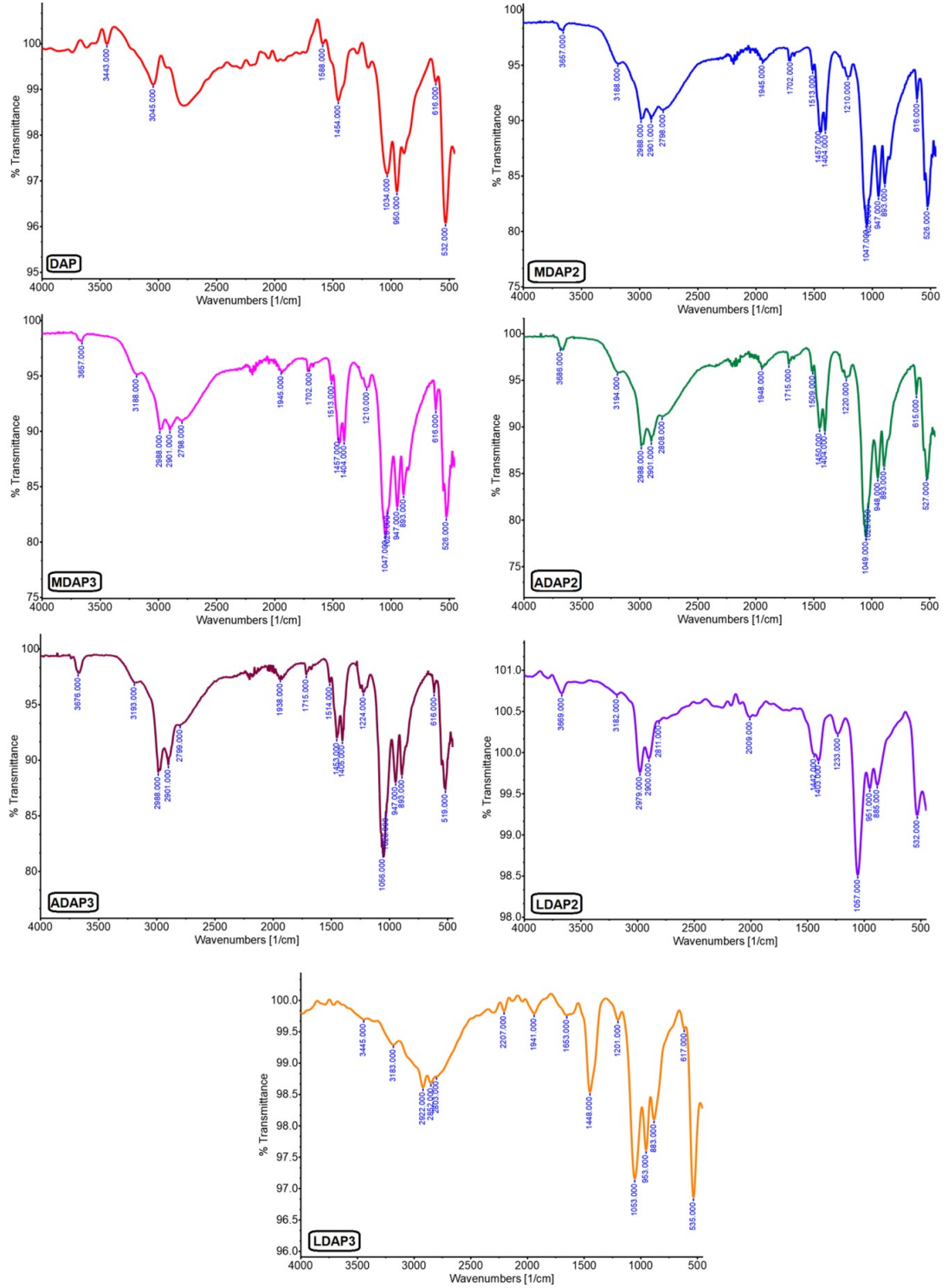


Şekil 4.7. Üre ve farklı katkılandırma yapılmış üre türevlerinin FTIR spektrumları

(Üre: kaplamasız gübre, MU2: mısır koçanı biyokömür (2 g) kaplı üre gübresi, MU3: mısır koçanı biyokömür (3 g) kaplı üre gübresi, AU2: arıtma çamuru külü (2 g) kaplı üre gübresi, AU3: arıtma çamuru külü (3 g) kaplı üre gübresi, LU2: leonardit (2 g) kaplı üre gübresi, LU3: leonardit (3 g) kaplı üre gübresi)

Bu çalışma kapsamından hazırlanan DAP ve farklı katkılandırma yapılmış DAP türevlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.8’de gösterilmektedir. Elde edilen tüm

spektrumların detaylı incelenmesi sonucunda ilk olarak saf DAP ile katkılanmış DAP türevlerinin kıyaslanması sonucunda DAP'a ait $\nu(\text{O-H})$ piki 3443 cm^{-1} de çıkarken, katkılanmış DAP türevlerinde bu gruba ait pik ise $3686\text{-}3445\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıktığı gözlemlendi. Diğer taraftan DAP'a ait $\nu(\text{N-H})$ gerilme ve eğilme pikleri sırasıyla 3045 , 1588 ve 1454 cm^{-1} de çıkarken, katkılanmış DAP türevlerinde bu gruba ait pikler ise $3193\text{-}3182$, $1514\text{-}1509$ ve $1457\text{-}1442\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmıştır. Ayrıca, DAP'a ait $\nu(\text{P-O})$ titreşim pikleri sırasıyla 1034 ve 532 cm^{-1} de ortaya çıkarken, katkılanmış DAP türevlerinde bu gruba ait pikler ise $1057\text{-}1047$ ve $535\text{-}519\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmıştır. Son olarak, DAP'a ait $\nu(\text{P-N})$ titreşim pikleri sırasıyla 950 ve 616 cm^{-1} de ortaya çıkarken, katkılanmış DAP türevlerinde bu gruba ait pikler ise $953\text{-}947$ ve $617\text{-}616\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmıştır. Elde edilen tüm FTIR sonuçlarına göre tüm yapılarda DAP grubuna ait piklerin var olduğu, DAP'ın polimer kaplama ve organik materyal ile etkileşime girmesinden dolayı bazı kaymalar olduğu gözlemlenmiştir. Katkılanmış DAP türevlerinde DAP'a ait piklerden farklı olarak $1233\text{-}1201\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortama eklenen polimer kaplamadaki borik asitten (H_3BO_3) dolayı $\nu(\text{B-O})$ gruplarına ait yeni titreşim pikleri gözlemlenmiştir.

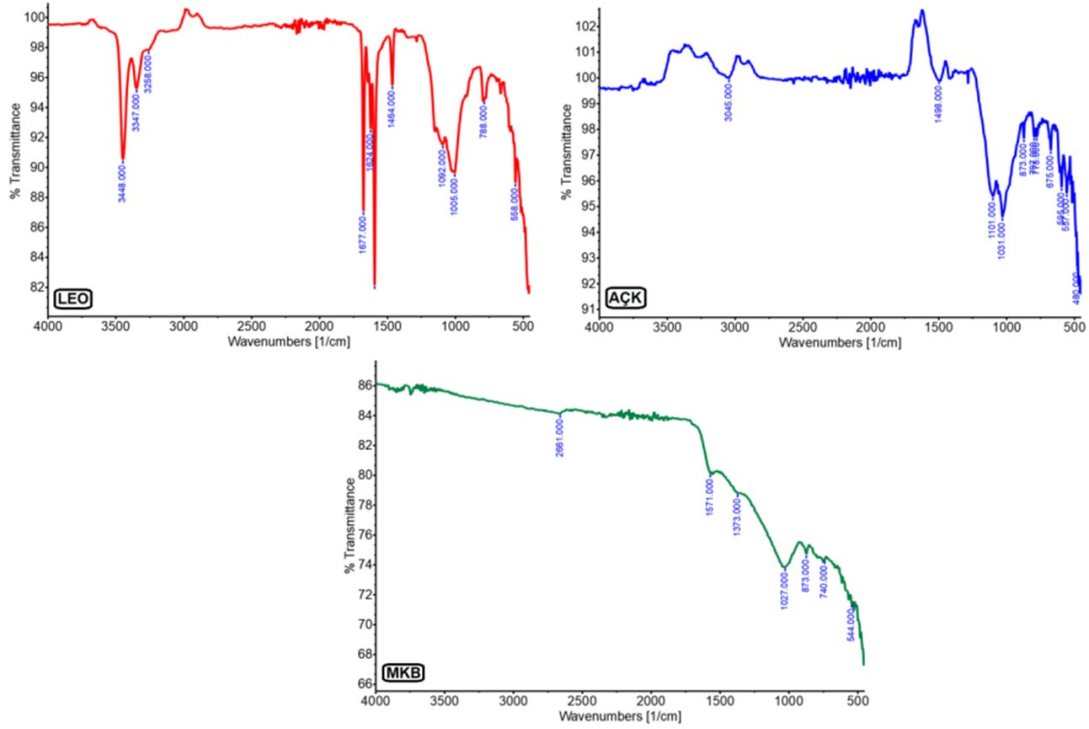


Şekil 4.8. DAP ve farklı katkılandırma yapılmış DAP türevlerinin FTIR spektrumları

(DAP: kaplamasız gübre, MDAP2: mısır koçanı biyokömür (2 g) kaplı DAP gübresi, MDAP3: mısır koçanı biyokömür (3 g) kaplı DAP gübresi, ADAP2: arıtma çamuru külü (2 g) kaplı DAP gübresi, AUDAP3: arıtma çamuru külü (3 g) kaplı

DAP gübresi, LDAP2: leonardit (2 g) kaplı DAP gübresi, LDAP3: leonardit (3 g) kaplı DAP gübresi)

Kaplamada kullanılan materyallerin FTIR Karakterizasyonu Şekil 4.9'da gösterilmektedir.



Şekil 4.9. Kaplamada kullanılan materyallerin Kızılötesi Spektroskopi Karakterizasyonu (FTIR)

Leonardit (LEO) FTIR spekrumu incelendiğinde en spesifik piklerin sırasıyla; 3348, 3347, 3258, 1677, 1624, 1414, 1092, 1005, 788 ve 558 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Arıtma çamuru külü (AÇK) FTIR spekrumu incelendiğinde en spesifik piklerin sırasıyla; 3045, 1498, 1101, 1031, 873, 707, 778, 675, 595 ve 557 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Mısır koçanı biyokörü (MKB) FTIR spekrumu incelendiğinde ise en spesifik piklerin sırasıyla; 2661, 1571, 1373, 1027, 873, 740 ve 544 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

4.5. Gübrelerin Element İçeriği

Kaplamalı ve kaplamasız üre ile DAP (Diamonyum Fosfat) gübrelerinin karşılaştırılması amacıyla element analizleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.1. ve 4.2.). Kaplamasız üre granülleri yüksek oranda azot (N) içermekte olup, bu granüllerde diğer besin elementlerine rastlanmamıştır veya tespit edilemeyecek

düzeydedir. Ancak, üre granülleri belirli materyallerle kaplandıktan sonra, başta fosfor (P), potasyum (K), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), kükürt (S), demir (Fe), çinko (Zn) ve bakır (Cu) gibi makro ve mikro elementlerde anlamlı artışlar gözlemlenmiştir. Örneğin, potasyum miktarı MU2 numunesinde 3660 ppm'e, MU3'te ise 6573 ppm'e ulaşmıştır. Daha da yüksek değerler AU2 (7133 ppm) ve AU3 (8434 ppm) numunelerinde kaydedilmiştir. Ayrıca, AU3 numunesinde kalsiyum 246 ppm, magnezyum ise 46.3 ppm gibi dikkat çekici düzeylere ulaşmıştır. Bu bulgular, kaplama işlemi sırasında kullanılan materyallerin gübre granüllerini önemli ölçüde makro ve mikro besinlerle zenginleştirdiğini ortaya koymaktadır. Kaplamasız DAP gübre formülasyonunda ise başlıca besin maddeleri olarak azot ve fosfor yüksek miktarlarda bulunurken, mikro besinler arasında en yüksek seviyede bulunan element 247.5 ppm ile kalsiyum olmuştur. Buna karşın, potasyum (2.7 ppm), bakır (0.40 ppm) ve çinko (3.3 ppm) gibi elementler sadece iz miktarlarda tespit edilmiştir.

Kaplamalı DAP formülasyonlarında özellikle MDAP2, MDAP3 ve LDAP3 numunelerinde potasyum düzeylerinde belirgin artışlar gözlemlenmiş, LDAP3 numunesinde potasyum seviyesi 9272 ppm'e kadar yükselmiştir. Ayrıca, mikro besin elementleri olan kükürt, magnezyum, çinko ve bakır miktarlarında da önemli artışlar meydana gelmiştir. Örneğin, L3 formülasyonunda kükürt 145 ppm, çinko 11.3 ppm ve bakır 6.7 ppm seviyelerine ulaşırken; AÇK3 numunesinde kükürt 113.7 ppm ve bakır 8.67 ppm olarak belirlenmiştir. Bu artışların, doğrudan kaplama materyallerinin içerdiği besin elementlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, farklı kaplama formülasyonları arasında gözlenen elementel konsantrasyon farklılıkları, sadece kaplama kalınlığına değil, aynı zamanda kullanılan kaplama materyalinin türüne ve bileşimine de bağlıdır. Bu durum, kaplama işlemiyle gübrelerin sadece salınım hızlarının değil, aynı zamanda besin içeriğinin de istenilen şekilde modifiye edilebileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.1. Kaplanmış ve kaplanmamış üre gübrelerinin element içerikleri

		ÜRE	MU2	MU3	AU2	AU3	L2	L3
N	%	45.6±0.9	44.4±0.4	43.4±0.2	42.8±0.2	41.7±0.3	42.7±0.5	41.7±0.1
P		nd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
K	ppm	nd	3660±42	6573±134	7133±353	8434±118	7610±142	9624±64
Ca		nd	172±10	180±3	192±2	246±6	1397±88	1890±22
Mg		nd	29.7±1.8	32.7±1.5	41.7±1.9	46.3±0.9	136.3±1.8	144.7±0.7
S		nd	65.7±5.8	78.7±0.9	68.0±17.0	93.0±1.5	139.7±3.2	175.7±8.3
Fe		nd	6.0±0.6	7.3±1.7	11.0±0.6	15.0±1.5	23.3±0.9	31.7±2.4
Mn		nd	1.3±0.3	2.3±0.3	3.3±0.3	4.3±0.3	7.0±0.6	8.33±0.3
Zn		nd	4.3±0.3	7.7±0.7	6.3±0.3	8.3±0.3	11.0±0.6	13.0±0.0
Cu		nd	0.5±0.03	1.7±0.3	3.0±0.6	6.7±0.7	8.0±0.6	11.3±0.7
B		nd	0.04±0.02	0.13±0.03	0.23±0.03	0.47±0.09	0.57±0.07	0.73±0.03
Al		nd	0.43±0.03	1.13±0.09	1.90±0.06	1.63±0.09	1.77±0.13	2.37±0.09
Si		nd	0.05±0.00	0.09±0.01	0.14±0.01	0.16±0.01	0.23±0.02	0.33±0.02

Çizelge 4.2. Kaplanmış ve kaplanmamış DAP gübrelerinin element içerikleri

		DAP	MDAP2	MDAP3	ADAP2	ADAP3	L2	L3
N	%	17.4 ±0.1	16.1±0.03	14.9±0.2	15.5±0.1	13.7±0.4	14.0±0.3	13.5±0.2
P		45.2±0.4	41.4±0.1	40.8±0.2	42.6±0.1	40.8±0.3	42.4±0.2	41.5±0.1
K	ppm	2.7±1	3173±53	5337±277	6970±130	8759±116	7673±81	9272±74
Ca		247.5±7.0	255.2±3.8	250.6±1.5	255.8±1.9	259.3±0.3	250.9±1.7	259.5±0.3
Mg		22.7±0.9	44.7±1.2	49.3±1.8	165.0±5.5	175.3±3.3	185.0±3.0	187.3±4.3
S		10.7±2.2	79.7±4.2	86.0±3.1	104.7±3.2	113.7±4.1	129.7±4.3	145.0±5.0
Fe		2.7±0.3	10.0±0.6	12.7±0.7	13.3±0.3	13.3±1.2	17.0±1.0	18.0±0.6
Mn		1.0±0.0	2.3±0.3	4.3±0.7	4.7±0.3	5.7±0.3	8.3±0.3	9.3±0.3
Zn		3.3±0.7	6.7±0.3	7.7±0.9	10.0±0.6	10.0±0.6	11.7±0.9	11.3±0.9
Cu		0.40±0.06	2.33±0.33	3.67±0.67	6.00±0.58	8.67±0.33	5.67±0.33	6.67±0.33
B		0.67±0.07	0.77±0.03	0.77±0.09	1.07±0.07	0.93±0.09	1.30±0.06	1.40±0.06
Al		0.20±0.06	1.30±0.06	1.33±0.03	1.37±0.03	1.53±0.03	1.60±0.12	1.70±0.12
Si		1.56±0.01	1.58±0.13	1.60±0.08	1.75±0.05	1.72±0.03	1.95±0.02	1.93±0.03

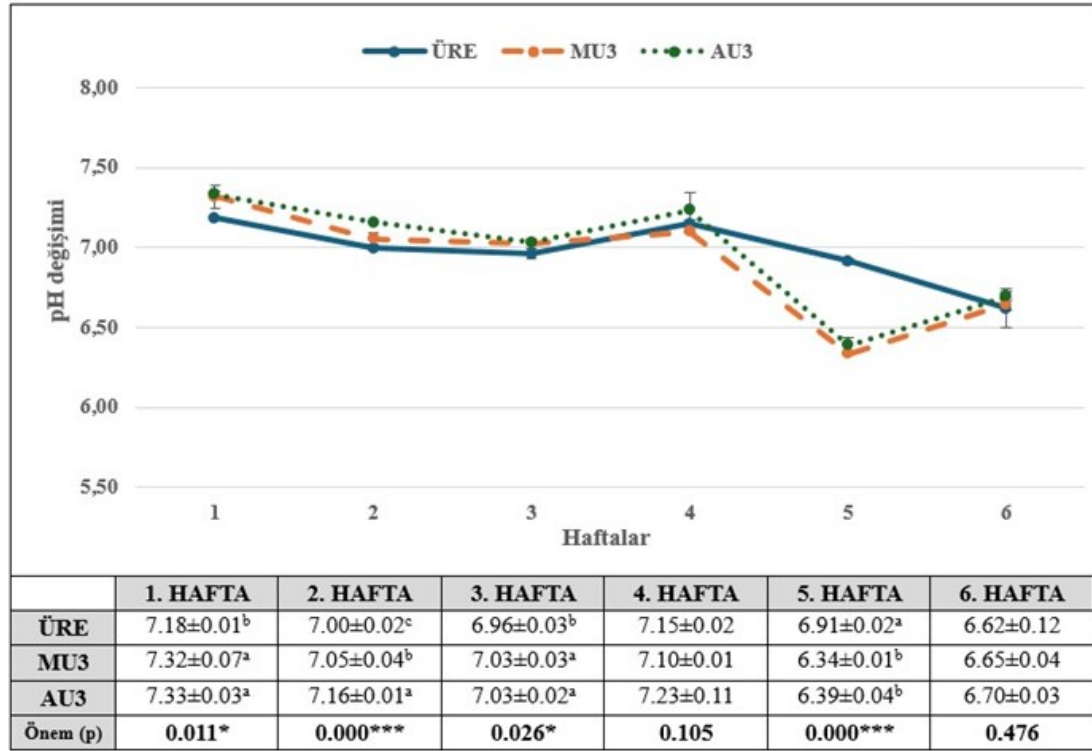
4.6. Kolon Denemesi

Hazırlanan 12 farklı gübre formülasyonuna ait karakterizasyon analizleri kapsamında, üre ve DAP gübrelerinin kaplama kalınlığı, kaplama homojenliği, çözünme süresi, SEM görüntüleri, elementel bileşimi ve FTIR spektrumları değerlendirilmiştir. Bu analizler doğrultusunda, her bir gübre türü için en yüksek performans gösteren iki kaplama formu seçilerek kolon denemeleri kurulmuştur.

4.6.1. Yıkama Süzüklerinin pH ve EC değerleri

Yıkama işlemi sonrasında ÜRE, MU3 ve AU3 uygulamalarında altı hafta

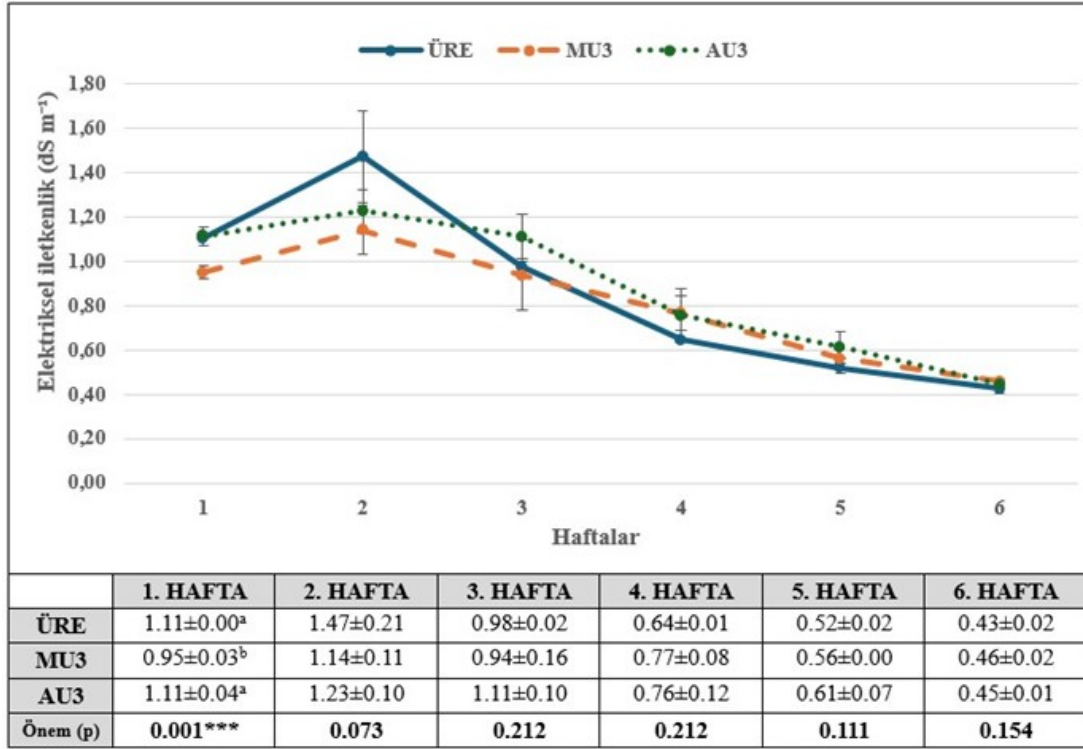
boyunca gözlemlenen pH değişimleri ile bu değişimlere ilişkin istatistiksel farklılıklar Şekil 4.10'da gösterilmiştir. İstatistiksel analizler sonucunda, “p” değeri için anlamlılık düzeyleri; $*p \leq 0.05$ istatistiksel olarak anlamlı, $**p \leq 0.01$ yüksek düzeyde istatistiksel olarak anlamlı ve $***p \leq 0.001$ çok yüksek düzeyde istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Verilere göre, tüm uygulamalarda zamanla pH değerlerinde azalma eğilimi gözlemlenmiştir. İlk haftalarda pH değerleri birbirine yakinken, özellikle 2. ve 5. haftalarda gruplar arasında anlamlı farklılıklar tespit edilmiştir ($p < 0.001$). En düşük pH değeri 5. haftada, MU3 grubunda 6.34 ± 0.10 olarak kaydedilirken, en yüksek pH değeri 1. haftada AU3 grubunda 7.33 ± 0.03 olarak ölçülmüştür. 4. ve 6. haftalarda ise gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p > 0.05$). Bu sonuçlar, kaplama materyalinin zamanla çözünerek ortam pH'ını etkileyebildiğini göstermektedir.



Şekil 4.10. Üre ve kaplanmış üre formlarında, yıkama sonrası haftalara göre pH değişimi ve bu değişimlere ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları

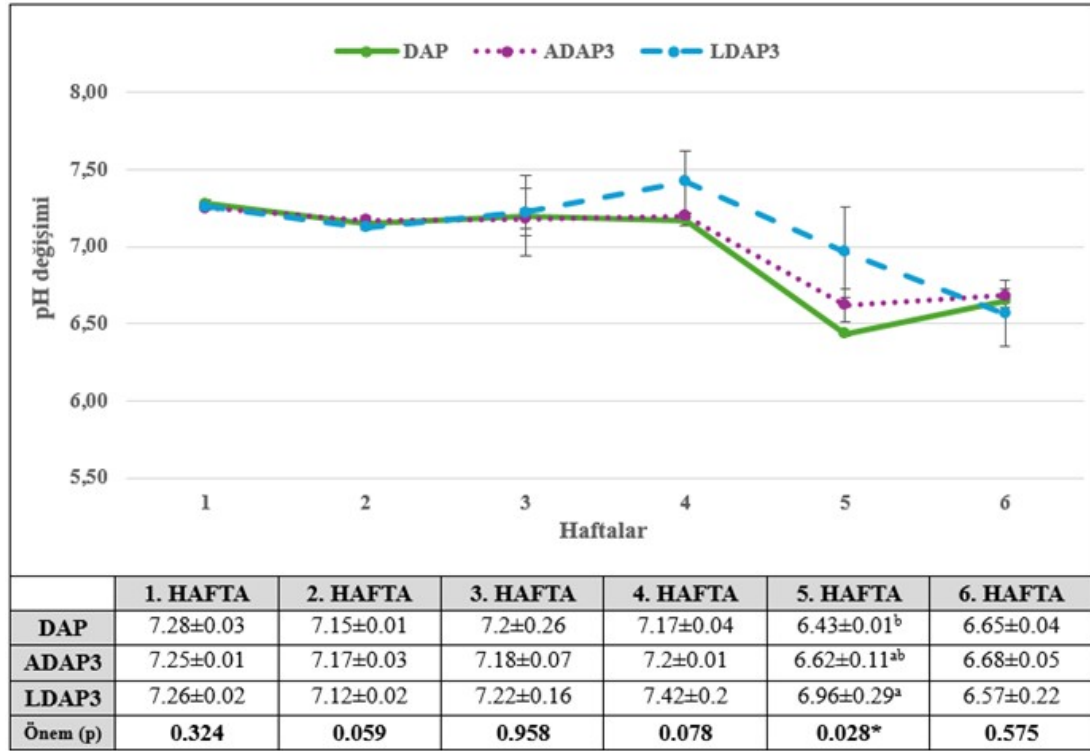
Yıkama işlemi sonrası ÜRE, MU3 ve AU3 uygulamalarında altı hafta boyunca gözlemlenen EC değerleri ve bu değerlere ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları incelenmiştir (Şekil 4.11.). Tüm uygulamalarda EC değerleri ikinci haftada maksimum seviyeye ulaşmış, ardından kademeli bir azalma göstermiştir. 1. haftada en yüksek EC değeri ÜRE ve AU3 uygulamalarında (1.11 ± 0.00 ve 1.11 ± 0.04 dS/m^{-1}), en düşük değer ise MU3'te (0.95 ± 0.03 dS/m^{-1}) gözlemlenmiştir. 2. haftada

tüm gruplarda belirgin bir artış görülmesine karşın, gruplar arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ($p>0.05$). Ancak 1. hafta verilerine göre uygulamalar arasında anlamlı farklılık belirlenmiştir ($p=0.001$). EC değerlerindeki düşüş, 3. haftadan itibaren hız kazanmış ve 6. haftada tüm uygulamalarda yaklaşık 0.4–0.45 dS/m-1 seviyelerine gerilemiştir. Genel olarak, kaplama materyali kullanılan MU3 ve AU3 formlarında EC değerlerinin daha dengeli seyrettiği görülmektedir.



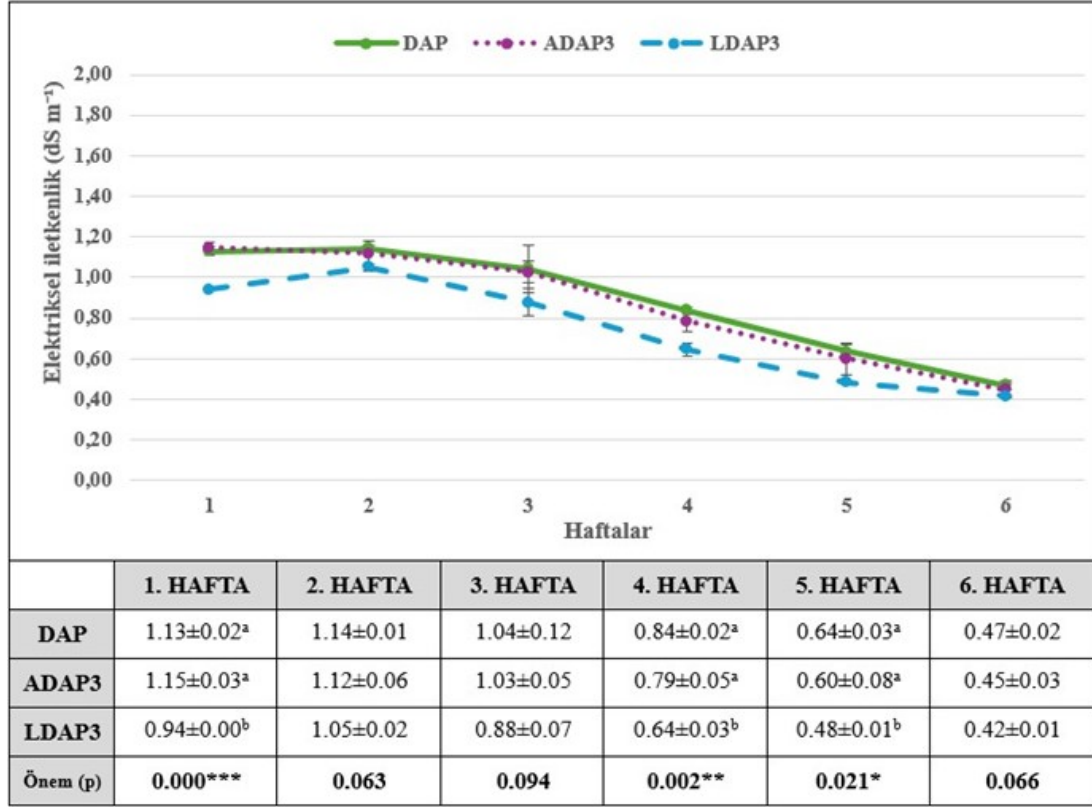
Şekil 4.11. Üre ve kaplanmış üre formlarında, yıkama sonrası haftalara göre EC değişimi ve bu değişimlere ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları

Yıkama işlemi sonrası DAP, ADAP3 ve LDAP3 uygulamalarında altı hafta boyunca gözlemlenen pH değişimleri ve bu değişimlere ait istatistiksel karşılaştırma sonuçları incelenmiştir (Şekil 4.12.). Tüm uygulamalarda, 1. haftadan itibaren pH değerlerinde hafif dalgalanmalar gözlenmiş, ancak genel eğilim 5. haftaya kadar pH'ın nispeten sabit kaldığı, bu haftadan sonra ise belirgin bir düşüş yaşandığı yönündedir. En düşük pH değeri 5. haftada DAP uygulamasında 6.43 ± 0.01 olarak ölçülmüş ve bu fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p=0.028$). ADAP3 ve LDAP3 uygulamalarında ise aynı haftada pH sırasıyla 6.62 ± 0.11 ve 6.96 ± 0.29 olarak kaydedilmiştir. Diğer haftalarda gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı fark saptanmamıştır ($p>0.05$). Bu bulgular, kaplama materyalinin pH değişimini zamanla dengeleyici bir rol oynadığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.12. DAP ve kaplanmış DAP formlarında, yıkama sonrası haftalara göre pH değışimi ve bu değışimlere ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları

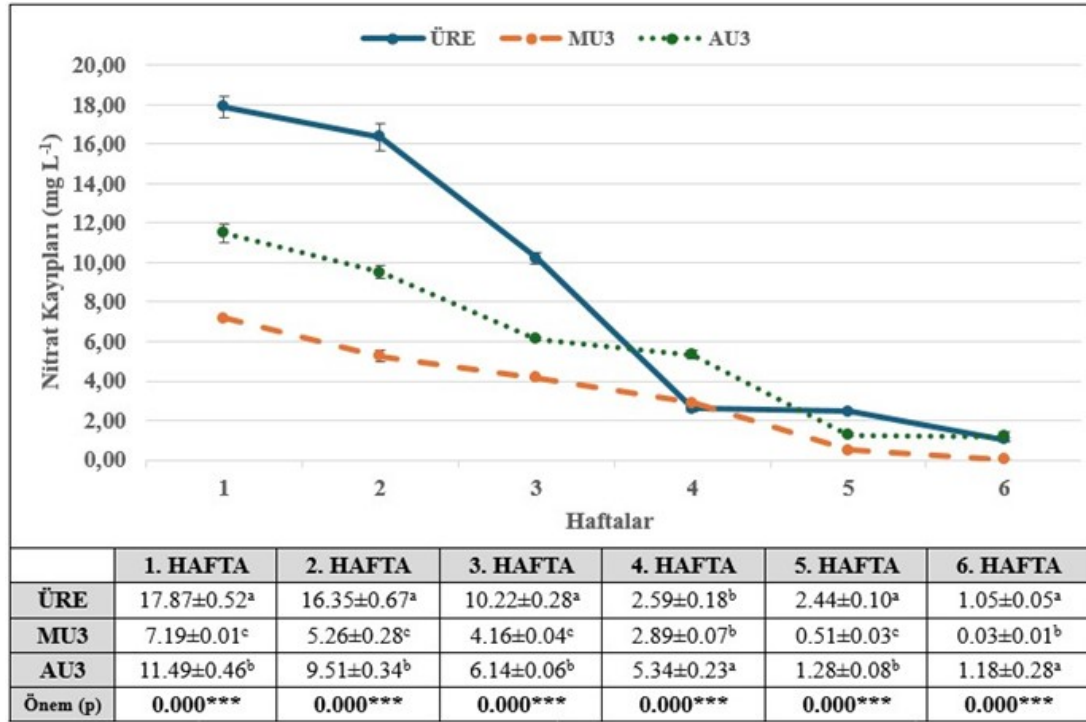
Yıkama işlemi sonrası DAP, ADAP3 ve LDAP3 uygulamalarında altı hafta boyunca gözlemlenen elektriksel iletkenlik (EC) değeri ve bu değere ait istatistiksel karşılaştırmalar incelenmiştir (Şekil 4.13). 1. haftada en yüksek EC değeri ADAP3 uygulamasında 1.15 ± 0.03 dS/m⁻¹ olarak ölçülürken, en düşük değeri 0.94 ± 0.00 dS/m⁻¹ ile LDAP3 uygulamasında tespit edilmiştir. Bu fark istatistiksel olarak oldukça anlamlıdır ($p < 0.001$). 2. ve 3. haftalarda gruplar arasında anlamlı bir fark görülmemekle birlikte, 4. haftada LDAP3 uygulamasında EC değeri belirgin şekilde düşük seyretmiş (0.64 ± 0.03 dS/m⁻¹), bu fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p = 0.002$). Benzer şekilde, 5. haftada da LDAP3 uygulamasındaki EC değeri (0.48 ± 0.01 dS/m⁻¹), diğer uygulamalardan anlamlı düzeyde düşük çıkmıştır ($p = 0.021$). 6. haftada tüm uygulamaların EC değeri birbirine yaklaşmış ve anlamlı farklılık saptanmamıştır ($p = 0.066$). Genel olarak, kaplama materyali kullanılan LDAP3 formu, tüm haftalarda EC değerlerini daha düşük ve dengeli tutmuş, bu da yavaş salımın bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.13. DAP ve kaplanmış DAP formlarında, yıkama sonrası haftalara göre EC değişimi (dS m⁻¹) ve bu değişimlere ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları

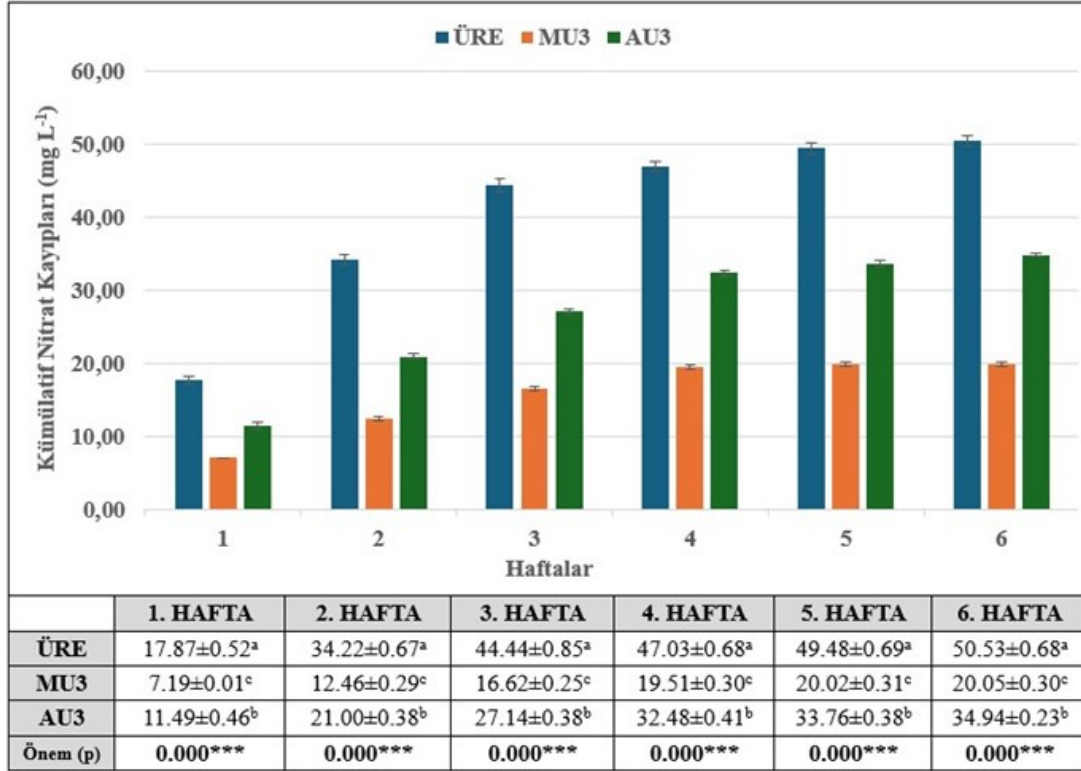
4.6.2. Yıkama Süzüklerinin Azot (NO₃⁻ ve NH₄⁺) ve Fosfor Konsantrasyonları

Şekil 4.14'te sunulan verilere göre, üre uygulamasında ilk haftadan itibaren hızlı bir nitrat salınımı gözlenmiştir. Üre grubunda ilk haftada 17.87 ± 0.52 mg L⁻¹ olan NO₃⁻ kaybı, altıncı haftada 1.05 ± 0.05 mg L⁻¹'ye kadar düşmüştür. MU3 ve AU3 uygulamaları ise daha düşük ve kademeli bir azalma göstermiştir. Özellikle MU3, ilk haftada 7.19 ± 0.01 mg L⁻¹ ile en düşük başlangıç NO₃⁻ kaybına sahipken, AU3 11.49 ± 0.46 mg L⁻¹ ile orta seviyede bir kayıp sergilemiştir. Tüm haftalarda gruplar arası farklar istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0.001$).



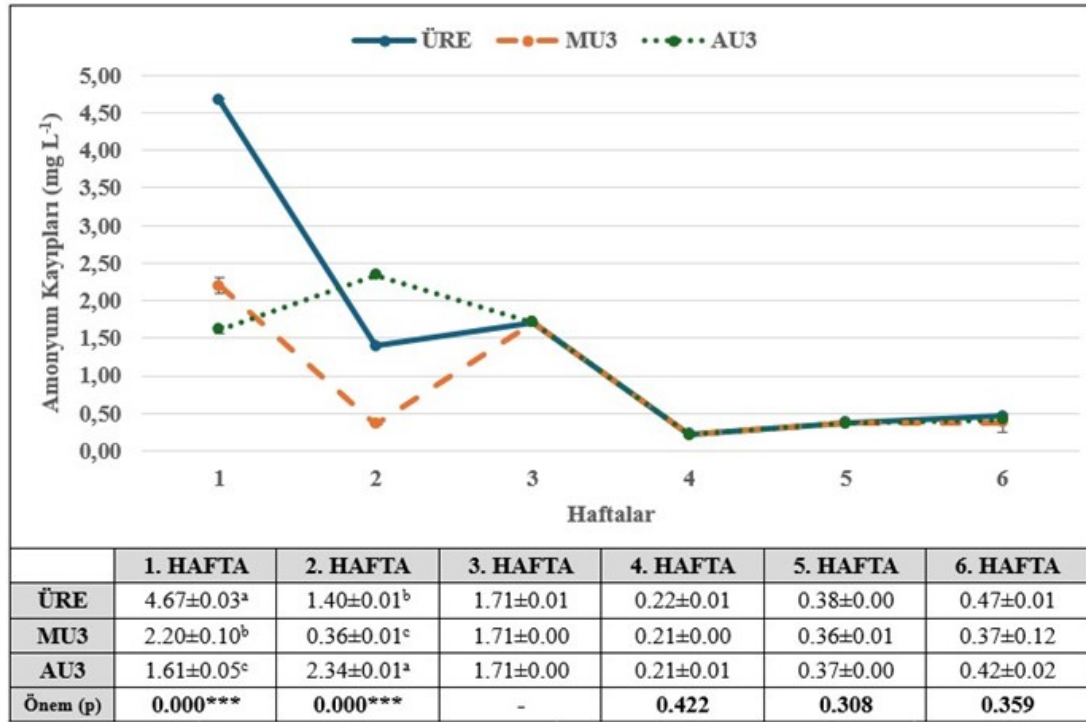
Şekil 4.14. Üre ve kaplanmış üre formlarında yıkama sonrası haftalık nitrat kayıpları (mg L⁻¹) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları

Şekil 4.15'te görüldüğü üzere, yıkama süreci boyunca kümülatif NO₃⁻ kayıpları üre grubunda belirgin şekilde yüksektir. Altıncı hafta sonunda üre uygulamasında toplam 50.53±0.68 mg L⁻¹ NO₃⁻ kaybı gerçekleşmiştir. Buna karşın MU3 ve AU3 uygulamalarında bu değer sırasıyla 20.05±0.30 mg L⁻¹ ve 34.94±0.23 mg L⁻¹ olarak ölçülmüştür. AU3'ün MU3'e kıyasla daha fazla NO₃⁻ kaybına neden olduğu görülmüştür. Bütün zaman noktalarında uygulamalar arası farklar anlamlı bulunmuştur (p < 0.001).



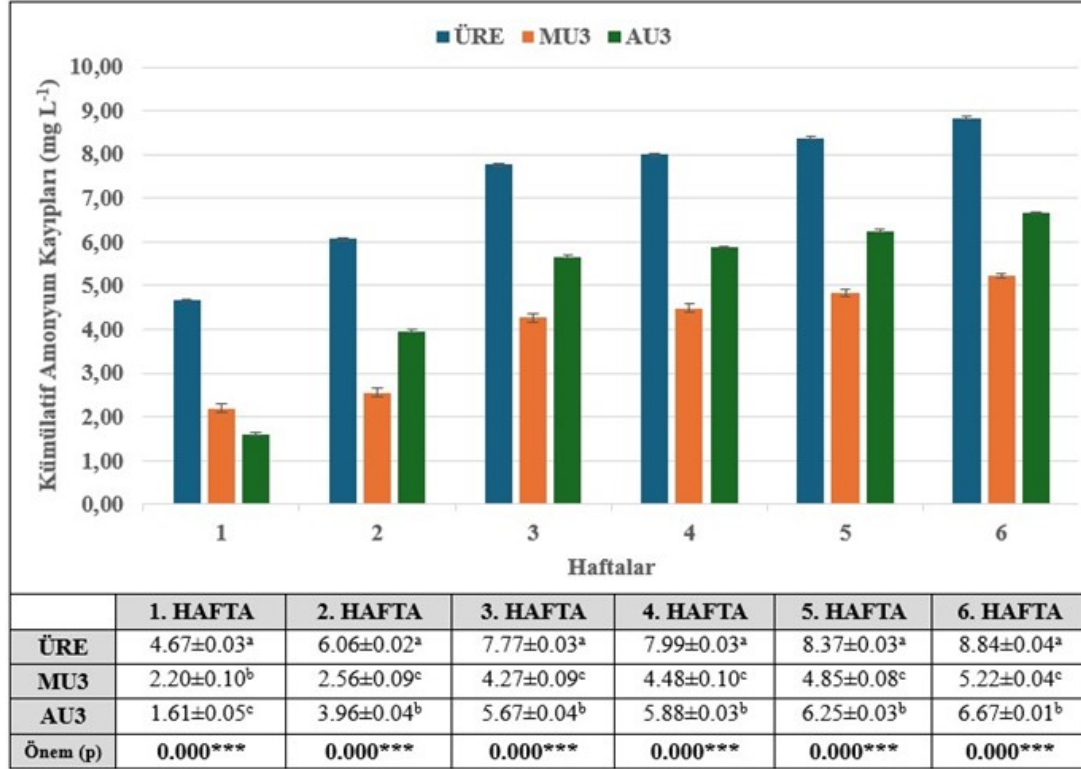
Şekil 4.15. Üre ve kaplanmış üre formlarında yıkama sonucu kümülatif nitrat kayıpları (mg L⁻¹) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları

Şekil 4.16'da yıkama sonrası haftalara göre farklı gübre uygulamalarının (ÜRE, MU3, AU3) amonyum (NH₄⁺) kayıpları incelendiğinde, ilk hafta ÜRE uygulamasında 4.67 mg L⁻¹ ile en yüksek amonyum kaybı ölçülmüştür. Bu değer MU3 ve AU3 formlarında sırasıyla 2.20 ve 1.61 mg L⁻¹ olarak kaydedilmiştir. Özellikle ilk iki haftada kaplamasız üre ile kaplanmış formlar arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar bulunmuştur (p<0.001). Üçüncü haftadan itibaren tüm uygulamalarda kayıplar azalırken, haftalar ilerledikçe gruplar arası fark anlamlılığını yitirmiştir.



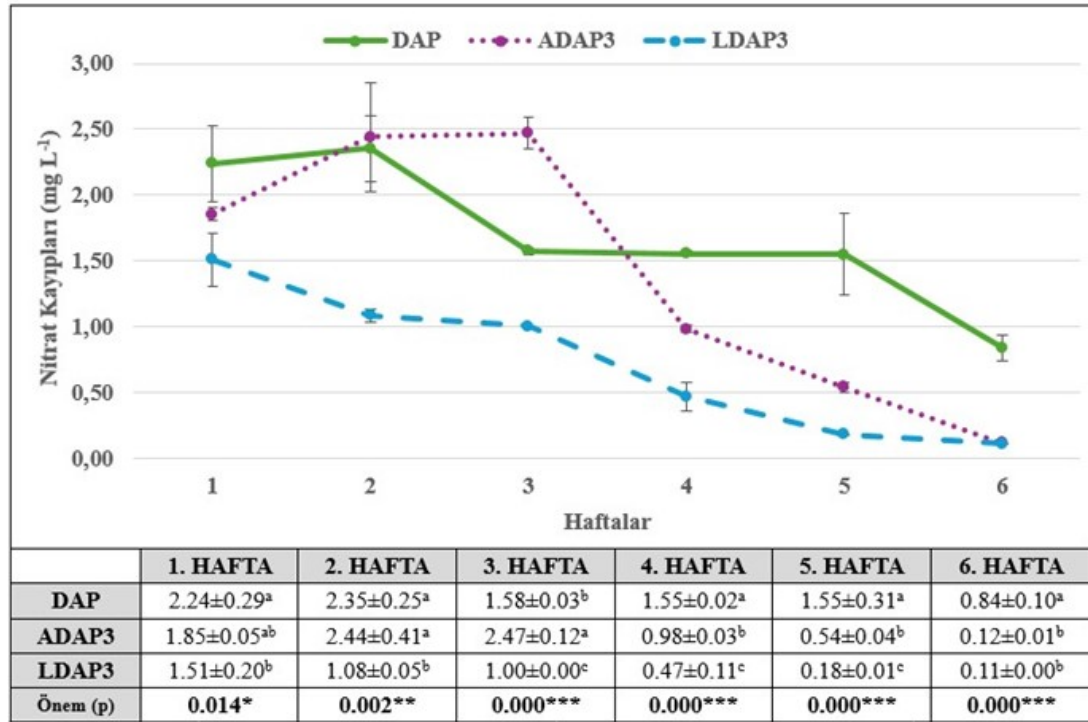
Şekil 4.16. Üre ve kaplanmış üre formlarında yıkama sonrası haftalık amonyum kayıpları (mg L⁻¹) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları

Şekil 4.17’de kümülatif amonyum kayıpları dikkate alındığında ise, altı haftalık periyot sonunda ÜRE uygulamasında toplam 8.84 mg L⁻¹ amonyum kaybı meydana gelmiştir. MU3 ve AU3 gruplarında bu değerler sırasıyla 5.22 ve 6.67 mg L⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Kümülatif veriler, tüm haftalarda gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar olduğunu ortaya koymuştur ($p < 0.001$). Kaplanmış gübrelerin, özellikle ilk haftalardaki ani azot kayıplarını azaltmada etkili olduğu belirlenmiştir.



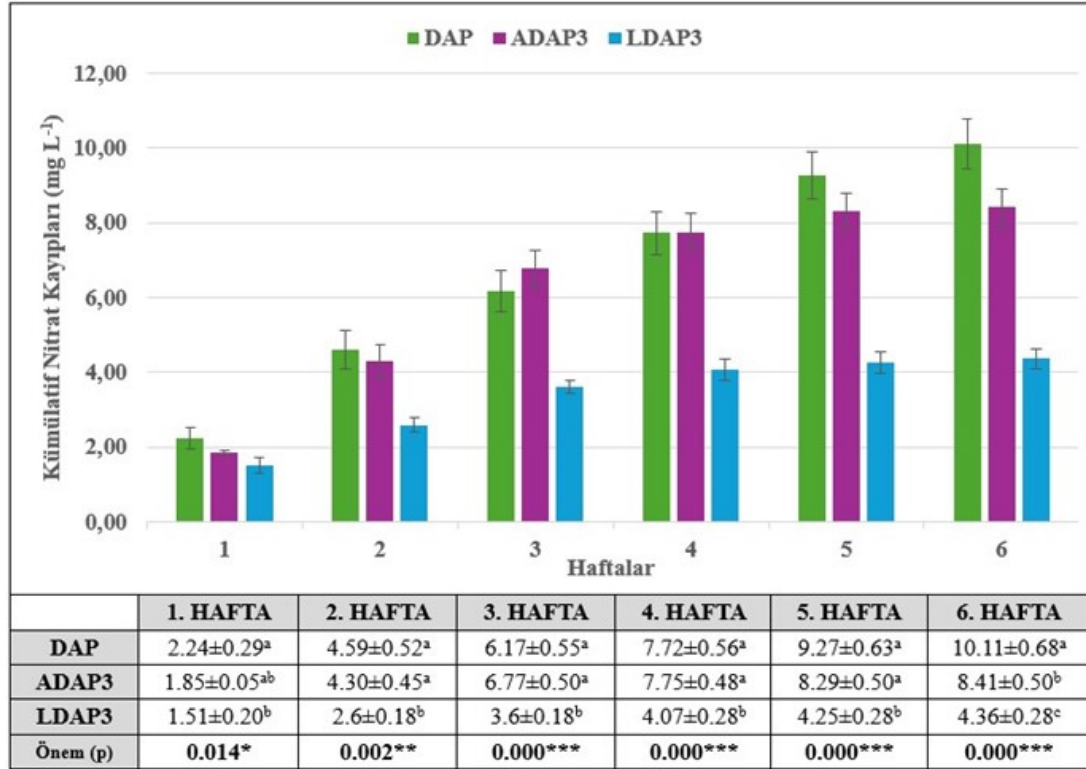
Şekil 4.17. Üre ve kaplanmış üre formlarında yıkama sonucu kümülatif amonyum kayıpları (mg L⁻¹) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları

Deneyisel çalışmada DAP (Diamonyum fosfat), ADAP3 (arıtma çamuru külü ile kaplanmış DAP) ve LDAP3 (leonardit ile kaplanmış DAP) gübre formlarının yıkama sonrası nitrat (NO₃⁻) kayıpları Şekil 4.18’de haftalık olarak değerlendirilmiştir. Haftalık verilere göre, ilk haftada en yüksek NO₃⁻ kaybı DAP (2.24±0.29 mg L⁻¹) formunda gözlenirken, LDAP3 (1.51±0.20 mg L⁻¹) formu en düşük kaybı göstermiştir. İkinci haftada ise ADAP3 formu 2.44±0.41 mg L⁻¹ ile en yüksek nitrat kaybına ulaşmıştır. Üçüncü haftadan itibaren her üç formda da NO₃⁻ kayıpları azalmış; özellikle LDAP3 formu 6. haftada yalnızca 0.11±0.00 mg L⁻¹ nitrat kaybı ile en düşük düzeye ulaşmıştır. İstatistiksel analizler, haftaların çoğunda gruplar arasında anlamlı farklar bulunduğunu ortaya koymuştur (p<0.05).



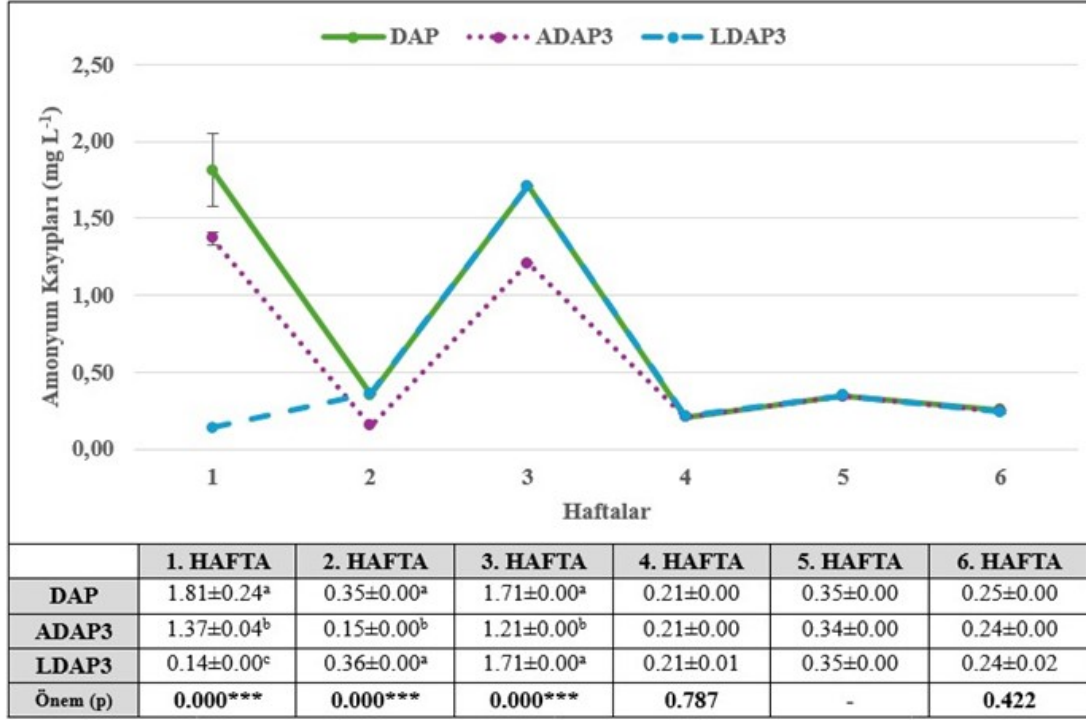
Şekil 4.18. DAP ve kaplanmış DAP formlarında yıkama sonrası haftalık nitrat kayıpları (mg L⁻¹) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları

Deneyisel çalışmada DAP (Diamonyum fosfat), ADAP3 (arıtma çamuru külü ile kaplanmış DAP) ve LDAP3 (leonardit ile kaplanmış DAP) gübre formlarının yıkama sonrası nitrat (NO₃⁻) kayıpları Şekil 4.19'da kümülatif olarak değerlendirilmiştir. Verilere bakıldığında, altı haftalık süreçte en yüksek toplam NO₃⁻ kaybı DAP formunda (10.11±0.68 mg L⁻¹) meydana gelmiştir. ADAP3 formu 8.41±0.50 mg L⁻¹ ile orta düzeyde kayıp gösterirken, LDAP3 formunda toplam nitrat kaybı 4.36±0.28 mg L⁻¹ ile en düşük düzeyde gerçekleşmiştir. Tüm haftalarda kümülatif NO₃⁻ kayıplarındaki fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur (p<0.001).



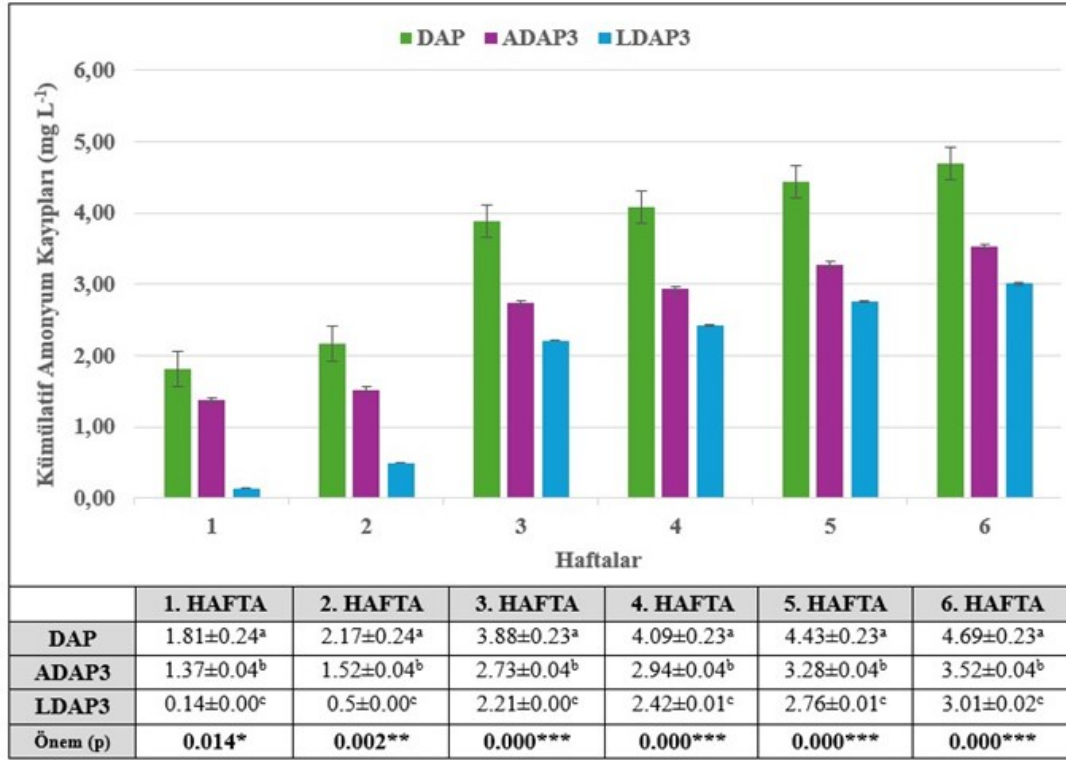
Şekil 4.19. DAP ve kaplanmış DAP formlarında yıkama sonucu kümülatif nitrat kayıpları (mg L⁻¹) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları

DAP, ADAP3 (arıtma çamuru külü ile kaplanmış DAP) ve LDAP3 (leonardit ile kaplanmış DAP) gübre formlarının yıkama sonrası amonyum (NH₄⁺) kayıplarına ilişkin bulgular haftalık olarak Şekil 4.20’de incelenmiştir. Haftalık veriler incelendiğinde, 1. haftada en yüksek amonyum kaybı DAP formunda (1.81±0.24 mg L⁻¹) görülmüş, bu değeri ADAP3 (1.37±0.04 mg L⁻¹) ve LDAP3 (0.14±0.00 mg L⁻¹) takip etmiştir. 2. haftada tüm formlarda keskin bir düşüş gözlenirken, 3. haftada yeniden artış eğilimi dikkati çekmiş, DAP ve LDAP3 gruplarında 1.71 mg L⁻¹ seviyelerine çıkmıştır. 4. haftadan itibaren ise tüm gruplarda kayıplar düşük seviyelerde seyretmiş ve aralarındaki farklar istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır (p>0.05)



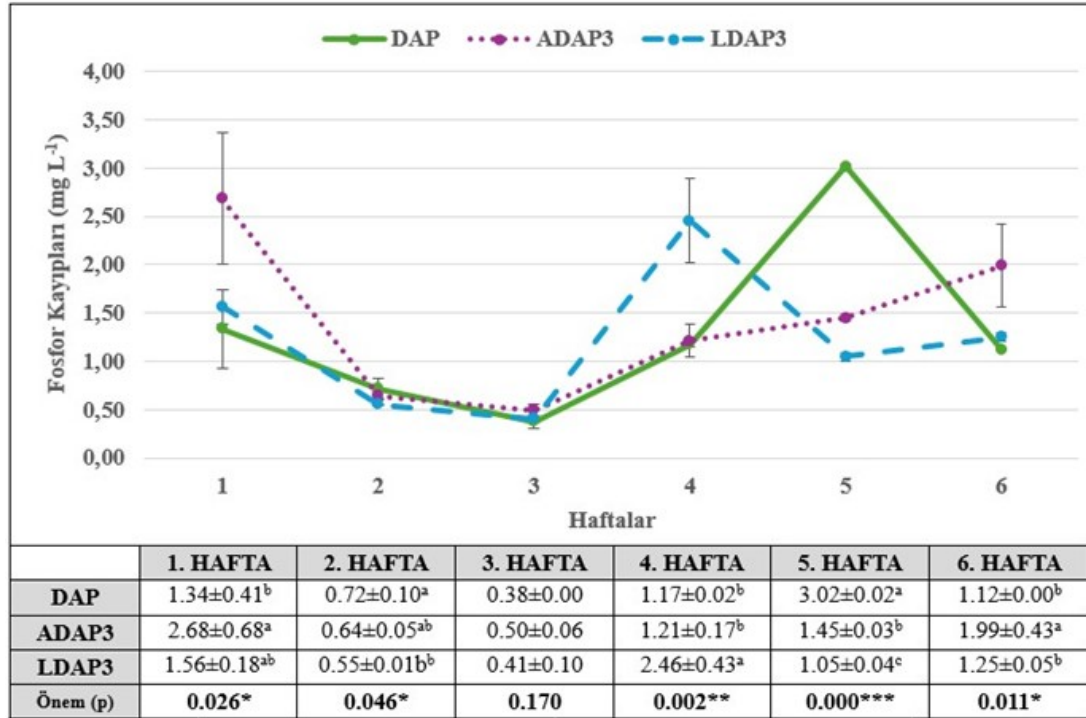
Şekil 4.20. DAP ve kaplanmış DAP formlarında yıkama sonrası haftalık amonyum kayıpları (mg L⁻¹) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları

Şekil 4.21’de DAP gübresine ait kümülatif veriler altı haftalık toplam NH₄⁺ kaybının en yüksek DAP grubunda (4.69±0.23 mg L⁻¹) gerçekleştiğini, bunu sırasıyla ADAP3 (3.52±0.04 mg L⁻¹) ve LDAP3 (3,01±0,02 mg L⁻¹) takip ettiğini göstermiştir. Özellikle 3. haftadan itibaren LDAP3 formunda ölçülen değerlerin diğer gruplara kıyasla daha düşük olduğu ve bu farkların istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiştir (p<0.001).



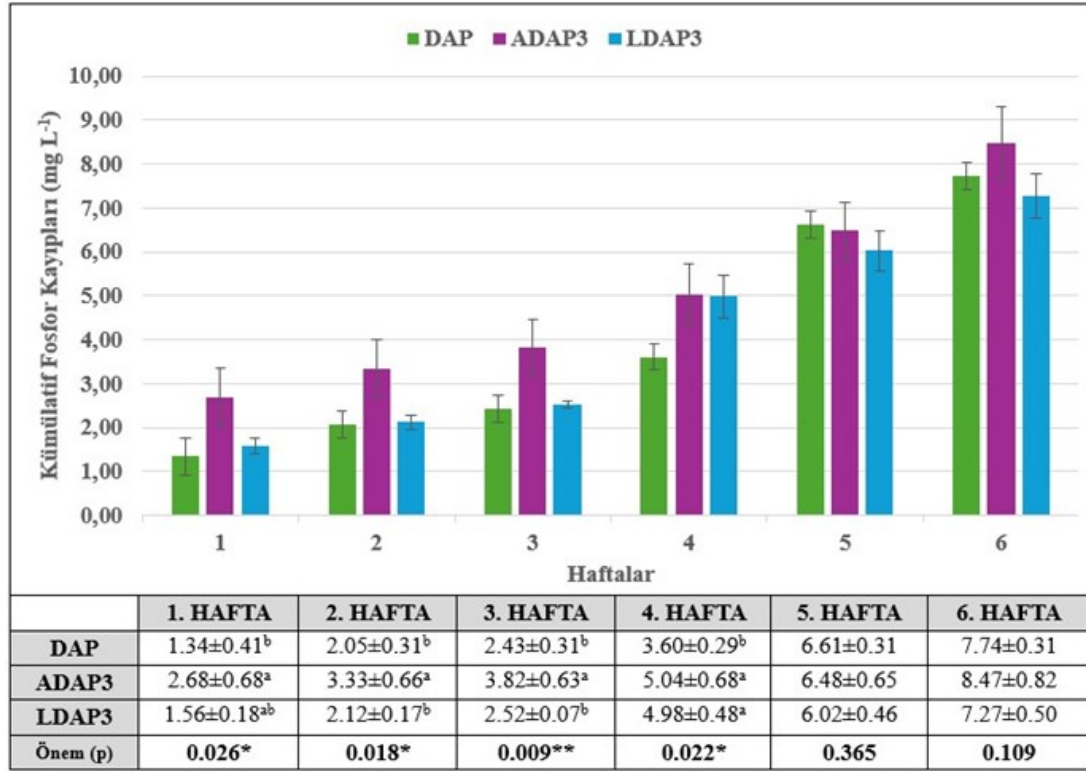
Şekil 4.21. DAP ve kaplanmış DAP formlarında yıkama sonucu kümülatif amonyum kayıpları (mg L⁻¹) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları

DAP (Diamonyum fosfat), ADAP3 (arıtma çamuru külü ile kaplanmış DAP) ve LDAP3 (leonardit ile kaplanmış DAP) gübre formlarının yıkama sonrası fosfor (P) kayıpları haftalık olarak Şekil 4.22’ de incelenmiştir. Kayıplar incelendiğinde, 1. haftada en yüksek fosfor kaybı ADAP3 ($2.68 \pm 0.68 \text{ mg L}^{-1}$) formunda gözlenmiştir. Bu değeri LDAP3 ($1.56 \pm 0.18 \text{ mg L}^{-1}$) ve DAP ($1.34 \pm 0.41 \text{ mg L}^{-1}$) takip etmiştir. 2. haftada fosfor kayıpları tüm formlarda düşüş göstermiştir. En düşük değer $0.55 \pm 0.01 \text{ mg L}^{-1}$ ile LDAP3 formuna aittir. 4. haftada LDAP3 formunda $2.46 \pm 0.43 \text{ mg L}^{-1}$ ile belirgin bir artış kaydedilmiştir. 5. haftada ise en yüksek P kaybı DAP formunda ($3.02 \pm 0.02 \text{ mg L}^{-1}$) ölçülmüştür. Haftalık verilere göre gruplar arasındaki fark 3. hafta dışında tüm haftalarda istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0.05$).



Şekil 4.22. DAP ve kaplanmış DAP formlarında yıkama sonrası haftalık fosfor kayıpları (mg L⁻¹) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları

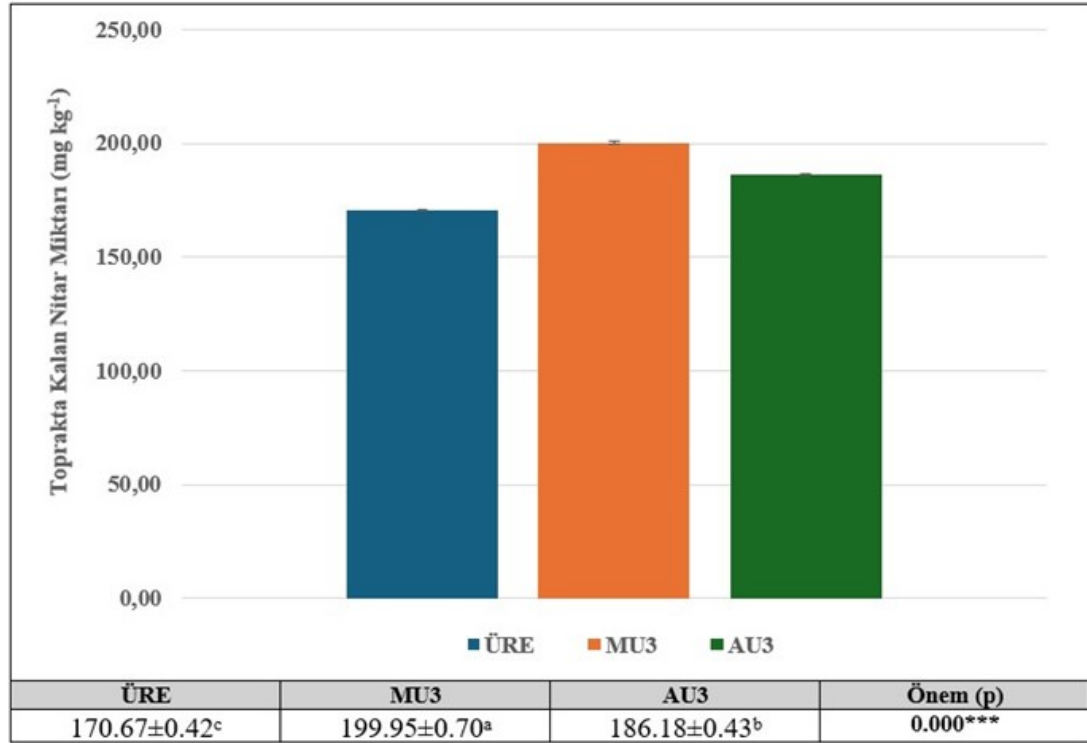
Şekil 4.23'te kümülatif fosfor kayıpları incelendiğinde, 6 haftalık toplam fosfor kaybı ADAP3 formunda 8.47 ± 0.82 mg L⁻¹ ile en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Bunu DAP (7.74 ± 0.31 mg L⁻¹) ve LDAP3 (7.27 ± 0.50 mg L⁻¹) takip etmiştir. İlk 4 haftada gruplar arasında anlamlı farklar gözlemlenirken ($p < 0.05$), 5. ve 6. haftalarda farklar anlamlı düzeyde değildir ($p > 0.05$). LDAP3 formu ilk 3 haftada DAP ve ADAP3'e kıyasla daha düşük kümülatif kayıplar göstermiştir.



Şekil 4.23. DAP ve kaplanmış DAP formlarında yıkama sonucu kümülatif fosfor kayıpları (mg L⁻¹) ve bu kayıplara ilişkin istatistiksel karşılaştırma sonuçları

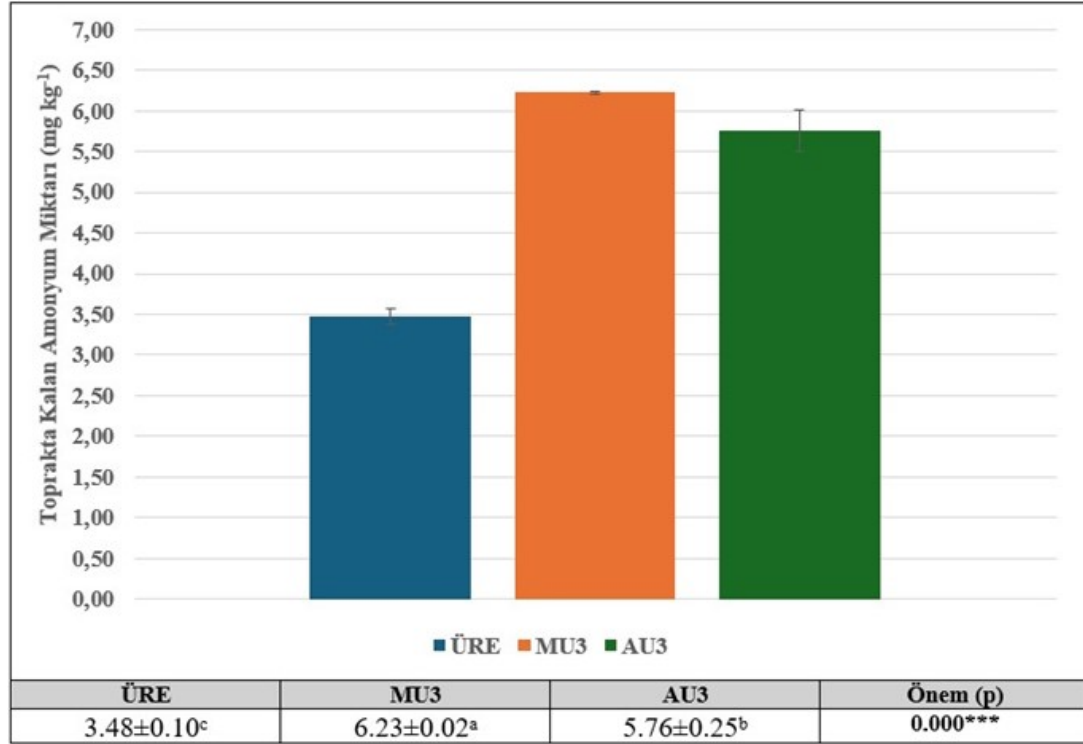
4.6.3. Yıkama Sonrası Kolonlarda Kalan Toprakların Azot (NO₃⁻ ve NH₄⁺) ve Fosfor Konsantrasyonları

Deneme sonunda (6. hafta) farklı gübre uygulamalarına göre toprakta kalan nitrat miktarları incelendiğinde, uygulamalar arasında anlamlı farklar olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.24'te görüldüğü üzere; MU3 uygulamasında en yüksek nitrat değeri ölçülmüş ve bu değer yaklaşık 200 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. AU3 uygulamasında toprakta kalan nitrat miktarı yaklaşık 185 mg kg⁻¹ düzeyinde gerçekleşmiş ve MU3'e kıyasla daha düşük ancak geleneksel üreye kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Geleneksel ÜRE uygulamasında ise 6. hafta sonunda toprakta kalan nitrat miktarı yaklaşık 170 mg kg⁻¹ olarak ölçülmüştür. İstatistiksel analizler, MU3 uygulamasının toprakta daha fazla nitrat tutunmasını sağladığını ve bu durumun kaplama materyalinin çözünürlüğü ve geçirgenlik özelliklerinden kaynaklandığını göstermektedir. MU3 ile elde edilen değerlerin, kontrolsüz salım yapan ÜRE formuna göre anlamlı derecede yüksek olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$). Bu sonuç, kontrollü salım gübrelerinin azot kayıplarını azaltarak toprakta daha uzun süreli nitrat varlığı sağladığını göstermektedir.



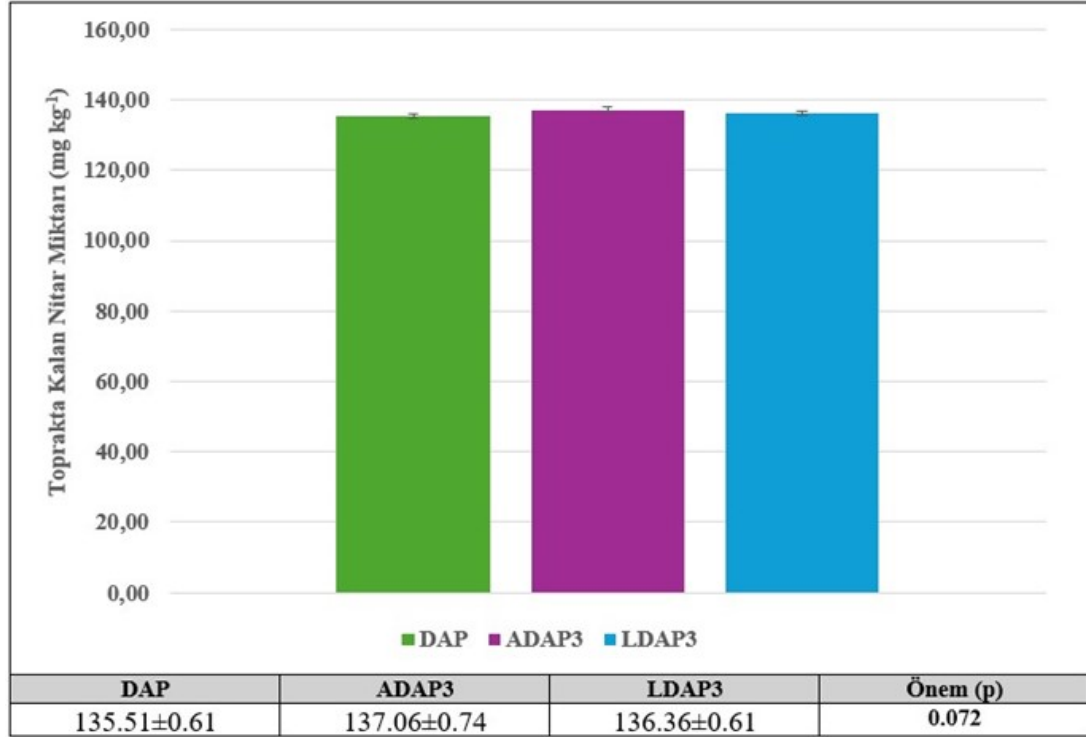
Şekil 4.24. Üre ve kaplanmış üre formları için 6 hafta sonunda toprakta bulunan Nitrat miktarı (mg kg⁻¹) ve istatistiksel karşılaştırma sonuçları

Araştırma kapsamında uygulanan üç farklı gübre formunun (geleneksel ÜRE, MU3 ve AU3) 6 haftalık yıkama süreci sonunda toprakta bıraktığı amonyum (NH₄⁺) miktarları Şekil 4.25'te değerlendirilmiştir. Toprakta başlangıçta 1.3 mg kg⁻¹ amonyum bulunduğu dikkate alındığında, uygulamalar sonucunda bu değer belirgin şekilde arttığı görülmüştür. ÜRE uygulamasında yaklaşık 3.4 mg kg⁻¹, MU3 (biyokömürlü kaplı üre) uygulamasında 6.2 mg kg⁻¹, AU3 (arıtma çamuru külü kaplı üre) uygulamasında ise 5.8 mg/kg düzeyinde NH₄⁺ birikimi ölçülmüştür. İstatistiksel analizler, MU3 ve AU3 uygulamalarının, geleneksel üreye göre anlamlı düzeyde daha yüksek amonyum birikimi sağladığını göstermiştir (p < 0.05). MU3 formu en yüksek değere ulaşırken, AU3 uygulaması da ona yakın bir performans göstermiştir.



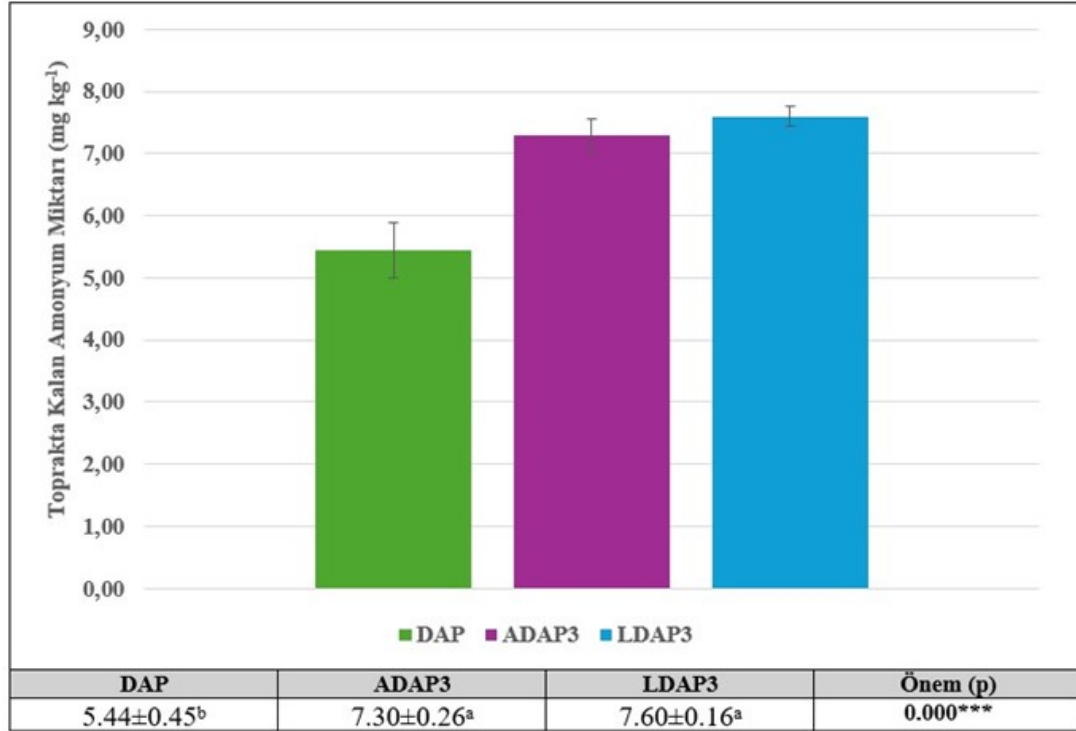
Şekil 4.25. Üre ve kaplanmış üre formları için 6 hafta sonunda toprakta kalan Amonyum miktarı (mg kg⁻¹) ve istatistiksel karşılaştırma sonuçları

İncelenen üç farklı gübre uygulaması sonucunda (DAP, ADAP3 ve LDAP3) 6 haftalık inkübasyon süresi sonunda toprakta kalan nitrat (NO₃⁻) miktarları arasında anlamlı farklar belirlenmiştir (Şekil 4.26.). Başlangıçta toprakta 11.8 mg kg⁻¹ düzeyinde nitrat bulunduğu dikkate alındığında, uygulamaların tamamı topraktaki nitrat içeriğini önemli ölçüde artırmıştır: DAP uygulamasında yaklaşık 135 mg kg⁻¹, ADAP3 (arıtma çamuru külü kaplı DAP) formunda yaklaşık 137 mg kg⁻¹, LDAP3 (leonardit kaplı DAP) uygulamasında ise yaklaşık 136 mg kg⁻¹ düzeyinde toprakta nitrat birikimi ölçülmüştür. İstatistiksel değerlendirme sonuçlarına göre, üç uygulama arasındaki farklar önemli düzeyde farklılık göstermemekle birlikte, kaplama materyallerine sahip formların DAP'a kıyasla biraz daha yüksek toprak nitrat tutulumuna neden olduğu belirlenmiştir.



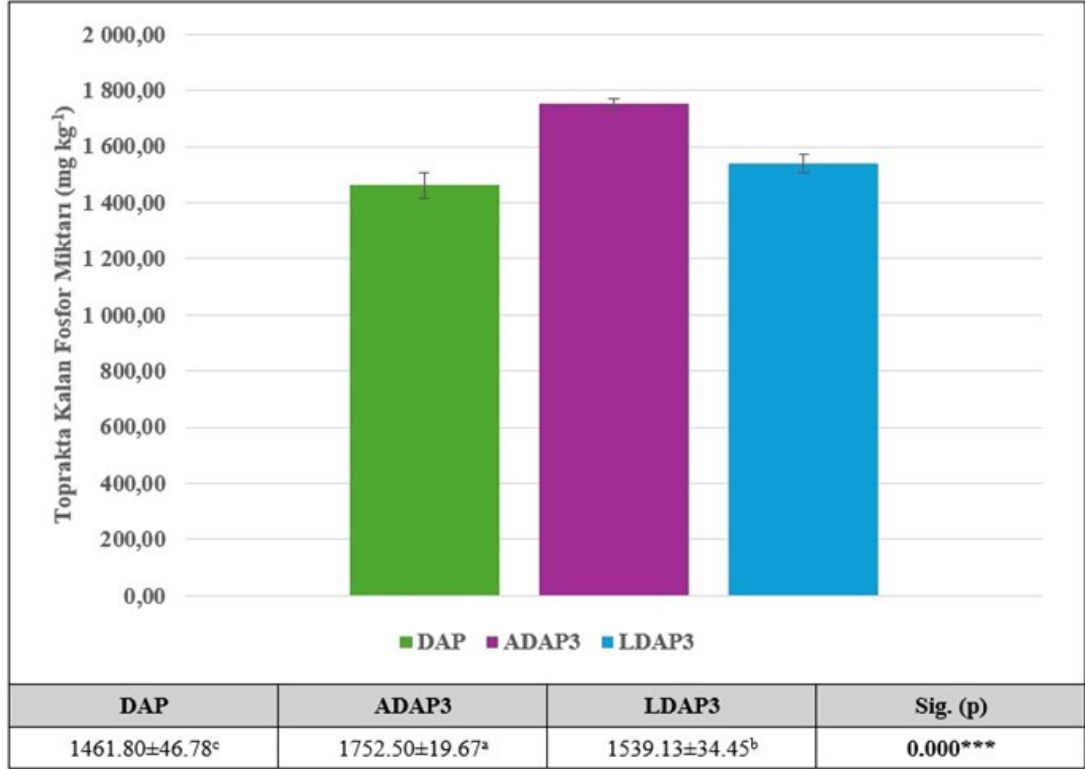
Şekil 4.26. DAP ve kaplanmış DAP formları için 6 hafta sonunda toprakta kalan Nitrat miktarı (mg kg^{-1}) ve istatistiksel karşılaştırma sonuçları

Toprakta başlangıçta bulunan amonyum miktarı 1.3 mg kg^{-1} olarak belirlenmiştir. Altı haftalık inkübasyon süreci sonunda, farklı DAP formlarına göre toprakta kalan amonyum miktarları arasında anlamlı farklılıklar gözlenmiştir. Şekil 4.27'de verilere göre, geleneksel DAP uygulamasında toprakta kalan amonyum miktarı yaklaşık 5.5 mg kg^{-1} düzeyinde ölçülmüştür. Bu değere karşılık, ADAP3 (arıtma çamuru külü kaplı DAP) uygulamasında bu miktar yaklaşık 7.2 mg kg^{-1} , LDAP3 (leonardit kaplı DAP) uygulamasında ise 7.5 mg kg^{-1} olarak tespit edilmiştir. Kaplamalı gübre uygulamalarında gözlenen bu artış, kaplama materyallerinin çözünmeyi yavaşlatarak amonyumun toprakta daha uzun süre tutulmasına olanak sağladığını göstermektedir. Özellikle ADAP3 ve LDAP3 formlarında elde edilen yüksek amonyum birikimi, bu gübrelerin kontrollü salım özelliği sayesinde amonyumun hızlı nitrifikasyonla nitrat formuna dönüşmesini geciktirdiğini ve azotun bitki kök bölgesinde daha uzun süre kalabildiğini ortaya koymaktadır. İstatistiksel değerlendirmelere göre, her iki kaplamalı form da geleneksel DAP uygulamasına kıyasla anlamlı düzeyde daha yüksek amonyum birikimi sağlamıştır ($p < 0.05$). Bu bulgular, kaplama materyalinin azot salımını düzenleyici etkisini açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 4.27. DAP ve kaplanmış DAP formları için 6 hafta sonunda toprakta bulunan Amonyum miktarı (mg kg⁻¹) ve istatistiksel karşılaştırma sonuçları

Toprakta başlangıç fosfor içeriği oldukça düşük olup 0.05 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Altı haftalık inkübasyon süreci sonunda farklı gübre uygulamalarının topraktaki fosfor birikimine etkisi anlamlı düzeyde farklılık göstermiştir (Şekil 4.28.). Geleneksel DAP uygulamasında toprakta kalan fosfor miktarı yaklaşık 1510 mg kg⁻¹ olarak ölçülürken, ADAP3 (arıtma çamuru külü kaplı DAP) uygulamasında bu değer yaklaşık 1750 mg kg⁻¹ ulaşmıştır. LDAP3 (leonardit kaplı DAP) uygulamasında ise toprakta kalan fosfor miktarı yaklaşık 1580 mg kg⁻¹ olarak tespit edilmiştir. İstatistiksel analizler, kaplamalı DAP formlarının geleneksel DAP'a kıyasla toprakta daha yüksek düzeyde fosfor birikimi sağladığını ve bu farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$). Özellikle ADAP3 formu, en yüksek fosfor düzeyine ulaşarak dikkat çekmiştir. Bu sonuçlar, kullanılan kaplama materyallerinin fosforun çözünmesini yavaşlatarak salımını kontrol altına aldığını ve fosforun yıkanarak topraktan uzaklaşmasını önemli ölçüde engellediğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.28. DAP ve kaplanmış DAP formları için 6 hafta sonunda toprakta bulunan Fosfor miktarı (mg kg⁻¹) ve istatistiksel karşılaştırma sonuçları

5. TARTIŞMA

5.1. Gübrelerin Suda Çözünme Durumları

Farklı kaplama materyalleri ile kaplanmış üre gübrelerinin çözünme süreleri karşılaştırılmış ve kaplama materyallerinin çözünme süresi üzerindeki etkileri açıkça ortaya konmuştur (Şekil 4.2). Bulgular, literatürde benzer çalışmalarla uyumludur ve bu alandaki bilimsel bilgiyi genişletmektedir. Kaplanmamış gübrenin (NC) en kısa çözünme süresine sahip olması, kaplama materyallerinin gübrelerin çözünme hızını kontrol etmedeki etkinliğini vurgulamaktadır. Özellikle, MU3 (3 g mısır koçanı biyokömür) kaplamasının çözünme süresini en fazla uzatan kaplama materyali olduğu saptanmıştır. Qi ve ark. (2023), biochar kaplı gübrelerin çözünme hızını yavaşlatmada etkin bir materyal olduğunu ve nitrojen kullanım verimliliğini artırabileceğini göstermiştir. Bu bulgular, mısır koçanı biyokömürünün çözünme hızını yavaşlatan en etkili materyallerden biri olduğunu ortaya koymaktadır. Leonardit kaplama miktarının çözünme süresi üzerinde etkili olmadığını gösteren bulgularımız, polimer kaplı ve organik içerikli kaplamaların çözünme hızını nasıl etkilediğini inceleyen Asadu ve ark. (2024) tarafından desteklenmektedir.

Leonardit gibi kaplama materyallerinin kimyasal yapısının çözünme süresi üzerindeki etkisinin sınırlı olduğu belirtilmiştir. Bu sonuç, 2 g ve 3 g leonardit kaplı gruplar arasında fark olmamasını açıklamaktadır. Çalışmamızda AU3 (3 g arıtma çamuru külü) grubunun da çözünme süresini uzatan etkili bir kaplama olduğu, ancak MU3'e göre daha düşük bir etki gösterdiği saptanmıştır. Sun ve ark. (2024), fosfat kaplama ve benzer karbon bazlı materyallerin kaplama kabiliyeti sayesinde çözünme hızını kontrol etmede etkili olduğunu bildirmiştir. Bu bulgu, aktif karbon kaplamanın performansını açıklamaktadır. Buna ek olarak, Fernandes ve ark. (2024), organik kaplamaların çözünme süresi üzerindeki etkilerinin materyalin türüne bağlı olarak önemli ölçüde değişiklik gösterebileceğini belirtmiştir. Bu çalışma, çalışmamızdaki farklı materyallerin çözünme sürelerindeki varyasyonlarla uyumludur. Özellikle polimer ve biyokömür bazlı kaplamaların çözünme hızını yavaşlatmadaki etkinliği vurgulanmıştır. Sonuç olarak, elde edilen bulgular, kaplama materyali türü ve miktarının gübre çözünme süresi üzerindeki farklı etkilerini açıkça ortaya koymaktadır. MU3 grubunun çözünme hızını en fazla azaltan kaplama olarak öne çıkması, mısır koçanı biyokömürünün tarımsal uygulamalarda kontrollü gübre salınımı için güçlü bir seçenek olduğunu göstermektedir. Bu bulgular, sürdürülebilir gübreleme stratejilerinin geliştirilmesi açısından önemlidir ve literatürdeki mevcut çalışmaları destekler niteliktedir.

Farklı organik ve karbon bazlı materyallerle kaplanmış DAP (Diamonyum Fosfat) gübresinin çözünme süreleri karşılaştırılmış ve kaplama materyallerinin çözünme süresi üzerindeki etkileri ayrıntılı şekilde değerlendirilmiştir (Şekil 4.3). Bulgular, kaplama materyali türü ve miktarının DAP çözünme süresi üzerinde belirgin farklılıklara yol açtığını ortaya koymaktadır. En kısa çözünme süresi, kaplanmamış kontrol grubunda (NC) gözlenmiş olup, bu durum kaplama uygulamasının çözünme hızını yavaşlatmada etkili olduğunu net bir şekilde ortaya koymaktadır. Kaplama materyalleri arasında, ADAP3 grubunun (3 g arıtma çamuru külü) en yüksek çözünme süresine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgu, Sun ve ark. (2024) tarafından rapor edilen, karbon bazlı materyallerin çözünme hızını azaltmadaki etkinliğiyle uyum göstermektedir. Aktif karbonun yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi, çözünme süresini uzatma potansiyelini desteklemektedir.

Leonardit kaplamalı gruplar (LDAP2 ve LDAP3), çözünme süresi açısından AÇK3 grubundan sonra gelmiş olup, aralarındaki fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır. Bu sonuç, leonardit miktarının çözünme süresi üzerindeki etkisinin sınırlı olduğunu göstermektedir. Asadu ve ark. (2024), leonardit gibi humik asit türevli organik kaplamaların çözünme hızına olan etkilerinin materyalin çözünürlüğü ve yapısal bütünlüğüne bağlı olduğunu belirtmiş ve bu çalışmamızdaki bulgularla paralellik göstermiştir. Mısır koçanı biyokömürü ile kaplanmış DAP örneklerinden MDAP3 ve MDAP2 grupları, çözünme süresini artırmış olmakla birlikte ADAP3 ve Leonardit gruplarına kıyasla daha düşük düzeyde etki göstermiştir. Bu durum, biyokömürün kaplama kapasitesinin materyalin gözenekliliği, partikül boyutu ve uygulama miktarına bağlı olarak değişebileceğini göstermektedir. Qi ve ark. (2023), biochar ile kaplı gübrelerin çözünme süresini yavaşlatabileceğini, ancak bu etkinin kullanılan biochar türüne ve uygulama koşullarına bağlı olarak değişebileceğini belirtmiştir.

ADAP2 ve MDAP3 gruplarının benzer çözünme süreleri göstermesi, belirli bir düzeyde kaplama materyali uygulamasının çözünme süresini optimize ettiğini ve daha yüksek miktarlarda eklenen materyalin etkisinin doygunluk noktasına ulaşabileceğini göstermektedir. Fernandes ve ark. (2024), kaplama materyallerinin çözünme süresi üzerindeki etkilerinin materyalin fizikokimyasal özellikleri kadar uygulama miktarı ile de ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak, ADAP3 grubunun en yüksek çözünme süresine ulaşması, arıtma çamuru külünün DAP gübresinde kontrollü salınım sağlama açısından güçlü bir kaplama materyali olduğunu göstermektedir. Leonardit ve mısır koçanı biyokömürü gibi diğer organik materyaller de çözünme süresini anlamlı düzeyde artırmakta, ancak etkinlikleri

materyalin türüne ve uygulama düzeyine göre değişiklik göstermektedir.

5.2. Kaplama Kalınlığı (mm)

Farklı kaplama materyalleri ile kaplanmış üre ve DAP gübrelerinin kaplama kalınlıkları karşılaştırılmış ve gübre türü ile kaplama materyalinin bu parametre üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir (Şekil 4.3.). Elde edilen bulgular, kaplama miktarı arttıkça kaplama kalınlığının da genel olarak arttığını göstermekte ve bu durum, kaplama sürecinde kullanılan materyal miktarının, elde edilen tabakanın fiziksel özellikleri üzerinde belirleyici olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle MU3 grubunda (3 g mısır koçanı biyokömür), hem üre hem de DAP için en yüksek kaplama kalınlığı değerleri elde edilmiştir. Bu durum, biochar türlerinin partikül yapısının, kaplama yüzeyinde daha kalın ve geçirgenliği düşük bir yapı oluşturabildiğine işaret etmektedir. Qi ve ark. (2023), mısır koçanı biyokömürünün kaplama uygulamalarında yüksek aderans ve yoğunluk gösterdiğini, bu nedenle kontrollü salınım uygulamalarında etkili bir bariyer oluşturduğunu rapor etmiştir. Bu bulgu, MU3 grubunda gözlenen yüksek kaplama kalınlığı ile tutarlıdır. Leonardit kaplı gruplarda (LU2 ve LU3) kaplama kalınlığının diğer materyallere kıyasla daha düşük seviyede kaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, leonarditin organik yapısının daha düşük viskozite ve yüzey gerilimi nedeniyle granül yüzeyine daha ince bir film tabakası oluşturabileceğini göstermektedir. Asadu ve ark. (2024), leonardit bazlı kaplamaların yüzey tutunma özelliklerinin sınırlı olduğunu ve bu nedenle kaplama homojenliği ile kalınlığının diğer organik-polimer bazlı materyallere kıyasla daha düşük düzeyde gerçekleşebileceğini belirtmiştir. Ayrıca, arıtma çamuru külü kaplamalarının (AÇK2 ve AÇK3) hem üre hem de DAP üzerinde benzer kaplama kalınlıklarına neden olduğu, fakat biyokömür ile kıyaslandığında daha düşük kalınlık değerlerine ulaştığı saptanmıştır. Sun ve ark. (2024), arıtma çamuru külünün yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğinin, kaplama sırasında daha dağınık bir yapı oluşturabileceğini ve bu durumun kaplama kalınlığını sınırlayabileceğini bildirmiştir. DAP gübrelerinin, aynı kaplama koşulları altında üreye kıyasla daha kalın kaplama tabakasına sahip olduğu dikkati çekmektedir. Bu durum, granül boyutu ve yüzey yapısındaki farklılıklardan kaynaklanıyor olabilir. Fernandes ve ark. (2024), kaplama kalınlığı üzerinde granül yüzey özelliklerinin önemli etkileri olduğunu ve daha pürüzlü yüzeylerin kaplama materyalinin daha iyi tutunmasına olanak tanıdığını vurgulamıştır. Sonuç olarak, kaplama kalınlığı; kaplama materyalinin türü, kullanılan miktar ve kaplanan gübrenin fiziksel özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. En yüksek kalınlık değerlerine MK3 grubunda ulaşılmış olması, mısır koçanı biyokömürünün hem kaplama etkinliği hem de kontrollü salınım

potansiyeli açısından güçlü bir seçenek olduğunu ortaya koymaktadır.

5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

5.3.1. Üre ve Dap Gübresine Ait Kaplamalı ve Kaplamasız Materyallerinin Yüzey Morfolojisi ve Kaplama Kalitesine Etkisi

Katkılı nişasta bazlı kaplamalarda karşılaşılan temel zorluklardan biri, materyalin yüksek viskozitesi nedeniyle spreyleme sırasında düzensiz ve kalın damlacıklar oluşturmasıdır. Bu durum, granül yüzeyinde homojen olmayan kaplamalara neden olmasının yanı sıra, kaplama materyalinin verimsiz kullanımına yol açarak israfı artırmaktadır (Liu ve ark., 2021). Bu sorunun önüne geçmek amacıyla modifiye nişasta 80 °C’de ön ısıtmaya tabi tutularak viskozitesi azaltılmış ve daha ince spreyle boyutu elde edilerek uygulama kalitesi artırılmıştır. Elde edilen daha düşük viskoziteli katkılı nişasta çözeltisi, granül yüzeyine daha düzgün dağıtılarak homojen bir kaplama yapısı oluşturmuştur.

Kaplama işleminden sonra üre ve DAP granüllerinin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiş ve kaplama kalitesine dair nitel bilgiler elde edilmiştir. Kaplanmamış üre granüllerinin mikroyapısında yüksek derecede pürüzlülük, düzensiz yüzey morfolojisi ve gözle görülür mikrogözenekler tespit edilmiştir. Bu bulgular, kaplanmamış gübrelerde dolgu maddesi kullanımına bağlı olarak yüzeyin daha gevşek ve geçirgen olduğunu ortaya koymaktadır. Literatürde benzer şekilde, kaplanmamış gübrelerin SEM görüntülerinde yüksek yüzey gözenekliliği ve homojen olmayan yapıların sıkça raporlandığı görülmektedir (Chen ve ark., 2022; Wu ve ark., 2023). Buna karşılık, katkılı nişasta ile kaplanmış MU2, MU3, AU2, AU3, LU2 ve LU3 kodlu üre granüllerinin SEM görüntülerinde kaplama tabakasının düzgün, kompakt ve düşük gözenekli olduğu saptanmıştır. Bu durum, ön ısıtılmış nişastanın granül yüzeyine daha etkili tutunarak sürekli bir film tabakası oluşturduğunu göstermektedir. Zhang ve ark. (2022), bu tür modifiye nişasta bazlı kaplamaların, yüzeyde daha düşük su geçirgenliği sağlayarak kontrollü salınım davranışını iyileştirdiğini ifade etmiştir.

DAP granüllerinin kaplanmamış formları ise kaba, düzensiz ve delikli yüzey morfolojisi ile karakterize edilmiştir. Yüksek büyütmede, bu yüzeylerde belirgin iğne delikleri ve düzensiz mikro yapılar gözlemlenmiştir. Bu morfolojik yapı, suyun granül içerisine hızla nüfuz etmesine olanak sağlamakta ve dolayısıyla besin maddelerinin salınım hızını artırmaktadır (Eltaweil ve ark., 2024). Bu durum, kaplama yapılmamış DAP granüllerinin çevresel koşullara karşı daha hassas ve kısa

vadede salınım yapan yapılar olduğunu göstermektedir. Mısır koçanı biyokömürü (MK), arıtma çamuru külü (AÇK) ve leonardit (L) ile kaplanmış DAP granüllerinde ise kaplamanın yüzeyi nispeten daha düzgün, daha az gözenekli ve daha yoğun bir yapıda bulunmuştur. Bu, karbon bazlı kaplama materyallerinin partikül yapısının, DAP gibi daha düzensiz granül formuna sahip gübrelerin yüzeylerini daha iyi kapladığını göstermektedir. Ancak bazı varyantlarda (örneğin MDAP2), kaplama yüzeyinde çatlak oluşumu gözlemlenmiştir. Bu tür çatlaklar, genellikle kaplama sırasında solventin hızlı buharlaşması veya kaplama kalınlığının düzensizliği gibi nedenlerle oluşmaktadır (Wang ve ark., 2023). DAP3 örneğinde ise bu çatlakların gözlemlenmemesi, daha dengeli bir kaplama süreci yürütüldüğünü göstermektedir.

Özellikle ADAP2 ve ADAP3 numunelerinde homojen ve kompakt bir kaplama tabakası elde edilmiş olsa da yüzeyde mikro düzeyde pütürlü yapılar izlenmiştir. Bu durum, kaplama materyalinin partikül boyutu ile doğrudan ilişkilidir. Leonardit ile kaplanan LDAP2 ve LDAP3 granüllerinde ise, DAP granüllerinin küresel olmayan şekli nedeniyle kaplamalarda düzensiz alanlar, girintiler ve LDAP3 örneğinde belirgin yüzey çatlakları gözlemlenmiştir. Literatürde bu tür şekilsel bozuklukların, kaplama bütünlüğünü olumsuz etkileyerek sızdırmazlık özelliğini zayıflattığı bildirilmiştir (Tang ve ark., 2021). Tüm bu bulgular, kaplama materyalinin viskozite ve partikül yapısı, uygulama sıcaklığı ve kaplanan gübrenin yüzey formunun kaplama kalitesi üzerinde önemli etkiler oluşturduğunu ortaya koymaktadır. Optimum kaplama tasarımı için, hem materyalin hem de kaplanan substratın fiziksel özelliklerinin göz önünde bulundurulması büyük önem taşımaktadır.

5.3.2. Üre ve DAP Gübresine Ait Kaplamalı ve Kaplamasız Materyallerinin Enine Kesit Görüntüleri ve Kaplama Kalitesine Etkisi

Kaplanmış ve kaplanmamış granüllerin yapısal bütünlüğünü ve kaplama kalitesini değerlendirmek için gerçekleştirilen enine kesit analizleri, kaplama materyalinin gübre çekirdeği ile olan etkileşimi hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Ortalama 3.07 mm çapa sahip üre granüllerinin, döner tambur sisteminde, optimum sıcaklık ve süre parametreleri altında kaplanması enerji tüketimini minimize eden bir yöntem olarak öne çıkmıştır. Toz formundaki kaplama malzemeleri, katkılı nişasta gibi biyobazlı bir bağlayıcı ile formüle edilmiş ve granül yüzeyine fiziksel tutunmayı kolaylaştırmıştır (Zhang ve ark., 2022). Şekil 4.6'da sunulan mikrograflarda, kaplanmamış üre granülünün enine kesitinde sivri ve uzun kristal yapıların varlığı dikkat çekicidir. Bu kristaller, kaplama filminin

süreksizliğini ve yüzeyin çeşitli bölgelerinde açıkta kalmış üre alanlarını göstermektedir. Benzer gözlemler literatürde de, homojen olmayan kaplamaların çözünme hızını artırdığı ve kontrollü salınım davranışını bozduğu şeklinde raporlanmıştır (Tang ve ark., 2021). Kaplanmış granüller arasında MU2 ve MU3 örneklerinde, özellikle x250 büyütmede çekirdek-kaplama ara yüzeyinde belirgin bir sınır olmaksızın fiziksel bütünlüğün sağlandığı gözlemlenmiştir. Ancak MU2 granülünde daha fazla mikro boşluk tespit edilmiştir. Bu durum, kaplama işlemi sırasında püskürtme veriminin ve bağlayıcı yayılımının homojen olmamasıyla ilişkilendirilebilir. Kaplama sonrasında çap artışı da kaplama kalınlığı hakkında bilgi sunmaktadır. MU2 granülleri 3.6 mm ortalama çapa sahipken, MU3 granülleri 3.83 mm çapa ulaşmıştır. Ancak kaplama kalınlığının tüm granül çevresinde üniform olmadığı belirlenmiştir ki bu, spreyc uygulamasının optimize edilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır (Liu ve ark., 2021). MAU2 ve MAU3 kaplamalarında ise dış yüzeyin daha düzgün ve kompakt olduğu görülmüştür. Bununla birlikte AU3 granülünde yer yer çekirdek ile kaplama arasında mikro boşluklar gözlemlenmiştir. Bu boşluklar, kaplama çözeltisinin viskozitesi ve kaplama sonrası kuruma sürecindeki gerilmelerle ilişkili olabilir (Wang ve ark., 2023). AU2 granül çapı 4.03 mm, AU3 granül çapı ise 4.09 mm olarak ölçülmüştür. LU2 (3.69 mm) ve LU3 (3.96 mm) granüllerinde ise daha ince bir kaplama tabakası ile birlikte düzgün ve homojen bir yüzey elde edilmiştir. İnce fakat sürekli bir kaplama, hem malzeme tasarrufu sağlar hem de yavaş salınım mekanizmasını koruyabilir (Chen ve ark., 2022).

DAP gübresinin enine kesitlerinde, özellikle kaplanmamış örneklerde, granül yüzeyine doğrudan temas eden kristal yapılarda düzensizlik ve açıkta kalan alanlar belirlenmiştir. Kaplanmış DAP granüllerinde (MDAP2, ADAP2, ADAP3, LDAP3), granül ile kaplama arasında yer yer boşluklar gözlemlenmiş, bazı durumlarda bu boşluklar DAP çekirdeğini tam olarak örtememiştir. Bu tür mikroskobik yapısal boşluklar, kaplama-filmsi yapıdan çok parça parça yapışma oluştuğunu göstermektedir. Bu, DAP granüllerinin küresel olmayan, köşeli ve pürüzlü morfolojisinden kaynaklanmaktadır. Literatürde de belirtildiği gibi, kaplanacak substratın yüzey pürüzlülüğü, kaplamanın sürekliliği ve adezyon başarısını doğrudan etkilemektedir (Eltaweil ve ark., 2024). Kaplama adezyonunun düşük olduğu alanlarda, suyun difüzyonuyla hızlı besin salınımı kaçınılmaz olmakta, bu da kaplamanın kontrollü salınım performansını olumsuz etkilemektedir. Yüksek kaliteli kaplama için, granül yüzey özelliklerinin, kaplama viskozitesinin ve uygulama sıcaklığının bütüncül bir optimizasyona tabi tutulması gerekmektedir (Wu ve ark., 2023).

5.4. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

5.4.1. Kaplanmış ve Kaplanmamış Üre gübresinde FTIR Sonuçları

Katkılanmış üre türevlerinin FTIR spektrumlarında saf Üreden farklı olarak diğer organik gruplara ait piklerin varlığı da hedef gübrelere arayüzey bağı kurduğunu göstermektedir. Bu duruma bağlı olarak katkılanan bileşenlerin üre gübresiyle kimyasal bağların oluştuğunu ortaya koymaktadır. Elde edilen tüm FTIR sonuçları litaretürdeki çalışmalara paralel sonuçlar ortaya çıkardığı görülmüştür. Bununla beraber ticari üre gübresine katkılanmanın başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ifade edilebiliriz. Sonuç olarak, elde edilen veriler NH grubunun polimer kaplama ve organik materyal ile etkileşime girdiğini ortaya koymaktadır (Fernandes ve ark., 2019; Madhurambal, G. ve ark., 2010; Krimm, S.,1955).

5.4.2. Kaplanmış ve Kaplanmamış DAP gübresinde FTIR Sonuçları

Katkılanmış DAP türevlerinin FTIR spektrumlarında DAP'tan farklı olarak diğer organik gruplara ait gerilme ve eğilme titreşimlerine ait piklerin varlığı da hedef DAP gübrelere ait olduğunu ortaya koymaktadır. Elde edilen tüm FTIR sonuçlar önceki çalışmalarla kıyaslandığında benzer FTIR sonuçlarının ortaya çıktığı görülmüş olup, buda hazırlanan DAP ve katkılanmış DAP türevlerinin başarılı bir şekilde hazırlandığını ve OH ve NH grubunun polimer kaplama ve organik materyal ile etkileşime girdiğini ortaya koymaktadır (Sarkar ve ark. 2020; Al-Rawajfeh ve ark. 2019).

5.5. Gübrelerin Element İçerikleri

Kaplamalı ve kaplamasız üre ile DAP (Diamonyum Fosfat) gübrelere karşılaştırılması amacıyla gerçekleştirilen element analizleri, kaplama işleminin gübrelere makro ve mikro besin elementleri içeriği üzerinde belirgin etkiler oluşturduğunu ortaya koymuştur (Çizelge 4.1 ve 4.2). Kaplamasız üre granülleri yüksek düzeyde azot (N) içermekle birlikte, bu granüllerde fosfor (P), potasyum (K), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), kükürt (S), demir (Fe), çinko (Zn) ve bakır (Cu) gibi diğer temel besin elementleri ya hiç tespit edilememiştir ya da iz düzeyde kalmıştır. Bu durum, ürenin sentetik olarak tek bir besin elementi (N) taşıyacak şekilde formüle edildiğini yansıtmaktadır (Shaviv, 2001). Kaplama işlemi sonrası ise, özellikle organo-mineral ve biyo-bazlı materyallerle kaplanan üre granüllerinde çok sayıda besin elementinin konsantrasyonunda anlamlı artışlar gözlemlenmiştir. Örneğin, potasyum içeriği MCB2 formülasyonunda 3660 ppm'e, MCB3'te ise 6573 ppm'e ulaşmıştır. Daha yüksek potasyum düzeyleri AÇK2 (7133 ppm) ve AÇK3

(8434 ppm) numunelerinde kaydedilmiştir. Aynı şekilde, AÇK3 formülasyonunda kalsiyum 246 ppm, magnezyum 46.3 ppm ve kükürt 113.7 ppm düzeyine ulaşarak, kaplama materyallerinin gübre granüllerini mineral yönünden zenginleştirme potansiyelini ortaya koymuştur. Bu bulgular, kaplama sırasında kullanılan materyallerin besin içeriğiyle gübreyi doğrudan zenginleştirdiğini göstermektedir (Trenkel, 2010; Liu ve ark., 2020). Benzer bir durum DAP gübresi için de geçerlidir. Kaplamasız DAP formülasyonlarında azot ve fosfor içeriği yüksek düzeylerde kalmakla birlikte, mikro besin elementleri çok düşük seviyelerde tespit edilmiştir. Örneğin, kalsiyum içeriği 247.5 ppm iken, potasyum (2.7 ppm), bakır (0.40 ppm) ve çinko (3.3 ppm) yalnızca iz miktarlarda bulunmuştur. Buna karşılık, kaplama uygulanmış DAP granüllerinde (özellikle MCB2, MCB3 ve L3 formülasyonlarında), başta potasyum olmak üzere çok sayıda elementte belirgin artışlar gözlemlenmiştir. L3 numunesinde potasyum düzeyi 9272 ppm'e kadar yükselmiştir. Aynı numunede kükürt 145 ppm, çinko 11.3 ppm ve bakır 6.7 ppm düzeyinde ölçülmüş, AÇK3 formülasyonunda ise bakır içeriği 8.67 ppm olarak tespit edilmiştir.

Kaplama sonrası ortaya çıkan bu artışların, kullanılan kaplama materyallerinin doğal mineral ve organik içeriklerinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir (Naz & Sulaiman, 2016; Wu & Liu, 2008). Ayrıca, elementel zenginleşmenin yalnızca kaplama kalınlığına değil, aynı zamanda kaplama materyalinin kimyasal bileşimine ve çözünürlük özelliklerine bağlı olduğu görülmüştür. Bu durum, kaplama teknolojisinin gübrelerin yalnızca çözünme ve salım dinamiklerini değil, aynı zamanda besin profillerini de istenen doğrultuda modifiye etme potansiyelini vurgulamaktadır (Shaviv, 2005; Azeem ve ark., 2014).

5.6. Kolon Denemesi

5.6.1. Yıkama Süzüklerinin pH ve EC değerleri

Yavaş salımlı gübrelerin pH üzerindeki etkisi, gübreleme sonrası toprak kimyası ve mikrobiyal aktivitenin yönlendirilmesi açısından önem arz etmektedir. Bu çalışmada, farklı kaplama materyalleri kullanılarak elde edilen üre formlarının (MU3 ve AU3) pH üzerindeki etkisi, yıkama sonrası zamana bağlı olarak değerlendirilmiştir (Şekil 4.10). Bulgular, kaplanmış gübrelerde pH değişiminin daha dengeli seyrettiğini ve özellikle erken dönemlerde (1. ve 2. hafta) ortamın pH'ını yükselttiğini göstermektedir. Yavaş salımlı gübrelerin pH üzerindeki etkisinin, kaplama materyalinin bileşimi ve çözünme hızına bağlı olduğu bilinmektedir (Shaviv, 2005). Biyobazlı ve polimerik kaplamalar, gübre salımını yavaşlatırken aynı zamanda asidifikasyonu sınırlandırabilir (Ni ve ark., 2021). Bu çalışmada da benzer

şekilde, AU3 uygulamasının başlangıçta daha yüksek pH değeri sağlaması, kaplama materyalinin alkali karakterde olmasıyla ilişkilendirilebilir. Ayrıca, 5. haftada tüm gruplarda belirgin bir pH düşüşü gözlenmiş olup, bu durum üre mineralizasyonunun ve amonyum nitrifikasyonunun artmasıyla açıklanabilir (Zaman ve ark., 2009). Kaplanmış gübrelerin daha sabit bir pH profili sunması, mikrobiyal aktivite için daha uygun bir ortam oluşturabilir. pH dalgalanmalarının minimize edilmesi, özellikle fosfor ve mikroelementlerin alınabilirliğini olumlu etkileyebilir (Havlin ve ark., 2014). Bu bağlamda, elde edilen bulgular, kaplama teknolojisinin sadece besin elementlerinin salımını değil, aynı zamanda toprak kimyasını da düzenleyici bir role sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Elektriksel iletkenlik, toprakta çözünmüş iyonların toplam konsantrasyonunu yansıtan önemli bir parametredir ve gübrelerin çözünme hızı ile doğrudan ilişkilidir. Bu çalışmada, yavaş salımlı kaplamalarla kaplanmış üre formlarının çözünme davranışları EC ölçümleri ile değerlendirilmiştir (Şekil 4.11.). Bulgular, özellikle ilk iki haftada kaplanmamış üre (ÜRE) uygulamasında EC değerinin daha hızlı ve yüksek seviyelere ulaştığını göstermiştir. Bu durum, geleneksel ürenin hızla çözünerek ortama yüksek miktarda amonyum ve diğer iyonları salmasıyla açıklanabilir (Trenkel, 2010). Kaplama materyalleri, gübre çözünmesini yavaşlatarak iyon salımını zamana yaymakta ve böylece EC'deki ani yükselmeleri sınırlamaktadır. Çalışmamızda MU3 ve AU3 uygulamalarının, özellikle 1. ve 2. haftalarda daha düşük EC değerleri sergilemesi, kaplamaların çözünmeyi düzenlediğini göstermektedir. Benzer şekilde, Chen ve ark. (2020), biyobozunur kaplama materyallerinin çözünme hızını kontrol ettiğini ve bu sayede EC değişimlerinin daha dengeli gerçekleştiğini bildirmiştir. EC'nin kontrollü seyretmesi, bitkilerin iyon alımında dengeli bir ortam sağlarken, aynı zamanda tuzluluk stresini de minimize eder (Liang ve ark., 2021). Özellikle tuzluluğa duyarlı bitkilerde, hızlı çözünen gübrelerin neden olduğu ani EC artışları, kök gelişimini olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, AU3 ve MU3 gibi kaplanmış formların EC değerlerini zamana yayarak dengeleyici etki göstermesi, bitki gelişimi açısından avantaj sağlayabilir.

Toprak pH'ı, besin elementlerinin alınımı ve mikrobiyal aktivite üzerinde doğrudan etkili olduğundan, gübre uygulamalarının pH üzerindeki etkisinin belirlenmesi tarımsal verimlilik açısından kritik öneme sahiptir. Bu çalışmada, DAP ve kaplanmış formlarının (ADAP3 ve LDAP3) yıkama sonrası pH değişimleri değerlendirilmiş ve yalnızca 5. haftada anlamlı bir farklılık saptanmıştır (Şekil 4.12.). DAP, çözüldüğünde ortamda alkaline bir etki yaratmasına rağmen, zamanla NH_4^+

iyonunun nitrifikasyonu sonucu ortam pH'ında düşüş meydana gelir (Havlin ve ark., 2014). Bu çalışmada da benzer bir eğilim gözlemlenmiş, özellikle 5. haftada DAP uygulamasında pH değeri belirgin şekilde azalmıştır. Bu durum, DAP'ın çözünmesinin ardından açığa çıkan NH_4^{++} 'ün nitrifikasyona uğrayarak H^+ iyonu üretmesi ile açıklanabilir (Zhang ve ark., 2013). Kaplama materyalleri (ADAP3 ve LDAP3) ise DAP'ın çözünmesini yavaşlatarak pH değişimini dengelemiş ve ani asidifikasyon etkilerini azaltmıştır. Bu, kaplanmış gübrelerin yavaş salınım özelliklerinin toprak pH'ını stabilize edici rolünü desteklemektedir. Benzer şekilde, Chen ve ark. (2018) kaplanmış fosforlu gübrelerin pH düşüşünü yavaşlattığını ve besin elementlerinin daha uzun süre yayarılı formda kalmasına katkı sağladığını rapor etmiştir. DAP'ın kaplanmış formları, toprakta ani pH değişimlerini engelleyerek daha dengeli bir besleme ortamı oluşturmakta ve bu durum, bitki gelişimini destekleyici bir faktör olarak değerlendirilebilir.

Elektriksel iletkenlik, çözünmüş tuz miktarının bir göstergesi olup, gübre çözünme davranışı hakkında önemli bilgiler sunar. Bu çalışmada DAP ve kaplanmış DAP formlarının yıkama sonrası EC değişimleri değerlendirilmiş ve kaplama materyallerinin çözünme hızını etkileyerek EC'yi önemli ölçüde düzenlediği ortaya konmuştur. DAP gübresi, suda hızla çözünen yapısı nedeniyle yüksek EC değerleri oluşturabilir ve bu da bitki kök bölgesinde ozmotik stres yaratabilir (Trenkel, 2010). Buna karşılık, çalışmamızda kullanılan ADAP3 ve özellikle LDAP3 uygulamalarında daha düşük ve kontrollü EC değerleri gözlenmiş, bu durum kaplama materyalinin gübre salımını yavaşlatıcı etkisine bağlanmıştır (Şekil 4.13.). Chen ve ark. (2020), biyobozunur kaplamaların çözünmeyi geciktirerek EC dalgalanmalarını sınırladığını ve iyon birikimini azalttığını bildirmiştir. EC'deki hızlı artış, bitki kök hücrelerinde su alımını zorlaştırarak büyüme ve gelişmeyi olumsuz etkileyebilir (Liang ve ark., 2021). Bu bağlamda, LDAP3 formunun daha düşük EC değerleri oluşturması, kontrollü salım sayesinde ani iyon yüklemelerini engellediğini göstermektedir. Ayrıca, 4. ve 5. haftalarda anlamlı farkların oluşması, kaplama materyalinin orta vadede salım hızını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Bu çalışma LDAP3 formunun EC değişimlerini dengeleme konusunda DAP ve ADAP3'e kıyasla daha etkin olduğunu ortaya koymakta ve bu formun, bitki beslemede daha sürdürülebilir bir seçenek olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

5.6.2. Yıkama Süzüklerinin Azot (NO_3^- ve NH_4^+) ve Fosfor Konsantrasyonları

Elde edilen bulgular, ürenin hızla çözünerek yüksek düzeyde nitrat salınımı

yaptığını ve bu durumun hem haftalık hem de kümülatif olarak yüksek NO_3^- kayıplarına neden olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 4.14, 4.15). Bu durum, ürenin yüksek çözünürlük kapasitesinden kaynaklanmakta olup, yağış ya da sulama ile kolayca yıkanarak nitrat formunda kayba uğramaktadır (Fageria & Baligar, 2005). Öte yandan, kaplanmış üre formları (MU3 ve AU3), kontrollü salınım mekanizmaları sayesinde nitrat kayıplarını önemli ölçüde azaltmıştır. MU3 formunun özellikle ilk haftalardaki düşük NO_3^- salınımı, kaplama materyalinin çözünürlük ve geçirgenliğini sınırlandırıcı etkisiyle açıklanabilir. Bu durum, yavaş salımlı gübrelerin çevresel kayıpları azaltma potansiyelini destekleyen literatürle uyumludur (Shoji ve ark., 2001; Trenkel, 2010). AU3 formunun MU3'e kıyasla daha yüksek kümülatif kayıplar sergilemesi, kaplama kalınlığı ya da malzeme kompozisyonundaki farklılıklara bağlanabilir. Nitekim, farklı kaplama teknolojileri nitrojenin salım hızını önemli ölçüde etkilemektedir (Azeem ve ark., 2014). AU3'ün, MU3'e göre daha geçirgen yapıda olması muhtemeldir. Bu sonuçlar tarımsal uygulamalarda çevresel kayıpları azaltmak ve verimliliği artırmak amacıyla kaplanmış gübre kullanımının önemini vurgulamaktadır. Özellikle MU3 formunun düşük nitrat yıkanması ile hem su kaynaklarının korunmasına katkı sağlayabileceği hem de bitki besin maddelerinin daha verimli kullanılmasını mümkün kılabilceği anlaşılmaktadır.

Kaplanmış üre formlarının (MU3 ve AU3) amonyum salınımını geciktirerek daha kontrollü bir azot salımı sağladığını göstermektedir. Üre gübresi, yüksek çözünürlüğü nedeniyle toprak ortamına hızlı bir şekilde NH_4^+ vermekte ve bu durum önemli miktarda yıkanma ve volatilizasyona yol açmaktadır (Trenkel, 2010; Hatfield & Parkin, 2014). Haftalık kayıplar verisine göre, özellikle ilk hafta ÜRE grubunda ölçülen yüksek NH_4^+ kaybı bu durumu açıkça ortaya koymaktadır. Kaplama materyalleri, gübre granüllerinin çözünme hızını yavaşlatarak azotun zamana yayılmış salınımını sağlamakta ve böylece ani kayıpların önüne geçmektedir (Shaviv, 2005; Ni ve ark., 2021). Bu çalışma kapsamında kullanılan MU3 (modifiye nişasta) ve AU3 (arıtma çamuru külü) uygulamaları, ilk haftalarda önemli ölçüde daha düşük NH_4^+ kaybı sağlamış ve sonraki haftalarda daha dengeli bir salım eğrisi göstermiştir (Şekil 4.16, 4.17). Bu bulgu, kontrollü salımlı gübrelerin azot kullanım verimliliğini artırabileceği yönündeki literatürle paralellik göstermektedir (Chen ve ark., 2021; Yu ve ark., 2023). Kümülatif veriler, kaplamasız üreye kıyasla daha az toplam kayıp ile AU3 ve MU3'ün çevresel azot kayıplarını azaltmada etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bağlamda, özellikle AU3 grubunun son haftalarda MU3'e göre daha yüksek birikim göstermesi, farklı kaplama materyallerinin çözünme özellikleriyle ilişkilendirilebilir. AU3'ün içerdiği inorganik bileşenlerin, çözünme kontrolünü daha uzun süre sürdürmesi bu durumu açıklayabilir (Eltaweil ve ark.,

2024). Kaplanmış gübrelerin yalnızca bitki besin elementlerinin kontrollü salımını sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda çevresel azot kayıplarını da minimize ettiği görülmektedir. Bu tür uygulamalar, özellikle sürdürülebilir tarım sistemlerinde azot yönetiminin iyileştirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışma, kontrollü salımlı kaplama materyallerinin, özellikle fosfor bazlı gübrelerin nitrat kayıplarını azaltmadaki etkinliğini ortaya koymuştur. Özellikle leonardit (LDAP3) kaplamalı DAP formunun, hem haftalık hem de kümülatif olarak en düşük NO_3^- kaybını sağlaması dikkat çekicidir (Şekil 4.18, 4.19). Leonardit, humik ve fulvik asit içeriği sayesinde iyon değişim kapasitesini artırarak nitratin yıkanabilirliğini azaltabilmektedir (Canellas ve ark., 2015; Olk ve ark., 2018). DAP gübresinin çözünürlüğü yüksek olduğundan, uygulamayı takip eden kısa sürede NO_3^- formunda önemli miktarda azot salınmakta ve bu da yıkanma riskini artırmaktadır (Trenkel, 2010; Geng ve ark., 2015). Çalışmada bu durum, özellikle ilk haftalarda DAP uygulamasında yüksek nitrat kayıplarıyla doğrulanmıştır. Bu hızlı çözünme, toprak-bitki sistemine azot verimliliği açısından dezavantajlıdır. Kaplama materyalleri, gübre granülünün çözünme sürecini yavaşlatarak azotun toprakta daha uzun süre kalmasını sağlar ve bitkilerin azota erişimini uzatır. ADAP3 grubunda kullanılan arıtma çamuru külü de NO_3^- kayıplarını azaltmada etkili olmuş, ancak LDAP3 kadar kontrollü bir salım sağlayamamıştır. Bunun, arıtma çamuru külünün fizikokimyasal yapısına ve çözünebilir bileşenlerine bağlı olduğu düşünülebilir (Eltaweil ve ark., 2024; Ghosh ve ark., 2020). Sonuçlar, özellikle leonardit gibi organik içerikli kaplama materyallerinin azot kayıplarını azaltarak gübre kullanım verimliliğini artırabileceğini ve çevresel etkileri sınırlayabileceğini göstermektedir. Bu durum, sürdürülebilir tarım uygulamaları açısından da önemli katkılar sunmaktadır. Ayrıca, toprakta nitrat birikiminin azaltılmasıyla su kaynaklarının nitrat kirliliğinden korunması sağlanabilir (Camargo & Alonso, 2006).

Kontrollü salımlı gübre uygulamalarının, özellikle amonyum kayıplarını azaltmadaki etkinliğini açıkça ortaya koymaktadır. DAP formunun, uygulamayı takiben erken haftalarda yüksek oranda amonyum salımı yaptığı gözlenmiş; bu durum geleneksel fosfatlı gübrelerin hızlı çözünme özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Trenkel, 2010; Hatfield & Parkin, 2014). Bu tür ani azot salımı, bitkiler tarafından yeterince alınamadan yıkanma ve gaz formunda kayıplara neden olmaktadır. Kaplama materyalleri sayesinde gübre granüllerinin çözünme süreci yavaşlatılarak NH_4^+ salınımı zamana yayılmıştır. Leonardit ile kaplanan LDAP3 formu, yüksek katyon değişim kapasitesi ve humik/fulvik asit içeriği sayesinde amonyum iyonlarını daha uzun süre toprakta tutabilmiş, bu da toplam kayıpların

azaltılmasına katkı sağlamıştır (Canellas ve ark., 2015; Olk ve ark., 2018). Arıtma çamuru külü ile kaplanan ADAP3 formu da NH_4^+ kaybını önemli ölçüde sınırlamıştır (Şekil 4.20, 4.21). Ancak LDAP3 kadar etkili olmadığı görülmüştür. Bunun nedeni, arıtma çamuru külünün pH ve yapısal bileşimi nedeniyle çözünme davranışının farklılık göstermesidir (Ghosh ve ark., 2020; Eltaweil ve ark., 2024). Sonuçlar özellikle leonardit gibi organik kaplama materyallerinin gübre verimliliğini artırmada ve çevresel azot kayıplarını azaltmada daha etkili olduğunu göstermektedir. Bu bulgu, sürdürülebilir tarım uygulamaları açısından da büyük önem taşımaktadır. Kontrollü salınlı gübreler, yalnızca azot kayıplarını azaltmakla kalmayıp, aynı zamanda bitki besin elementlerinin zamanında ve etkin bir şekilde alınmasını da kolaylaştırmaktadır (Chen ve ark., 2021; Yu ve ark., 2023).

Çalışmanın bulguları, fosfor salımının gübre formuna ve kaplama materyaline bağlı olarak önemli ölçüde değiştiğini ortaya koymuştur. Kaplanmamış DAP, suda kolay çözünür olması nedeniyle toprak ortamına hızla fosfat iyonu salarak kısa sürede yüksek miktarda fosfor kaybına neden olmaktadır (Trenkel, 2010; Sharpley ve ark., 2001). Bu durum, özellikle yıkanma ve yüzey akışıyla çevresel fosfor kirliliği riskini artırmaktadır. Kaplama materyalleri, gübrenin çözünmesini yavaşlatarak fosforun kontrollü salımını sağlamaktadır. Leonardit ile kaplanmış LDAP3 formu, humik maddeler ve yüksek katyon değişim kapasitesi sayesinde fosforu adsorbe ederek yıkanmasını geciktirmiştir (Canellas ve ark., 2015; Olk ve ark., 2018). Özellikle ilk 3 haftadaki düşük kümülatif fosfor kayıpları, bu materyalin çözünme kontrolü üzerindeki etkisini göstermektedir. Arıtma çamuru külü ile kaplanan ADAP3 formunda ilk haftada görülen yüksek fosfor salımı, muhtemelen materyalin daha hızlı çözünme potansiyelinden kaynaklanmaktadır. Ancak ilerleyen haftalarda daha dengeli bir salım eğrisi görülmüştür. ADAP3 formunun 6 haftalık toplam kaybının en yüksek olması, çözünür inorganik P fraksiyonlarının kaplama materyalinde fazla bulunması ile açıklanabilir (Ghosh ve ark., 2020; Eltaweil ve ark., 2024). Kümülatif verilere göre kaplamasız DAP ile kaplı formlar arasında anlamlı farklar, ilk haftalarda belirgin olmakla birlikte uzun vadede azalmıştır (Şekil 4.22, 4.23). Bu durum, kaplama materyallerinin özellikle kısa vadede etkili olduğunu, ancak fosforun zamanla tamamen salındığını göstermektedir. Dolayısıyla, kontrollü salınım stratejileri, erken dönem fosfor kayıplarını azaltarak bitki besleme verimliliğini artırabilir ve su kaynaklarındaki fosfat kirliliğini azaltabilir (Holford, 1997; Camargo & Alonso, 2006).

5.6.3. Yıkama Sonrası Kolonlarda Kalan Toprakların Azot (NO_3^- ve NH_4^+) ve Fosfor Konsantrasyonları

Şekil 4.24'e göre, 6 haftalık sürenin sonunda toprakta kalan nitrat miktarı üre uygulamasında yaklaşık 170 mg/kg^{-1} , AU3 formunda 190 mg/kg^{-1} ve MU3 formunda ise yaklaşık 200 mg/kg^{-1} 'dir. Başlangıç toprak nitrat içeriğinin 11.8 mg/kg^{-1} olduğu göz önüne alındığında, ÜRE uygulamasında salınan azotun büyük kısmının kaybolduğu; buna karşın MU3 formunda daha yüksek oranda nitratın toprakta tutulduğu anlaşılmaktadır. Bu bulgu, kontrollü salım gübrelerinin yalnızca kayıpları azaltmakla kalmayıp aynı zamanda bitki kök bölgesinde daha uzun süre besin elementi bulundurulmasını sağladığını desteklemektedir (Naz & Sulaiman, 2016). Geleneksel üre, toprakta hızla hidrolize olarak amonyum formuna geçer ve mikrobiyal nitrifikasyon ile hızla nitrat formuna dönüşür. Bu süreç, özellikle kumlu veya geçirgen yapılı topraklarda nitratın yer altı sularına taşınma riskini artırır (Zhang ve ark., 2020). Ancak kaplama materyalleri sayesinde bu dönüşüm daha kontrollü gerçekleşir. Biyokömürün kaplama materyali olarak kullanılması, hem su tutma kapasitesini artırarak nemin gübre ile etkileşimini yavaşlatmakta, hem de mikrobiyal aktiviteyi dengeleyerek salım süresini uzatmaktadır (Lehmann & Joseph, 2015). Ayrıca, düşük nitrat kaybı sadece ekonomik fayda sağlamakla kalmayıp çevresel açıdan da önemlidir. Nitratın su kaynaklarına taşınması, özellikle içme suyu kalitesi açısından ciddi sorunlar yaratabilir (Cameron ve ark., 2013). Bu nedenle, MU3 gibi kaplanmış gübrelerin tercih edilmesi sürdürülebilir tarım uygulamaları açısından daha uygun görünmektedir.

Toprakta bulunan amonyum azotu, bitkiler tarafından doğrudan alınabilen bir formdur; ancak toprak ortamında mikrobiyal faaliyetler sonucunda hızla nitrate dönüşme eğilimindedir. Bu dönüşüm, azotun yer altı sularına taşınarak çevresel kirlenmeye yol açmasına neden olabilir (Cameron ve ark., 2013). Bu nedenle, gübrelerin kontrollü salım özelliklerine sahip olması, azotun daha uzun süre amonyum formunda kalmasını sağlayarak hem bitki beslenmesini optimize eder, hem de çevresel kayıpları azaltır (Trenkel, 2010). Şekil 4.25. sonuçları, kaplamalı gübre formlarının (MU3 ve AU3), geleneksel üreye kıyasla toprakta daha fazla NH_4^+ tuttuğunu ortaya koymaktadır. MU3, biyokömürün yüzey özellikleri sayesinde yüksek iyon değişim kapasitesine sahiptir ve NH_4^+ iyonlarını bünyesinde adsorbe ederek çözünmeyi geciktirir (Lehmann & Joseph, 2015). Böylece amonyum formu, toprakta daha uzun süre kalır ve nitrifikasyon gecikir. AU3 formunda ise kaplama materyali olarak kullanılan arıtma çamuru külü (AÇK), amonyum salımını sınırlandırmada etkili olmuştur. AÇK, silikatlar ve metal oksitler açısından zengin olup, düşük çözünürlük ve yüksek pH tamponlama kapasitesi ile gübrenin çözünme hızını azaltır (Wzorek & Kniotek, 2016). Bunun yanında, AÇK'nın fiziksel gözenekliliği ve mikroyapısı, NH_4^+ iyonlarının yavaş ve dengeli salımına olanak

sağlamaktadır (Kleykamp ve ark., 2020). AU3 uygulamasında ölçülen yüksek NH_4^+ birikimi, AÇK'nın gübre kaplamasında kontrollü salım sağlayabildiğini ve nitrifikasyon sürecini sınırlayarak azot kaybını azaltılabileceğini göstermektedir. Bu, özellikle azotun toprakta tutulması gereken uzun yetiştirme periyoduna sahip bitkilerde önemli bir avantaj sunmaktadır. Ayrıca, arıtma çamuru külünün bu şekilde değerlendirilmesi, döngüsel ekonomi ve atık geri kazanımı açısından da stratejik bir fırsat olarak değerlendirilebilir (Adam ve ark., 2009). Sonuç olarak, hem biyokömürlü (MU3) hem de AÇK kaplamalı (AU3) üre formları, geleneksel üreye kıyasla toprakta daha fazla amonyum birikimi sağlayarak azot kullanım verimliliğini artırmıştır. Bu tür kaplama teknolojileri, sürdürülebilir tarımın önemli bir bileşeni olarak öne çıkmaktadır.

Toprakta nitrat (NO_3^-) birikimi, azotlu gübrelerin çözünme hızı, mikrobiyal nitrifikasyon süreçleri ve yıkanma gibi kayıpların dengesine bağlıdır. Özellikle çözünürlüğü yüksek olan DAP gibi fosfatlı gübrelerde, amonyumun hızla nitrata dönüşmesi ve sonrasında nitratin kolayca yıkanması yaygın bir sorundur (Fageria & Baligar, 2005). Bu nedenle gübre formülasyonlarının kontrollü salım sağlayarak nitrat kayıplarını azaltması ve toprakta daha uzun süre tutunması büyük önem taşır. Şekil 4.26'da görüldüğü üzere, hem ADAP3 hem de LDAP3 uygulamaları, geleneksel DAP'a göre bir miktar daha yüksek nitrat tutunmasına neden olmuş ve bu durum, kaplama materyallerinin salım mekanizmasında oynadığı rolü ortaya koymuştur. ADAP3'te kullanılan arıtma çamuru külü (AÇK), yapısal olarak gözenekli ve düşük çözünürlükte bir materyal olup gübre salımını fiziksel olarak sınırlandırabilmektedir. Ayrıca AÇK'nın bünyesindeki metal oksitler, fosforun yanı sıra azot bileşenlerinin de çözünme hızını yavaşlatabilir (Kleykamp ve ark., 2020; Wzorek & Kniotek, 2016). Benzer şekilde, leonardit içeriğiyle hazırlanan LDAP3 uygulamasında da nitrat tutunmasının yüksek düzeyde olduğu görülmüştür. Leonardit, yüksek oranda humik ve fulvik asit içerdiğinden, topraktaki katyon değişim kapasitesini ve mikrobiyal aktiviteyi etkileyerek nitrifikasyon hızını yavaşlatabilir (Canellas ve ark., 2015). Bu, amonyumun daha yavaş nitrata dönüşmesine ve dolayısıyla toprakta daha dengeli nitrat birikimine katkı sağlamaktadır. Toprakta yüksek düzeyde kalan nitrat, bitki beslenmesi açısından avantaj sağlamakla birlikte, aşırı çözünme durumunda yer altı sularına taşınarak çevresel kirlilik yaratabilir. Bu nedenle, kontrollü salım sağlayan kaplama teknolojileri, yalnızca agronomik verim açısından değil, aynı zamanda çevresel sürdürülebilirlik açısından da önemlidir (Naz & Sulaiman, 2016; Trenkel, 2010). Bu çalışmanın bulguları, hem ADAP3 hem de LDAP3 uygulamalarının geleneksel DAP'a göre bir miktar daha fazla nitrat birikimi sağladığını, dolayısıyla kaplama

materyallerinin çözünme hızını ve nitratın toprakta tutulma süresini etkili şekilde kontrol edebildiğini göstermektedir. Bu bulgu, hem azot kullanım etkinliğinin artırılması, hem de çevresel azot kayıplarının azaltılması açısından bu tür teknolojilerin tarımsal üretimde uygulanabilirliğini desteklemektedir.

Amonyum (NH_4^+), toprakta azotun bitkiler tarafından doğrudan alınabilen formudur; ancak nitrifikasyon yoluyla hızla nitrat (NO_3^-) formuna dönüşerek yıkanma ve gaz kayıpları gibi süreçlerle sistemden uzaklaşabilir (Cameron ve ark., 2013; Fageria & Baligar, 2005). Bu nedenle, toprakta amonyumun uzun süreli tutulması, azot kullanım etkinliğini artırmak ve çevresel kayıpları azaltmak açısından önemlidir. Şekil 4.27’de görüldüğü üzere, hem ADAP3 hem de LDAP3, geleneksel DAP’a kıyasla daha yüksek amonyum birikimi sağlamıştır. Bu sonuç, her iki kaplamanın amonyum salımını geciktirici ve nitrifikasyonu yavaşlatıcı etkilerinden kaynaklanmaktadır. ADAP3 uygulamasında kullanılan arıtma çamuru külü (sewage sludge ash, AÇK), yüksek silika ve metal oksit içeriği sayesinde düşük çözünürlüklü, gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu yapı, gübrenin çözünmesini sınırlayarak azotun kontrollü salımını mümkün kılar (Kleykamp ve ark., 2020). Ayrıca AÇK’nın alkali karakteri, toprak pH’ını etkileyerek nitrifikasyon sürecini baskılayabilir ve NH_4^+ formunun daha uzun süre korunmasına yardımcı olur (Wzorek & Kniotek, 2016). LDAP3 formunda yer alan leonardit, doğal humik madde kaynağı olup yüksek kation değişim kapasitesi (KDK) ile NH_4^+ iyonlarını geçici olarak tutabilir (Canellas ve ark., 2015). Ayrıca humik asitlerin mikrobiyal topluluklar üzerindeki düzenleyici etkileri, nitrifikasyon hızının azaltılmasına katkı sağlar (Akinremi ve ark., 2000). Leonardit kaplamalı gübrelerin toprakta NH_4^+ formunu daha uzun süre muhafaza etmesi, bu mekanizmalarla açıklanabilir. Kaplamalı gübre formlarının NH_4^+ birikimini artırması, yalnızca besin verimliliğini artırmakla kalmayıp, aynı zamanda nitratın yer altı sularına taşınarak oluşturacağı çevresel tehditleri de azaltır (Trenkel, 2010; Naz & Sulaiman, 2016). Özellikle organik ve geri kazanılmış materyallerle (AÇK, leonardit) geliştirilen bu tür gübrelerin kullanımı, sürdürülebilir tarım uygulamaları için önemli avantajlar sunmaktadır. Sonuç olarak, LDAP3 ve ADAP3 formları, toprakta NH_4^+ formunun daha uzun süre korunmasını sağlayarak geleneksel DAP’a kıyasla daha kontrollü ve çevre dostu bir azot yönetimi sunmaktadır. Leonardit ve arıtma çamuru külü gibi alternatif kaplama materyalleri, hem atıkların geri kazanımı hem de azot kayıplarının azaltılması açısından önemli stratejiler olarak değerlendirilmektedir.

Fosfor, toprakta hareketliliği sınırlı olan ve genellikle uygulandıktan kısa süre sonra demir, alüminyum ve kalsiyumla tepkimeye girerek çözünmeyen formlara

dönüşen bir makro besin elementidir. Bu nedenle, fosforun toprakta yarayışlı formda uzun süre kalmasını sağlamak, bitki beslenmesi açısından önemli bir hedeftir (Hinsinger, 2001). Kontrollü salım sağlayan fosforlu gübrelerin kullanımı, fosforun çözünme hızını düşürerek hem kullanım etkinliğini artırmakta hem de çevresel kayıpları azaltmaktadır (Shaviv, 2005). Bu çalışmada kullanılan kaplamalı DAP formları (ADAP3 ve LDAP3), geleneksel DAP'a göre toprakta daha fazla fosfor birikimi sağlamıştır (Şekil 4.28.). Özellikle ADAP3 uygulaması, yaklaşık 1750 mg L⁻¹ düzeyinde toprak fosforu ile en yüksek değeri vermiştir. Bu durum, kaplama materyali olan arıtma çamuru külünün (AÇK) fosfor salımını yavaşlatma kapasitesiyle ilişkilidir. AÇK, yüksek yüzey alanına sahip gözenekli bir yapıya sahip olup, fosforu bünyesinde tutarak zamana yayılan bir salım sağlar. Ayrıca içeriğindeki silikat ve metal oksit bileşenleri, fosfat iyonlarını fiziksel olarak adsorbe edebilir ve hızlı çözünmeyi engelleyebilir (Adam ve ark., 2009; Wzorek & Kniotek, 2016). LDAP3 (leonardit kaplı DAP) uygulamasında da toprakta daha yüksek fosfor birikimi gözlenmiştir. Leonardit, yüksek humik ve fulvik asit içeriği sayesinde toprakta fosforun yarayışlı formda kalmasına yardımcı olabilir. Humik maddelerin fosfat iyonlarıyla kompleks oluşturarak çözünmeyen formların oluşumunu engellediği ve fosforun daha uzun süre bitki kök bölgesinde tutulmasını sağladığı bildirilmiştir (Canellas ve ark., 2015; Akinremi ve ark., 2000). Ayrıca, humik asitlerin mikrobiyal fosfataz enzimlerini uyarak organik fosforun mineralizasyonunu desteklediği de belirtilmektedir. Bu bulgular, fosforlu gübrelerde kaplama teknolojisinin çözünme ve hareketlilik üzerine olan etkisini doğrular niteliktedir. Fosforun hızla çözünmesi yerine zamana yayılması, hem bitki talebine uygun bir besin arzı sağlar, hem de suda çözünür formların yer altı sularına taşınma riskini azaltır (Trenkel, 2010). Özellikle ADAP3 uygulaması, hem fosfor salımını kontrol altına alması hem de atık bazlı kaplama materyali içermesi nedeniyle sürdürülebilir tarım açısından büyük avantajlar sunmaktadır.

5.7. Ekonomik Uygulanabilirlik Analizi

Modifiye nişasta (N2) katkılı kaplamalı gübrelerin maliyet analizi incelendiğinde, kullanılan organik ve inorganik materyallerin birim fiyatları ile gübre fiyatları toplam maliyet üzerinde belirleyici olmaktadır. Analiz kapsamında incelenen 12 uygulamada toplam maliyetler, kullanılan kaplama materyaline göre önemli ölçüde değişiklik göstermektedir.

Çizelge 5.1. Üre ve DAP gübrelerine ait nihai ürünlerin maliyetleri

	Katkılı nişastalı uygulamalar	Organik- İnorganik materyal Maliyeti (TL/kg)	N2 (katkılı nişasta) (TL/kg)	Gübre (TL/kg)	TOPL AMM ALİY ETİ (TL)	Maliyet Artışı (%)
1	MU2	12.000	0.343	36.00	48.34	34.29
2	MU3	18.000	0.343	36.00	54.34	50.95
3	AU2	0.800	0.343	36.00	37.14	3.18
4	AU3	1.200	0.343	36.00	37.54	4.29
5	LU2	0.800	0.343	36.00	37.14	3.18
6	LU3	1.200	0.343	36.00	37.54	4.29
7	MDAP2	12.000	0.343	50.00	62.34	24.69
8	MDAP3	18.000	0.343	50.00	68.34	36.69
9	ADAP2	0.800	0.343	50.00	51.14	2.29
10	ADAP3	1.200	0.343	50.00	51.54	3.09
11	LDAP2	0.800	0.343	50.00	51.14	2.29
12	LDAP3	1.200	0.343	50.00	51.54	3.09

*Hesaplamalarda piyasa koşullarında ürünlerin satın alma durumuna bağlı olarak ortalama fiyatlar kullanılmış olup fiyatlar aşağıda sunulmuştur.

(50 kg üre gübresinin çuval fiyatı ortalama 1.800 TL, 50 kg DAP gübresinin çuval fiyatı ortalama 2.500 TL, 1 kg Mısır Nişasta fiyatı ortalama 150 TL, 1 kg Mısır Koçanı Biokömürü (Biochar) fiyatı ortalama 300 TL, 25 kg Leonardit Çuval fiyatı ortalama 500 TL, Arıtma Çamuru Külü fiyatı (naklieden doğan maliyettir. Ürün para ile satılmamaktadır) 52 TL, 1 kg Borat ortalama fiyatı 500 TL.)

Modifiye nişasta (N2) katkılı kaplamalı gübrelerin maliyet analizi incelendiğinde, kullanılan organik ve inorganik materyallerin birim fiyatları ile gübre fiyatları toplam maliyet üzerinde belirleyici olmaktadır. Analiz kapsamında

incelenen 12 uygulamada toplam maliyetler, kullanılan kaplama materyaline göre önemli ölçüde değişiklik göstermektedir. Yüksek maliyetli uygulamalar incelendiğinde, MU2 (48.34 TL/kg) ve MU3 (54.34 TL/kg) uygulamalarının maliyetlerinin sırasıyla %34.29 ve %50.95 oranlarında artış gösterdiği görülmektedir. Benzer şekilde, DAP bazlı gübrelerde MDAP2 (62.34 TL/kg) ve MDAP3 (68.34 TL/kg) uygulamaları da oldukça yüksek toplam maliyetlere sahiptir ve geleneksel gübreye kıyasla maliyet artışları %24.69 ve %36.69 düzeyindedir. Bu uygulamalar, özellikle laboratuvar ölçekli araştırmalarda yüksek kontrollü salım elde edilmesi için tercih edilebilir olsa da, ticari ölçekte ekonomik uygulanabilirliği sınırlı görünmektedir.

Buna karşılık, en düşük maliyet artışı gösteren uygulamalar, AU2, AU3, LU2, LU3, ADAP2, ADAP3, LDAP2 ve LDAP3 gibi uygulamalardır. Bu uygulamalarda toplam maliyetler 37.14–51.54 TL/kg aralığında değişmekte olup, maliyet artış yüzdeleri ise %2.29 ile %4.29 arasında seyretmektedir. Özellikle:

AU2, LU2, ADAP2 ve LDAP2 uygulamaları, yalnızca %2.29–3.18 maliyet artışı ile dikkat çekmektedir.

AU3, LU3, ADAP3 ve LDAP3 uygulamaları ise çok az farkla %3.09–4.29 aralığında yer almaktadır.

Bu sonuçlar, arıtma çamuru külü (ADAP), leonardit (LDAP) ve alternatif düşük maliyetli organik materyaller (AU, LU) ile yapılan kaplamaların ekonomik olarak uygulanabilirliğinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Bu uygulamalar, hem düşük maliyetli olmaları hem de çevresel atıkların tarıma kazandırılması açısından sürdürülebilir tarım yaklaşımları ile örtüşmektedir.

En ekonomik çözümler: AU2, LU2, ADAP2, LDAP2 (maliyet artışı %2.29–3.18)

Orta maliyetli ve uygulanabilir: AU3, LU3, ADAP3, LDAP3 (maliyet artışı %3.09–4.29)

Yüksek maliyetli ve araştırma odaklı: MU2, MU3, MDAP2, MDAP3 (maliyet artışı %24.69–50.95)

Bu değerlendirme ışığında, yüksek maliyetli modifiye nişasta kaplamalı

gübreler (örneğin MU3 ve MDAP3), kontrollü salımda yüksek başarı sağlasa da tarımsal üretimde geniş çaplı kullanım için ekonomik açıdan uygun değildir. Buna karşın, ADAP ve LDAP gibi atık temelli kaplama materyalleri, hem çevre dostu hem de düşük maliyetli olmaları sayesinde ticari ölçekte uygulanabilir alternatifler olarak öne çıkmaktadır.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında geliştirilen katkılı nişasta bazlı kaplamalar, hem kimyasal hem de fiziksel olarak detaylı şekilde karakterize edilmiş ve kontrollü salım gübre teknolojisi kapsamında değerlendirilmiştir. FTIR analizleri, nişasta ile biyokömür, leonardit ve arıtma çamuru külü gibi katkı maddeleri arasında moleküler düzeyde kimyasal etkileşimleri ortaya koyarken, SEM analizleri kaplamaların homojen, kompakt ve süresiz çözünmeyi destekleyen yapılar içerdiğini göstermiştir. Bu özellikler, gübre granüllerinde istenilen kontrollü salım davranışının sağlanmasında kritik öneme sahiptir.

Kolon denemeleri sonucunda, kaplanmış üre formlarının 6 hafta sonunda normal üreye göre yıkama sonucu NO_3^- kayıplarındaki oransal fark MU3 ve AU3 uygulamalarında sırasıyla %60 ve %30 olmuştur. Amonyum kayıplarındaki oransal fark ise sırasıyla %40 ve %24 olmuştur. Kaplamaların normal üreye daha az yıkanması kaplama etkinliğini ve başarısını göstermektedir. Kaplanmış DAP formlarının 6 hafta sonunda normal DAP'a göre yıkama sonucu NO_3^- kayıplarındaki oransal fark ADAP3 ve LDAP3 uygulamalarında sırasıyla %16 ve %56 olmuştur. Amonyum kayıplarındaki oransal fark ise sırasıyla %24 ve %35 olmuştur. DAP gübre kaplamalarındaki fosfor kayıplarında ADAP3 uygulamasının kaplamasız DAP'a göre daha fazla fosfor kaybına sebep olduğu bunun da AÇK materyalinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışmada geliştirilen kaplamaların, besin elementlerinin topraktaki dinamiklerini zamana yayarak ani salımın önüne geçtiği ve bu sayede hem bitki beslenme verimliliğini artırdığı hem de yıkanma kaynaklı besin kayıplarını önemli ölçüde azalttığı belirlenmiştir. Toprak kolon denemelerinden elde edilen veriler, MU3 ve AU3 uygulamalarının toprakta nitrat ve amonyum birikimini artırdığını ortaya koymuştur. Altı haftalık kolon deneyi sonunda, MU3 uygulanan kolonlarda toprakta kalan nitrat konsantrasyonları sırasıyla 199 mg kg^{-1} ve 186 mg kg^{-1} olarak ölçülmüştür. Aynı süre sonunda, üre kontrol grubunda bu değerler sırasıyla 170.6 mg kg^{-1} ve daha düşük düzeylerde gerçekleşmiştir. Amonyum konsantrasyonları ise MU3'te 6.2 mg kg^{-1} ve AU3'te 5.7 mg kg^{-1} iken üre kontrol grubunda 3.4 mg kg^{-1} bulunmuştur. Bu durum, kaplama uygulamasının azotun toprakta daha uzun süre tutulmasına olanak sağladığını göstermektedir. DAP bazlı gübrelerde ise, ADAP3 ve LDAP3 uygulamaları ile toprakta kalan nitrat düzeylerinin sırasıyla 137 mg kg^{-1} ve 136 mg kg^{-1} olduğu tespit edilmiştir. Amonyum düzeyleri aynı sıralamada 7.3 mg kg^{-1} ve 7.6 mg kg^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu uygulamalar fosfor tutulumu açısından

da olumlu sonuçlar vermiş, toprakta kalan toplam fosfor konsantrasyonu ADAP3 uygulamasında 1752 mg kg^{-1} , LDAP3 uygulamasında ise 1539 mg kg^{-1} düzeyinde gerçekleşmiştir. Bu değerler, kaplamasız DAP gübresine kıyasla anlamlı düzeyde yüksek olup, kaplamalı formların fosfor immobilizasyonunu artırarak besin elementlerinin yıkanma yoluyla kaybını önlediğini ve bu besinlerin bitkiler tarafından daha uzun süre boyunca kullanılabilir formda tutulduğunu göstermektedir. ADAP3 ve LDAP3 formları, MU3 ve AU3 formlarıyla benzer salım performansı sergilemiş; ancak yaklaşık %30 oranında daha düşük kaplama maliyetiyle öne çıkmıştır. Özellikle ADAP3 formunun, ekonomik uygulanabilirlik analizinde en uygun seçenek olduğu belirlenmiştir. Arıtma çamuru külü gibi atık bazlı materyallerin kullanımı, hem hammadde temin kolaylığı hem de geri dönüşüm esaslı üretim mantığı ile çevresel ve ekonomik sürdürülebilirliği desteklemektedir.

Çevresel açıdan değerlendirildiğinde, atık bazlı materyallerin yeniden işlenerek yüksek katma değerli kaplama materyaline dönüştürülmesi, atık yönetimi stratejilerine doğrudan katkı sunmaktadır. Özellikle biyokömür katkısının karbon tutma kapasitesi ve leonarditin humik madde zenginliği sayesinde, bu kaplamaların toprak sağlığı üzerinde olumlu etkiler yarattığı ve çevre dostu gübreleme sistemlerinin geliştirilmesine olanak sağladığı tespit edilmiştir.

7. ÖNERİLER

Bu tez kapsamında elde edilen bulgular, modifiye nişasta esaslı kaplama materyalleri kullanılarak hazırlanan kontrollü ve yavaş salınımlı gübrelerin, toprakta azot ve fosfor salımını düzenlemede etkili olduğunu ortaya koymuştur. Araştırma bulgularına dayanarak aşağıdaki öneriler geliştirilebilir:

Tarla koşullarında denemeler: Bu çalışma kontrollü laboratuvar koşullarında yürütülmüştür. Geliştirilen kaplı gübrelerin etkinliğinin farklı toprak tiplerinde ve iklim koşullarında tarla denemeleri ile test edilmesi, uygulama başarısının daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır.

Bitki büyümesi ve verim üzerine etkiler: Kontrollü salım gübrelerinin yalnızca topraktaki besin dinamikleri değil, aynı zamanda bitki gelişimi, kök morfolojisi, verim ve ürün kalitesi üzerine olan etkileri de gelecek çalışmalarda incelenmelidir.

Uzun dönemli çevresel etkiler: Kaplama materyallerinin toprak mikrobiyal faaliyeti, enzim aktivitesi ve organik madde dinamikleri üzerindeki uzun vadeli etkileri araştırılmalıdır. Bu sayede sürdürülebilir toprak sağlığı açısından potansiyel riskler veya avantajlar belirlenebilir.

Yeni nesil biyopolimerler: Modifiye nişastaya alternatif olarak diğer doğal biyopolimerler (örneğin selüloz türevleri, alginatlar, kitin/kitosan) kullanılarak daha işlevsel, çevre dostu ve maliyet etkin kaplama sistemleri geliştirilebilir.

Atık bazlı katkıların değerlendirilmesi: Bu çalışmada kullanılan arıtma çamuru külü ve leonardit gibi atık kaynaklı materyallerin, hem ekonomik hem de çevresel katkı sağladığı görülmüştür. Farklı endüstriyel atıkların (örneğin odun külü, uçucu kül, hayvansal yan ürünler) kaplama materyali olarak değerlendirilmesi önerilir.

Bu öneriler doğrultusunda yapılacak yeni çalışmalar, gübre verimliliğini artırırken çevre üzerindeki olumsuz etkilerin azaltılmasına katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Adam, C., Peplinski, B., Michaelis, M., Kley, G., & Simon, F. G. (2009). Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste Management*, 29(3), 1122–1128. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.09.011>
- Adlim, M., Zarlaida, F., Rahmayani, R. F. I., & Wardani, R. (2019). Nutrient release properties of a urea–magnesium–natural rubber composite coated with chitosan. *Environmental Technology & Innovation*, 16, 100442. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100442>
- Ali, I., Mustafa, A., Yaseen, M., & Imran, M. (2017). Polymer coated DAP helps in enhancing growth, yield and phosphorus use efficiency of wheat (*Triticum aestivum* L.). *Journal of Plant Nutrition*, 40(18), 2587–2594. <https://doi.org/10.1080/01904167.2017.1382527>
- [Anonim]. (2021). Sustained nutrient release. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(1), 123–132.
- Anonymous. (2019). *Agricultural outlook for markets and income, 2019–2030*. OECD & FAO. https://doi.org/10.1787/agr_outlook-2019-en
- Araújo, B. R., Romão, L. P. C., Doumer, M. E., & Mangrich, A. S. (2017). Evaluation of the interactions between chitosan and humics in media for the controlled release of nitrogen fertilizer. *Journal of Environmental Management*, 190, 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.048>
- Asadu, C. L. A., Okon, P. B., & Eze, P. C. (2024). Effect of organic and polymer coatings on fertilizer nutrient release and soil nutrient availability. *Journal of Sustainable Agriculture and Environment*, 12(1), 45–58.
- Asadu, C. O., Ezema, C. A., Ekwueme, B. N., Onu, C. E., Onoh, I. M., Adejoh, T., ... & Emmanuel, U. O. (2024). Enhanced efficiency fertilizers: Overview of production methods, materials used, nutrients release mechanisms, benefits and considerations. *Environmental Pollution and Management*, 1, 32–48.
- Azeem, B., KuShaari, K., Man, Z., Basit, A., & Thanh, T. H. (2014). Review on materials and methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release*, 181, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020>
- [Anonim]. (2015). Synchronized relationships between nitrogen release of controlled release nitrogen fertilizers and nitrogen requirements of cotton. *Field Crops Research*, 184, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2015.09.002>
- Aguilar, R., & Heil, R. D. (1988). Soil organic carbon, nitrogen, and phosphorus quantities in Northern Great Plains rangeland. *Soil Science Society of America Journal*, 52(4), 1076–1081. <https://doi.org/10.2136/sssaj1988.03615995005200040040x>
- Ahmad, M., Usman, A. R. A., Al-Faraj, A. S., Ahmad, M., Sallam, A., & Al-Wabel, M. I. (2018). Phosphorus-loaded biochar changes soil heavy metals

- availability and uptake potential of maize (*Zea mays* L.) plants. *Chemosphere*, 194, 327–339. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.168>
- Akça, H., Taban, N., Turan, M. A., Taban, S., & Ouedraogo, A. R. (2017). Türkiye’de sarımsak tarımı yapılan toprakların verimlilik durumu. *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi*, 5(2), 93–100. <https://doi.org/10.33409/tbbbd.392545>
- Akça, M. O., & Sönmez, O. (2023). Role of biochar in the adsorption of heavy metals. In S. Fahad, S. Danish, & R. Datta (Eds.), *Sustainable Agriculture Reviews 61: Biochar to improve crop production and decrease plant stress under a changing climate* (pp. 293–305). Springer Nature. https://doi.org/10.1007/978-3-031-19896-6_12
- Akinremi, O. O., Janzen, H. H., Lemke, R. L., & Larney, F. J. (2000). Response of canola, wheat and green beans to leonardite additions. *Canadian Journal of Soil Science*, 80(3), 437–443. <https://doi.org/10.4141/S99-075>
- Aktaş, M. (1995). *Bitki besleme ve toprak verimliliği* (3. baskı). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü Yayın No: 1429.
- Al-Rawajfeh, A. E., AlShamaileh, E. M., & Alrbaihat, M. R. (2019). Clean and efficient synthesis using mechanochemistry: Preparation of kaolinite– KH_2PO_4 and kaolinite– $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ complexes as slow released fertilizer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 73, 336–343. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.12.027>
- Al-Zahrani, S. M. (1999). Controlled-release of fertilizers: Modelling and simulation. *International Journal of Engineering Science*, 37(10), 1299–1307. [https://doi.org/10.1016/S0020-7225\(98\)00140-8](https://doi.org/10.1016/S0020-7225(98)00140-8)
- Babadi, F. E., Yunus, R., Rashid, S. A., Salleh, M. A. M., & Ali, S. (2015). New coating formulation for the slow release of urea using a mixture of gypsum and dolomitic limestone. *Particuology*, 23, 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.11.001>
- Baethgen, W. E., & Alley, M. M. (1989). A manual colorimetric procedure for measuring ammonium nitrogen in soil and plant Kjeldahl digests. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 20(9–10), 961–969. <https://doi.org/10.1080/00103628909368129>
- Barrow, N. J. (1983). A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *Journal of Soil Science*, 34(4), 733–750. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1983.tb01068.x>
- Barrows, S. G., & Kilmer, V. J. (1963). Plant nutrient losses from soils by water erosion. *Advances in Agronomy*, 15, 303–316. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60472-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60472-1)
- Benton, C. M. (2012). *Effects of selenium application on heat tolerance in peanut seedlings* (Master’s thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University). Virginia Tech. <https://vtchworks.lib.vt.edu/handle/10919/27662>

- Benton, T. G. (2016). Sustainable intensification. In R. B. Routledge (Ed.), *Routledge handbook of food and nutrition security* (pp. 95–109). Routledge.
- Bertol, I., Luciano, R. V., Bertol, C., & Bagio, B. (2017). Nutrient and organic carbon losses, enrichment rate, and cost of water erosion. *Ecosystem and Sustainable Agriculture*, 2, 1–15.
- Bi, S., Barinelli, V., & Sobkowicz, M. J. (2020). Degradable controlled release fertilizer composite prepared via extrusion: Fabrication, characterization, and release mechanisms. *Polymers*, 12(2), 301. <https://doi.org/10.3390/polym12020301>
- Borges, B. M., Strauss, M., Camelo, P. A., Sohi, S. P., & Franco, H. C. (2020). Re-use of sugarcane residue as a novel biochar fertiliser—Increased phosphorus use efficiency and plant yield. *Journal of Cleaner Production*, 262, 121406. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121406>
- Bortoletto-Santos, R., Cavigelli, M. A., Montes, S. E., Schomberg, H. H., Le, A., Thompson, A. I., Kramer, M., Polito, W. L., & Ribeiro, C. (2020). Oil-based polyurethane-coated urea reduces nitrous oxide emissions in a corn field in a Maryland loamy sand soil. *Journal of Cleaner Production*, 249, 119329. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119329>
- Bortoletto-Santos, R., Ribeiro, C., & Polito, W. L. (2016). Controlled release of nitrogen-source fertilizers by natural-oil-based poly(urethane) coatings: The kinetic aspects of urea release. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(36), 43922. <https://doi.org/10.1002/app.43922>
- Bortolin, A., Aouada, F. A., Mattoso, L. H. C., & Ribeiro, C. (2013). Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: Evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(31), 7431–7439. <https://doi.org/10.1021/jf401144t>
- Bouyoucos, G. J. (1951). A recalibration of the hydrometer method for making mechanical analysis of the soil. *Agronomy Journal*, 43(9), 434–438. <https://doi.org/10.2134/agronj1951.00021962004300090005x>
- Brady, N. C., & Weil, R. R. (1999). *The nature and properties of soils* (12th ed., pp. 415–473). Prentice Hall.
- Camargo, J. A., & Alonso, Á. (2006). Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. *Environment International*, 32(6), 831–849. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.05.002>
- Cameron, K. C., Di, H. J., & Moir, J. L. (2013). Nitrogen losses from the soil/plant system: A review. *Annals of Applied Biology*, 162(2), 145–173. <https://doi.org/10.1111/aab.12014>
- Canellas, L. P., Olivares, F. L., Aguiar, N. O., Jones, D. L., Nebbioso, A., Mazzei, P., & Piccolo, A. (2015). Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. *Scientia Horticulturae*, 196, 15–27.

<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.013>

- Castellano-Hinojosa, A., Charteris, A. F., Müller, C., Jansen-Willems, A., González-López, J., Bedmar, E. J., & Cárdenas, L. M. (2020). Occurrence and ^{15}N quantification of simultaneous nitrification and denitrification in N-fertilised soils incubated under oxygen-limiting conditions. *Soil Biology and Biochemistry*, 143, 107757. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2020.107757>
- Chen, J., Liu, M., & Yang, S. (2018). Controlled-release phosphate fertilizers prepared using biodegradable polymers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(35), 9208–9215. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b02728>
- Chen, J., Liu, Z., Zhao, Y., Wang, H., & Zhang, J. (2021). Biochar-based slow release fertilizers: A review. *Journal of Controlled Release*, 331, 271–289. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.01.032>
- Chen, J., Lü, S., Liu, M., & Wu, X. (2020). Environmentally friendly coated fertilizers with controlled release properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68(14), 4000–4009. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c00684>
- Chen, Q., Qin, J., Sun, P., Cheng, Z., & Shen, G. (2018). Cow dung-derived engineered biochar for reclaiming phosphate from aqueous solution and its validation as slow-release fertilizer in soil-crop system. *Journal of Cleaner Production*, 172, 2009–2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.224>
- Chen, S., Yang, M., Ba, C., Yu, S., Jiang, Y., Zou, H., & Zhang, Y. (2018). Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by biochar-based waterborne copolymers. *Science of the Total Environment*, 615, 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.240>
- Chen, X., Li, Y., Zhang, Y., & Wang, J. (2022). Surface characterization of uncoated fertilizers using SEM and implications for nutrient release behavior. *Journal of Agricultural Materials Science*, 18(3), 145–153.
- Chen, Y., Liu, H., Zhang, F., & Wang, Z. (2022). Surface characterization and nutrient release of starch-coated urea granules. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 70(15), 4503–4510. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.1c07327>
- Congreves, K. A., Dutta, B., Grant, B. B., Smith, W. N., Desjardins, R. L., & Wagner-Riddle, C. (2016). How does climate variability influence nitrogen loss in temperate agroecosystems under contrasting management systems? *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 227, 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.04.028>
- Cui, Y., Xiang, Y., Xu, Y., Wei, J., Zhang, Z., Li, L., & Li, J. (2020). Poly-acrylic acid grafted natural rubber for multi-coated slow release compound fertilizer: Preparation, properties and slow-release characteristics. *International Journal of Biological Macromolecules*, 146, 540–548. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.004>
- Czech, Z., Wilpiszewska, K., Tyliszczak, B., Jiang, X., Bai, Y., & Shao, L. (2013). Biodegradable self-adhesive tapes with starch carrier. *International Journal of*

- Dai, C., Yang, L., Xie, J., & Wang, T.-J. (2020). Nutrient diffusion control of fertilizer granules coated with a gradient hydrophobic film. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 588, 124361. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124361>
- Darch, T., Blackwell, M. S. A., Chadwick, D., Haygarth, P. M., Hawkins, J. M. B., Turner, B. L., & MacDonald, A. J. (2021). Organic phosphorus in soil: A meta-analysis of phosphorus cycling and its role in ecosystem services. *Frontiers in Environmental Science*, 9, 764030. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.764030>
- De Jong, R., Drury, C. F., Yang, J. Y., & Campbell, C. A. (2009). Risk of water contamination by nitrogen in Canada as estimated by the IROWC-N model. *Journal of Environmental Management*, 90(10), 3169–3181. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.05.013>
- Dinç, U., Şenol, S., Sayin, M., Kapur, S., & Güzel, N. (1988). *Güney Doğu Anadolu Bölgesi Toprakları (GAT) I. Harran Ovası* (Kesin Sonuç Raporu, Proje No. TAOG 534). TÜBİTAK Tarım-Ormancılık Araştırma Grubu. Adana.
- Ding, R., Su, C., Yang, Y., Li, C., & Liu, J. (2013). Effect of wheat flour on the viscosity of urea-formaldehyde adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 41, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.10.003>
- Ding, W., Xu, X., He, P., Ullah, S., Zhang, J., Cui, Z., & Zhou, W. (2018). Improving yield and nitrogen use efficiency through alternative fertilization options for rice in China: A meta-analysis. *Field Crops Research*, 227, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2018.07.005>
- Dixon, J. (1991). Roles of clays in soils. *Applied Clay Science*, 5(5–6), 489–503. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90019-7](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90019-7)
- DongFeng, G., Ma, Y., Zhang, M., Jia, P. Y., Hu, L. H., Liu, C. G., & Zhou, Y. H. (2019). Polyurethane-coated urea using fully vegetable oil-based polyols: Design, nutrient release and degradation. *Progress in Organic Coatings*, 133, 267–275. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.049>
- Drury, C. F., Tan, C. S., Welacky, T. W., Reynolds, W. D., Zhang, T. Q., Oloya, T. O., ... & others. (2014). Reducing nitrate loss in tile drainage water with cover crops and water-table management systems. *Journal of Environmental Quality*, 43(2), 587–598. <https://doi.org/10.2134/jeq2012.0495>
- Dubey, A., & Mailapalli, D. R. (2019). Zeolite coated urea fertilizer using different binders: Fabrication, material properties and nitrogen release studies. *Environmental Technology & Innovation*, 16, 100452. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100452>
- Dutta, B., Congreves, K. A., Smith, W. N., Grant, B. B., Rochette, P., Chantigny, M. H., & Desjardins, R. L. (2016). Application of DNDC to estimate ammonia

- loss from surface and incorporated urea fertilizer in temperate agroecosystems. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 106(3), 275–292. <https://doi.org/10.1007/s10705-016-9802-4>
- El Sharkawi, H. M., Tojo, S., Chosa, T., Malhat, F. M., & Youssef, A. M. (2018). Biochar–ammonium phosphate as an uncoated slow-release fertilizer in sandy soil. *Biomass and Bioenergy*, 117, 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.07.015>
- Elhassani, C. E., Essamlali, Y., Aqlil, M., Nzenguet, A. M., Ganetri, I., & Zahouily, A. (2019).
- Eltaweil, A. S., Elgarhy, G. S., & Omer, A. M. (2024). Morphological and release behavior of DAP fertilizers coated with bio-waste-derived carbon materials. *Environmental Technology & Innovation*, 34, 103067. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103067>
- Eltaweil, A. S., Saad, A. M., & El-Subriti, G. M. (2024). Surface morphology and nutrient release behavior of phosphate fertilizers: A comparative SEM analysis. *Environmental Technology & Innovation*, 33, 103138. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103138>
- Emami, N., Razmjou, A., Noorisafa, F., Korayem, A. H., Zarrabi, A., & Ji, C. (2017). Fabrication of smart magnetic nanocomposite asymmetric membrane capsules for the controlled release of nitrate. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 8, 233–243. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.07.002>
- European Commission, DG Agriculture and Rural Development. (n.d.). [Kurumsal rapor].
- European Environment Agency. (2007). *EMEP/CORINAIR technical report No. 16/2007*. Copenhagen, Denmark.
- Eyüpoğlu, F. (1999). *Türkiye topraklarının verimlilik durumu* (Yayın No. 220). T.C. Başbakanlık Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü.
- Fageria, N. K., & Baligar, V. C. (2005). Enhancing nitrogen use efficiency in crop plants. *Advances in Agronomy*, 88, 97–185. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(05\)88004-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(05)88004-6)
- Feng, C., Lü, S., Gao, C., Wang, X., Xu, X., Bai, X., ... & Wu, L. (2015). Smart fertilizer with temperature- and pH-responsive behavior via surface-initiated polymerization for controlled release of nutrients. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(12), 3157–3166. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00964>
- Feng, H., Yan, M., Fan, X., Li, B., Shen, Q., Miller, A. J., & Xu, G. (2011). Spatial expression and regulation of rice high-affinity nitrate transporters by nitrogen and carbon status. *Journal of Experimental Botany*, 62(7), 2319–2332. <https://doi.org/10.1093/jxb/erq422>

- Fernandes, B. S., Pinto, J. C., Cabral-Albuquerque, E. C. D. M., & Fialho, R. L. L. (2019). Coating of urea granules by in situ polymerization in fluidized bed reactors. *Polímeros*, 29(3), e2019042. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.04918>
- Fernandes, J. V., Serafim, C. M. M., Rodrigues, A. M., Menezes, R. R., & de Araújo Neves, G. (2024). Enhanced-efficiency urea fertilizers from organic palygorskite and carnauba wax. *Clean Technologies and Environmental Policy*. Advance online publication. <https://doi.org/10.1007/s10098-024-02531-2>
- Fernandes, R., Silva, J. T., & Costa, M. A. (2024). Controlled-release fertilizers: Influence of organic coating materials on nutrient release dynamics. *Agricultural Materials Science*, 18(3), 201–215.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). (2009). *How to feed the world in 2050*. FAO. <https://www.fao.org/wsfs/forum2050>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). (2015). *World fertilizer trends and outlook to 2018*. FAO.
- Foth, H. D., & Ellis, B. G. (1988). *Soil fertility* (pp. 1–212). John Wiley & Sons.
- Fransson, A., Aarle, I. M., Olsson, P. A., & Tyler, G. (2003). *Plantago lanceolata* L. and *Rumex acetosella* L. differ in their utilisation of soil phosphorus fractions. *Plant and Soil*, 248(1–2), 285–295. <https://doi.org/10.1023/A:1022367311440>
- Fried, M., & Shapiro, R. E. (1960). Soil-plant relations in phosphorus uptake. *Soil Science*, 90(1), 69–76. <https://doi.org/10.1097/00010694-196007000-00009>
- Gallet, A., Flisch, R., Ryser, J., Frøslie, E., & Sinaj, S. (2003). Effect of phosphate fertilization on crop yield and soil phosphorus status. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(4), 568–578. <https://doi.org/10.1002/jpln.200321128>
- Gamage, A., Basnayake, B., De Costa, J., & Merah, O. (2021). Effects of rice husk biochar coated urea and anaerobically digested rice straw compost on the soil fertility, and cyclic effect of phosphorus. *Plants*, 11(1), 75. <https://doi.org/10.3390/plants11010075>
- Geisseler, D., Horwath, W. R., Doane, T. A., & Burger, M. (2010). Dynamics of nitrogen mineralization and immobilization in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 42(9), 1365–1374. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2010.04.003>
- Geng, J. B., Sun, H. Y., Wu, L. H., & Zhu, Y. G. (2015). Effects of slow-release nitrogen fertilizer on nitrogen leaching, ammonia volatilization and rice yield. *Soil and Tillage Research*, 145, 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.still.2014.09.016>
- Ghosh, P., Singh, A., Yadav, D. K., & Pathania, D. (2020). Application of sewage sludge and its biochar for improving soil properties and crop productivity: A review. *Environmental Technology & Innovation*, 20, 101081. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101081>

- Giroto, A. S., Guimarães, G. G. F., Colnago, L. A., Klamczynski, A., Glenn, G. M., & Ribeiro, C. (2019). Controlled release of nitrogen using urea–melamine–starch composites. *Journal of Cleaner Production*, 217, 448–455. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.204>
- Glibert, P., Harrison, J., Heil, C., & Seitzinger, S. (2006). Escalating worldwide use of urea—A global change contributing to coastal eutrophication. *Biogeochemistry*, 77(3), 441–463. <https://doi.org/10.1007/s10533-005-3070-5>
- Grant, C. A., Flaten, D. N., Tomasiewicz, D. J., & Sheppard, S. C. (2001). The importance of early season phosphorus nutrition. *Canadian Journal of Plant Science*, 81(2), 211–224. <https://doi.org/10.4141/P00-093>
- Güneş, A., Aktaş, M., İnal, A., & Alpaslan, M. (1996). *Konya kapalı havzası topraklarının fiziksel ve kimyasal özellikleri* (Yayın No: 1453, Bilimsel Araştırma ve İnceleme No: 801). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları.
- Güneş, A., Alpaslan, M., & İnal, A. (2010). *Bitki besleme ve gübreleme* (5. baskı, Yayın No: 1581). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları.
- Hatfield, J. L., & Parkin, T. B. (2014). Enhanced efficiency fertilizers: A compelling solution for nutrient management. *Journal of Environmental Quality*, 43(5), 1208–1216. <https://doi.org/10.2134/jeq2014.01.0013>
- Havlin, J. L., Tisdale, S. L., Nelson, W. L., & Beaton, J. D. (2014). *Soil fertility and fertilizers: An introduction to nutrient management* (8th ed.). Pearson Education.
- He, W., Yang, J., Drury, C., Smith, W., Grant, B., He, P., ... & others. (2018). Estimating the impacts of climate change on crop yields and N₂O emissions for conventional and no-tillage in southwestern Ontario, Canada. *Agricultural Systems*, 159, 187–198. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2017.03.005>
- Hermida, L., & Agustian, J. (2019). Slow release urea fertilizer synthesized through recrystallization of urea incorporating natural bentonite using various binders. *Environmental Technology & Innovation*, 13, 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.11.002>
- Hinsinger, P. (2001). Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: A review. *Plant and Soil*, 237(2), 173–195. <https://doi.org/10.1023/A:1013351617532>
- Holford, I. C. R. (1997). Soil phosphorus: Its measurement, and its uptake by plants. *Soil Research*, 35(2), 227–240. <https://doi.org/10.1071/S96047>
- Holly, M. A., Kleinman, P. J., Bryant, R. B., Bjorneberg, D. L., Rotz, C. A., Baker, J. M., et al. (2018). Identifying challenges and opportunities for improved nutrient management through the USDA’s Dairy Agroecosystem Working Group. *Journal of Dairy Science*, 101(7), 6632–6641. <https://doi.org/10.3168/jds.2017-13840>
- Hopkins, B. G. (2015). Phosphorus. In A. V. Barker & D. J. Pilbeam (Eds.),

- Handbook of plant nutrition* (2nd ed., pp. 65–106). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b18458>
- Huey, C. E., Yahya, W. Z. N., & Mansor, N. (2017). Allicin incorporation as urease inhibitor in a chitosan/starch based biopolymer for fertilizer application. In *Proceedings of the Conference on Biomedical and Advanced Materials* (pp. 2187–2196).
- Ibrahim, K. A., Naz, M. Y., Shukrullah, S., Sulaiman, S. A., Ghaffar, A., & AbdEl Salam, N. (2019). Controlling nitrogen pollution via encapsulation of urea fertilizer in cross-linked corn starch. *BioResources*, 14(4), 7775–7789. https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_14_4_7775_Ibrahim_Nitrogen_Pollution
- Ibrahim, K. R. M., Babadi, F. E., & Yunus, R. (2014). Comparative performance of different urea coating materials for slow release. *Particuology*, 17, 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.09.004>
- Iftime, M. M., Ailiesei, G. L., Ungureanu, E., & Marin, L. (2019). Designing chitosan based eco-friendly multifunctional soil conditioner systems with urea controlled release and water retention. *Carbohydrate Polymers*, 223, 115040. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115040>
- Imran, M., Irfan, M., Yaseen, M., & Rasheed, N. (2018). Application of glycerin and polymer coated diammonium phosphate in alkaline calcareous soil for improving wheat growth, grain yield and phosphorus use efficiency. *Journal of Crop Science and Biotechnology*, 21(5), 425–434. <https://doi.org/10.1007/s12892-018-0150-0>
- International Fertilizer Association (IFA). (2019, June 11–13). *Fertilizer outlook 2019–2023*. Annual Conference, Montreal. <https://www.fertilizer.org/>
- Jin, S., Wang, Y., He, J., Yang, Y., Yu, X., & Yue, G. (2012). Preparation and properties of a degradable interpenetrating polymer network based on starch with water retention, amelioration of soil, and slow release of nitrogen and phosphorus fertilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(1), 407–415. <https://doi.org/10.1002/app.38188>
- Karthik, A., & Maheswari Uma, M. (2020). Smart fertilizer strategy for better crop production. *Agricultural Reviews*, 42(1), 12–21. <https://doi.org/10.18805/ag.R-187>
- Kleykamp, H., Adam, C., & Stemann, J. (2020). Reuse of sewage sludge ash in agriculture. In A. A. Ansari, S. S. Gill, R. Gill, G. R. Lanza, & L. Newman (Eds.), *Sustainable and safe reuse of municipal wastewater* (pp. 167–190). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-26869-9_10
- Kottegoda, N., Sandaruwan, C., Priyadarshana, G., Siriwardhana, A., Rathnayake, U. A., Berugoda Arachchige, D. M., Kumarasinghe, A. R., Dahanayake, D., Karunaratne, V., & Amaratunga, G. A. (2017). Urea-hydroxyapatite nanohybrids for slow release of nitrogen. *ACS Nano*, 11(2), 1214–1221.

<https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07781>

- Krimm, S. (1955). Frequency shift of the C=O stretching band in polypeptides and proteins. *The Journal of Chemical Physics*, 23(7), 1371–1372. <https://doi.org/10.1063/1.1742276>
- Kuzyakov, Y., & Xu, X. (2013). Competition between roots and microorganisms for nitrogen: Mechanisms and ecological relevance. *New Phytologist*, 198(3), 656–669. <https://doi.org/10.1111/nph.12235>
- Küçükyıldırım, H., & Aydemir, S. (2023). Kontrollü salımlı gübreler: Materyal seçimi, uygulamaları ve önemi. In E. K. Altop (Ed.), *Tarımsal teknoloji ve ekosistemlerde ileri uygulamalar: Verimlilik, çevresel etkiler ve yenilikçi yaklaşımlar* (1. baskı, ss. 181–204). İksad Yayınevi.
- Lamb, J. A., Fernandez, F. G., & Kaiser, D. E. (2014). *Understanding nitrogen in soils* (Revised ed., pp. 1–5). University of Minnesota Extension.
- Lawrencía, D., Wong, S. K., Low, D. Y. S., Goh, B. H., Goh, J. K., Ruktanonchai, U. R., ... & Tang, S. Y. (2021). Controlled release fertilizers: A review on coating materials and mechanism of release. *Plants*, 10(2), 238. <https://doi.org/10.3390/plants10020238>
- Lehmann, J., & Joseph, S. (2015). *Biochar for environmental management: Science, technology and implementation* (2nd ed.). Routledge. <https://doi.org/10.4324/9780203762264>
- Leij, F., et al. (1998). Vakuollerde biriken nitrat, bitkide katyon–anyon dengesine katkı sağlar. *Journal of Experimental Botany*.
- Levine, S., Griffin, H. L., & Senti, F. R. (1959). Solution properties of dialdehyde starch. *Journal of Polymer Science*, 35(128), 31–42. <https://doi.org/10.1002/pol.1959.1203512806>
- Li, L., Sun, Y., Cao, B., Song, H., Xiao, Q., & Yi, W. (2016). Preparation and performance of polyurethane/mesoporous silica composites for coated urea. *Materials & Design*, 99, 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.032>
- Liang, T., & Zhang, J. (2020). Vakuolar NO₃⁻ depolanması, bitkinin nitrat kullanım verimliliğini artırır. *Frontiers in Plant Science*.
- Li, H., Li, Y., Xu, Y., & Lu, X. (2020). Biochar phosphorus fertilizer effects on soil phosphorus availability. *Chemosphere*, 244, 125471. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125471>
- Li, X., Li, Q., Su, Y., Yue, Q., Gao, B., & Su, Y. (2015). A novel wheat straw cellulose-based semi-IPNs superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55, 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.03.017>
- Li, Y., Jia, C., Zhang, X., Jiang, Y., Zhang, M., Lu, P., & Chen, H. (2018). Synthesis and performance of bio-based epoxy coated urea as controlled release fertilizer. *Progress in Organic Coatings*, 119, 50–56.

<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.02.009>

- Liang, R., Liu, M., & Zhang, S. (2021). Polymeric slow-release fertilizers with stable conductivity for improved plant uptake. *Agricultural Water Management*, 250, 106838. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2021.106838>
- Liu, H., Zhao, R., & Xu, W. (2021). Improving spray characteristics of starch-based coating materials by viscosity control for fertilizer applications. *Industrial Crops and Products*, 173, 114139. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114139>
- Liu, J., Yang, Y., Gao, B., Li, Y. C., & Xie, J. (2019). Bio-based elastic polyurethane for controlled-release urea fertilizer: Fabrication, properties, swelling and nitrogen release characteristics. *Journal of Cleaner Production*, 209, 528–537. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.233>
- Liu, L., Ni, Y., Zhi, Y., Zhao, W., Pudukudy, M., Jia, Q., Shan, S., Zhang, K., & Li, X. (2020). Sustainable and biodegradable copolymers from SO₂ and renewable eugenol: A novel urea fertilizer coating material with superior slow release performance. *Macromolecules*, 53(3), 936–945. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02466>
- Liu, L., Shen, T., Yang, Y., Gao, B., Li, Y. C., Xie, J., Tang, Y., Zhang, S., Wang, Z., & Chen, J. (2018). Bio-based large tablet controlled-release urea: Synthesis, characterization, and controlled-release mechanisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(43), 11265–11272. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b04144>
- Liu, M., Liang, R., & Zhan, F. (2013). Preparation and properties of a slow-release nitrogen fertilizer with water absorbency and biodegradability. *Polymers for Advanced Technologies*, 24(6), 520–528. <https://doi.org/10.1002/pat.3142>
- Liu, M., Liang, R., Zhan, F., Liu, Z., & Niu, A. (2008). Synthesis and properties of starch-g-poly(acrylic acid)/poly(vinyl alcohol) superabsorbent hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, 72(2), 240–245. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.023>
- Liu, X., Zhang, Y., Han, W., Tang, A., Shen, J., Cui, Z., ... & Zhang, F. (2016). Enhanced nitrogen deposition over China. *Nature*, 494(7445), 459–462. <https://doi.org/10.1038/nature11917>
- Liu, X., Zhao, Y., & Zhang, H. (2021). Rheological control of starch-based coatings for agricultural applications. *Industrial Crops and Products*, 170, 113759. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113759>
- Lubkowski, K., Smorowska, A., Grzmil, B., & Kozłowska, A. (2015). Controlled release fertilizer prepared using a biodegradable aliphatic copolyester of poly(butylene succinate) and dimerized fatty acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(10), 2597–2605. <https://doi.org/10.1021/jf505530n>
- Lustosa Filho, J. F., Barbosa, C. F., da Silva Carneiro, J. S., & Melo, L. C. A. (2019). Diffusion and phosphorus solubility of biochar-based fertilizer: Visualization,

- chemical assessment and availability to plants. *Soil and Tillage Research*, 194, 104298. <https://doi.org/10.1016/j.still.2019.104298>
- Lustosa Filho, J. F., Penido, E. S., Castro, P. P., Silva, C. A., & Melo, L. C. (2017). Co-pyrolysis of poultry litter and phosphate and magnesium generates alternative slow-release fertilizer suitable for tropical soils. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(10), 9043–9052. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01833>
- Madhurambal, G., Mariappan, M., & Mojumdar, S. C. (2010). Thermal, UV and FTIR spectroscopic studies of urea-thiourea mixed crystals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100(3), 853–856. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0599-5>
- Marschner, H. (2012). *Marschner's mineral nutrition of higher plants* (3rd ed.). Academic Press.
- M. (2019). Urea-impregnated HAP encapsulated by lignocellulosic biomass extruded composites: A novel slow-release fertilizer. *Environmental Technology & Innovation*, 15, 100403. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100403>
- Mengel, K., & Kirkby, E. A. (1987). *Principles of plant nutrition* (4th ed.). International Potash Institute.
- Miller, A. J., & Cramer, M. D. (2005). Root nitrogen acquisition and assimilation. *Plant and Soil*, 274(1–2), 1–36. <https://doi.org/10.1007/s11104-004-2005-1>
- Moll, R. H., Kamprath, E. J., & Jackson, W. A. (1982). Analysis and interpretation of factors which contribute to efficiency of nitrogen utilization. *Agronomy Journal*, 74(3), 562–564. <https://doi.org/10.2134/agronj1982.00021962007400030037x>
- Mulder, W. J., Gosselink, R. J. A., Vingerhoeds, M. H., Harmsen, P. F. H., & Eastham, D. (2011). Lignin based controlled release coatings. *Industrial Crops and Products*, 34(1), 915–920. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.02.006>
- Mumtaz, I., Majeed, Z., Ajab, Z., Ahmad, B., Khurshid, K., & Mubashir, M. (2019). Optimized tuning of rosin adduct with maleic anhydride for smart applications in controlled and targeted delivery of urea for higher plant's uptake and growth efficiency. *Industrial Crops and Products*, 133, 395–408. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.03.056>
- Naz, M. Y., & Sulaiman, S. A. (2016). Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review. *Journal of Controlled Release*, 225, 109–120. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.01.037>
- Nelson, R. E. (1982). Carbonate and gypsum. In A. L. Page, R. H. Miller, & D. R. Keeney (Eds.), *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties* (2nd ed., Agronomy Series No. 9, pp. 181–196). ASA and SSSA.
- Ni, B., Liu, M., Lu, S., Xie, L., & Wang, Y. (2011). Environmentally friendly slow-

- release nitrogen fertilizer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(18), 10169–10175. <https://doi.org/10.1021/jf2017729>
- Niu, Y., & Li, H. (2012). Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(vinyl acetate). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(34), 12173–12177. <https://doi.org/10.1021/ie3011928>
- Olad, A., Zebhi, H., Salari, D., Mirmohseni, A., & Tabar, A. R. (2018). Slow-release NPK fertilizer encapsulated by carboxymethyl cellulose based nanocomposite with the function of water retention in soil. *Materials Science and Engineering: C*, 90, 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.075>
- Olk, D. C., Dinnes, D. L., Scoresby, J. R., Callaway, C. R., & Darlington, J. W. (2018). Humic products in agriculture: Potential benefits and research challenges—A review. *Journal of Soils and Sediments*, 18(8), 2881–2891. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-1916-4>
- Olsen, S. R., Cole, C. V., Watanabe, F. S., & Dean, L. A. (1954). *Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate* (USDA Circular 939). U.S. Government Printing Office.
- Öztürk, H., Küçükyıldırım, H., & Aydemir, S. (2024). Gübre uygulamalarında kontrollü ve yavaş salım sistemleri. In Z. Güneş & Ş. Tümer (Eds.), *Ziraat, orman ve su ürünleri alanında akademik çalışmalar IV* (pp. 32–44). İKSAD Yayıncılık.
- Özyazıcı, M. A., Dengiz, O., Aydoğan, M., Bayraklı, B., Kesim, E., Urla, Ö., ... & Ünal, E. (2015). Orta ve Doğu Karadeniz Bölgesi tarım topraklarının bazı makro ve mikro bitki besin maddesi konsantrasyonları ve ters mesafe ağırlık yöntemi (IDW) ile haritalanması. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 31(1), 136–148. <https://doi.org/10.7161/anajas.2015.311.136>
- Pal, A., Adhikary, R., Barman, S., & Maitra, S. (2020). Nitrogen transformation and losses in soil: A cost-effective review study for farmer. *International Journal of Chemical Studies*, 8(3), 2623–2626. <https://doi.org/10.22271/chemi.2020.v8.i3an.9741>
- Parton, W. J., Holland, E. A., Del Grosso, S. J., Hartman, M. D., Martin, R. E., Mosier, A. R., ... & others. (2001). Generalized model for NO_x and N₂O emissions from soils. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D17), 17403–17419. <https://doi.org/10.1029/2001JD900101>
- Patil, M. D., Patil, V. D., Sapre, A. A., Ambone, T. A., Torris, A. T., Shukla, P. G., & Shanmuganathan, K. (2018). Tuning controlled release behavior of starch granules using nanofibrillated cellulose derived from waste sugarcane bagasse. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(7), 9208–9217. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01138>
- Pavlou, G. C., Ehaliotis, C. D., & Kavvadias, V. A. (2007). Effect of organic and inorganic fertilizers applied during successive crop seasons on growth and nitrate accumulation in lettuce. *Scientia Horticulturae*, 111(4), 319–325.

<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2006.12.006>

- Penn, C. J., & Camberato, J. J. (2019). A critical review on soil chemical processes that control how soil pH affects phosphorus availability to plants. *Agriculture*, 9(6), 120. <https://doi.org/10.3390/agriculture9060120>
- Pereira, E. I., Da Cruz, C. C., Solomon, A., Le, A., Cavigelli, M. A., & Ribeiro, C. (2015). Novel slow-release nanocomposite nitrogen fertilizers: The impact of polymers on nanocomposite properties and function. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(10), 3717–3725. <https://doi.org/10.1021/ie5045487>
- Pogorzelski, D., Lustosa Filho, J. F., Matias, P. C., Santos, W. O., Vergütz, L., & Melo, L. C. A. (2020). Biochar as composite of phosphate fertilizer: Characterization and agronomic effectiveness. *Science of the Total Environment*, 743, 140604. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140604>
- Qi, H., Zhang, L., & Chen, Y. (2023). Biochar-coated fertilizers: A review of mechanisms, efficiency, and environmental impacts. *Journal of Environmental Fertilizer Science*, 27(4), 345–362. [kontrol edilmeli]
- Qi, Y., Han, Y., Cao, L., Wang, L., Li, Q., Wu, L., & Zhang, H. (2024). Effects of biodegradable keratin-based composite added to biochar-coated controlled release fertilizer on Chinese cabbage yield, nitrogen use efficiency and microbial communities in alkaline soil. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4702961>
- Qiao, D., Liu, H., Yu, L., Bao, X., Simon, G. P., Petinakis, E., & Chen, L. (2016). Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. *Carbohydrate Polymers*, 147, 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.085>
- Raghothama, K. G. (1999). Phosphate acquisition. *Annual Review of Plant Biology*, 50, 665–693. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.50.1.665>
- Rhoades, J. D. (1996). Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. In D. L. Sparks (Ed.), *Methods of soil analysis. Part 3: Chemical methods* (pp. 417–435). Soil Science Society of America Book Series No. 5, American Society of Agronomy. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c14>
- Richardson, A. E., Hocking, P. J., Simpson, R. J., & George, T. S. (2009). Plant mechanisms to optimize access to soil phosphorus. *Crop and Pasture Science*, 60(2), 124–143. <https://doi.org/10.1071/CP07125>
- Riyajan, S.-A., Sasithornsonti, Y., & Phinyocheep, P. (2012). Green natural rubber-g-modified starch for controlling urea release. *Carbohydrate Polymers*, 89(1), 251–258. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.065>
- Rochette, P., Liang, C., Pelster, D., Bergeron, O., Lemke, R., Kroebe, R., ... & others. (2018). Soil nitrous oxide emissions from agricultural soils in Canada: Exploring relationships with soil, crop and climatic variables. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 254, 69–81.

<https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.12.021>

- Rupa, J., Sarkar, D., & Prakash, V. (2024). Kinetics of phosphate sorption-desorption as influenced by soil pH and electrolyte. *ResearchGate*. [ön baskı] <https://www.researchgate.net/publication/377400314>
- Rychter, P., Kot, M., Bajer, K., Rogacz, D., Sišková, A., & Kapuśniak, J. (2016). Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth. *Carbohydrate Polymers*, 137, 127–138. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.059>
- Sahin, O., Taskin, M. B., Kaya, E. C., Atakol, O., Emir, E., Inal, A., & Gunes, A. (2017). Effect of acid modification of biochar on nutrient availability and maize growth in a calcareous soil. *Soil Use and Management*, 33(3), 447–456. <https://doi.org/10.1111/sum.12360>
- Sahin, O., Taskin, M. B., Kaya, E. C., & Taskin, H. (2017). Tavuk gübresi biyokömürünün çeltik bitkisi arsenik alımı ve arsenik düzeyleri üzerine etkisi ve oksidatif stres ile ilişkisi. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 31(1), 103–113.
- Salimi, M., Motamedi, E., Motesharezedeh, B., Hosseini, H. M., & Alikhani, H. A. (2020). Starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) composites reinforced with natural char nanoparticles toward environmentally benign slow-release urea fertilizers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1), 103765. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103765>
- Santos, S. R. D., Lustosa Filho, J. F., Vergütz, L., & Melo, L. C. A. (2019). Biochar association with phosphate fertilizer and its influence on phosphorus use efficiency by maize. *Ciência e Agrotecnologia*, 43, e025718. <https://doi.org/10.1590/1413-7054201943025718>
- Sarkar, A., Biswas, D. R., Datta, S. C., Roy, T., Biswas, S. S., Ghosh, A., ... & Bhattacharyya, R. (2020). Synthesis of poly(vinyl alcohol) and liquid paraffin-based controlled release nitrogen-phosphorus formulations for improving phosphorus use efficiency in wheat. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 20(4), 1770–1784. <https://doi.org/10.1007/s42729-020-00238-1>
- Sarkar, K., & Sen, K. (2018). Polyvinyl alcohol based hydrogels for urea release and Fe(III) uptake from soil medium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 736–744. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.040>
- Schachtman, D. P., Reid, R. J., & Ayling, S. M. (1998). Phosphorus uptake by plants: From soil to cell. *Plant Physiology*, 116(2), 447–453. <https://doi.org/10.1104/pp.116.2.447>
- Shah Fahad, Sönmez, O., Saud, S., Wang, D., Wu, C., Adnan, M., & Turan, V. (2021b). *Plant growth regulators for climate-smart agriculture*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Shah Fahad, Sönmez, O., Saud, S., Wang, D., Wu, C., Adnan, M., & Turan, V. (2021d). *Developing climate resilient crops: Improving global food security*

and safety. CRC Press, Taylor & Francis Group.

- Shah Fahad, Sönmez, O., Saud, S., Wang, D., Wu, C., Adnan, M., & Turan, V. (2021e). *Climate change and plants: Biodiversity, growth and interactions*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Shah Fahad, Sönmez, O., Saud, S., Wang, D., Wu, C., & Adnan, M. (2021a). *Engineering tolerance in crop plants against abiotic stress*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Shah Fahad, Sönmez, O., Saud, S., Wang, D., Wu, C., Adnan, M., & Turan, V. (2021c). *Sustainable soil and land management and climate change*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Sharpley, A. N., McDowell, R. W., & Kleinman, P. J. A. (2001). Phosphorus loss from land to water: Integrating agricultural and environmental management. *Plant and Soil*, 237(2), 287–307. <https://doi.org/10.1023/A:1013335814593>
- Shaviv, A. (2005). Controlled release fertilizers. In *IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers*. Frankfurt.
- Shi, W., Ju, Y., Bian, R., Li, L., Joseph, S., Mitchell, D. R., Munroe, P., Taherymoosavi, S., & Pan, G. (2020). Biochar bound urea boosts plant growth and reduces nitrogen leaching. *Science of the Total Environment*, 701, 134424. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134424>
- Shin, H., Shin, H. S., Dewbre, G. R., & Harrison, M. (2004). Phosphate transport in Arabidopsis: Pht1;1 and Pht1;4 play a major role in phosphate acquisition from both low and high phosphate environments. *The Plant Journal*, 39(4), 629–642. <https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2004.02161.x>
- Shoji, S., Delgado, J., Mosier, A., & Miura, Y. (2001). Use of controlled release fertilizers and nitrification inhibitors to increase nitrogen use efficiency and to conserve air and water quality. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32(7–8), 1051–1070. <https://doi.org/10.1081/CSS-100104103>
- Sigurdarson, J. J., Svane, S., & Karring, H. (2018). The molecular processes of urea hydrolysis in relation to ammonia emissions from agriculture. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 17(2), 241–258. <https://doi.org/10.1007/s11157-018-9466-1>
- Silva Carneiro, J. S., Ribeiro, I. C. A., Nardis, B. O., Barbosa, C. F., Lustosa Filho, J. F., & Melo, L. C. A. (2021). Long-term effect of biochar-based fertilizers application in tropical soil: Agronomic efficiency and phosphorus availability. *Science of the Total Environment*, 760, 143955. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143955>
- Sönmez, O., & Pierzynski, G. M. (1998). *The influence of phosphorus fertilizer and crop residue removal on soil phosphorus fractions* (Master's thesis). Department of Agronomy, Kansas State University, Manhattan, KS.
- Sönmez, O., & Pierzynski, G. M. (2017). Changes in soil phosphorus fractions resulting from crop residue removal and phosphorus fertilizer.

- Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 48(8), 929–935.
<https://doi.org/10.1080/00103624.2017.1298776>
- Sönmez, O., Pierzynski, G. M., Frees, L., Davis, B., Leikam, D. W., Sweeney, D. W., & Janssen, K. A. (2009). A field assessment tool for phosphorus losses in runoff in Kansas. *Journal of Soil and Water Conservation*, 64(3), 212–222.
<https://doi.org/10.2489/jswc.64.3.212>
- Stevenson, F. J., & Cole, M. A. (1999). *Cycles of soils: Carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients* (2nd ed., pp. 1–425). John Wiley & Sons.
- Subbarao, G. V., Ito, O., Sahrawat, K. L., Berry, W. L., Nakahara, K., Ishikawa, T., & Hash, C. T. (2013). Biological nitrification inhibition: A novel strategy to regulate nitrification in agricultural systems. *Advances in Agronomy*, 119, 249–302. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407247-3.00005-0>
- Sun, Q., Yang, H., & Zhao, T. (2024). Multistage stabilization of Cd, Pb, Zn, Cu and As in contaminated soil by phosphorus-coated nZVI layered composite materials: Characteristics, process and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 476, 134991. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134991>
- Sun, Y., Wang, J., & Li, X. (2024). Carbon-based coating technologies for the controlled release of phosphorus fertilizers. *International Journal of Agricultural Engineering*, 21(2), 119–132.
- Tang, H., Zhang, L., & Lin, C. (2021). Effect of granule shape and coating morphology on nutrient release behavior of polymer-coated fertilizers. *Journal of Controlled Release*, 330, 612–621.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.12.041>
- Tang, J., Liu, X., & Wang, L. (2021). Impact of granule shape on coating integrity and nutrient retention in slow-release fertilizers. *Journal of Coating Science and Technology*, 14(2), 88–97.
- Teixeira, R. D. S., Ribeiro da Silva, I., Nogueira de Sousa, R., Mattiello, E. M., & Soares, E. M. B. (2016). Organic acid coated slow-release phosphorus fertilizers improve P availability and maize growth in a tropical soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 16(4), 1097–1112.
<https://doi.org/10.4067/S0718-95162016005000079>
- Thomas, G. W. (1996). Soil pH and soil acidity. In D. L. Sparks et al. (Eds.), *Methods of soil analysis. Part 3: Chemical methods* (pp. 475–490). Soil Science Society of America Book Series No. 5, ASA–SSSA, Madison, WI.
<https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c16>
- Trenkel, M. E. (2010). *Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers: An option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture* (2nd ed.). International Fertilizer Industry Association (IFA).
- Trenkel, M. E. (2010). *Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers: An option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture*. International Fertilizer Industry Association (IFA), Paris. [tekrarlı kayıt – sadece bir tane]

bırakılabilir]

- Tudorachi, N., Cascaval, C. N., Rusu, M., & Pruteanu, M. (2000). Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polymer Testing*, 19(7), 785–799. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00056-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00056-6)
- Turan, M. A., Katkat, A. V., Özsoy, G., & Taban, S. (2010). Bursa ili alüviyal tarım topraklarının verimlilik durumları ve potansiyel beslenme sorunlarının belirlenmesi. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 24(1), 115–130.
- Turan, V., Aydın, S., & Sönmez, O. (2022). Production, cost analysis, and marketing of bioorganic liquid fertilizers and plant nutrition enhancers. In N. Amaresan, D. Dharumadurai, & D. R. Cundell (Eds.), *Industrial microbiology based entrepreneurship. Microorganisms for sustainability* (pp. 193–198). Springer Nature. https://doi.org/10.1007/978-981-16-5340-9_11
- Turner, B. L., Cade-Menun, B. J., Condrón, L. M., & Newman, S. (2005). Extraction of soil organic phosphorus: A comparison of NaOH–EDTA and NaOH–Na₂CO₃ procedures. *Soil Science Society of America Journal*, 69(2), 501–508. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0501>
- Uzoh, C. F., Onukwuli, O. D., Ozofo, I. H., & Odera, R. S. (2019). Encapsulation of urea with alkyd resin-starch membranes for controlled N₂ release: Synthesis, characterization, morphology and optimum N₂ release. *Process Safety and Environmental Protection*, 121, 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.11.023>
- Uzoma, K. C., Smith, W. N., Grant, B., Desjardins, R. L., Gao, X., Hanis, K., ... & others. (2015). Assessing the effects of agricultural management on nitrous oxide emissions using flux measurements and the CAN-DNDC model. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 206, 71–83. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2015.03.009>
- Vance, C. P., Uhde-Stone, C., & Allan, D. L. (2003). Phosphorus acquisition and use: Critical adaptations by plants for securing a nonrenewable resource. *New Phytologist*, 157(3), 423–447. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2003.00695.x>
- Vashishtha, M., Dongara, P., & Singh, D. (2010). Improvement in properties of urea by phosphogypsum coating. *International Journal of ChemTech Research*, 2(1), 36–44.
- Vatn, A., Bakken, L. R., Bleken, M., Baadshaug, O. H., Fykse, H., Haugen, L. E., Lundekvam, H., Morken, J., Romstad, E., Rørstad, P. K., Skjeltvåg, A. O., & Sogn, T. (2006). A methodology for integrated economic and environmental analysis of pollution from agriculture. *Agricultural Systems*, 88(2–3), 270–293. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2005.04.002>
- Vaz, M. R., Edwards, A. C., Shand, C. A., & Cresser, M. S. (1993). Phosphorus fractions in soil solution: Influence of soil acidity and fertiliser additions.

Plant and Soil, 148(2), 175–183. <https://doi.org/10.1007/BF00012859>

- Versino, F., Urriza, M., & García, M. A. (2019). Eco-compatible cassava starch films for fertilizer controlled-release. *International Journal of Biological Macromolecules*, 134, 302–307. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.055>
- Wali, F., Naveed, M., Bashir, M. A., Asif, M., Ahmad, Z., Alkahtani, J., ... & Elshikh, M. S. (2020). Formulation of biochar-based phosphorus fertilizer and its impact on both soil properties performance and chickpea growth. *Sustainability*, 12(22), 9528. <https://doi.org/10.3390/su12229528>
- Wang, H., Hu, Z., Zhu, X., & Zhou, G. (2015). A comparative study of nitrogen loss after application of biochar coated urea and common urea in vegetable soil at Chaihe Catchment of Dianchi Lake. *Agricultural Science & Technology*, 16(12), 2688–2693.
- Wang, M. Y., Glass, A. D. M., Shaff, J. E., & Kochian, L. V. (1994). Ammonium uptake by rice roots (III. Electrophysiology). *Plant Physiology*, 104(3), 899–906. <https://doi.org/10.1104/pp.104.3.899>
- Wang, Y., Chen, M., & Zhou, F. (2023). Effect of solvent evaporation rate on the cracking of fertilizer coatings during application. *Journal of Agricultural Engineering*, 59(1), 33–41.
- Wang, Y., Guo, H., Wang, X., Ma, Z., Li, X., Li, R., Li, Q., Wang, R., & Jia, X. (2020). Spout fluidized bed assisted preparation of poly(tannic acid)-coated urea fertilizer. *ACS Omega*, 5(2), 1127–1133. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03837>
- Wang, Y., Sun, L., & Zhao, W. (2023). Influence of drying temperature on microcracking and release behavior of coated fertilizer granules. *Powder Technology*, 419, 117438. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.117438>
- Wen, P., Han, Y., Wu, Z., He, Y., Ye, B.-C., & Wang, J. (2017). Rapid synthesis of a corn-cob-based semi-interpenetrating polymer network slow-release nitrogen fertilizer by microwave irradiation to control water and nutrient losses. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(6), 922–934. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.09.001>
- Wen, P., Wu, Z., He, Y., Ye, B.-C., Han, Y., Wang, J., & Guan, X. (2016). Microwave-assisted synthesis of a semi-interpenetrating polymer network slow-release nitrogen fertilizer with water absorbency from cotton stalks. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(12), 6572–6579. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01567>
- White, P. J., George, T. S., Dupuy, L. X., Karley, A. J., & Valentine, T. A. (2023). Potassium dynamics in soil–plant systems: A review. *Plant and Soil*, 488, 1–27. <https://doi.org/10.1007/s11104-023-06123-6>
- Wrage-Mönnig, N., Horn, M. A., Well, R., & Müller, C. (2018). The role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide revisited. *Soil Biology and*

- Biochemistry*, 123, A3–A16. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.03.020>
- Wu, L., & Liu, M. (2008). Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. *Carbohydrate Polymers*, 72(2), 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.020>
- Wu, T., Zhang, Q., & Li, D. (2023). Morphological analysis of coated and uncoated nitrogen fertilizers using SEM techniques. *Agricultural Science and Technology*, 24(4), 223–229.
- Wzorek, Z., & Kniotek, J. (2016). Sewage sludge ash as a raw material for fertilizers. *Archives of Environmental Protection*, 42(2), 26–36. <https://doi.org/10.1515/aep-2016-0018>
- Xiang, Y., Ru, X., Shi, J., Song, J., Zhao, H., Liu, Y., ... & Lu, X. (2017). Preparation and properties of a novel semi-IPN slow-release fertilizer with the function of water retention. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(50), 10851–10858. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b04408>
- Xiao, X., Yu, L., Xie, F., Bao, X., Liu, H., Ji, Z., & Chen, L. (2017). One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer. *Chemical Engineering Journal*, 309, 607–616. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.019>
- Xiaofei, M., Jiugao, Y., & Jin, F. (2004). Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Polymer International*, 53(11), 1780–1785. <https://doi.org/10.1002/pi.1470>
- Xiaoyu, N., Yuejin, W., Zhengyan, W., Lin, W., Guannan, Q., & Lixiang, Y. (2013). A novel slow-release urea fertiliser: Physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism. *Biosystems Engineering*, 115(3), 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2013.03.006>
- Xie, L., Liu, M., Ni, B., & Wang, Y. (2012). Utilization of wheat straw for the preparation of coated controlled-release fertilizer with the function of water retention. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(27), 6921–6928. <https://doi.org/10.1021/jf301221x>
- Xu, G., Fan, X., & Miller, A. J. (2012). Plant nitrogen assimilation and use efficiency. *Annual Review of Plant Biology*, 63, 153–182. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042811-105532>
- Y. M., et al. (2023). The effect of biofertilizer applications on bioactive content and fruit characteristics of different apple scion-rootstock combinations. *Der Erwerbsobstbau*, 1–15. <https://doi.org/10.1007/s10341-023-00764-4>
- Yang, J., Kim, J., Skogley, O. E., & Schaff, B. E. (1998). A simple spectrophotometric determination of nitrate in water, resin and soil extract. *Soil Science Society of America Journal*, 62(4), 1108–1115. <https://doi.org/10.2136/sssaj1998.03615995006200040035x>
- Yang, L., An, D., Wang, T.-J., Kan, C., & Jin, Y. (2017). Swelling and diffusion

- model of a hydrophilic film coating on controlled-release urea particles. *Particuology*, 30, 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2016.05.003>
- Yang, Y., Tong, Z., Geng, Y., Li, Y., & Zhang, M. (2013). Biobased polymer composites derived from corn stover and feather meals as double-coating materials for controlled-release and water-retention urea fertilizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(34), 8166–8174. <https://doi.org/10.1021/jf4020656>
- Yang, Y.-C., Zhang, M., Li, Y., Fan, X.-H., & Geng, Y.-Q. (2012). Improving the quality of polymer-coated urea with recycled plastic, proper additives, and large tablets. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(44), 11229–11237. <https://doi.org/10.1021/jf3029223>
- Ye, H.-M., Li, H.-F., Wang, C.-S., Yang, J., Huang, G., Meng, X., & Zhou, Q. (2020). Degradable polyester/urea inclusion complex applied as a facile and environment-friendly strategy for slow-release fertilizer: Performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122704. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122704>
- Yıldız, E., Yaman, M., Ercişli, S., Sümbül, A., Sönmez, O., Güneş, A., et al. (2022). Effects of rhizobacteria application on leaf and fruit nutrient content of different apple scion-rootstock combinations. *Horticulturae*, 8(6), 550. <https://doi.org/10.3390/horticulturae8060550>
- Yu, X., & Li, B. (2019). Release mechanism of a novel slow-release nitrogen fertilizer. *Particuology*, 45, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.10.003>
- Yu, X., Xie, Z., Liu, J., & Zhao, Y. (2023). Advanced biodegradable coatings for slow-release fertilizers: Opportunities and challenges. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 71(2), 321–334. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.2c06788>
- Zaman, M., Nguyen, M. L., & Blennerhassett, J. D. (2009). Reducing NH₃, N₂O and NO₃⁻ losses from a pasture soil with urease or nitrification inhibitors and elemental sulfur. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 136(3–4), 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2009.11.006>
- Zhang, H., Schroder, J. L., Payton, M. E., & Zhou, D. (2013). Soil acidity and its relationship with nitrogen and phosphorus availability. *Agricultural Sciences*, 4(11), 556–560. <https://doi.org/10.4236/as.2013.411075>
- Zhang, J., Liu, M., & Yang, Y. (2022). Advances in starch-based controlled-release fertilizers: Coating techniques and environmental implications. *Carbohydrate Polymers*, 287, 119387. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119387>
- Zhang, L., Liu, Y., Tong, L., Wang, J., & Chen, X. (2020). Soil nitrogen transformation: A review on processes, influencing factors, and modeling approaches. *Sustainability*, 12(20), 8553. <https://doi.org/10.3390/su12208553>
- Zhang, Z., Huang, Y., & Liu, B. (2022). Modified starch-based coatings for

controlled-release fertilizers: Barrier properties and environmental behavior. *Carbohydrate Polymers*, 278, 118949. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118949>

Zhou, L., Cai, D., He, L., Zhong, N., Yu, M., Zhang, X., ... & others. (2015). Fabrication of a high-performance fertilizer controlling water and nutrient loss using micro/nano networks. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(4), 645–653. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00041>

Zhou, Y., Retallack, G. J., & Huang, C. (2015). Early Eocene paleosol developed from basalt in southeastern Australia: Implications for paleoclimate. *Arabian Journal of Geosciences*, 8, 1281–1290. <https://doi.org/10.1007/s12517-013-1117-2>

T.C
YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
ULUSAL TEZ MERKEZİ

TEZ VERİ GİRİŞ FORMU

[Ljava.lang.String;@7e62d814

Referans No	10745904
Yazar Adı / Soyadı	HASİNE KÜÇÜKYILDIRIM
Orcid	
T.C.Kimlik No	48739542934
Telefon	5337010490
E-Posta	elci_hasine@hotmail.com
Tezin Dili	Türkçe
Tezin Özgün Adı	AZOT VE FOSFOR KAYIPLARININ AZALTILMASINDA ORGANİK VE ATIK BAZLI KAPLAMA MATERYALLERİYLE GELİŞTİRİLEN GÜBRELERİN ETKİNLİĞİ VE KARAKTERİZASYONU
Tezin Tercümesi	EFFECTIVENESS AND CHARACTERIZATION OF FERTILIZERS DEVELOPED WITH ORGANIC AND WASTE-BASED COATING MATERIALS IN REDUCING OF NITROGEN AND PHOSPHORUS LOSSES
Konu	Ziraat = Agriculture
Üniversite	Harran Üniversitesi
Enstitü / Hastane	Fen Bilimleri Enstitüsü
Ana Bilim Dalı	Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Ana Bilim Dalı
Bilim Dalı	Bitki Besleme Bilim Dalı
Tez Türü	Doktora
Yılı	2025
Sayfa	122
Tez Danışmanları	PROF. DR. SALİH AYDEMİR
Dizin Terimleri	Fosforlu gübreler=Phosphorus fertilizers ; Azotlu gübreler=Nitrogen fertilizers
Önerilen Dizin Terimleri	Kontrollü ve yavaş salınımlı gübre= Controlled and slow-release fertilizer Kaplanmış gübre=Coated fertilizer Doğal polimerler=Natural polymers Besin kayıpları=Nutrient losses Kaplama materyalleri=Coating materials

29.08.2025
İmza