



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**YAVAŞ SALINIMLI AZOT GÜBRESİNİN SIVI
FORMDA HAZIRLANMASI**

Hilal KAVUKOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

MAYIS-2026
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Hilal KAVUKOĞLU tarafından hazırlanan “YAVAŞ SALINIMLI AZOT GÜBRESİNİN SIVI FORMDA HAZIRLANMASI” adlı tez çalışması 18/05/2026 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Fatma Nur ARSLAN

.....

Danışman

Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT

.....

Üye

Prof. Dr. Hayriye Nevin GENÇ

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/.../20.. gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Havvanur UÇBEYİAY
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Hilal KAVUKOĞLU

MAYIS-2026

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YAVAŞ SALINIMLI AZOT GÜBRESİNİN SIVI FORMDA HAZIRLANMASI

Hilal KAVUKOĞLU

NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT

2026, 66 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT
Prof. Dr. Fatma Nur ARSLAN
Prof. Dr. Hayriye Nevin GENÇ

Geleneksel tarımsal üretimde karşılaşılan düşük azot kullanım etkinliği ve buna bağlı gelişen çevre kirliliği, sürdürülebilir tarımın önündeki en önemli sorunlardandır. Bu tez çalışması, yeni nesil yavaş salımlı azot gübre çözeltileri geliştirmeyi amaçlamaktadır. Hazırlanan çözeltiler inhibitör ve polimer maddeleriyle desteklenmiştir. Asıl amaç, azot kayıplarını en aza indirmek ve bitkiye uzun süreli besin sağlamaktır.

Çalışma kapsamında üreaz inhibitörü (NBPT), nitrifikasyon inhibitörü (DCD) ve yavaş salımlı üre-formaldehit (UF) sıvısı kullanılmıştır. Bu bileşenler, tuz yoğunluğu yüksek olan UAN-32 ve NPK çözeltilerine eklenmiştir. Bu sayede laboratuvar ortamında 10 farklı sıvı çözelti (Ç1-Ç10) hazırlanmıştır. Sıvı çözeltilerde fiziksel stabiliteyi korumak oldukça önemlidir. Bu nedenle kristalleşme riskini ortadan kaldırmak amacıyla çözeltilere amonyum tiyosülfat (ATS) ilave edilmiştir. Tüm çözeltilerin kütesel dengesi ve toplam azot içerikleri stokiyometrik hesaplamalarla doğrulanmıştır. Araştırma sonuçları, çift inhibitör ve polimerik bileşenleri içeren çözeltilerin sıvı fazda yüksek bir uyum sağladıklarını kanıtlamıştır. Bu yapı, çözeltilerin fiziksel stabilitesini desteklemektedir.

Elde edilen bulgular, sıvı polimerler ve çift inhibitör kombinasyonlarının yavaş salımlı azot gübre teknolojisine başarıyla uyarlanabileceğini kanıtlamaktadır. Bu yenilikçi yöntem, besin salınımını bitkinin alım hızıyla doğrudan eş zamanlı hâle getirmektedir. Böylece tarımsal verimliliğin artırılması ve ekolojik denge korunarak sürdürülebilir tarıma güçlü bir bilimsel altyapı sunulmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Azot kullanım etkinliği, DCD, fiziksel stabilite, NBPT, UAN, üre-formaldehit, yavaş salımlı gübre

ABSTRACT

MS

PREPARATION OF SLOW-RELEASE NITROGEN FERTILIZER (SRN) IN LIQUID FORM

Hilal KAVUKOĞLU

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY THE DEGREE OF MASTER OF
SCIENCE IN CHEMISTRY**

Advisor: Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT

2026, 66 Pages

Jury

Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT

Prof. Dr. Fatma Nur ARSLAN

Prof. Dr. Hayriye Nevin GENÇ

Low nitrogen use efficiency encountered in traditional agricultural production and the resulting environmental pollution are among the most significant challenges facing sustainable agriculture. This thesis study aims to develop new-generation slow-release nitrogen fertilizer solutions. The prepared solutions are supported by inhibitor and polymer additives. The main objective is to minimize nitrogen losses and provide long-lasting nutrition to the plant.

Within the scope of the study, a urease inhibitor (NBPT), a nitrification inhibitor (DCD), and slow-release liquid urea-formaldehyde (UF) were used. These components were incorporated into UAN-32 and NPK solutions, which have high salt density. Consequently, 10 different liquid solutions (S1-S10) were prepared under laboratory conditions. Maintaining physical stability in liquid solutions is highly crucial. Therefore, ammonium thiosulfate (ATS) was added to the solutions to eliminate the risk of crystallization. The mass balance and total nitrogen contents of all solutions were verified through stoichiometric calculations. The research results demonstrated that solutions containing dual inhibitors and polymeric components achieved high compatibility in the liquid phase. This structure supports the physical stability of the solutions.

The obtained findings prove that the combinations of liquid polymers and dual inhibitors can be successfully adapted to slow-release nitrogen fertilizer technology. This innovative method directly synchronizes nutrient release with the uptake rate of the plant. Thus, it provides a strong scientific foundation for sustainable agriculture by increasing agricultural productivity and preserving the ecological balance.

Keywords: Efficiency of nitrogen usage, DCD, physical stability, NBPT, UAN, urea-formaldehyde, slow-release fertilizer.

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi çalışması, Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyesi Prof. Dr. Abdulkadir SİRİT danışmanlığında yürütülmüş ve tamamlanmıştır.

Tez çalışmamın planlanması, yürütülmesi ve sonuçlandırılması aşamalarında, engin bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren değerli danışmanım Prof. Dr. Abdulkadir SİRİT'a içtenlikle teşekkür ederim. Çalışmamın bilimsel derinlik kazanmasında sağladığı akademik rehberliğin yanı sıra, laboratuvar çalışmalarım sırasında sunduğu imkanlar ve her daim motive edici tutumu benim için son derece yol gösterici olmuştur. Üzerimdeki kıymetli emekleri ve sabrı için kendisine derin şükranlarımı sunarım.

Lisansüstü eğitimim ve tez sürecimdeki kayıt işlemleri ile idari süreçlerde sağladığı kolaylıklar ve yardımları için Prof. Dr. İbrahim ENDER MÜLAZIMOĞLU'na ve çalışmamın gelişim sürecindeki kıymetli görüşleri ve destekleri için Prof. Dr. H. Nevin GENÇ'e teşekkür ederim.

Bu yola çıkmamdaki en büyük motivasyon kaynağım olan, beni sadece yönlendirmekle kalmayıp bu süreci birlikte göğüslemek için benimle beraber yüksek lisans yapan, bana en büyük desteği veren babam Ali'ye; hayatım boyunca üzerimde sonsuz emeği olan, sabır ve fedakârlıklarıyla beni her an destekleyen canım annem Fatıma'ya; bu yorucu süreçte gösterdikleri anlayış ve her daim hissettirdikleri manevi destekleri için kıymetli kayınvalidem Özlem'e ve kayınpederim Ferit'e en içten şükranlarımı sunarım.

Son olarak tüm bu zorlu sürecin her anında yanımda olan, sabrıyla bana güç veren ve sevgisini hiçbir zaman esirgemeyen canım eşim Berat'a her şey için teşekkür ederim.

Hilal KAVUKOĞLU
KONYA-2026

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Gübrenin Önemi ve Çevreye Etkisi.....	3
2.1.1. Gübre çeşitleri.....	5
2.1.2. Geleneksel gübrelemede besin kayıpları ve çevresel etkileri.....	6
2.1.3. Toprağın pH değeri	6
2.2. Azot Dönüşümleri.....	8
2.2.1. Aşırı azot gübrelemesinden kaynaklanan problemler	10
2.2.2. Nitrifikasyon inhibitörleri.....	12
2.2.3. Üreaz inhibitörleri	13
2.2.4. İnhibitörlerin çevresel kalıntı riski ve besin zincirine etkileri.....	15
2.2.5. Üreaz ve nitrifikasyon inhibitörlerinin birlikte kullanımı	16
2.3. Disiyandiamid (DCD).....	17
2.3.1. Disiyandiamid (DCD)'nin topraktaki etkinliği.....	19
2.3.2. Disiyandiamid (DCD) etkinliğini sınırlayan faktörler	20
2.4. N-(n-bütil) tiyofosforik triamidin (NBPT).....	21
2.4.1. NBPT'nin özellikleri.....	22
2.4.2. NBPT'nin etki mekanizması	23
2.4.3. NBPT etkinliğini belirleyen faktörler	24
2.5. Yavaş Salımlı Gübre Sistemleri	27
2.5.1. Yavaş salımlı gübrelerin avantajları	29
2.5.2. Kaplama malzemeleri.....	30
2.5.3. Yavaş salımlı azotlu gübrelerin sınıflandırılması	32
2.5.4. Yavaş salımlı gübrelerde azot salınım mekanizmaları	32
2.5.5. Üre- formaldehit gübreleri.....	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. İnhibitörlü ve Yavaş Salımlı Sıvı Gübre Çözeltilerin Hazırlanması	35
3.1.1. İnhibitörsüz standart ve yavaş salımlı çözeltiler.....	35
3.1.2. Tek inhibitörlü gübre çeşitleri	38
3.1.3. Çift inhibitörlü ve kompleks sıvı gübre çözeltileri	40
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	42
4.1. UAN, NPK ve UF Bazlı Çözeltilerin Azot İçeriklerinin İncelenmesi.....	42
4.1.1. Çözelti 1, 2 ve 3'ün yorumlanması ve tartışılması	43
4.2. Tek İnhibitörlü Sıvı Çözeltilerin (Ç4, Ç5, Ç6 ve Ç7) Analizi	44
4.2.1. Çözelti 4, 5, 6 ve 7'nin yorumlanması ve tartışılması	45
4.3. Kompleks Sıvı Çözeltilerin (Ç8, Ç9 ve Ç10) Analizi	45
4.3.1. Çözelti 8, 9 ve 10'un yorumlanması ve tartışılması	46
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	47
5.1 Sonuçlar	47
5.2 Öneriler	48
6. KAYNAKLAR.....	49

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Toprak pH değerinin bitki besin elementlerinin alınabilirliği üzerindeki etkisi	8
Şekil 2.2. Azot döngüsü	10
Şekil 2.3. Azot döngüsü ve azot kayıplarının mekanizması	11
Şekil 2.4. Ticari olarak kullanılan nitrifikasyon inhibitörleri	13
Şekil 2.5. Üreaz inhibitörlerin sınıflandırılması	14
Şekil 2.6. Disiyandiamid (DCD) bileşiğinin kimyasal yapısı	18
Şekil 2.7. Guanilüre üreye dönüşümü ve kimyasal reaksiyon adımları	19
Şekil 2.8. Farklı pH koşullarında üre-formaldehit sentezi mekanizması	34
Şekil 3.1. UAN-32	36
Şekil 3.2. Üre/formaldehit (UF)	37
Şekil 3.3. Limus içeren çözelti	39

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Nitrifikasyon ve üreaz inhibitörü için aranan temel kriterler	16
Çizelge 2.2. NBPT'nin etkinliğini belirleyen çevresel faktörler ve topraktaki davranışları.....	26
Çizelge 2.3. Yavaş salınımlı gübre tiplerinin salınım süreleri ve mekanizmaları	28
Çizelge 2.4. Yavaş salınımlı gübrelerde kullanılan kaplama materyallerinin sınıflandırılması ve temel özellikleri	31
Çizelge 4.1. İnhibitör içermeyen standart sıvı çözeltilerin (Çözelti 1, 2 ve 3) hammadde bileşenleri.....	43
Çizelge 4.2. İnhibitör katkılı sıvı çözeltilerin (Çözelti 4, 5, 6 ve 7) formülasyon bileşimi ve hammadde miktarları	44
Çizelge 4.3. Çözelti 8, 9 ve 10'un formülasyon bileşimi ve hammadde miktarları	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

%	Yüzde
°C	Santigrat derece
G	gram
L	Litre
Mm	Milimetre
pH	Asitlik ve bazlık derecesi ölçüsü
T	Sıcaklık
t _{1/2}	Yarılanma ömrü

KISALTMALAR

2-NPT	N-(2-nitrofenil) fosforik triamid
Al ³⁺	Alüminyum iyonu
AMO	Amonyak Monooksijenaz
AOA	Amonyak oksitleyen arkeler
AOB	Amonyak oksitleyen bakteriler
ATS	Amonyum Tiyosülfat
B	Bor
Ca ²⁺	Kalsiyum iyonu
CEN	Avrupa Standardizasyon Komitesi
Cl	Klor
Cu	Bakır
Ç1, Ç2...	Çözelti 1, Çözelti 2...
DAP	Diamido fosforik asit
DCD	Disiyandiamid
DMP	3,4-dimetilpirazol
DMP SA	3,4-dimetilpirazol süksinik asit
DMPP	3,4-dimetilpirazol fosfat
DMTU	Dimetilen-triüre
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
Fe	Demir
Fe ²⁺	Demir (II) iyonu
Fe ³⁺	Demir (III) iyonu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
H ⁺	Hidrojen iyonu (Proton)
HAO	Hidroksilamin Oksidoredüktaz
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HQ	Hidrokinon
IBDU	İzobütiliden-diüre
K	Potasyum
K ⁺	Potasyum iyonu
MAP	Monoamonyum fosfat

MDU	Metilen-diüre
Mg	Magnezyum
Mg²⁺	Magnezyum iyonu
Mn	Mangan
Mo	Molibden
MU	Metilen üre
N	Azot
N₂	Azot gazı
N₂O	Nitröz oksit (Sera gazı)
Na⁺	Sodyum iyonu
NBPT	N-(n-bütıl) tiyofosforik triamid
NBPTO	NBPT'nin oksitlenmiş türevi
NH₂-N	Üre azotu
NH₃	Amonyak
NH₄⁺	Amonyum iyonu
NH₂OH	Hidroksilamin
Ni²⁺	Nikel iyonu
NIR	Nitrit Redüktaz
NO	Nitrik oksit
NO₂⁻	Nitrit iyonu
NO₃⁻	Nitrat iyonu
NOR	Nitrik Oksit Redüktaz
NXR	Nitrit Oksidoredüktaz
NPK	Azot, Fosfor, Potasyum
NPPT	N-(n-propil) tiyofosforik triamid
O₂	Oksijen gazı
P	Fosfor
PPD	Fenilfosforodiamidat
S	Kükürt
TMTU	Trimetilen-tetraüre
TMPU	Polimetilen Üre
UAN	Üre Amonyum Nitrat
UF	Üre-Formaldehit
Zn	Çinko

1. GİRİŞ

Hızla artan dünya nüfusunun gıda ihtiyacını karşılayabilmek için tarımsal üretimde kimyasal gübre kullanımı önem kazanmaktadır. Bitki gelişimini doğrudan etkileyen azot, toprağa genellikle üre ve amonyum nitrat formunda verilmektedir. Ancak geleneksel azotlu gübreler toprakta ciddi kayıplara uğramaktadır. Çünkü toprak içindeki kimyasal ve biyolojik dönüşümler çok hızlı gerçekleşmektedir. Toprağa uygulanan üre, üreaz enziminin etkisiyle amonyak (NH_3) gazına dönüşerek atmosfere karışmaktadır. Ayrıca nitrifikasyona uğrayan azot ise nitrata (NO_3^-) dönüştürmektedir. Nitrata dönüşen bu azot, yeraltı sularına yıkanarak kaybolmaktadır (Trenkel, 2010). Gübredeki bu kayıplar önemli bir ekonomik maliyete neden olmaktadır. Aynı zamanda sera gazı artışı ve ötrofikasyon gibi çevresel sorunlar yaratmaktadır.

Bu sorunların önüne geçebilmek için yavaş salınlı ve inhibitörlü gübreler geliştirilmiştir. Bu gübreler azotun toprakta kalma süresini uzatmaktadır. Böylelikle bitkilerin gübreden en yüksek oranda yararlanması hedeflenmektedir. Kimyasal yollarla sentezlenen üre-formaldehit (UF) yavaş salınlı gübrelere verilebilecek yaygın örnekler arasında yer almaktadır. Sahip olduğu uzun zincirli bağlar, azotun suda hızla çözünmesini engellemektedir. Bu durum, gübrenin enzimatik ve mikrobiyal olarak parçalanmasını yavaşlatmaktadır. Sonuç olarak bitkinin azot ihtiyacı haftalar boyunca dengeli bir şekilde karşılanmaktadır (Shaviv, 2001). Diğer taraftan NBPT gibi üreaz inhibitörleri enzimatik parçalanmayı geciktirmektedir. DCD ve DMPP gibi nitrifikasyon inhibitörleri ise amonyumun nitrata dönüşümünü yavaşlatmaktadır. Böylece azotun toprakta yıkanarak kaybolması en aza indirilmektedir. Günümüzde bu inhibitörlerin katı formları üzerine çok sayıda araştırma mevcuttur. Fakat modern tarımda sıvı gübre kullanımı büyük önem taşımaktadır. İnhibitörlerin sıvı gübrelere uyarlanması hala detaylı araştırmalara muhtaçtır. Sıvı gübrelerdeki en büyük zorluk çözeltinin homojen yapısını korumasıdır. İnhibitörlerin ve tuzların aynı çözeltide çökelmeden kalması gerekmektedir. Ayrıca uzun süre kimyasal olarak bozulmamaları gerekmektedir. Örneğin UAN ve NPK sıvıları yüksek oranda tuz içermektedir. Bu ortamlarda inhibitörlerin fiziksel ve kimyasal yapısını koruması oldukça önemlidir. Bu özellik, sıvı gübre üretiminin geleceğini belirlemektedir (Lasisi vd., 2020).

Araştırmanın amacı

Bu çalışmada birbirinden farklı yavaş salımlı azot içeren sıvı gübrelerin hazırlanması hedeflenmektedir. Bunun için tarımda yaygın kullanılan azotlu sıvı gübrelerin yavaş salımlı formları hazırlanmıştır. Çalışmada doğrudan üre-formaldehit (UF) polimerleri yavaş salımlı azot kaynağı olarak kullanıldığı gibi NBPT, DCD ve DMPP gibi üreaz ve nitrifikasyon inhibitörleri formülasyonlarda uygun stokiometrik oranda ve karışım sırasında kullanılmıştır. Karışımlar tekli ve kombine şekilde laboratuvarda hazırlanmaktadır. Çalışma kapsamında laboratuvar ortamında hazırlanan bu kompleks çözeltiler detaylıca incelenmektedir. Özellikle faz stabiliteleri ve homojenlikleri değerlendirilmektedir. Ayrıca kütle korunumuna dayalı teorik azot içerikleri hesaplanmaktadır. Çalışmanın ana hedefi sıvı içindeki bileşenlerin kimyasal uyumluluğunu oluşturmaktır. Farklı kimyasalların aynı sıvı ortamındaki etkileşimleri ve zamana bağlı değişimleri detaylıca incelenmiştir.

Araştırmanın önemi

Toz formundaki NPK gübrelerinin ambalaj içerisinde homojenliğin sağlanamaması gibi fiziksel dezavantajları nedeniyle, modern tarım uygulamalarında sıvı gübreler giderek daha fazla tercih edilmektedir. Bu ürünler her noktada aynı NPK içeriklerine sahiptir bu nedenle hem işçilikten tasarruf sağlar hem de hassas uygulama imkânı sunar. Ancak sıvı gübrelerin üretim sürecinde bazı teknik zorluklar yaşanmaktadır. İnhibitörler ve diğer bileşenler sıvı ortamda hızla bozulma ve birbirleriyle etkileşerek çökme eğilimi gösterirler. Formülasyonlarda kullanılan kimyasal maddelerin yoğun tuz derişimi ise çözeltide kristalleşmeye neden olur. Bu tez çalışması, inhibitör ve sıvı bazlar arasındaki en uyumlu kombinasyonlarını belirlemektedir. Farklı kimyasalların aynı sıvı ortamındaki etkileşimleri sıcaklık ve zamana bağlı olarak detaylıca ele alınmıştır. Amonyum tiyosülfat (ATS) gibi katkıların kararlılık üzerindeki etkisi net bir şekilde ölçülmüştür. Araştırma, uzun raf ömrüne sahip formülasyonlar için bilimsel bir temel oluşturmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Geçmişten günümüze tarımsal üretim anlayışı, artan nüfusun gıda ihtiyacını karşılamak amacıyla verim artışını öncelikli hedef olarak benimsemektedir. Özellikle modern tarım sistemlerine geçişle birlikte, daralan ekilebilir arazilere rağmen üretimi artırma baskısı, dışarıdan sağlanan kimyasal kaynak kullanımını zorunlu kılmaktadır. Bu süreçte en önemli rolü, bitki gelişimini ve tarımsal verimi doğrudan destekleyen azotlu gübreler üstlenmektedir. Ancak uzun yıllar boyunca yalnızca daha fazla ürün elde etme ve bitkiyi hızlı besleme odaklı yürütülen bu geleneksel gübreleme yöntemleri, günümüzde oldukça farklı bir tablo çıkarmaktadır. Toprağa uygulanan azotun bitki tarafından tam anlamıyla değerlendirilemeden topraktan yıkanarak uzaklaşması ya da gaz halinde atmosfere karışması; bir yandan tarımsal işletmeler için ciddi bir ekonomik kayıp yaratırken, diğer yandan yeraltı sularının kirlenmesi ve sera gazı emisyonlarının artması gibi ağır çevresel sorunlara sebep olmaktadır. Yaşanan bu olumsuzluklar sonucunda modern tarım bilimleri, tek odak noktası verim olan geleneksel yaklaşımları terk ederek; çevresel sürdürülebilirliği merkeze alan yenilikçi bitki besleme modellerine ağırlık vermektedir. Bu yenilikçi yaklaşımların en önemli bileşenlerinden birini yavaş salınımlı gübreler oluşturmaktadır. Bu gübreler, azotun toprağa karışma hızını kontrol ederek bitkiye uzun süreli ve dengeli bir beslenme sağlamaktadır (Trenkel, 2010). Buna ek olarak, topraktaki mikroorganizmaların faaliyetlerini yavaşlatarak azot kayıplarını biyolojik yollarla önleyen nitrifikasyon ve üreaz inhibitörleri de bu sürdürülebilir tarım modellerinin merkezinde yer almaktadır (Fu vd., 2020). Gübreleme sürecinde yaşanan kayıpları engellemek amacıyla geliştirilen bu yeni nesil teknolojilerin nasıl çalıştığını ve neden bu kadar önemli olduğunu tam olarak kavrayabilmek için ise; öncelikle gübrenin tarımsal üretimdeki temel işlevini ve neden vazgeçilmez olduğunu detaylıca incelemek gerekmektedir.

2.1. Gübrenin Önemi ve Çevreye Etkisi

Bitkilerin sağlıklı büyümesi için gerekli olan azot, fosfor, potasyum gibi birincil besin elementleri, kalsiyum, magnezyum ve kükürt gibi ikincil besin elementleri ile demir, çinko, mangan, bakır ve bor gibi mikro elementleri içerisinde barındıran ve toprağın verimini artırmak amacıyla uygulanan maddelere *gübre* adı verilmektedir. Tarihsel süreçte hayvansal ve bitkisel atıklarla başlayan gübreleme yöntemi, günümüzde artan dünya nüfusunu besleyebilmek adına modern tarımın vazgeçilmez

unsuru haline gelmiştir. Yapılan araştırmalar, tarımsal işletme giderlerinin %10-15'ini oluşturan gübrelemenin, doğru uygulandığında bitkisel verimi %50 oranında artırdığını göstermekte, bu durumun da gübreyi tarım ekonomisinin en kazançlı girdisi haline getirmektedir (Konyalı, 2016).

Günümüzde ekilebilir tarım arazilerinin fiziksel sınırlara ulaşılmış olması, buna karşılık dünya nüfusunun sürekli ve hızlı bir şekilde artış göstermesi; artan gıda talebinin karşılanabilmesi için mevcut tarım alanlarından en verimli şekilde daha fazla ürün elde etmek sürdürülebilir tarımın en temel şartını olmuştur (Midmore, 1993; Gözener vd., 2016). İnsanlık tarihinin en önemli dönüm noktalarından biri olan yerleşik hayata geçişle başlayan tarımsal üretim sürecinde; özellikle son yüzyılda gelişen sanayileşme, kontrolsüz kentleşme, ekilebilir arazilerin miktarında ciddi bir azalmaya neden olmuştur. Bu durum, bitkisel üretimde verim artışını sağlayan en temel faktör olan gübrelemenin hayati önemini bir kez daha ortaya koymuştur (Kadioğlu, 2021). Gübreleme çalışmaları, tarımsal üretimde yalnızca hasat edilen ürün miktarıyla sınırlı kalmamakta; aynı zamanda ekolojik ve sosyo-ekonomik boyutlarıyla değerlendirilmesi gereken karmaşık bir süreçtir. Bilinçsiz uygulamalar toprak tuzluluğundan ağır metal birikimine, yer altı sularında ötrofikasyon ve nitrat kirliliğine kadar uzanan çok katmanlı çevresel tahribatlara yol açmaktadır (Kadioğlu, 2021). Söz konusu çevresel tahribatın en belirgin göstergesi, azot döngüsünün tarımsal alanlarda kontrolsüzce hızlanmasıdır. Normal şartlarda gübredeki azotun %50'ye yakını, bitki kökleri tarafından alınamadan yıkanma ve buharlaşma yoluyla kaybedilmektedir (Afshar vd., 2018; Panday vd., 2020). Özellikle üre bazlı gübrelerdeki hızlı hidroliz süreci, hem yer altı sularında nitrat kirliliğine hem de atmosfere yoğun amonyak (NH_3) ve nitroz oksit (N_2O) salınımına neden olmaktadır. Avrupa Birliği verilerine göre amonyak emisyonlarının %20'sinin doğrudan mineral gübrelerden kaynaklandığını göstermektedir (Assessment Report on Ammonia, 2019). Gaz halindeki bu kayıplar çevresel floraya zarar vermektedir (Bobbink vd., 2010) ve gübreleme maliyetlerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu olumsuz durum için üreaz ve nitrifikasyon inhibitörleri geliştirilmiştir. Bu inhibitörler, azotun bitkiye elverişli formda kalma süresini 6-8 haftadan 8-16 haftaya kadar uzatarak hem çevresel hem de ekonomik kayıpların önüne geçilmesine katkı sağlamaktadır (Mikkelsen, 2009; Oertel vd., 2016; Afshar vd., 2018).

2.1.1. Gübre çeşitleri

Günümüz kaynaklarında gübreler yaygın olarak organik ve kimyasal olmak üzere iki grupta incelenir. Organik gübreler ahır gübresi, yeşil gübre ve hayvansal atık kaynaklı gibi bitki besin elementlerini organik ve doğal yapıda bulunduran gübre türleridir. Kimyasal gübreler ise azot, fosfor, potasyum gibi elementleri içeren organik olmayan gübrelerdir (Kacar ve Katkat, 1999; Sharaf, 2019). Bitkisel üretimden beklenen kalite ve verimin sağlanması, doğrudan toprağın besin elementi rezervine ve bu elementlerin bitki tarafından alınabilir halde bulunmasıyla ilişkilidir. Tarımsal faaliyetler sonucunda azalan bu elementlerin, gübreleme aracılığıyla sisteme geri kazandırılması, tarımsal sürdürülebilirlik için zorunlu bir uygulamadır (Turan vd., 2010; Sharaf 2019). Toprakta bulunan yaklaşık 74 farklı elementin canlı yaşamı için önem taşıdığı bilinmekle birlikte, bitkisel yaşam döngüsünün sürdürülebilmesi için vazgeçilmez olan hayati nitelik taşıyan element sayısı 17 ile sınırlıdır. Bitkilerin sağlıklı gelişimi için zorunlu olan bu elementler, dokuların ihtiyaç duyduğu miktarlara göre makro ve mikro elementler olmak üzere iki ana kategoride sınıflandırılmaktadır (Kacar ve Katkat, 1999; Sharaf, 2019).

2.1.1.1. Makro besinler

Bitkilerin büyüme ve gelişme periyotlarında yüksek miktarlarda ihtiyaç duyulan elementler makro besin elementleri olarak tanımlanmaktadır. Bitki beslemede önemli olan bu grup; azot (N), fosfor (P), potasyum (K), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg) ve kükürt (S) elementlerinden oluşmaktadır (Öztürk vd., 2024).

2.1.1.2. Mikro besinler

Bitkilerin sağlıklı büyümesi için ihtiyaç duyduğu bu besin maddeleri makro elementlere oranla daha düşük derişimlerde bulunurlar. Bu grup; demir (Fe), çinko (Zn), bakır (Cu), bor (B), mangan (Mn), molibden (Mo) ve klor (Cl) elementlerinden oluşur ve bitkinin fotosentez, solunum, enzim aktivasyonu ve protein sentezi gibi biyokimyasal süreçler için mutlaka gereklidir (Öztürk vd., 2024).

2.1.2. Geleneksel gübrelemede besin kayıpları ve çevresel etkileri

Hızla büyüyen dünya nüfusunun tetiklediği yoğun gıda talebi, tarımsal üretimde verimliliği zorunlu kılmıştır. Bu durumda daha fazla ürün alınmasını sağlayan mineral gübrelerin üretim ve tüketim hacminde artışa neden olmuştur (Shaviv ve Mikkelsen, 1993). Geleneksel gübreleme yöntemlerinde kullanılan temel besin elementlerinin bitkiler tarafından alım oranları beklenin çok altında kalmaktadır. Toprağa uygulanan azotun (N) %40-70'inin, fosforun (P) %80-90'ının ve potasyumun (K) %50-70'inin bitki tarafından kullanılmadığı görülmektedir. Bu kayıplar, üretici açısından ciddi bir ekonomik israf oluşturup, küresel ölçekte ise ekolojik dengeyi bozan ciddi bir kirlilik problemidir (Ombódi ve Saigusa, 2000; Atalay,2020). Toprağa uygulanan ancak bitki kökü tarafından absorbe edilemeyen azot, ciddi ekolojik sorunlara sebep olur. Absorbe edilemeyen azot, mikroorganizmalar ile hızla nitrata dönüşme eğilimindedir. Su kaynaklarına kolayca karışan nitrat; su kalitesini düşürmekle kalmayıp, besin zinciri ile canlı sağlığını tehdit etmektedir. Bu kirlilik, yetişkinlerde guatr ve kalp rahatsızlıklarına ve doğum kusurlarına yol açabilmektedir (Shaviv ve Mikkelsen, 1993).

Bitki metabolizması için hayati öneme sahip makro elementlerin toprakta yeterli ve dengeli oranda bulunmayışı, verim ve kalite açısından doğrudan sınırlayan en önemli stres faktörüdür. Azot eksikliğinin yapraklarda neden olduğu sararma ve fosfor eksikliğinin yol açtığı kök bozulmaları, bu sorunların en sık karşılaşılan örnekleridir. Dolayısıyla, bitkisel üretimde sürekliliğin sağlanması yalnızca ürünün miktarının artırılması değil, aynı zamanda toprak verimliliğini gelecek nesiller için korunmasını sağlamaktadır. Bu amaca ulaşmada gübrelerin sebep olduğu toprak kirliliği ve tuzluluk gibi dezavantajları ortadan kaldıran kontrollü salınım sistemleri oldukça önem taşımaktadır. Bitki besin elementlerinin topraktaki salınım hızını bitkinin ihtiyacı olacak düzeyde tutan bu teknolojiler hem gübre tasarrufu sağlamakta hem de çevre dostu tarım için güçlü bir alt yapı oluşturmaktadır (Öztürk vd., 2024).

2.1.3. Toprağın pH değeri

Toprağın pH değeri 7'den küçük ise asidik özellikte olup, pH değeri 7'den büyük ise alkali özelliktedir. Türkiye'deki toprakların büyük bir bölümü kireç (kalsiyum karbonat) yönünden zengin olup, buna bağlı olarak pH değeri 7'nin üzerinde, yani alkali özelliktedir (Güçdemir, 2006). Türkiye'deki topraklar alkali özellikte olduğu için H^+ iyonları düşük miktarda bulunmaktadır.

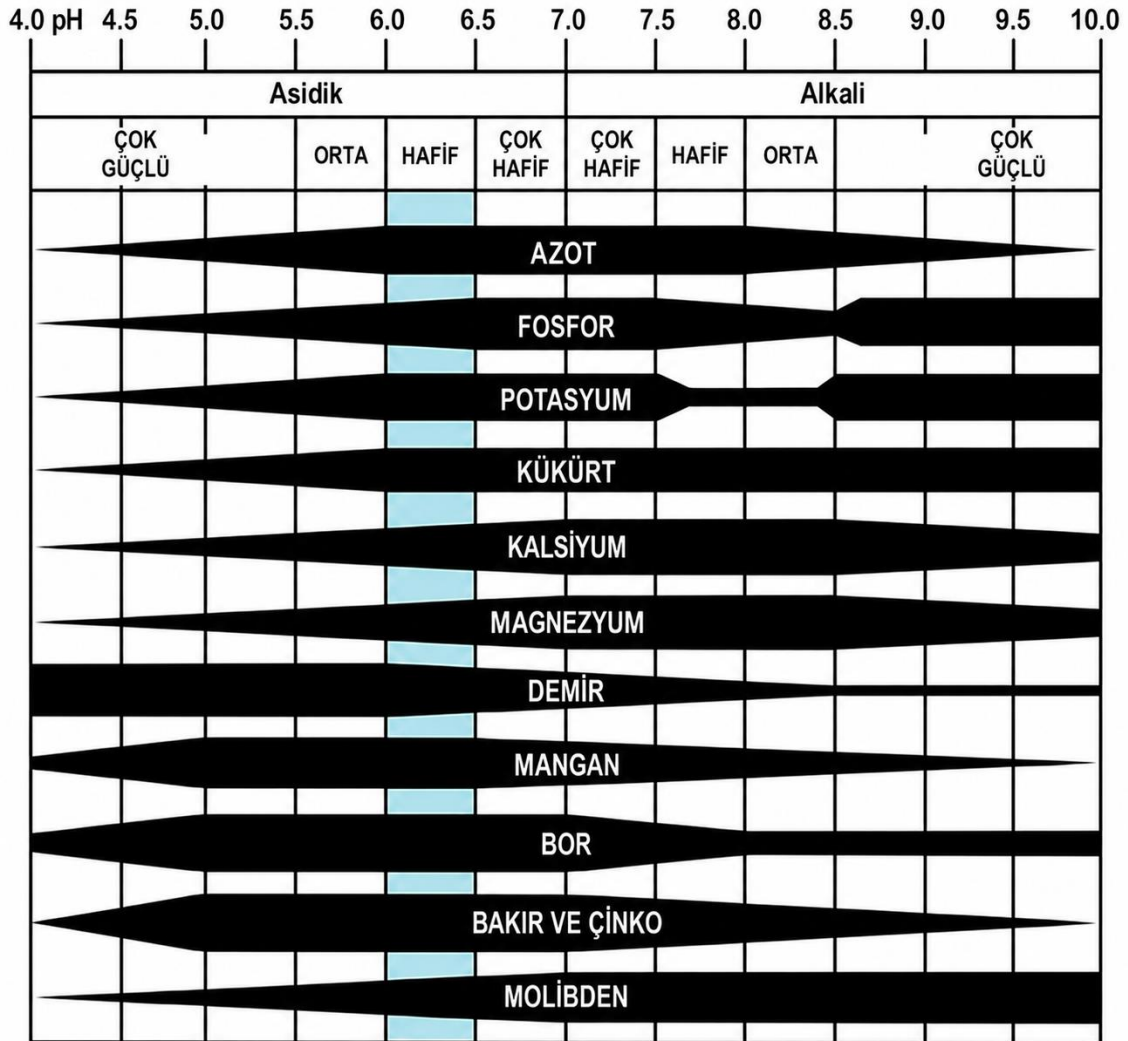
Hidrojenin gücünü ifade eden pH logaritmik bir fonksiyon olduğu için, pH değerindeki her bir birimlik değişim, asitlik düzeyinde on katlık bir farka denk düşmektedir. Daha net bir ifadeyle, pH değeri 6 olan bir çözelti, pH değeri 7 olan bir çözeltiye kıyasla on kat daha fazla H^+ iyon derişimine sahiptir. Toprakta ayrıca; ortamdaki asidik karakterli katyonlar (H^+ , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) ile bazik karakterli (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) katyonların varlığı belirleyici bir rol oynamaktadır (McCauley vd., 2017; Uçgun vd., 2017).

Toprağın verimliliği ve besini bitki köklerine ulaştırma potansiyeli, iyon değişim kapasitesine bağlıdır ve bu özellik toprak pH'sının kontrolü altındadır. Toprak yapısındaki kolloidal bileşenler olan kil mineralleri ve organik madde miktarının artışı, toprağın hem katyon değişim kapasitesini hem de pH değişimlerine karşı direnci ifade eden tamponlama kapasitesini artırmaktadır. Toprak pH'sı, besin elementlerinin bitkiler tarafından alınabilirliğini belirleyen önemli nokta; toprak kolloidlerinin negatif yüklü yüzeyleri ile pozitif yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik çekime dayanır. Topraktaki $2+$ ve $3+$ değerlikli halde bulunabilen mikro besin elementleri (Cu, Mn, Fe ve Zn) özellikle asitliğin düşük olduğu alkali ortamlarda toprak yüzeylerine sıkıca bağlanmakta ve bitki kökleri tarafından alınması zorlaşmaktadır. Buna karşın, Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Na^+ gibi daha büyük iyon çaplı bazik karakterdeki iyonlar yüzeylere daha zayıf tutunduklarından, toprakta bitkinin alabileceği çözünür formda bulunurlar (McCauley vd., 2017; Uçgun vd., 2017)

Toprağın pH değeri, tarlaya atılan gübrenin havaya karışıp kaybolmasında en belirleyici etkenlerden birisidir. Alkali özellik gösteren topraklarda uygulanan üre, çok hızlı bir şekilde enzimatik parçalanmaya uğramaktadır. Bu durum toprağın pH'ını daha da artırmaktadır. Toprak pH'ındaki bu değişim, ortamdaki amonyumun (NH_4^+) gaz halindeki amonyağa (NH_3) dönüşerek buharlaşmasını hızlandırmaktadır. Türkiye'deki toprakların genel olarak kireçli ve alkali yapıda olması, bu durumu daha da riskli hâle getirmektedir. Bu yüzden, azotun buharlaşarak kaybolmasını engellemek amacıyla yavaş salımlı gübrelerin ve inhibitörlü gübrelerin kullanımı kritik bir rol oynamaktadır.

Toprak pH seviyesinin, bitki besin elementlerinin kökler tarafından alınabilirliği üzerindeki bu doğrudan etkisi Şekil 2.1' de detaylı olarak belirtilmektedir. Şekilde açıkça görüldüğü üzere; azot, fosfor ve potasyum gibi makro elementler nötr ve hafif asidik ortamlarda bitki için yüksek düzeyde elverişli halde bulunurken, alkali

ortamlarda özellikle demir, mangan, bor ve çinko gibi mikro elementlerin çözünürlüğü ve bitki tarafından alımı önemli bir şekilde kısıtlanmaktadır.



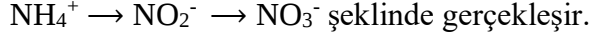
Şekil 2.1. Toprak pH değerinin bitki besin elementlerinin alınabilirliği üzerindeki etkisi

2.2. Azot Dönüşümleri

Canlı yaşamı için oldukça önemli olan azot, aminoasitlerin, proteinlerin ve nükleik asitlerin yapı taşıdır. Azotun doğadaki en önemli kaynağı atmosfer (yaklaşık %78) olsa da canlıların büyük bir çoğunluğu azotu gaz halinde doğrudan kullanmazlar. Bu nedenle, atmosferdeki azotun bitkiler ve diğer organizmalar tarafından besin maddesi olarak kullanılabilmesi için bazı dönüşüm mekanizmalarına ihtiyaç vardır (Haktanır ve Arcak, 1997). Azot dönüşümündeki bu önemli süreçler fiksasyon, amonifikasyon, nitrifikasyon, denitrifikasyon, mineralizasyon ve asimilasyon mekanizmaları ile gerçekleşmektedir.

Azot fiksasyonu, doğadaki azotun nitrat (NO_3^-) ve nitrite (NO_2^-) dönüşmesi olayına denir. Bu dönüşme süreci, %59'unun biyolojik fiksasyonla, %29' unun endüstriyel gübre üretimiyle (yapay fiksasyon) ve geriye kalan %12'sinin ise atmosferik fiksasyon ile gerçekleşmektedir (Galloway vd., 2004).

Oksijenli ortamda mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen nitrifikasyon, amonyağın (NH_3) sırasıyla, önce nitrit (NO_2^-), ardından nitrata (NO_3^-) dönüştürüldüğü sürece denir. Özetle nitrifikasyon süreci;

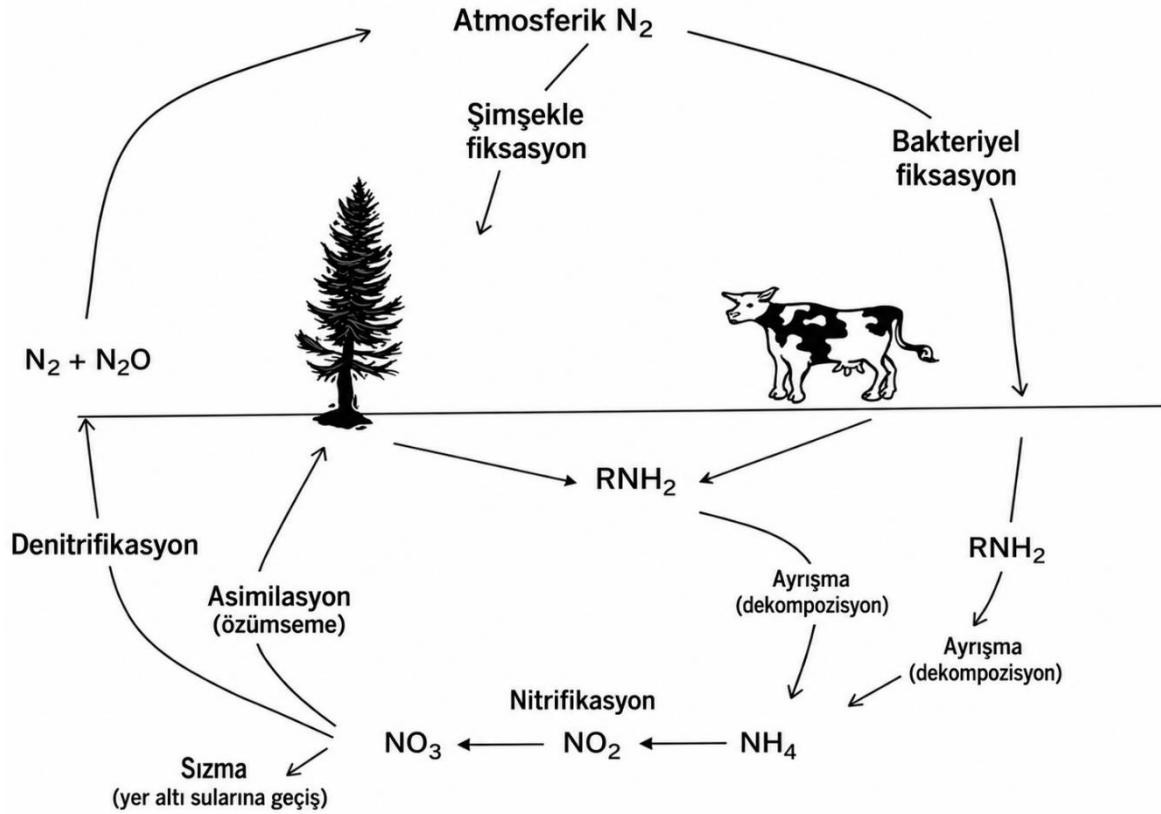


Oksijensiz ortamda mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen denitrifikasyon, nitrat azotunun;

$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ denklemi ile azot gazına dönüşme sürecidir (Sözen, 1995).

Amonifikasyon ise canlıların ölümü ya da dışkıyla doğaya karışan organik yapıdaki azotun mikroorganizmalar tarafından amonyuma (NH_4^+) dönüşmesi olayına denir (Smith vd., 2004).

Topraktaki azot dönüşümlerini belirleyen en önemli süreçlerden biri de organik madde ayrışmasıdır. Bu süreç, organik atıkların biyokimyasal dönüşümüyle başlayıp, proteinler aminoasit yapıtaşlarına, selüloz ise basit şekere indirgenir. Ayrışma adı verilen bu olayın devamında indirgenen bileşikler sülfat, amonyum (NH_4^+) ve nitrat (NO_3^-) gibi inorganik bileşiklere dönüşür. Buna mineralizasyon denir (Evrendilek, 2004; Tecimen ve Sevgi, 2009). Mineralizasyonun tersine basit yapıdaki mineral azotu kullanarak canlı organizmalar tarafından alınıp, organik moleküllere çevrilmesi ve canlı bünyesinde tutulmasına asimilasyon denir (Haktanır ve Arcak, 1997).



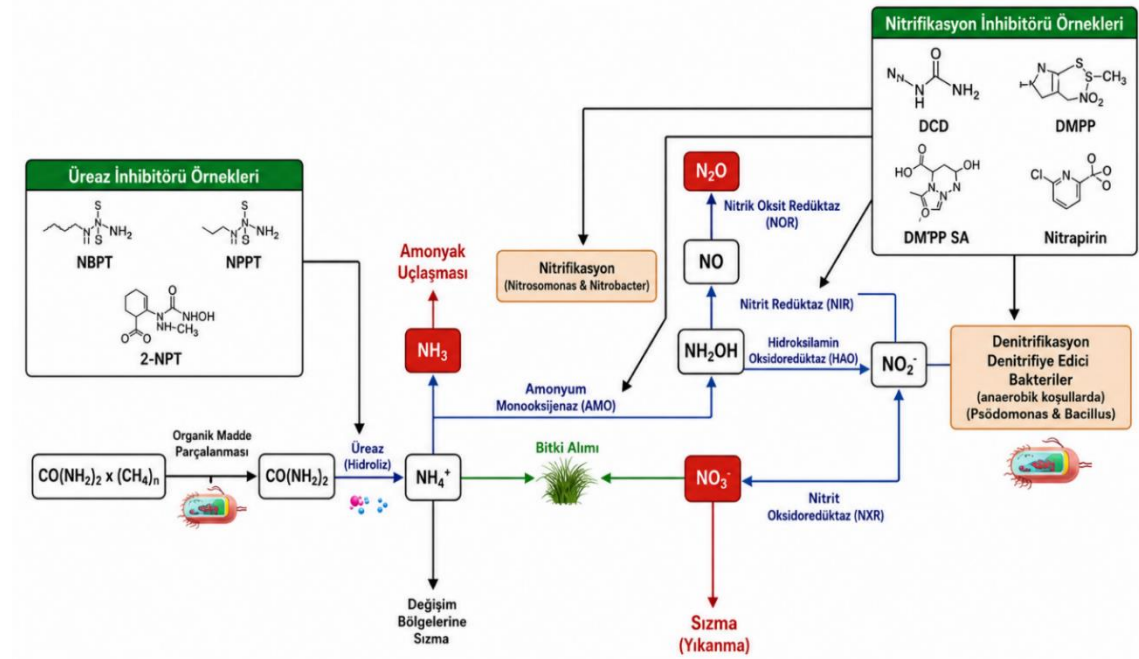
Şekil 2.2. Azot döngüsü (Indyk ve Woollard, 2020).

Doğadaki azotun atmosfer, toprak, bitkiler ve canlılar arasındaki bu durumu Şekil 2.2.'de şematize edilerek özetlenmektedir. Görüldüğü üzere; atmosferdeki serbest azot (N_2), atmosferik ve bakteriyel fiksasyon yollarıyla sisteme dahil olmaktadır. Bitkisel ve hayvansal atıkların parçalanmasıyla açığa çıkan amonyum (NH_4^+), nitrifikasyon adımlarıyla sırasıyla nitrite (NO_2^-) ve bitkilerin kökleriyle asimile edebileceği nitrata (NO_3^-) dönüşmektedir. Bitkiler tarafından kullanılamayan nitratin, ya yıkanma etkisiyle toprağın derinliklerine taşınarak sistemden koptuğu veya denitrifikasyon mekanizması üzerinden N_2 ve N_2O gazları halinde atmosfere karışmaktadır.

2.2.1. Aşırı azot gübrelemesinden kaynaklanan problemler

Azot (N) ve fosfor (P) gibi temel elementlerin, kaynağı ne olursa olsun bitkisel üretimde en yüksek verim için önemlidir. Bu elementlerin gereğinden fazla uygulanması da çevre üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır. Çiftçilerin asıl amacı, aşırı gübreleme yapmadan istenilen verimi elde etmeleri olmalıdır. Eğer çiftçi aşırı gübreleme yaparsa, su kaynaklarına sızan yüksek orandaki azot ve fosfor; canlı

sağlığına ve hayvancılık açısından olumsuz etkiler oluşturmaktadır (Dağlıoğlu, 2012). Bitkilerin gübrelemeyle uygulanan azottan faydalanabilme kapasiteleri düşünülenin aksine oldukça düşüktür. Yaklaşık %50'sinin bitki tarafından kullanılabildiği düşünülmektedir. Bu orandan da anlaşılacağı üzere önemli miktarda azot kaybı olmaktadır. Kullanılmayan azot ise, çevre için ciddi bir kirliliğe sebep olmaktadır. Araştırmalar, bitkinin köküne sızan azotun önemli bir kısmının, denitrifikasyon ile atmosfere geri döndüğünü göstermektedir. Bu süreçte toprak bakterileri nitrat (NO_3^-) azot (N_2) gazlarına dönüştürür ve gaz halinde azot kaybına neden olur. Sonuç olarak, azotun büyük bir kısmı nitrat formuyla suları kirletmek yerine, gaz fazına dönüşerek kaybolmaktadır. Gübrelerden gelen azot, yağmur sularıyla yüzeyden akarak ya da topraktan sızarak su kaynaklarına karışabilir. Özellikle eğimli arazilerde gübreleme yapıldıktan sonra şiddetli yağışlar olursa büyük kayıplara yol açar. Ayrıca bu şiddetli yağışların neden olduğu erozyon, doğadaki organik azotun da toprakla birlikte taşınmasına sebep olur. Yani kirliliğin genellikle yağışla beraber toprağın derinliklerine doğru gerçekleşen yıkanmadır (Dağlıoğlu, 2012).



Şekil 2.3. Azot döngüsü ve azot kayıplarının mekanizması (Byrne vd., 2020)

Azotlu gübrelerin toprakta geçirdiği biyokimyasal dönüşümler, kayıp yolları ve inhibitörlerin bu kayıpları nasıl önlediği Şekil 2.3'te özetlenmektedir. N_2O salınımının birincil kaynağı denitrifikasyon mekanizmasıdır. Karbon kaynaklarını enerji metabolizmalarında kullanan heterotrof bakteriler, oksijensiz ortamda nitratı (NO_3^-) azot (N_2) gazına indirger. Bu zincirde nitrat (NO_3^-), sırasıyla önce nitrite (NO_2^-) ve nitrik oksite (NO) dönüşür (Gilsanz vd., 2016; Byrne vd., 2020). Bakteri hücreleri üzerinde toksik etki gösteren nitrik oksit, hızla N_2O 'ya dönüşüp tekrar azot (N_2) gazına indirgenmektedir (Byrne vd., 2020).

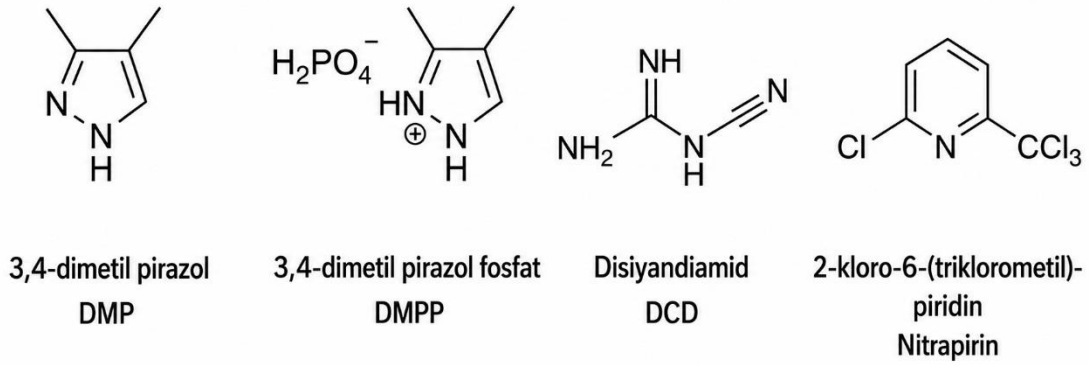
Son dönemde yapılan çalışmalarda, gübrelemeden kaynaklanan azot israfının önüne geçebilmek için üreaz ve nitrifikasyon inhibitörlerinin kullanımına odaklanılmıştır. Üreaz inhibitörlerinin çalışma prensibi, enzimin aktif yüzeyine bağlanıp hidroliz sürecini yavaşlatmaktır ve bu sayede amonyak (NH_3) kaybını istenilen düzeyde tutar. Nitrifikasyon inhibitörleri ise topraktaki nitrifikasyon enzimlerini baskılar ve nitrat (NO_3^-) yıkanması ve N_2O emisyonu gibi problemlerin önüne geçer. Etkileri aynı gibi görünse de iki inhibitörün kimyasal yapıları ve etki mekanizmalarının birbirinden farklı olduğu görülmektedir (Cantarella vd., 2018; Byrne vd., 2020).

Üre, dünya genelinde en çok tercih edilen azotlu gübre olmasına rağmen bitkiler tarafından doğrudan kullanılamaz. Bitkinin bu azottan faydalanabilmesi için ürenin toprakta üreaz enzimi ile parçalanması yani hidroliz olması gerekmektedir (Bremner, 1995). Ürenin üreaz enzimi ile hızla parçalanması, ciddi bir azot kaybına sebep olmaktadır. Bremner (1995)'e göre bu hidroliz süreci, ortamdaki H^+ iyonlarını tüketmektedir. Bu durum, gübre granülünün bulunduğu küçük bölgede alkali koşullara yani pH değerini 8,5-9,9 aralığına çıkarmaktadır. pH'taki bu artış, azotun amonyak gazına dönüşerek topraktan atmosfere kaçmasına sebep olmaktadır. Bu kaybı engellemenin en etkili yolu NBPT uygulamaktır. Üreaz inhibitörü olan NBPT, üreaz enzimini baskılayarak pH değişimini kontrol altına almaktadır ve azot kaybını engellemektedir.

2.2.2. Nitrifikasyon inhibitörleri

Nitrifikasyon inhibitörleri, azot döngüsünün ilk basamağı olan amonyumun (NH_4^+) nitrite (NO_2^-) dönüşümünü engelleyerek nitrifikasyon sürecini yavaşlatan kimyasallar olarak tanımlanır. Yavaş salınımlı gübreler üzerine yapılan çalışmalarda, nitrifikasyon inhibitörlerinin temel amacının topraktaki *Nitrosomonas* bakterilerinin faaliyetlerini geçici olarak (yaklaşık 4-10 hafta) baskılamak ve bu sayede amonyumun

(NH_4^+) oksidasyonunu yavaşlatmak olduğu vurgulanmaktadır. Normal şartlarda Nitrosomonas bakterileri amonyumu nitrite (NO_2^-) ardından *Nitrobacter/ Nitrosolobus* bakterileri nitriti (NO_2^-) nitrata (NO_3^-) dönüştürmektedir. Nitrifikasyon inhibitörleri bu dönüşüm sürecini yavaşlatarak topraktaki azotun amonyum formunda daha uzun süre tutulmasını sağlar. Bu sayede toprakta azot amonyum formunda tutularak azotun kullanım etkinliği artarken, nitrat yıkanmasını ve sera gazı (N_2O) oluşumunu minimum düzeylere çeker. Bu geciktirme işlemi ile insan ve hayvanların tükettiği bitkilerde aşırı nitrat birikimini önler. Bu sayede güvenilir gıdaya katkıda bulunur. Ancak nitrifikasyon inhibitörleri gübrelerin taşınım yoluyla su kaynaklarına karşı tek başına yeterli değildir (Trenkel, 2010).



Şekil 2.4. Ticari olarak kullanılan nitrifikasyon inhibitörleri (Yıldırım vd., 2023).

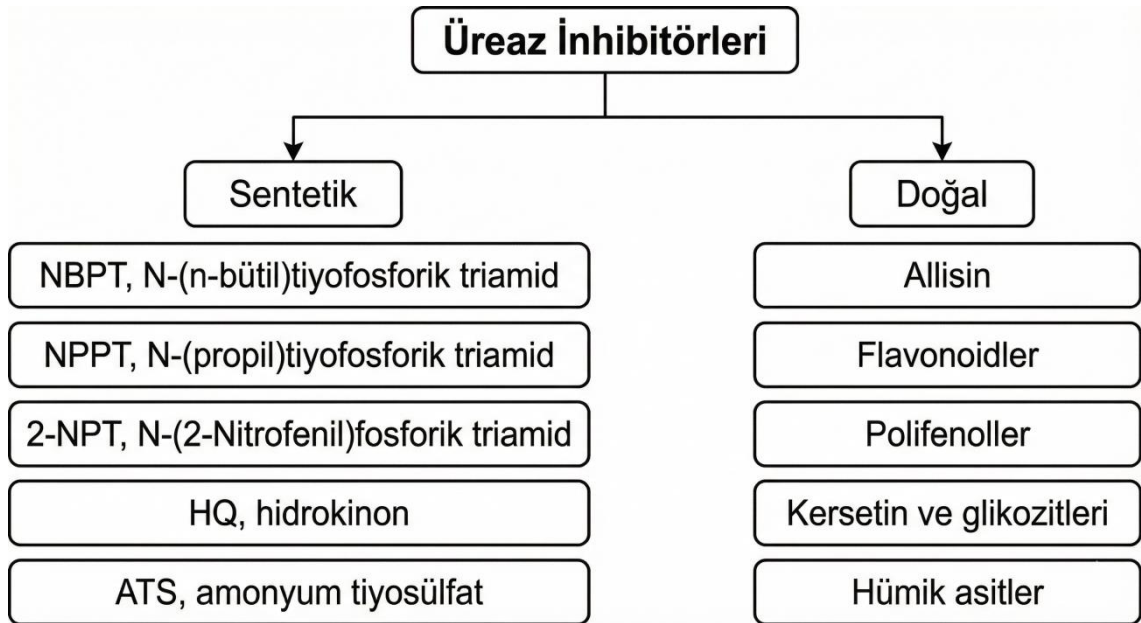
Tarımsal alanlarda amonyumun nitrata dönüşüm sürecini yavaşlatmak için geliştirilen ve günümüzde ticari olarak en yaygın kullanıma sahip olan nitrifikasyon inhibitörlerinin moleküler yapıları Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Şekilde detaylı olarak görüldüğü üzere; 3,4-dimetilpirazol (DMP), 3,4-dimetilpirazol fosfat (DMPP), Disiyandiamid (DCD) ve nitrapirin gibi bileşikler azot döngüsüne müdahale eden bu grubun önemli temsilcileridir. Sahip oldukları bu özgün kimyasal yapılar, topraktaki nitrifikasyondan sorumlu bakterilerin enzim aktivitelerini spesifik olarak baskılayarak azotun amonyum formunda daha uzun süre muhafaza edilmesini sağlamaktadır.

2.2.3. Üreaz inhibitörleri

Üreaz inhibitörleri, ürenin toprakta hidroliz olma hızını düşürmektedir. Bu mekanizma, ürenin yapısındaki üre azotunun ($\text{NH}_2\text{-N}$) amonyum hidroksite ve

amonyuma dönüşümünü yavaşlatmaktadır. Bu sayede, amonyağın buharlaşarak havaya karışması ve nitratın yıkanarak yeraltı su kaynaklarına karışmasını engellemektedir. Sonuç olarak, ürenin ve üre içeren azotlu gübrelerin bitki tarafından kullanılabilirliğini arttırırken, gübrelemeden kaynaklanan çevresel kirliliğin önüne geçmiş olur (Trenkel, 2010). Amid moleküllerinin amonyak ve amonyum hidroksite dönüşümünü engellemek amacıyla üreaz inhibitörlerinden yararlanılmaktadır. Fernando ve Roberts (1976) tarafından yapılan çalışmada, üreaz enzim aktivitesinin tamamen baskılanması durumu incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda, bitkisel ekstraktların sergilediği yüksek inhibitör etkinin temel kaynağının içerdikleri polifenoller olduğu vurgulanmıştır.

Üreaz inhibitörleri, Şekil 2.5'te görüldüğü üzere etki mekanizmalarına göre ikiye ayrılmaktadır. Birinci grupta yer alan inhibitörler, üreaz enziminin aktif merkezinde bulunan nikel iyonları ile etkileşime girmektedir. NBPT, NPPT, 2-NPT, PPD ve hidroksiüre bu gruptadır. İkinci grupta ise hidrokinon ve allisin gibi inhibitörler öne çıkmaktadır. Bu inhibitörler enzimin aktif merkezine tutunup enzimi işlevsiz bırakmaktadır. Bu bağlanma reaksiyonu temel olarak inhibitör molekülü ile dinikel aktif merkezinin hemen yakınında bulunan flap (kapakçık) arasında gerçekleşmektedir (Svane vd., 2020).



Şekil 2.5. Üreaz inhibitörlerin sınıflandırılması

Bu alandaki yoğun araştırmalara rağmen nitrifikasyon ve üreaz inhibitörü etkinliğini belirlemek için çok sayıda kimyasal madde test edilmiş ancak bunların küçük bir kısmı tarımda kullanım için uygulanabilir bulunmuştur (Trenkel, 2010).

2.2.4. İnhibitörlerin çevresel kalıntı riski ve besin zincirine etkileri

Laboratuvar koşullarında başarıyla sentezlenen pek çok inhibitör bileşiğinin ticari gübre sektöründe yaygın kullanım alanı bulamamasının temel nedeni, bu maddelerin insan sağlığı ve çevresel sistemleri olumsuz yönde etkilemesidir. Üreaz ve nitrifikasyon inhibitörleri, tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan sera gazı salınımlarını azaltma ve azot kayıplarını sınırlaması yönünden çevresel etkileri azaltmada önemli bir rol oynamaktadır (Abalos vd., 2014). Ancak bu bileşiklerin tarım alanlarından taşınarak çevreye yayılıp suya, toprağa ve dolaylı olarak gıda besin zincirine karışma ihtimali ticari süreçleri sınırlandırmaktadır.

Tarım ve mera alanlarında yaygın olarak kullanılan bu bileşikler, toprakta yetişen bitkiler ya da bu alanlarda beslenen hayvanlar aracılığıyla dolaylı yoldan besin zincirine aktarılabilir. Özellikle bu riski süt ürünleri taşıyabilmektedir. İnsan sağlığını tehdit eden bu kalıntı problemi, inhibitörlerin piyasaya sürülmeden önceki yasal denetim süreçlerini oldukça zorlu hâle getirmektedir. Bunun en bilinen örneği 2013 yılında yaşanmıştır. Tarımda sıklıkla tercih edilen nitrifikasyon inhibitörü DCD'nin (disiyandiamid) marketlerde satılan sütlerde bulunması, küresel çapta gıda güvenliği krizine neden olmuştur (Danaher vd., 2013). Bu durum; yeni geliştirilecek bir inhibitörün sadece bitkiyi ne kadar beslediğine ve tarımsal verimi ne kadar artırdığından ziyade aynı zamanda insan sağlığına zarar verip vermediğine ve gıdalarda zehirli bir kalıntı bırakıp bırakmadığı da aynı hassasiyetle test edilmelidir. Geline nokta, bir inhibitör molekülünün ticari ruhsat alarak tescillenmesi için sadece enzimi baskılaması yeterli değildir. Tarımsal kullanım için onaylanacak olan kimyasalın, topraktaki işlevini yerine getirdikten sonra çevreye zarar vermeden biyolojik olarak bozulması, yeraltı suyu kaynaklarını koruması ve insan sağlığını etkileyen gıda zincirindeki ürünlere hiçbir toksik kalıntı taşıması temel bir zorunluluktur (Byrne vd., 2020).

Yeni geliştirilen ya da tarımsal üretimde kullanıma sunulan nitrifikasyon ve üreaz inhibitörlerinin başarılı ve sürdürülebilir kabul edilebilmesi için çevresel ve ekonomik açıdan bir dizi spesifik standartları karşılaması istenmektedir. Gübreleme verimliliğini artırmayı hedefleyen bu bileşiklerin; toprak ekolojisine zarar vermemesi, toksik kalıntı bırakmaması, insan ve çevre sağlığı açısından biyogüvenlik testlerinden geçmiş olması gerekmektedir. Bununla birlikte, lojistik süreçlere dayanıklılık, uygun maliyet, üre bazlı gübrelerle kimyasal kararlılık ve uzun süreli yasal ruhsatlandırma onayları da ticari kullanım için kritik öneme sahiptir. Tarımsal uygulamalarda tercih

edilebilecek ideal bir inhibitörde bulunması gereken tüm bu temel özellikler Çizelge 2.1’de özetlenmektedir.

Çizelge 2.1. Nitrifikasyon ve üreaz inhibitörü için aranan temel kriterler (Trenkel, 2010)

Kriterler	Aranan Özellikler
Toprak Sağlığı	Toprağın doğal yapısına ve verimine zarar vermemelidir.
Kalıntı	Parçalanma sonrasında toprakta zehirli madde bırakmamalıdır.
Çevreye Uyum	Üretimi kolay ve çevreye duyarlı olmalıdır.
Biyolojik Güvenlik	Canlı sağlığı için güvenli olmalıdır.
Dayanıklılık	Depolama ve taşıma sırasında yapısı bozulmamalıdır.
Maliyet	Üretici ve çiftçi için maliyeti kabul edilebilir seviyede olmalıdır.
Kimyasal Uyumluluk	Özellikle üreaz inhibitörleri için üre ve üre bazlı gübrelerle uyumlu olmalıdır.
Yasal Mevzuat	Tarımsal kullanım için gerekli olan ve birkaç yıl süren tescil/ruhsat süreçlerini tamamlamalıdır.

2.2.5. Üreaz ve nitrifikasyon inhibitörlerinin birlikte kullanımı

Tarım arazilerinde gübre kayıplarını önlemek için genellikle sadece tek bir inhibitör (üreaz ya da nitrifikasyon inhibitörü) kullanılmaktadır. Ancak yapılan çalışmalarda tek halde kullanılması “kirlilik tabakası” adı verilen yeni bir çevresel probleme yol açtığı görülmüştür. Kirlilik tabakası, azotun doğaya karışmasını engellerken değişen toprak şartları yüzünden azotun başka bir yoldan kaybolması durumudur. Qiao ve arkadaşları (2015), 62 farklı tarla çalışmasıyla bu durum incelenmiştir. Çalışmada gübreye tek başına nitrifikasyon inhibitörü ilave etmenin, yeraltı sularına yönelik azot sızıntısını başarıyla kestiği görülmektedir. Fakat azot, nitrata dönüşemeyip toprakta amonyum formunda kalır ve ortamın pH seviyesini yükseltir. Bu durum, topraktaki azotun amonyak gazı halinde buharlaşarak havaya karışmasına neden olur. Nitekim, sadece nitrifikasyon inhibitörü uygulamanın amonyak buharlaşmasını %20 oranında artırdığı tespit edilmiştir (Qiao vd., 2015).

Bir kaybı engellerken diğerini artıran bu kısır döngüden çıkmanın en mantıklı yolu, NBPT ve DCD gibi iki inhibitörü aynı anda gübrede birleştirmektir. Sadece nitrifikasyon inhibitörü kullanımının oluşturduğu amonyak buharlaşması riski, gübreye

üreaz inhibitörü eklenmesiyle başarılı bir şekilde baskılanmaktadır (Soares vd., 2012). İkili inhibitör kullanımı öncelikle NBPT devreye girerek gübrenin parçalanmasını yavaşlatır ve azotun toprağa kontrollü bir şekilde geçmesini sağlar. Bu kombine sistemde her iki madde eşzamanlı olarak çalışır. Öncelikle NBPT, gübrenin çözünme hızını düşürerek toprağa kontrollü bir azot salınımı sağlar. Azotun toprağa yavaşça verilmesi, ani bir azot birikmesinin önüne geçmektedir ve toprağın pH dengesi korumaktadır. Diğer yandan nitrifikasyon inhibitörü, bu yavaş salınan azotun sulara karışarak kaybolmasını engellemektedir. Bu dengeli ve kontrollü işleyiş, sadece nitrifikasyon inhibitörü kullanıldığında ortaya çıkan amonyak gazı kaybını tamamen ortadan kaldırmaktadır (Soares vd., 2012).

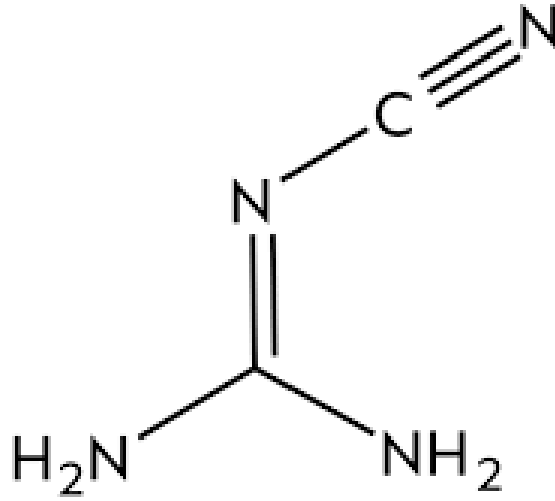
Çift inhibitör kullanımının sağladığı ikili kontrol mekanizması, doğrudan bitki verimini artıran tarla deneyleriyle de desteklenmektedir. Zaman ve arkadaşları (2013), yaptıkları çalışmalarda her iki inhibitörün bir arada kullanılmasının geleneksel gübreye kıyasla kuru madde verimini %8 ile %10,4 oranında artırdığı tespit edilmiştir. Aynı çalışmada, bitkilerin topraktaki azot kullanım kapasitesini artırırken, gübrenin hem havaya gaz olarak karışmasını hem de yeraltı sularına sızmasını aynı anda kontrol altına alınmıştır.

2.3. Disiyandiamid (DCD)

Yüksek oranda azot kayıpları ve azot kullanımının düşük verimde olması, tarımsal üretimin önemli sorunlarından (Zhu, 1998). Toprakta tutulan hareketsiz amonyumun (NH_4^+) aksine, nitrifikasyon sonucu oluşan nitrat (NO_3^-) yıkanmaya oldukça uygun hareketli yapıya sahiptir. Nitrifikasyon olarak adlandırılan bu dönüşüm aerobik toprak koşullarında azot kaybını tetikleyen en temel mekanizma olarak tanımlanmaktadır (Chen vd., 1998; Malla vd., 2005; Lan vd., 2013).

Yapılan araştırmalar, DCD uygulamasının N_2O gazının salınımını önemli ölçüde düşürdüğünü ortaya koymaktadır (de Klein vd., 2011). Disiyandiamid (DCD) gibi nitrifikasyon inhibitörlerinin temel amacı, amonyumun (NH_4^+) nitrata (NO_3^-) dönüşümünü engellemektir. DCD bu engelleme işini amonyak yükseltgeyen bakteriler (AOB) için oldukça önemli olan ve bakır içeren amonyak monooksijenaz (AMO) enziminin aktif bölgelerine bağlanarak gerçekleştirir (Amberger, 1989). Bu sayede amonyumun (NH_4^+) oksitlenmesini ve nitrat (NO_3^-) dönüşümünü baskılamaktadır (Dennis vd., 2012). DCD'nin en yaygın ve tercih edilen nitrifikasyon inhibitörü olarak

değerlendirilmesi; suda iyi çözünebilmesi, uçucu olmaması ve topraktaki yüksek hareketliliği gibi özellikler göstermesinin sonucudur (Chaves vd., 2006).

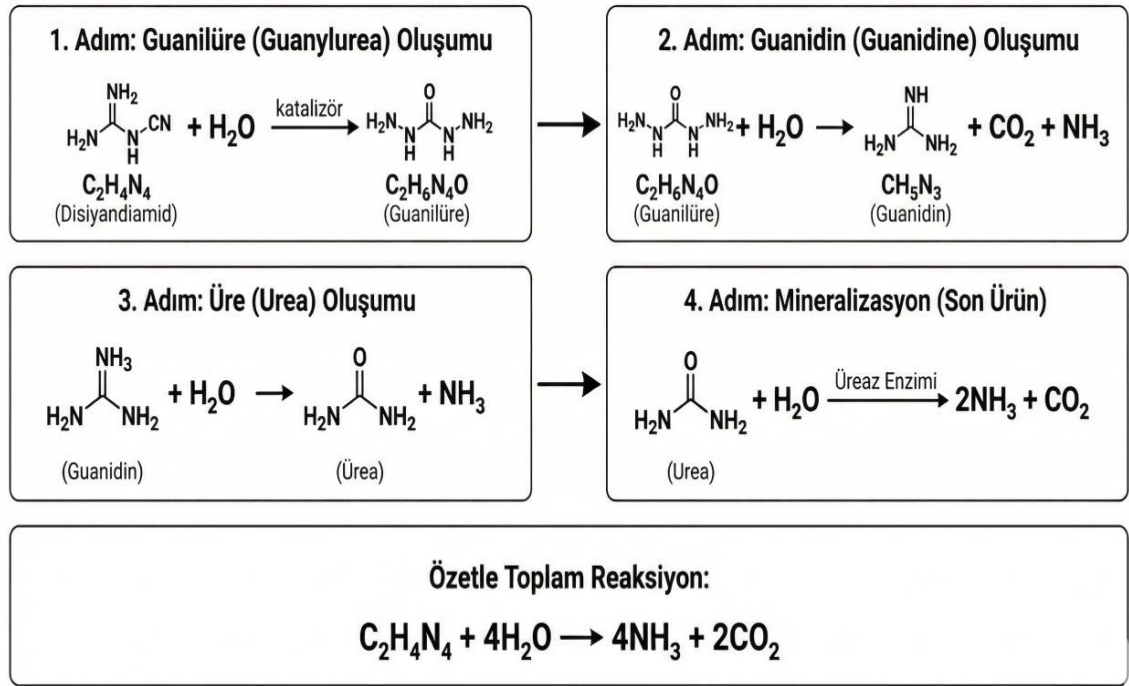


Şekil 2.6. Disiyandiamid (DCD) bileşiğinin kimyasal yapısı

Azot kullanım etkinliğini iyileştirmek amacıyla geliştirilen yöntemlerden biri nitrifikasyon inhibitörleridir. Tarımsal üretimde en çok bilinen ve ticari gübre formülasyonlarında yaygın olarak kullanılan nitrifikasyon inhibitörlerinden biri olan disiyandiamidin (DCD) molekül yapısı Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Disiyandiamid (DCD) suda çözünürlüğü, uçucu olmaması, nispeten düşük maliyetli olması ve azotlu gübrelerle birlikte uygulandığında gösterdiği yüksek performans sayesinde en yaygın olarak tercih edilen inhibitör konumundadır (Trenkel, 2010; Barth vd., 2020).

Tarımsal üretimde yaygın olarak kullanılmasına rağmen, DCD'nin toprakta parçalanma mekanizmasındaki belirsizlikler uzun süre devam etmiştir. Yapılan çalışmalar DCD'nin toprakta ayrışma sürecini sırasıyla; guanilüre ve guanidin ara basamaklarını izleyerek üreye dönüşümü şeklinde gerçekleştiğini ortaya koymuştur (Rathsack, 1955; Vilsmeier, 1980).

Disiyandiamidin (DCD) toprak içerisindeki mikrobiyal ayrışma sürecinin, karmaşık ve aşamalı bir biyokimyasal dönüşümdür. DCD, toprak koşullarında doğrudan ortadan kaybolmak yerine birçok ara basamaktan geçerek sonunda üreye dönüşmektedir. Bu ayrışma yolu, parçalanma aşamaları ve sürece dahil olan kimyasal ara formlar Şekil 2.7' de şematize edilmiştir.



Şekil 2.7. Guanilüre üreye dönüşümü ve kimyasal reaksiyon adımları

Ancak bu zincirleme gerçekleşen tepkimenin ilk basamağının biyolojik bir mineralizasyon olmadığı, bunun yerine sürecin toprakta bulunan çeşitli metal oksitler (Fe, Mg, Cu, Zn) ile girdiği etkileşim sonucu kimyasal olarak etkilendiği hipotezi savunulmuştur (Amberger ve Vilsmeier, 1979; Amberger, 1989).

2.3.1. Disiyandiamid (DCD)'nin topraktaki etkinliği

Nitrifikasyon inhibitörleri, tarımda azotun bitki tarafından etkin kullanımı için ve çevresel kayıpları azaltmak amacıyla geliştirilen önemli kimyasallardır. Bu inhibitörler arasında en yaygın olanı disiyandiamid (DCD) bileşiğidir. DCD, nitrifikasyon sürecini yavaşlatarak nitrat oluşumunu geciktirmekte ve böylece hem yıkanma hem de denitrifikasyon kaynaklı kayıpları sınırlandırmaktadır. Yaklaşık %65 azot içeriğine sahip olan ve suda kolay çözünebilen DCD, mikroorganizmaları öldürmeden faaliyetlerini geçici olarak baskılayan bakteriyostatik bir etkiye sahiptir (Amberger, 1989). Bu özelliği sayesinde DCD, toprak mikrobiyal dengesini kalıcı bir şekilde bozmazken azot kayıplarını sınırlandırmada etkili bir rol üstlenmektedir. Di ve Cameron (2004) tarafından yürütülen çalışmalar, DCD kullanımının toplam mikrobiyal biyokütle üzerinde olumsuz bir etkiye yol açmadığını ortaya koymuştur.

DCD'nin topraktaki çalışma mantığı incelendiğinde nitrifikasyon sürecinin ilk ve en yavaş adımı, amonyumun hidroksilamine (NH_2OH) dönüştürülmesidir. Bu adımı

esas olarak *Nitrosomonas* cinsi bakteriler (AOB) ve arkeler (AOA) gerçekleştirir. Bu mikroorganizmalar söz konusu dönüşümü yapabilmek için amonyak monooksijenaz (AMO) adında özel bir enzim kullanırlar. DCD molekülünün en büyük özelliği, bu enzimin yapısına çok spesifik bir şekilde sızabilmesidir. İlk olarak AMO enziminin aktif bölgesindeki bakır (Cu) iyonlarına tutunarak şelatlama yapar ve enzimin yapısını kilitler (Morales vd., 2015). İkinci olarak ise enzimin elektron taşıma sistemine müdahale ederek enerji akışını keser (Hyman vd., 1995). Bu sayede enzim işlevini kaybeder ve toprakta bulunan azot, bitkinin kolayca kullanabileceği amonyum formunda çok daha uzun süre korunmuş olur.

NBPT'nin üreaz enzimindeki nikel iyonlarını devre dışı bırakmasına benzer şekilde, DCD molekülünün de AMO enzimini nasıl baskıladığı Yıldırım vd. (2023) tarafından detaylıca incelenmiştir. *Nitrosomonas europaea* bakterileriyle yapılan analizler, DCD'nin enzimin bakır merkezine kalıcı hasar vermeden (tersinir) ve ortamdaki amonyumla rekabete girmeden (yarışmasız) bağlandığını göstermiştir. Bu hassas durdurma mekanizması, topraktaki azotun hızla nitrata dönüşmesini engeller. Böylece azot, toprağa kolayca tutunabilen eksi yüklü kolloidlerine sıkıca tutunan amonyum (NH_4^+) halinde uzun süre korunmuş olur. Tüm bu avantajlarına ve enzimi hedefleyen kusursuz çalışma mekanizmasına rağmen DCD'nin tarladaki kalıcılığını ve gübre olarak verimli kullanımını kısıtlayan kimyasal zorluklar vardır.

2.3.2. Disiyandiamid (DCD) etkinliğini sınırlayan faktörler

DCD kullanımının nitrifikasyon hızını düşürdüğü bilinmektedir ve bu etkisi toprak sıcaklığı ve uygulama oranı gibi faktörlere bağlıdır. Sıcaklıktaki değişimler, DCD'nin toprakta kalma süresini ve nitrifikasyon inhibisyon kapasitesini doğrudan etkileyebilir. Özellikle otlatılan meralarda ve idrar birikiminin yoğun olduğu bölgelerde, farklı sıcaklık koşulları ile uygulanan DCD dozlarının birlikte değerlendirilmesi inhibitörün etkinliğini belirleyen önemli bir faktördür (Di ve Cameron, 2004). Suda kolay çözünebilen DCD, yağış miktarının yüksek olduğu durumlarda toprak içerisindeki su hareketliliğinden olumsuz etkilenebilmektedir. Ancak uygun şartlarda, idrar kaynaklı nitrat (NO_3^-) yıkanmasını %60, N_2O salınımını ise %75-80 oranında azalttığı belirlenmiştir. Nitrifikasyonun bu şekilde yavaşlatılması, yalnızca azotun değil Ca^{2+} , K^+ ve Mg^{2+} gibi bitki besin elementlerinin yıkanma yoluyla kaybını minimize etmektedir (Di ve Cameron, 2002; Di ve Cameron, 2004). Toprağa uygulanan DCD, nitrifikasyon sürecini belirli bir süre baskılayarak azotun korunmasını amaçlar. Bu koruma etkisi,

araştırmalarda genellikle 1 ila 3 ay arasında rapor edilmiştir. Ancak bu süre standart değildir. Uygulamanın çevre koşullarına göre değişkenlik göstermektedir. Özellikle toprak sıcaklığının artışı, su doygunluğu, toprağın organik madde yapısı ve pH seviyesi gibi faktörler, DCD'nin toprakta ne kadar kalacağını belirleyen parametrelerdir (Amberger vd., 1979).

Toprak sıcaklığındaki artış, DCD'nin parçalanma sürecini hızlandırmaktadır. Saha çalışmaları; 8 °C'de 111 gün civarında seyreden yarılanma ömrünün, sıcaklığın 20 °C seviyesine çıkmasıyla 18- 25 güne kadar düştüğünü göstermektedir (Di ve Cameron, 2004). Benzer bir şekilde Kelliher vd. (2008) da bu durumu kapsamlı bir şekilde incelemiş; sıcaklık (T) ile yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) arasındaki ilişkiyi $t_{1/2} = 168e^{-0.084T}$ şeklinde ifade etmiştir. Çalışma sonuçları, artan sıcaklık değerlerinde DCD etkinliğinin hızla düştüğünü göstermektedir. Subbarao vd. (2020), DCD'nin toprakta nitrifikasyonu durdurma süresinin 4 ila 8 hafta arasında olduğunu ifade etmiştir. Ancak bu sürenin ne kadar olacağı daha önce belirtildiği gibi toprağın sıcaklığına, su miktarına, organik madde içeriğine ve pH seviyesine bağlıdır. DCD'nin en belirgin dezavantajı, suda çok kolay çözünerek yağmur ya da sulama suları ile kök bölgesinden yıkanarak kök bölgesinden uzaklaşmasıdır. Bu yıkanma olayı, inhibitörün toprakta ihtiyaç duyulan miktarda bulunmamasına ve bunun sonucunda verimliliğinin düşmesine neden olmaktadır.

2.4. N-(n-bütil) tiyofosforik triamidin (NBPT)

Amonyak (NH_3) kayıplarını engellemenin en güvenilir yollarından biri, üreaz inhibitörlerini kullanmaktır. Günümüzde bu amaçla geliştirilen farklı kimyasallar olsa da dünya genelinde en yaygın ve başarılı olanı NBPT (N-(n-bütil) tiyofosforik triamid) adlı maddedir. Son on yıldır her yıl %16 büyüyen bir pazara sahip olan NBPT'ye, alternatif maddeler, ancak son üç yıl içinde ticari bir seçenek olarak piyasaya sürülebilmektedir (Cantarella vd., 2018).

Normal üre kullanımına kıyasla, NBPT ile kaplanmış üre gübreleri amonyak kayıplarını yaklaşık %53 gibi ciddi bir oranda engellemektedir. Bu durum tarımsal verimi de etkilemektedir. Verimlilikteki bu değişim, yetiştirilen bitkiye göre % -0,8 ile %10,2 arasında değişmekle birlikte; ortalama %6'lık bir artış sağlamaktadır. Öte yandan nitrifikasyon inhibitörlerinin ortamdaki amonyak gazı çıkışını artırıcı bir etkisi de bulunmaktadır. Dolayısıyla, üreaz ve nitrifikasyon inhibitörlerinin aynı formülasyonda

kullanılması, üreaz inhibitörünün amonyak kayıplarını önleme özelliğini bir miktar azaltmaktadır (Cantarella vd., 2018).

2.4.1. NBPT'nin özellikleri

Tarım ve ticaretteki yeri bakımından incelendiğinde; günümüz Avrupa Birliği pazarında birçok inhibitör bulunmasına rağmen uzmanlar, ürenin toprakta bozulmasını yavaşlatan en başarılı kimyasalın NBPT olduğunu belirtmektedir (Cantarella vd., 2018). Piyasada kolayca bulunabilmesi ve tarıma sağladığı faydalar düşünüldüğünde NBPT, bugün sektörün en önemli ve en yaygın inhibitörüdür.

NBPT'nin uygulama yöntemleri ve fiziki özellikleri bakımından toksik olmaması ve kokusuz olması kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Bu bileşik, granülasyon öncesinde sıvı üreye karıştırılabildiği gibi sonradan granül yüzeylerine püskürtülerek de uygulanabilmektedir. Ayrıca UAN çözeltilerine doğrudan enjekte edilebilmektedir. NBPT etki mekanizması incelendiğinde; üreaz enzimini nasıl etkisiz hâle getirdiği net bir şekilde görülmektedir. Bu süreçte NBPT, enzimin aktif merkezinde konumlanan iki nikel iyonuna ve karbamat köprüsü üzerindeki oksijen atomuna kimyasal bağlarla sıkıca tutunmaktadır. Oluşan bu güçlü kimyasal bağlar üre molekülünün enzimin merkezindeki nikel iyonlarıyla temas etmesini fiziksel bir bariyer gibi engellemektedir (Klimczyk vd., 2021). Sonuç olarak üre parçalanmadan toprakta daha uzun süre muhafaza edilmiş olmaktadır.

Amonyak kayıpları üzerindeki etkisi ele alındığında NBPT kullanımının hem tarımsal verimlilik hem de çevre koruma açısından katkısı birçok bilimsel çalışma ile detaylı bir şekilde vurgulanan bir konudur. Yapılan bilimsel araştırmalar, azotlu gübrede çok düşük dozda NBPT eklenmesinin bile havaya karışan amonyak salınımını %50 ile %60 gibi oldukça yüksek oranlarda azaltabildiğini kanıtlamaktadır. Herhangi bir inhibitör içermeyen standart üre kullanımında amonyak kaybının en yüksek seviyeye ulaştığı nokta genellikle uygulamadan sonraki 3. günde görülürken; NBPT kullanımı bu süreci yavaşlatarak bu noktayı 4. güne çekmektedir. Bu geciktirme etkisi gübrenin aniden gaz haline gelip kaybolmasını engelleyerek azotun toprakta daha uzun süre kalmasına ve bitkiler tarafından daha etkili bir şekilde alınmasına yardımcı olmaktadır (Wang vd., 2020).

Azotlu gübrenin toprağa verilmesiyle tetiklenen pH değişimleri incelendiğinde geleneksel üre kullanımının toprakta ani ve oldukça keskin bir pH yükselmesine sebep olduğu görülmektedir. Bu kontrolsüz artış azotun amonyak gazı olarak havaya karışıp

kaybolmasına sebep olsa da NBPT ilave edilmiş üre kullanımı bu yükselişi baskılamakta ve pH değerini bitki gelişimi için daha uygun olan düşük seviyelerde tutmaktadır (Fu, 2020). Azotun toprakta daha uzun süre korunmasını sağlayan bu dengeleme süreci, gübrenin çevreye olan olumsuz etkilerini de minimize ederek sürdürülebilir bir model sunmaktadır. Diğer taraftan inhibitörün bu süreçteki başarısının tek bir değişkene bağlı olmadığı; toprak cinsi, hava sıcaklığı ve nem gibi iklim faktörleri ile verimliliğin üzerinde etkisi olduğu belirtilmiştir (Klimczyk vd., 2021).

2.4.2. NBPT'nin etki mekanizması

Üreaz enzimi ile NBPT arasındaki etkileşim moleküler düzeyde incelendiğinde, bu bileşiğin kimyasal yapısı bakımından üre molekülüne benzer özellikler gösterdiği ve enzim aktivitesini azalttığı bilinmektedir (Medina ve Radel, 1998). Bu baskılama sürecinin kimyasal temelini açıklayan moleküler dinamik hesaplamaları, NBPT'nin enzimin aktif merkezine doğrudan yerleşerek burada bulunan her iki nikel atomuna eşzamanlı olarak koordine olduğunu ve üre hidrolizi sırasında oluşan karbamatin oksijen atomuyla etkileşime girerek katalitik süreci durdurduğunu ortaya koymaktadır (Manunza vd., 1999). Bununla birlikte toprağa uygulanan NBPT'nin başlangıçta tam bir inhibitör olmadığı, etkin bir baskılama oluşturabilmesi için, toprak koşullarında oksidatif dönüşüme uğrayarak aktif hâle geçmesi gerektiği de belirtilmektedir (Watson, 2005).

NBPT'nin etki mekanizmasını atomik düzeyde açıklayan çalışmalardan biri Manunza vd. (1999) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmalarda, üreaz enziminin merkezinde çift nikel (Ni^{2+}) iyonlu yapının yer aldığı belirtilmiştir. Normalde üre molekülü bu iyonlara iki noktadan (bidentate) bağlanarak tepkimeye girer. Ancak NBPT bu bölgeye çok daha sıkı bir şekilde üç dişli (tridentate) bir yapı oluşturur. Bu yapı incelendiğinde NBPT aktif merkezdeki nikelin yanı sıra bir oksijen atomuyla da kimyasal bağ kurar. Ortaya çıkan bu kararlı yapı sayesinde enzimin aktif bölgesine ürenin bağlanmasını engellediği görülmektedir (Manunza vd. 1999).

Tarımsal uygulamalarda önemli bir yere sahip olan üreaz inhibitörlerinden NBPT'nin etki mekanizması incelendiğinde, inhibitörün doğrudan etki etmediği, sürecin aslında topraktaki bir dönüşümle başladığı görülür. Yapılan araştırmalara göre bileşik, oksidatif reaksiyonlar yoluyla NBPTO haline dönüşerek biyokimyasal olarak aktifleşmektedir (McCarty ve Bremner, 1989; Hendrickson ve Douglass, 1993). Son yıllardaki araştırmalar, NBPT'nin oksitlenmiş türevi olan NBPTO'nun üreaz ile

etkileşiminin “intihar substratı” olarak tanımlanan özel inhibisyon mekanizmasına dayandığını göstermektedir. Üreye olan yapısal benzerliğiyle NBPTO aktif bölgeye kolayca yerleşmektedir. Bununla birlikte enzimi kalıcı olarak etkisiz duruma getiren reaksiyon enzimin katalitik mekanizması tarafından başlatılmaktadır. Mazzei vd. (2019), NBPTO’nun hidrolize uğrayarak n-bütilamin grubunu uzaklaştırdığını ve aktif bölgede inhibitör özellik gösteren diamidofosforik asidin (DAP) oluştuğunu göstermiştir.

DAP molekülü oluştuktan sonra aktif merkez içerisinde tutulur ve enzimin yapısındaki çift nikel iyonlarına güçlü bir bağlanma yapmaktadır. Yüksek çözünürlüklü yapısal analizler, iki oksijen atomuyla amid grubunun metal iyonlarıyla aynı anda koordinasyon kurduğunu ve bu bağlanma şeklinin tridentate özellikte stabil yapı meydana getirdiğini göstermektedir (Mazzei vd., 2019). Aktif merkezde oluşan tetrahedral ara yapı, fosforamit inhibitörlerinin etki mekanizmalarıyla uyumlu olarak üre hidrolizinin geçiş durumunu taklit etmektedir. Bu benzerlik sonucunda aktif bölgeyi fiziksel olarak engellemesiyle katalitik süreç tamamen durmaktadır (McCarty vd, 1990; Krajewska, 2009; Mazzei vd., 2017).

2.4.3. NBPT etkinliğini belirleyen faktörler

Toprağın pH değeri, NBPT’nin toprakta kalıcılığını ve etkinliğini belirleyen önemli faktörlerden birisidir. İnhibitör nötr ve hafif bazik topraklarda daha dayanıklı iken, asidik koşullarda hızla parçalanarak etkisini kısa süre yitirmektedir. İnhibitörün asidik koşullarda hızla parçalanması, yapılan deneysel ölçümlerle ortaya konmuştur (Engel vd., 2015). NBPT, düşük pH koşullarında üreaz enzimini etkisiz hâle getiremeden hızla parçalanarak n-bütilamin adlı işlevsel olmayan bir yan ürüne dönüşmektedir. Bu durumun toprak pH’ı ile ilişkili olduğu görülmektedir. Bazik özellik gösteren pH 8,2 ve 7,6 değerlerine sahip topraklarda inhibitörün yarı ömrü sırasıyla 3,43 ve 2,70 gün olarak hesaplanmıştır. Ancak pH değerinin düşmesiyle birlikte bu süre hızla azalmakta; pH 6,1’ de 0,59 güne, pH 5,1 gibi kuvvetli asidik ortamlarda ise yalnızca 0,07 güne (yaklaşık 1,7 saat) kadar inmektedir. İnhibitörün kalıcılığındaki bu düşüş, molekülü parçalayan temel faktörlerin pH derecesine göre farklılık göstermesinden kaynaklanmaktadır. pH 5,1 ile 7,6 arasındaki asidik ve hafif bazik koşullarda NBPT, ortamdaki asitlik derecesinden etkilendiği “kimyasal hidroliz” süreciyle hızlı bir şekilde fiziksel yapısı bozulmaktadır. Ancak pH değerinin 8,2 gibi kuvvetli bazik özellikteki ortamlarda bu kimyasal parçalanma durmaktadır. Yerini topraktaki

mikroorganizmaların yürüttüğü daha yavaş bir biyolojik yıkıma bırakmaktadır. Dolayısıyla asidik özellikteki arazilerde toprağa uygulanan NBPT molekülü, kimyasal hidroliz karşısında direnememekte ve enzimi engelleyecek zamanı bulamamaktadır. Bu nedenle gübreten kaynaklanan amonyak kayıplarını önlemede yetersiz kalmaktadır (Engel vd., 2015).

Ortam sıcaklığı, tıpkı pH değeri gibi, NBPT'nin toprakta ne kadar süre kalabileceğini belirleyen çok kritik bir unsurdur. Sıcaklık arttıkça hem uygulanan ürenin bozulma hızı artar hem de gübreyi koruması gereken NBPT molekülü çok daha hızlı parçalanır. Sıcaklığın oluşturduğu bu olumsuz etki, gübreleme alanındaki en önemli referanslardan olan Trenkel (2010) tarafından da net bir şekilde ifade edilmiştir. Bu doğrultuda, özellikle yüksek sıcaklıkların yaşandığı ortamlarda uygulanan NBPT toprakta uzun süre tutunamamakta ve azot kaynağına sağladığı etkili koruma süresi büyük ölçüde kısalmaktadır. Sıcaklığın yol açtığı bu kayıplar, Suter vd. (2011) tarafından yürütülen çalışmada rakamlarla net bir şekilde ortaya konmuştur. Bu araştırmada; 5 °C ve 15 °C gibi serin ortamlarda uygulanan NBPT'nin, azot kaynağını yaklaşık iki hafta boyunca koruyabildiği ve gübrenin yarısından fazlasını (%55'ten fazlası) toprakta tutabildiği görülmüştür. Ancak sıcaklık 25 °C'ye çıktığında bu koruma gücü aniden zayıflamış ve iki haftalık sürecin sonunda azotun %98'inden fazlasının parçalanarak kaybolduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak gerçekleşen bu hızlı parçalanma durumu, topraktan havaya karışan amonyak miktarını da büyük oranlarda artırmaktadır. Tasca vd. (2011) tarafından yapılan araştırmada; ortam sıcaklığı 18 °C'den 35 °C'ye yükseldiğinde, NBPT ile korunan azot kaynağındaki amonyak kayıplarının tam 12 katına çıktığını göstermiştir. İnhibitörün sıcaklığa karşı gösterdiği bu hassasiyet, özellikle yaz aylarında ya da sıcak iklimlerde toprağa verilecek doz miktarının artırılmasını zorunlu hâle getirmektedir. Öyle ki, 32 °C gibi yüksek sıcaklıklardaki amonyak kaybını, 18 °C'de gözlenen seviyelere indirilmesi için NBPT'nin daha yüksek oranlarda uygulanması gerektiği belirtilmiştir (Carmona vd., 1990).

Tarımsal alanlarda azot kayıplarının miktarını belirleyen temel faktörlerin başında topraktaki mevcut nem ve yağış koşulları gelmektedir. Özellikle yeterli yağışın olmadığı ancak toprak yüzeyinin hafif nemli olduğu koşullar, amonyağın buharlaşarak kaybolmasını hızlandıran ortamları oluşturmaktadır. Nitekim, hafif nemli topraklarda gübre uygulamasından sonra yavaş bir kuruma sürecinin başlaması, üreaz enziminin aktivitesini hızlandırarak amonyak buharlaşmasını en üst düzeye çıkarmaktadır (Engel

vd., 2011). Ancak, tam bu noktada etkili bir yağış, amonyak kayıplarını tamamen tersine çevirebilir. Öte yandan, gübrelemeden sonra düşen 20 mm'lik bir yağış, azotu doğrudan toprağın derinliklerine taşıyarak havaya karışmasını engellemektedir (Viero vd., 2017). Burada en kritik nokta suyun miktarıdır. Yetersiz yağışlar azotu yıkamak yerine sadece üreaz inhibitörünü aktif hâle getirip kayıpları artırırken, 20 mm ve üzerindeki yağışlarda amonyak buharlaşması %83 oranında azaltmaktadır ve bu sayede azot korunmaktadır (Viero vd., 2017). Yağışın yetersiz kaldığı ya da geciktiği durumlarda, üreaz inhibitörleri azot kayıplarını azaltarak koruyucu bir görev üstlenmektedir. NBPT'nin buradaki amacı beklenen yağışın yerini almak değil, aksine yağışla birlikte toprağa su girişi olana kadar azotun yüzeyde parçalanıp uçmasını engellemektir. Dawar vd. (2011), çalışmalarında NBPT uygulamasının üre hidrolizini ilk 7 gün boyunca başarıyla yavaşlattığını ortaya koymaktadır. Bu sayede azotun buharlaşmadan yüzeyde kalma süresini artırmaktadır. Sonuç olarak azotun toprak içine taşınmasını sağlayacak yağışın gerçekleşmesi için gerekli süreyi kazandırmaktadır.

NBPT'nin topraktaki yarı ömrünü ve azot koruma kapasitesini doğrudan belirleyen tüm bu çevresel değişkenler (pH, sıcaklık, nem ve yağış), kapsamlı bir perspektif çizmek amacıyla Çizelge 2.2'de detaylandırılmıştır.

Çizelge 2.2. NBPT'nin etkinliğini belirleyen çevresel faktörler ve topraktaki davranışları

Faktör	Ortam koşulu	NBPT ve azot üzerindeki etkisi
Toprak pH'ı	Kuvvetli bazik ortam (pH 8,2)	İnhibitörün yarı ömrü maksimuma (3,43 gün) ulaşmaktadır. Kimyasal yıkım durmakta, yavaş bir biyolojik yıkım süreci işlemektedir.
	Hafif bazik ortam (pH 7,6)	İnhibitörün yarı ömrü nispeten yüksek seviyelerde seyretmekte (2,70 gün) ve etkinliğini korumaktadır.
	Hafif asidik ortam (pH 6,1)	Kimyasal hidroliz başlamakta, inhibitörün yarı ömrü hızla düşmektedir (0,59 gün).
	Kuvvetli asidik ortam (pH 5,1)	Yarı ömür 0,07 güne (yaklaşık 1,7 saat) düşmektedir. İnhibitör hızla parçalanmakta, üreaz enzimini baskılayamamakta ve amonyak kayıpları artmaktadır.
Sıcaklık	Serin ortam (5 °C-15 °C)	NBPT azotu yaklaşık 2 hafta boyunca korumakta, uygulanan azotun %55'den fazlası toprakta tutulmaktadır.

Çizelge 2.2. NBPT'nin etkinliğini belirleyen çevresel faktörler ve topraktaki davranışları (devam)

	Sıcak ortam (25°C)	NBPT hızla parçalanmakta, koruma gücü zayıflamaktadır. 2 haftalık sürecin sonunda azotun %98'den fazlası kaybolmaktadır.
	Yüksek sıcaklık artışı (18 °C→35°C)	Amonyak kayıpları yaklaşık 12 katına çıkmaktadır. Bu kayıpları telafi etmek için NBPT'nin toprağa daha yüksek dozlarda uygulanması gerekmektedir.
Nem ve yağış	Hafif nemli ve yavaş kuruyan toprak	Üreaz enziminin aktivitesini hızlandırarak amonyak buharlaşmasını en üst düzeye çıkarmaktadır.
	Yetersiz yağış	Suyu az miktarda alan gübre toprağa yıkanamamakta, sadece enzim aktif hâle gelmekte ve kayıplar artmaktadır.
	Yeterli yağış (≥ 20 mm)	Azot doğrudan toprağın derinliklerine taşınmakta, amonyak buharlaşması %83 oranında engellenmektedir.
	Yağış gecikmesi + NBPT uygulaması	NBPT beklenen yağış gelene kadar ilk 7gün üre hidrolizini yavaşlatmakta, azotun toprak yüzeyinde kalması için zaman kazandırmaktadır.

2.5. Yavaş Salımlı Gübre Sistemleri

İlk kez 1965 yılında uygulanan ve bitki besin elementlerini bitkinin ihtiyacına göre kademeli olarak serbest bırakan yavaş salımlı gübreler, gübreleme anlayışını kökten değiştirmiştir. Bu sistemlerin temel mantığı; azot (N), fosfor (P) ve potasyum (K) gibi makro elementlerin salınım hızını bitkinin fizyolojik ihtiyaçlarıyla paralel besin kullanımını en yüksek düzeye çıkarmaktır. Geleneksel tarımda 100-120 günlük bir yetiştirme döngüsü boyunca 2-3 kez tekrarlanması gereken gübreleme işlemi, bu teknoloji sayesinde tek seferde uygulamaya indirgenmiştir. Bunun bir avantaj olarak değerlendirilmesinin sebebi, sadece iş gücü ve enerji maliyetlerini minimize etmekle kalmaması, aynı zamanda endüstriyel atık oluşumunu azaltması ve kaynak verimliliği sağlaması açısından ekolojik bir kazanım da olmasıdır (Lubkowski ve Grzmil, 2007; Atalay, 2020). Bitkilerin besin maddelerinden daha iyi yararlanabilmesi için yavaş salımlı azotlu gübreler oldukça önemlidir. Bu gübreler, bitkinin ihtiyacına göre besin salınımı yaparlar (Patil, 2023).

Yavaş salınlı gübreler, temel olarak kök bölgesinde nem ve sıcaklık değişimlerine duyarlı bir salınım mekanizmasına sahiptir. Avrupa Standardizasyon Komitesi (CEN), kontrollü salınım üzerine şu tavsiyelerde bulunmuştur:

- Klasik gübrelere göre daha yavaş bir şekilde besin salınımı yapmalıdır.
- Besin maddelerinin en fazla %15'i ilk 24 saat içinde salınmalıdır.
- Besin maddelerinin en fazla %75'i 28 gün içerisinde salınmalıdır.
- Gübre için belirlenen sürenin sonunda, içindeki besinin en az dörtte üçü salınmış olmalıdır (Trenkel, 2010).

Yavaş salınlı gübrelerin, ne kadar geliştirilmiş olursa olsunlar, yanlış sulama ve hatalı zamanlama gibi temel tarımsal hataları tek başına telafi edemeyeceği bilinmelidir (Patil, 2023).

Azot kullanım etkinliğini artırmak ve çevresel kayıpları en aza indirmek amacıyla, farklı formülasyonlara sahip yavaş salınlı gübre teknolojileri geliştirilmiştir. Bu gübrelerin azot salınım mekanizmaları; mikrobiyal parçalanma, kimyasal hidroliz, yarı geçirgen zar üzerinden osmoz ve fiziksel difüzyon ya da enzimatik baskılama gibi birbirinden farklı biyokimyasal ve fiziksel temellere dayanmaktadır. Kullanılan gübrenin veya inhibitörün kendine özgü yapısına bağlı olarak koruma süreleri birkaç haftadan bir yıla kadar uzanabilmektedir. Bu sürecin işleyiş hızı ise toprak sıcaklığı, nem oranı, pH değeri, topraktaki mikrobiyal popülasyon yoğunluğu ve kullanılan kaplama materyalinin yapısal özellikleri başta olmak üzere çeşitli çevresel faktörler tarafından doğrudan belirlenmektedir. Uygulamada öne çıkan yavaş salınlı gübre tipleri, sahip oldukları temel salınım mekanizmaları, ortalama etkinlik süreleri ve bu hızı belirleyen faktörler Çizelge 2.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.3. Yavaş salınlı gübre tiplerinin salınım süreleri ve mekanizmaları

Gübre tipi	Salınım mekanizması	Ortalama salınım süresi	Salınım hızını belirleyen Faktörler
Üre/Formaldehit (UF)/Metilen üre (MU)	Mikrobiyal parçalanma ve enzimatik aktivite	8-12 hafta	Toprak sıcaklığı, nem oranı ve topraktaki mikrobiyal popülasyon yoğunluğu
İzobütülden diüre	Suda yavaş çözülme ve kimyasal hidroliz	2-4 ay	Toprak nemi ve partikül boyutu (toprak sıcaklığı ve pH'ında çok az etkilenmektedir.)
Kükürt kaplı üre	Fiziksel bariyer (suyun mikro gözeneklerden üreyi yavaşça çözmesi)	6-16 hafta	Kaplama kalınlığı fiziksel zarar, sıcaklık ve kükürtlü parçalayan mikroorganizma

Çizelge 2.3. Yavaş salınımlı gübre tiplerinin salınım süreleri ve mekanizmaları (devam)

Polimer kaplı üre	Osmoz ve difüzyon (yarı geçirgen zar üzerinden yavaş salınım)	2-12 ay	Toprak sıcaklığı ve polimer kaplamanın kimyasal yapısı.
İnhibitörlü gübreler	Enzimatik baskılama	2-6 hafta	Toprak sıcaklığı, pH değeri, nem ve uygulanan inhibitörün rolü

2.5.1. Yavaş salınımlı gübrelerin avantajları

Günümüzdeki modern yavaş salınımlı gübreler; tüm sezon boyu tek seferde uygulanabilme, bitki tarafından en yüksek oranda emilebilme ve çevre dostu olma gibi özellikleri ile geleneksel gübrelemeye göre çok daha başarılıdır (Shoji ve Gandeza,1992; Patil, 2023). Yavaş salınımlı gübreler, geleneksel gübrelere kıyasla çevresel sorunlara karşı uzun süredir en iyi çözüm olarak kabul edilmektedir. Yavaş salınımlı gübrelerin kullanımıyla uygulama dozları düşürülmekte, gübre kullanım etkinliği artırılmakta ve çevre kirliliği sorunlarını pratikte yok denecek seviyelere çekmektedir (Chandra vd., 2009).

Patil (2023) tarafından belirtildiği üzere, yavaş salınımlı gübrelerin tarımsal üretimde sağladığı başlıca avantajlar aşağıda sunulmaktadır:

- **Besin Kullanım Etkinliğinde Artış:** Yavaş salınımlı gübrelerin kullanımı, geleneksel gübrelere kıyasla gübreleme verimini %10-%30 arasında yükseltebilmektedir.
- **Uygulama Miktarının Azaltılması ve İşçilik Tasarrufu:** Bu gübreler geleneksel gübrelere göre %10-%40 oranında daha az uygulanmalarına rağmen benzer ürün verimi sağlanarak etkinlik potansiyelini artırmaktadır. Aynı zamanda sezon boyunca tek bir uygulama yeterli olması, işçilik maliyetlerinde %75'e varan bir azalma sağlamaktadır.
- **Çevreye Olan Zararlarının Azaltılması:** Gübre etkinliğinin teknolojik yöntemlerle artırılması, ek bir hammadde girdisi olmadan üretim kapasitesinin dolaylı olarak artırılmasıyla eş değerdir. Örneğin; Çin'de gerçekleştirilen yıllık yaklaşık 20 milyon tonluk üre üretiminin kükürtlü kaplama teknolojisiyle birlikte kullanılması, bitkinin asimile ettiği azot miktarında %20'lik bir artış sağlamaktadır. Bu da hammadde ve enerji tüketmeden üretimi 4 milyon ton artırmakla eşdeğer ekonomik ve çevre için fayda sağlamaktadır.

- **Toprak Verimliliğinin Artırılması:** Yavaş salınımlı gübreler suda hemen çözünmek yerine bitkiden salgılanan organik asitlerle etkileşime girip çözünmektedir. Bu sayede besin elementleri kontrollü bir şekilde serbest kalır. Söz konusu etkileşim aslında asit baz dengesini ifade eden tampon özelliği gösterir ve topraktaki asit dengesi düzenlenip toksik maddeleri engeller. Aynı zamanda toprak verimliliğine katkı sağlar.
- **Kullanım Açısından Sağlanan Kolaylıklar:** Nem çekmeyen yapıları sayesinde, yüksek nemli ortamlarda depolansalar bile fiziksel formunu korur, bozulmazlar.
- **Bitki Üzerindeki Toksik Etkilerin Azaltılması:** Fazla gübrelemeden kaynaklanan bitki yanıklığı riskini en aza indirirler.
- **Tarımsal Kaynaklı Su Kirliliğinin Önlenmesi:** Azotun yıkanarak yeraltı sularına karışmasını engeller. Bu sayede su kaynaklarında kirlilik oluşturmamasını engeller.
- **Bitki İhtiyacına Uyumlu Salınım Süreleri:** Oda koşullarında 40 günden 360 güne kadar uzun ve esnek salınım imkânı sağlar.

2.5.2. Kaplama malzemeleri

Yavaş salınımlı gübreler, mekanizmaları ve yapılarına göre üçe ayrılmaktadır. Bunlar düşük çözünürlüklü organik azot bileşikler, fiziksel bariyer içeren gübreler ve düşük çözünürlüklü inorganik bileşiklerdir. Düşük çözünürlüklü organik azot bileşiklerine biyolojik yollarla parçalanan üre formaldehit ve kimyasal yolla ayrılan izobütiliden-diüre (IBDU) örnek verilebilir. İnorganik yapılu bileşikler sınıfında yer alan metal amonyum fosfatlar ve kısmen asitlenmiş fosfat kayaları ise doğal düşük çözünürlükleri sayesinde yavaş salınım özelliği göstermektedir. Fiziksel bariyer içeren gübreler kaplamalı ve matris yapılu ürünleri kapsar. Kaplamalı gübrelerde reçine ve termoplastik materyal kullanılırken, matris yapılu gübreler kaplamalı gübrelere kıyasla daha az yaygındır ve geliştirilme aşamasındadır (Shaviv, 2005; Dağlıoğlu, 2012).

Yapısal özelliklerine göre sınıflandırılan bu üç temel gübre grubu, toprağa uygulandıklarında azotun serbest kalma hızı ve etki süresi bakımından birbirinden ayrılırlar. Her bir gübre tipinin; mikroorganizmalar tarafından parçalanma, suyla kimyasal olarak çözünme ya da zardan yavaşça sızma gibi kendine özgü bir çalışma şekli vardır. Gübredeki azotun toprağa karışma hızını ve bitkiyi koruma süresini

belirleyen temel etkenler ise; ortamın sıcaklığı, toprak nemi, pH seviyesi ve topraktaki bakteri yoğunluğu gibi çevresel koşullardır. Tarımda yaygın olarak kullanılan yavaş salımlı gübre çeşitleri, bunların topraktaki çalışma mekanizmaları, salınım süreleri ve bu süreci etkileyen faktörler Çizelge 2.3'te kapsamlı bir şekilde özetlenmiştir.

Çizelge 2.4. Yavaş salımlı gübrelerde kullanılan kaplama materyallerinin sınıflandırılması ve temel özellikleri (Fu vd., 2018)

Kaplama Malzemesi	Örnekler	Avantajları	Dezavantajları
İnorganik	Kükürt, silikon, metal fosfat, kil ve hidrofobik inorganik mineral tozları vb.	İnorganik kaplama materyalleri, basit üretim süreçleri ve düşük maliyetli olmalarının yanı sıra, toprağa tuz bazlı iyon desteği sunmaları, bakterisidal etki gösterme gibi çok yönlü katkıda bulunmaktadır.	Kırılgan yapıdadırlar. Bu yüzden besin maddeleri kontrolsüz şekilde erkenden salınır ve gübreleme verimini düşürür.
Organik Doğal Polimer	Nişasta, selüloz, lignin, bitkisel yağ, hayvansal ve bitkisel zatkı, reçine, hümik asit vb.	Doğada bol miktarda bulundukları için maliyeti oldukça düşük malzemelerdir. En büyük avantajları, toprakta toksik kalıntı bırakmadan kendi kendilerine yok olabilmeleridir.	Gübre yüzeyini tam olarak sarmadıkları için azot dışarıya sızabilir.
Yarı Sentetik Polimer	Metil selüloz sodyum, etil selüloz, sülfonlanmış lignin, amonyak lignin, propilen aşılanmış nişasta vb.	Yüksek viskozite özellikleri sayesinde gübre yüzeyine çok iyi yapışır ve dayanıklıdır. Seri üretim yapılamaya uygundur. Ayrıca doğada kolayca parçalanabildikleri için çevre kirliliğine yol açmazlar.	Maliyeti yüksektir, özel üretim koşulları ister ve çevre kirliliğine sebep olabilir.
Sentetik Polimer	Polivinil alkol, poliakrilamid, polilaktik asit, poliüretan, termoset reçineler vb.	Sıcaklık ve neme karşı oldukça dayanıklıdır. Bu sayede gübrenin kontrollü ve tam zamanında salınmasını sağlar.	Maliyeti oldukça yüksektir ve üretim süreci karmaşıktır. Uzun bozunma süreleri nedeniyle toprakta polimer birikimine ve dolaylı yoldan çevresel kirlilik riski taşımaktadır.
Çok Fonksiyonlu Kompozitler	Su emici ve su tutucu materyaller yeni nanometre kompozitler biyobozunur malzemeler, kimyasal katkıları vb.	Toprakta hem suyun hem de gübrenin kaybolmasını engelleyen bir yapıya sahiptirler.	Üretim aşaması zor ve maliyetlidir. Ayrıca kullanım sonrasında çevreye zarar verecek kirlilik riski taşıyabilirler.

2.5.3. Yavaş salınımlı azotlu gübrelerin sınıflandırılması

Yavaş salınımlı azotlu gübreler üçe ayrılır. Birinci grup, azotun endüstriyel yollarla üretilmeyip bitkisel ya da hayvansal atıklardan doğal olarak sağlandığı organik gübrelerdir. Diğer iki grup ise sentetik yöntemlerle üretilmekte olup; kimyasal olarak reaksiyona sokulmuş ve fiziksel olarak kaplanmış yavaş salınımlı ürünleri kapsamaktadır (Guertal, 2009).

Yavaş salınımlı azotlu gübrelerin ikinci sınıfı, kimyasal reaksiyon yoluyla ürenin toprağa daha yavaş karışmasını sağlamaktadır. Bu gruptaki ürünler; üre-formaldehit (UF) reaksiyon ürünleri, izobütiliden diüre (IBDU) ve triazon şeklinde üç genel başlık altında incelenebilmektedir (Guertal, 2009).

2.5.4. Yavaş salınımlı gübrelerde azot salınım mekanizmaları

Fiziksel olarak kaplanmış yavaş salınımlı gübreler, gübrenin etrafını saran bir zar yardımıyla gübre ile toprağın doğrudan birbirine temas etmesini önlemektedir. Bu koruyucu yapı, topraktaki suyun gübrenin içine sızmasını ve çözünen maddelerin dışarıya salınma hızını kontrol altına almaktadır. Buradaki en önemli amaç, azotun salınımıyla bitkinin ihtiyaç duyduğu beslenme dönemlerini birbirleriyle uyumlu hâle getirmektir (Jiang ve Fu, 2013; Fu vd., 2018). Normal şartlarda suda hızlı çözünen ürenin yavaşça erimesi, tamamen bu kaplamanın suya karşı gösterdiği fiziksel dirence bağlı olarak yönetilmektedir (Fu vd., 2018). Suyun zardan geçip içerideki besinleri çözmesiyle konsantrasyon farkı oluşmaktadır. Bu durum dışarıdan daha fazla suyun içeriye çekilmesini sağlayarak kaplama altında hidrostatik basınç birikimine neden olmaktadır (Oertli ve Lunt, 1962).

Kaplamalı gübrelerin salınım süreci üç aşamalı model üzerinden tanımlanmaktadır (Shaviv, 2001). İlk aşama olan gecikme adımı, kaplamanın iki tarafı arasındaki buhar basıncı farkının itme gücüyle su granül içine girip gübreyi bir miktar çözmektedir. Ancak bu aşamada henüz dışarıya bir salınım olmamaktadır. Bu aşamanın devamında sabit salınım evresinde, granül içindeki katı gübre ile sıvı çözelti arasında bir doygunluk dengesi oluşmaktadır ve besin maddeleri sabit bir hızla dış ortama taşınmaktadır. Katı gübre bittiğinde azalma aşaması başlamaktadır; granül içerisindeki çözelti giderek seyreltik hâle gelmekte, salınımı sağlayan itici kuvvet zayıflamakta ve madde salınımı kademeli olarak yavaşlamaktadır (Shaviv, 2001).

Üre-formaldehit gibi kimyasal sentezli yavaş salınımlı gübrelerden besin maddelerinin salınımı, karmaşık kimyasal yapıların topraktaki mikroorganizmalar ile

parçalanması ve hidrolizi sayesinde gerçekleşmektedir (Trenkel, 2010). Bu biyolojik parçalanma aşamasında mikroorganizmaların salgıladığı ekstraselüler enzimler gübrenin zincirlerini hidrolize ederek daha küçük parçalara bölmekte ve azotu açığa çıkarmaktadır (Nardi vd., 2018). Bu gübrelerdeki azot salınımı, çözünme ve parçalanmayı içeren çok aşamalı bir mekanizmadır. Dolayısıyla azotun salınımı toprağın sıcaklığına ve nemine bağlıdır. Ayrıca topraktaki organizmalardan ve bu organizmaların biyolojik aktivitelerinden etkilenmektedir (Trenkel, 2010).

2.5.5. Üre- formaldehit gübreleri

Üre-formaldehit, en yaygın kullanıma sahip olan ve yavaş salınımlı azotlu gübre denilince akla gelen önemli gübre materyallerinden biridir (Liu vd., 2020). Yavaş salınımlı azot gübrelerinin üretiminde kullanılan ilk yöntem ürenin formaldehit ile birleştirilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemle elde edilen bu gübrelerin ilk örneklerine üreform denilmektedir (Guertal, 2009). İlk kez 1955 yılında ticari olarak kullanılan bu gübre bileşiği olan formaldehitin temel görevi, biyolojik parçalanma ya da kimyasal ayrışma ile azotun toprağa geçişini kontrol etmektir (Olson,1971; Guertal, 2009).

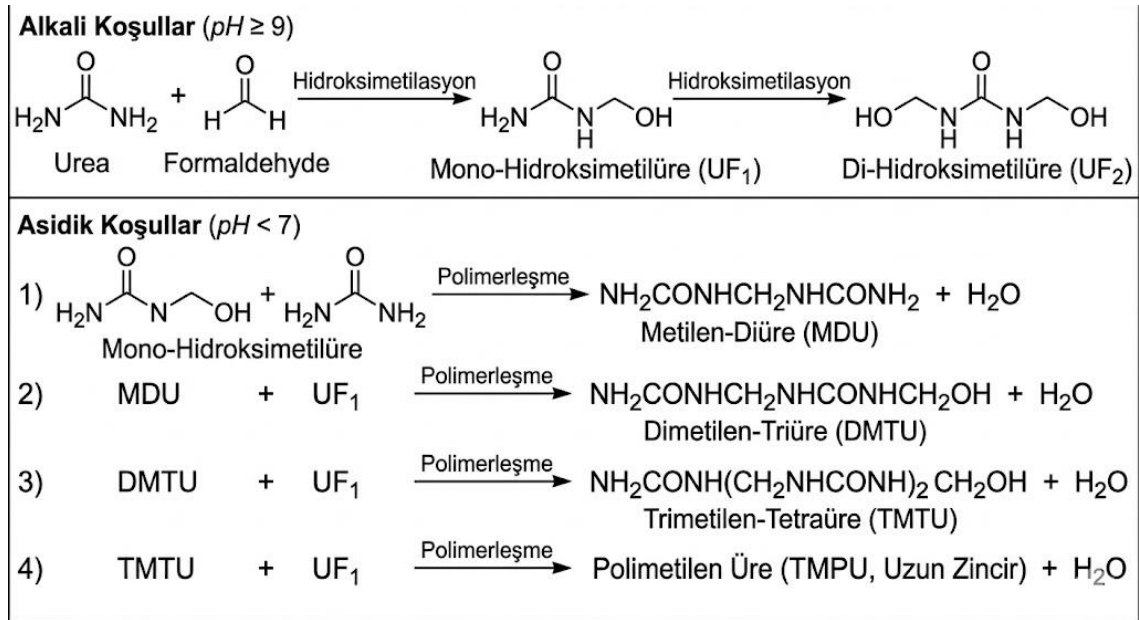
Yavaş salınımlı azotlu gübrelerin en karakteristik ve uzun dönemde etkili örneklerinden biri olan üre formaldehit, toprak yapısını iyileştirme ve geçirgenliğini artırma kapasitelerine sahiptir (Nardi vd., 2018). Toprakta kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanan üre-formaldehit, yaklaşık %38 oranında azot içermektedir. Azotun bitki tarafından alınabilir hâle dönüşmesi, büyük ölçüde topraktaki mikroorganizmalara bağlı olarak gerçekleşmektedir. Dolayısıyla azotun salınım hızı; toprağın sıcaklığına, nemine, pH değerine ve diğer fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Ticari olarak granül ya da sıvı halde bulunabilmektedir (Al-Zahrani,1999; Diez vd., 1997; Olier vd.,2004; Akalın, 2019).

2.3.1.1. Üre-formaldehit Gübrelerinin Sentez Mekanizması ve Kimyasal Yapısı

Yavaş salınımlı üre-formaldehit gübrelerinin sentezi, ortamın pH'ına oldukça duyarlı olan kademeli reaksiyonlarına bağlıdır. Başlangıçta alkali ortamda ($\text{pH} \geq 9$) üre ve formaldehit arasında gerçekleşen hidrometilasyon tepkimesi sonucunda monohidroksimetilüre ve dihidroksimetilüre ara ürünleri elde edilmektedir. Bu ara

ürünler, ilerleyen aşamalarda oluşacak uzun zincirli üre yapısının kararlılığı ve çözünürlüğü üzerinde doğrudan etki etmektedir.

Ortamin asidik özellik gösterdiği seviyeye getirilmesiyle ikinci aşama başlar. Hidroksimetilüre grupları ve üre molekülleri birleşerek farklı uzunluklarda polimer zincirleri meydana getirmektedir. Oluşan bu yapılar, metilen diüre (MDU), dimetilen-triüre (DMTU) ve trimetilen-tetraüre (TMTU) gibi uzun zincirlerdir. Zincir uzunluğunun artması, molekül ağırlığını artırarak maddenin hidrofilik özelliğini baskılamaktadır. Böylece azotun çözünürlüğü ve salınım hızı kontrol altına alınmış olmaktadır (Guo vd., 2018). Üre ve formaldehitin alkali ve asidik koşullar altında gerçekleştiği bu kademeli sentez reaksiyonları ile oluşan polimer zincirlerinin kimyasal yapıları Şekil 2.8’de şematize edilmektedir.



Şekil 2.8. Farklı pH koşullarında üre-formaldehit sentezi mekanizması

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, yavaş salınımlı gübreler ile nitrifikasyon ve üreaz inhibitörlerinin topraktaki azot dönüşümlerine etkisini incelemek amacıyla yürütülen laboratuvar çalışmalarının adımları sunulmaktadır. Deney süreci boyunca uygulanan işlemler, toprağa verilen gübre dozları ve yapılan ölçümler belirli bir sıraya göre verilmektedir.

Bu doğrultuda ilk kısımda, çalışmada kullanılan toprak örneklerinin genel özellikleri sunulmaktadır. Bununla birlikte, denemelerde tercih edilen gübrelerin ve kimyasal maddelerin içerikleri açıklanmaktadır.

3.1. İnhibitörlü ve Yavaş Salınımlı Sıvı Gübre Çözeltilerin Hazırlanması

Bu araştırmada yürütülecek olan bitki besleme ve inkübasyon testleri için laboratuvarında 10 adet sıvı gübre çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm çözeltiler, homojen karışım elde etmek ve faz ayrımını engellemek amacıyla oda sıcaklığında (22-25 °C) manyetik karıştırıcı ile hazırlanmıştır. Deneyin temelini oluşturan bu numunelerin hazırlanış yöntemi adım adım kaydedilmiştir.

3.1.1. İnhibitörsüz standart ve yavaş salınımlı çözeltiler

Bu bölümde, çalışmanın ilerleyen aşamalarında hazırlanacak olan inhibitörlü sıvı gübrelerin faz stabilitelerini ve fizikokimyasal kararlılıklarını nesnel bir şekilde kıyaslayabilmek amacıyla, referans grubu olarak kullanılacak standart gübre çözeltileri (UAN-32 ve NPK 15-15-15) ile herhangi bir kimyasal inhibitör içermeyen ancak polimerik yapısı sayesinde yavaş salınım özelliği gösteren mikro elementli azot çözeltisinin laboratuvar ortamındaki hazırlanma adımları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

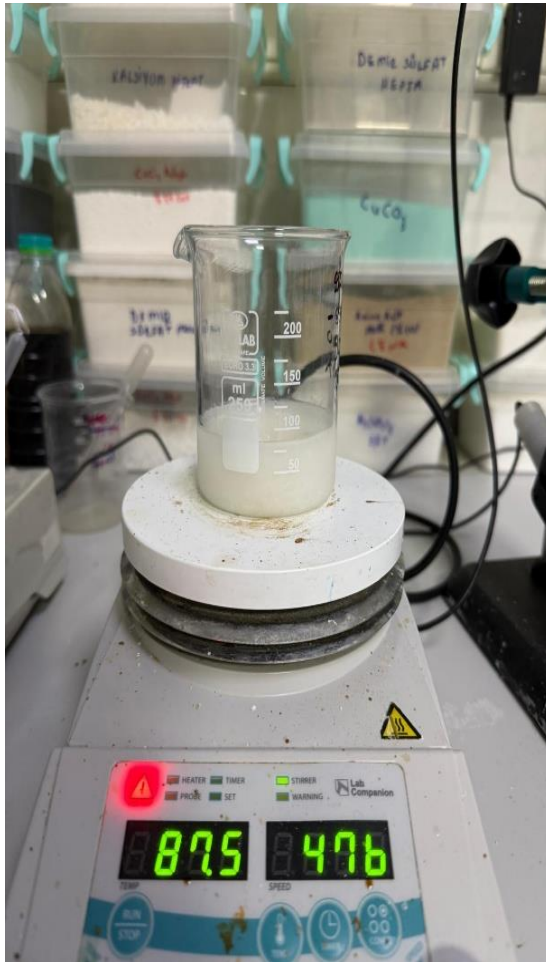
Çözelti-1 (Laboratuvar koşullarında hazırlanan UAN—32 çözeltisi)

Çalışmada kullanılan %32 toplam azot içerikli standart UAN-32 çözeltisi, deneylerin başlangıç noktasını oluşturduğu için ticari ürün kullanılmadan laboratuvarında hazırlanmıştır. İçeriğindeki azotun yarısı üreden, diğer yarısı ise amonyum ve nitrattan sağlanacak şekilde formülasyon yapılmıştır. 100 g çözelti hazırlamak için 48,0 g amonyum nitrat ve 35,0 g üre tartılarak 17,0 g distile suya aşamalı olarak ilave edilmiştir. Amonyum nitratın çözünmesi endotermik bir süreç olduğu için ortam soğumuş, bu durum beher yüzeyinde buğulanma gözlenmiştir. Çözünürlüğün olumsuz

etkilenmemesi için gerekli koşullar sağlanmış ve berrak, tortusuz bir çözelti elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılmıştır.

Çözelti-2 (Standart NPK 15-15-15 çözeltisi)

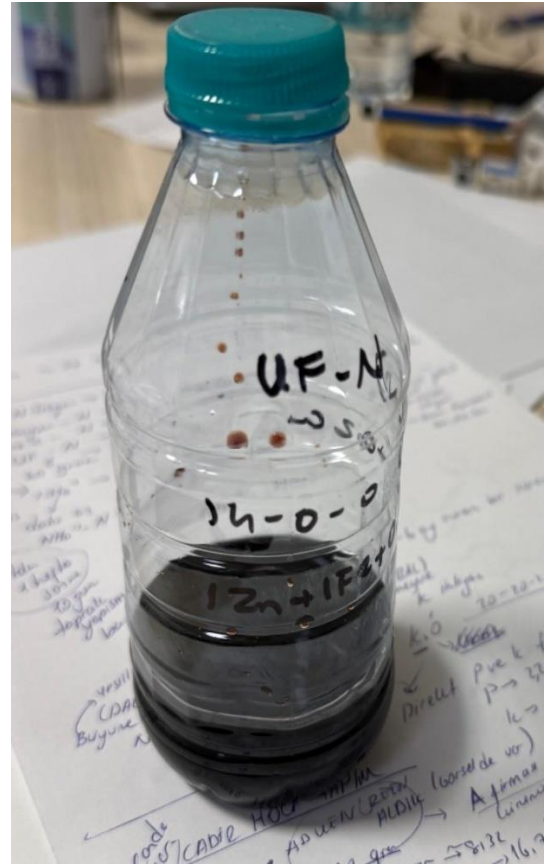
Bu çözelti hazırlanırken, bitkisel üretim uygulamalarında dengeli bir makro besin içeriği oluşturulmasına özen gösterilmiş ve tuzların çözünürlükleri ve eklenme sırası dikkate alınmıştır. Hacmi 1 L olacak şekilde planlanan bu formülasyonda, ilk olarak 25,0 g monoamonyum fosfat (MAP) bir miktar suda çözünmüştür. Daha sonra 33,0 g potasyum nitrat eklenip üzerine 22,0 g üre ilave edilmiştir. Tuz oranı yüksek olduğu için çözelti tamamen berraklaşana kadar karıştırılmaya devam edilmiştir ve son hacim, balon jöle kullanılarak saf su ile 1 L' hacme tamamlanmıştır.



Şekil 3.1. UAN-32

Çözelti-3 (Mikro elementli yavaş salımlı azot çözeltisi)

Toplam %28 azot (N) içeriğine sahip ve yavaş salınım özelliği gösteren üre-formaldehit (UF) sıvı azot kaynağı kullanılarak mikro element içeren bir çözelti hazırlanmıştır. 100 g çözelti hazırlamak için, 51,68 g UF sıvısı behere alınmış ve üzerine sırasıyla 20,00 g Fe-EDTA, 16,66 g Zn-EDTA, 8,33 g Mn-EDTA ve 3,33 g Cu-EDTA eklenmiştir. Çözelti, şelatlı mikro elementlerin sıvı faz içerisinde tamamen çözünmesini sağlamak için oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı kullanılarak homojen hâle gelene kadar karıştırılmıştır.



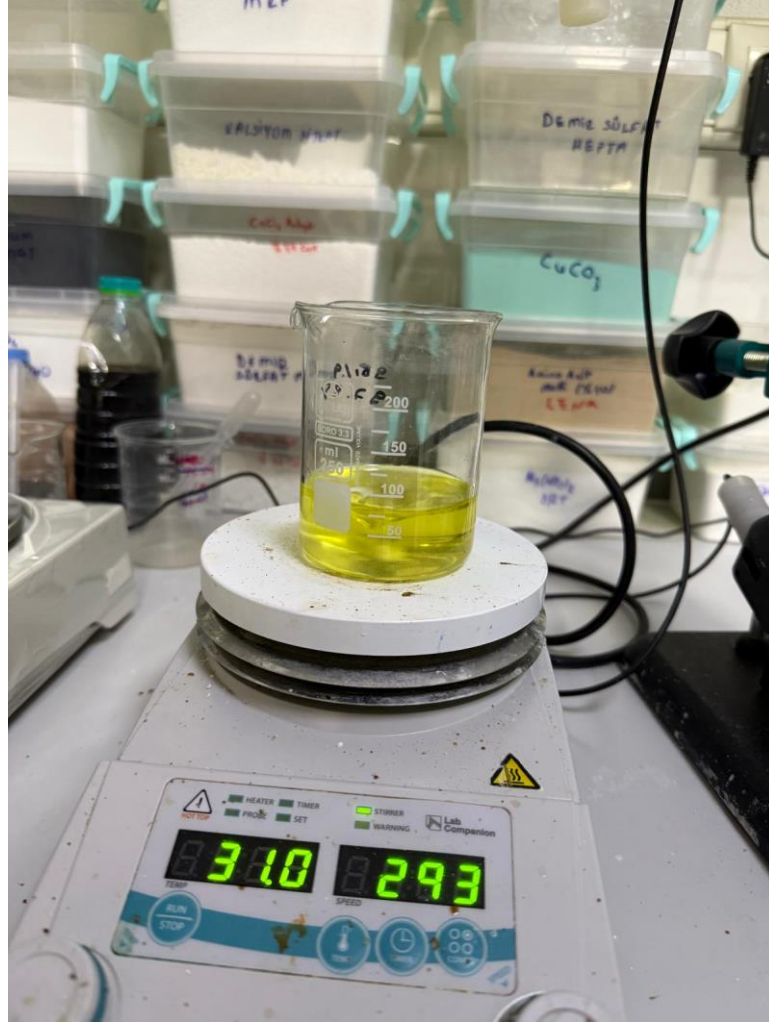
Şekil 3.2. Üre/formaldehit (UF)

3.1.2. Tek inhibitörlü gübre çeşitleri

Bu bölümde, azot kayıplarını belirli bir biyokimyasal basamakta engelleyebilmek amacıyla, hazırlanan gübre çözeltilerine (UAN-32 ve NPK 15-15-15) yalnızca tek bir inhibitör aktif maddesinin ilave edildiği formülasyonların hazırlanma süreçleri ele alınmıştır. Tekli inhibitör sistemlerinin tasarımı; seçilen inhibitör moleküllerinin (NBPT, Limus veya DMPP) yoğun tuz derişimine sahip sıvı faz içerisindeki çözünürlüklerini, zamana bağlı kararlılıklarını ve faz stabilitelelerini, kombine sistemlerin karmaşık kimyasal etkileşimleri olmaksızın yalın şekilde değerlendirmek adına büyük önem taşımaktadır. Bu doğrultuda, üre hidrolizini baskılayan üreaz inhibitörlü çözeltiler ile amonyum nitrata dönüşümünü yavaşlatan nitrifikasyon inhibitörlü sıvı gübre formülasyonlarının basamaklı laboratuvar hazırlık adımları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Çözelti-4 (Üreaz inhibitörlü UAN-32 çözeltisi)

Çözelti-1'de hazırlanan UAN-32 sıvısına, üreaz aktivitesini baskılamak amacıyla NBPT ve NPPT içerikli Limus inhibitörü katılmıştır. 95,00 g UAN-32 üzerine 4,90 g saf su ve 0,10 g Limus yavaş yavaş eklenmiştir. İnhibitörün sıvı fazda tamamen çözünmesi sağlanmış ve çözeltinin yapısı bozulmadan inhibitörden kaynaklanan sarı-şeffaf bir renk aldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.3. Limus içeren çözelti

Çözelti-5 (Üreaz inhibitörlü NPK çözeltisi)

Çözelti 2 olarak hazırlanan NPK çözeltisine, üreaz aktivitesini yavaşlatmak amacıyla NBPT ilave edilmiştir. 1 L hacmindeki bu NPK çözeltisine, içerisindeki üre miktarının kütlece %0,75'ine denk gelen 0,15 g NBPT eklenmiştir. Çözeltinin tuz konsantrasyonu yüksek olduğundan, inhibitörün sıvı içerisinde tamamen çözünmesi için karıştırılmıştır.

Çözelti-6 (Nitrifikasyon inhibitörlü NPK çözeltisi)

Amonyumun nitrata dönüşme sürecini toprakta yavaşlatmak amacıyla hazırlanmıştır. Çözelti-2 ile aynı içeriğe sahip 1 litrelik NPK sıvısına nitrifikasyonu yavaşlatmak için ilave olarak 0,03 g DMPP (3,4-dimetilpirazol fosfat) eklenmiştir. Eklenen DMPP miktarının oldukça düşük olması ve bileşiğin suda kolay çözünebilme

özelliği sayesinde, inhibitörün hiçbir bir çökelme gözlenmeden kısa sürede çözünmüştür.

Çözelti-7 (Nitrifikasyon inhibitörlü UAN-32 çözeltisi)

UAN-32 sıvısına, inhibitör olarak DCD eklenmiştir. 95,00 g UAN-32 çözeltisine sırasıyla 4,00 g saf su ve 1,00 g DCD tartılarak ilave edilmiştir. İnhibitör eklendikten sonra, tamamen çözünene kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir.

3.1.3. Çift inhibitörlü ve kompleks sıvı gübre çözeltileri

Bu bölümde, azot kayıplarını hem üreaz hem de nitrifikasyon aşamalarında eş zamanlı olarak engelleyebilmek amacıyla hazırlanan çift inhibitörlü ve kompleks yapıdaki sıvı gübre formülasyonları ele alınmıştır. Tekli inhibitör sistemlerinin sağladığı korumayı bir adım ileriye taşıyarak, azot döngüsündeki kaçakları bütüncül bir yaklaşımla kontrol altına almak hedeflenmiştir. Bu doğrultuda, üreaz ve nitrifikasyon inhibitörlerinin aynı çözeltide bir araya getirildiği ve sistemin zamana bağlı kararlılığını artırmak amacıyla amonyum tiyosülfat (ATS) gibi stabilize edici bileşenlerin ilave edildiği çoklu karışımların laboratuvar ortamındaki hazırlanma adımları sırasıyla verilmiştir. Yoğun tuz derişimi ve farklı kimyasal karakterdeki aktif maddelerin bir arada bulunması nedeniyle faz ayrışması, kristallenme ve çökelme riskinin en yüksek olduğu bu kompleks çözeltilerin hazırlanma süreçleri, sıvı gübre üretiminde karşılaşılan kararlılık sınırlarını net bir şekilde görebilmek açısından büyük bir öneme sahiptir.

Çözelti-8 (Çok inhibitörlü NPK çözeltisi)

Bu çözelti, iki ayrı inhibitörün sıvı gübre içinde kimyasal uyumluluğunu incelemek hazırlanmıştır. 1 L hacimdeki NPK karışımına önce 1,5 g DCD eklenmiştir. DCD'nin çözünme süreci yavaş olduğu için sıvı tamamen şeffaf olana kadar karıştırmaya devam edilmiştir. DCD çözündükten sonra çözeltiye 0,15 g NBPT ilave edilmiştir. Bu çözeltinin hazırlanma amacı hem ürenin hızla parçalanmasını hem de amonyumun nitrata dönüşmesini aynı anda yavaşlatan bir ürün ortaya çıkarmaktır.

Çözelti-9 (Organik destekli yavaş salınımlı NPK çözeltisi)

Farklı salınım hızlarına sahip azot türlerinin aynı çözeltideki bozulmadan kalıp kalmayacağını tespit etmek amacıyla hazırlanmıştır. Normal NPK çözeltisindeki üre miktarının yarısı (11,0 g) çıkarılmıştır. Çıkarılan bu ürenin yerine sıvı üre-formaldehit (UF) ilave edilmiştir.

Çözelti-10 (Sülfat korumalı ve inhibitörlü azot çözeltisi)

Düşük pH koşullarında DCD inhibitörünün ne kadar dayanıklı olduğunu ölçmek için bu çözelti hazırlanmıştır. UAN-32 sıvısına, ortamı asidik yapmak amacıyla amonyum tiyosülfat (ATS) eklenmiştir. Düşen pH seviyesinin inhibitörü daha uzun süre koruyacağından sıvıya 1,0 g DCD ilave edilmiş ve karıştırılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Çözeltilerdeki her bir bileşenin yüzde bileşimi aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmiştir:

$$\text{Bileşenin Yüzde Oranı (\%)} = \left(\frac{\text{Bileşenin Kütlesi (g)}}{\text{Toplam Çözelti Kütlesi (g)}} \right) \times 100$$

Hazırlanan çözeltilerin stokiyometrik azot oranının belirlenmesinde ise karışımdaki her bir azot kaynağının katkısı ayrı ayrı değerlendirilmiş ve şu bağıntı uygulanmıştır:

$$\text{Toplam Azot (\%N)} = \sum \left(\frac{\text{Azot Kaynağının Kütlesi} \times \text{Bileşenin Azot İçeriği (\%)}}{\text{Toplam Çözelti Kütlesi}} \right) \times 100$$

Bu kütleli hesaplama yöntemi, çözeltilere eklenen fosfor, potasyum, şelatlı mikro elementler ve inhibitörler için de aynen uygulanmıştır.

4.1. UAN, NPK ve UF Bazlı Çözeltilerin Azot İçeriklerinin İncelenmesi

Bu bölümde, tarımsal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ve farklı azot formlarını bünyesinde barındıran UAN, NPK ve UF bazlı sıvı gübre çözeltilerinin temel özellikleri ve azot içerikleri incelenmiştir. Deney süreçlerinde inhibitör etkilerinin doğru bir şekilde kıyaslanabilmesi ve kontrol grubu oluşturulması amacıyla, öncelikle inhibitör içermeyen üç farklı standart sıvı çözelti (Ç1, Ç2 ve Ç3) laboratuvar koşullarında hazırlanmıştır. Hazırlanan bu temel çözeltiler sırasıyla; UAN bazlı, makro element (NPK) bazlı ve mikro element katkılı UF bazlı sıvı gübre formülasyonlarını temsil etmektedir. Araştırma kapsamında hazırlanan bu standart çözeltilerin formülasyonlarında kullanılan hammadde bileşenleri, bu bileşenlerin karışımdaki fonksiyonları ve kütleli karışım oranları (%) Çizelge 4.1’de detaylı olarak sunulmuştur.

Çizelge 4.1. İnhibitör içermeyen standart sıvı çözeltilerin (Çözelti 1, 2 ve 3) hammadde bileşenleri

Bileşen	Fonksiyonu	Ç ₁ kütle (g)	Ç ₁ (%)	Ç ₂ kütle (g)	Ç ₂ (%)	Ç ₃ kütle (g)	Ç ₃ (%)
Üre (%46 N)	Azot kaynağı	35,00	35,00	22,00	2,20	-	-
Amonyum nitrat	Nitrat ve amonyum kaynağı	48,00	48,00	-	-	-	-
Saf su	Çözücü	17,00	17,00	920,00	92,00	-	-
MAP (11-52-0)	Fosfor ve azot kaynağı	-	-	25,00	2,50	-	-
Potasyum nitrat	Potasyum kaynağı	-	-	33,00	3,33	-	-
Sıvı UF	Yavaş salınımlı azot kaynağı	-	-	-	-	51,68	51,68
Fe-EDTA	Demir kaynağı	-	-	-	-	20,00	20,00
Zn-EDTA	Çinko kaynağı	-	-	-	-	16,66	16,66
Mn-EDTA	Mangan kaynağı	-	-	-	-	8,33	8,33
Cu-EDTA	Bakır kaynağı	-	-	-	-	3,33	3,33
Toplam		100	100	1000,00	100	100,00	100

4.1.1. Çözelti 1, 2 ve 3'ün yorumlanması ve tartışılması

Çalışmada üç farklı sıvı gübre çözeltisi hazırlanmıştır. Karışımlarda azot kaynağı olarak üre, amonyum nitrat, MAP, potasyum nitrat ve sıvı UF tercih edilirken; çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere karışım kütleleri farklı tutulmuştur. Çözelti 1 ve 3, 100 g kütleler halinde hazırlanmıştır. Çözelti 2 ise 1000 g değerine tamamlanmıştır. Bileşenlerin türü ve miktarı, ürünün teorideki azot miktarını etkilemiştir.

UAN içeren Çözelti 1 şeffaf bir görünüme sahiptir. Söz konusu çözeltiye eklenen üre (%46 N) ve amonyum nitrat (%34 N), karışımın toplam azot derişimini %32,42 seviyesine ulaştırmaktadır. Çözelti 2 ise NPK içeren seyreltik bir çözeltilidir. Kullanılan 920 g su, azot derişimini düşürerek %1,72'ye indirmiştir. Fakat çözelti, eklenen MAP ve potasyum nitrattan elde edilen fosfor ve potasyumla desteklenmiştir. Sıvı UF içeren Çözelti 3'ün azot oranı ise %14,47 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, karışımdaki yavaş salınımlı polimer yapıdaki azotu ve şelatlı mikro elementleri ifade etmektedir. Çözeltiler arasındaki bu belirgin azot farkları, tamamen ürünlerin hedeflenen kütleli oranlarına göre ayarlamalardır.

Hazırlanan bu üç çözeltilerde herhangi bir çökelme ya da faz ayrımı gözlenmemiştir. Bu durum, tuzların ve şelatlı elementlerin sıvı fazda birbiriyle fiziksel

olarak uyumlu olduğunu göstermektedir. Uygun çözücü hacmi ve başarıyla gerçekleştirilen hazırlanma yöntemi sonucunda, istenilen yapıda homojen çözeltiler üretilmiştir.

4.2. Tek İnhibitörlü Sıvı Çözeltilerin (Ç4, Ç5, Ç6 ve Ç7) Analizi

Araştırma kapsamında, UAN-32 ve NPK baz sıvılarına farklı koruyucu maddelerin eklenmesiyle Ç4, Ç5, Ç6 ve Ç7 kodlu çözeltiler oluşturulmuştur. Seyreltici olarak saf suyun kullanıldığı Ç4 karışımında, UAN-32 baz sıvısına sıvı formdaki Limus üreaz inhibitörü ilave edilmiştir. Temel sıvı olarak NPK'nın tercih edildiği diğer üç karışımında ise katı haldeki inhibitörler kullanılmıştır. Ç5 çözeltisine üreaz inhibitörü olan NBPT, Ç6 çözeltisine ise nitrifikasyon inhibitörü olan DMPP eklenmiştir. Ç7 karışımında ise azot kayıplarını engellemek amacıyla hem NBPT hem de DCD inhibitörleri bir araya getirilmiştir. Geliştirilen dört farklı karışımın içerdiği hammaddeler, sistemdeki işlevleri ve kütleli oranları Çizelge 4.2'de detaylandırılmaktadır.

Çizelge 4.2. İnhibitör katkılı sıvı çözeltilerin (Çözelti 4, 5, 6 ve 7) formülasyon bileşimi ve hammadde miktarları

Bileşen	Fonksiyonu	Ç ₄ (g)	Ç ₄ (%)	Ç ₅ (g)	Ç ₅ (%)	Ç ₆ (g)	Ç ₆ (%)	Ç ₇ (g)	Ç ₇ (%)
Çözelti 1 (UAN-32)	Baz sıvı	95,00	95,00	-	-	-	-	-	-
Çözelti 2 (NPK)	Baz sıvı	-	-	1000,00	99,985	1000,00	99,997	1000,00	99,835
Saf su	Seyreltici	4,90	4,90	-	-	-	-	-	-
Limus (Sıvı)	Üreaz inhibitörü	0,10	0,10	-	-	-	-	-	-
NBPT (Katı)	Üreaz inhibitörü	-	-	0,15	0,015	-	-	0,15	0,015
DMPP (Katı)	Nitrifikasyon inhibitörü	-	-	-	-	0,03	0,003	-	-
DCD (Katı)	Nitrifikasyon inhibitörü	-	-	-	-	-	-	1,50	0,150
Toplam		100	100	1000,15	100	1000,03	100	1001,65	100

4.2.1. Çözelti 4, 5, 6 ve 7'nin yorumlanması ve tartışılması

Çizelge 4.2 Çözelti 4, 5, 6 ve 7'nin kütleli bileşimlerini içermektedir. Bu çözeltiler, daha önce hazırlanan UAN ve NPK bazlarına inhibitörler (Limus, NBPT, DMPP, DCD) eklenerek oluşturulmuştur. Bu çözeltilerin hazırlanmasındaki iki ana amaç; inhibitörlerin sıvı faz içerisindeki kimyasal uyumluluğu test etmek ve araştırmaktır.

İnhibitörler karışımlara çok düşük kütle oranlarında (%0,003- %0,165) dahil edilmiştir. Bu durum çözeltilerdeki azot miktarını olumsuz yönde etkilememiştir. Örneğin Çözelti 4'te 95 g UAN sıvısı kullanılmıştır. Buna 4,90 g saf su ve 0,10 g Limus ilave edilerek 100 g yeni bir sıvı hazırlanmıştır. Elde edilen ürün %30,80 oranında azot içermektedir. Böylece inhibitör ilavesine rağmen sıvının azot miktarı korunmuştur.

NPK içeren çözeltilerde de benzer bir durum ortaya çıkmıştır. Çözelti 5'te 1000 g NPK bazına 0,15 g NBPT, Çözelti 6'da ise 0,03 g DMPP eklenmiştir. Bu işlemler sonucunda azot miktarı etkilenmemiş ve %1,71 seviyesinde kalmıştır. Çözelti 7'de ise üreaz ve nitrifikasyon inhibitörleri aynı anda eklenmiştir (0,15 g NBPT ve 1,50 g DCD). Toplam kütle 1001,65 g değerine çıksa bile azot oranı yine %1,71'de tutulmuştur. Bu hesaplamalar çok net bir durumu göstermektedir. Eklenen inhibitörler, gübrenin azot miktarını azaltmadan azotu topraktaki yıkanma ve buharlaşma kayıplarına karşı koruma altına almıştır.

Hazırlanan sıvıların fiziksel kararlılığı oldukça yüksektir. Tüm inhibitörler çözelti içerisinde tamamen çözünmüş ve homojen şekilde dağılmıştır. UAN ve NPK gibi tuz oranı yüksek ortamlarda bile faz ayrımı ya da çökelme gözlenmemiştir. Bu durum, hazırlanan çözeltilerin yapısal kararlılığa sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

4.3. Kompleks Sıvı Çözeltilerin (Ç8, Ç9 ve Ç10) Analizi

Araştırma kapsamında farklı azot formlarını ve koruyucu katkı maddelerini test etmek amacıyla Ç8, Ç9 ve Ç10 olarak adlandırılan üç farklı sıvı çözelti hazırlanmıştır. Saf suyun çözücü olarak kullanıldığı Ç8 karışımı; hızlı ve yavaş salınımlı azot kaynakları ile fosfor ve potasyum takviyelerini içermektedir. UAN-32 baz sıvısı kullanılarak oluşturulan Ç9 karışımında sadece fosfor ilavesi tercih edilmiştir. Yine UAN-32 temelli hazırlanan Ç10 çözeltisine ise DCD ve pH düşürücü ATS eklenmiştir. Geliştirilen üç farklı sıvı karışımın içerdiği hammaddeler, kullanım amaçları ve kütleli oranları Çizelge 4.3'te detaylandırılmıştır.

Çizelge 4.3. Çözelti 8, 9 ve 10'un formülasyon bileşimi ve hammadde miktarları

Bileşen	Fonksiyonu	Ç8 (g)	Ç8 (%)	Ç9 (g)	Ç9 (%)	Ç10 (g)	Ç10 (%)
UAN-32	Baz sıvı	-	-	95,00	95,000	94,00	94,000
MAP	Fosfor ve azot kaynağı	25,00	2,500	5,00	5,000	-	-
Potasyum nitrat	Potasyum kaynağı	33,00	3,300	-	-	-	-
Üre	Hızlı azot kaynağı	11,00	1,100	-	-	-	-
Sıvı UF	Yavaş azot kaynağı	11,00	1,100	-	-	-	-
Saf su	Çözücü	920,00	92,000	-	-	-	-
ATS	pH düşürücü	-	-	-	-	5,00	5,000
DCD	Nitrifikasyon inhibitörü	-	-	-	-	1,00	1,000
Toplam		1000,00	100	100	100	100	100

4.3.1. Çözelti 8, 9 ve 10'un yorumlanması ve tartışılması

Çalışmanın bu bölümünde çok bileşenli çözeltiler (Ç8, Ç9 ve Ç10) hazırlanmıştır. Çizelge 4.3 bu kompleks sıvıların kütle oranlarını göstermektedir. Amaç, gübrenin besleme ve koruma gibi farklı özelliklerini tek bir üründe birleştirmektir. Çözelti 8, hızlı ve yavaş salınımlı azot kaynaklarını bir arada barındıran bir yapıdadır. Çözeltide üre ve sıvı UF eşit oranlarda karıştırılmıştır. Fosfor ve potasyum ihtiyacı için MAP ve potasyum nitrat kullanılmıştır. Yapılan kütle hesaplamaları, karışımın %1,52 azot içerdiğini doğrulamaktadır. Çözelti 9 formülasyonunda, UAN içerisine 5 g MAP eklenmiştir. Bu sayede azot oranı %31,35 seviyesinde tutulmuştur. Çözelti 10 ise üç farklı işlevi tek çözeltilde taşımaktadır. Karışım UAN, ATS ve DCD içermektedir. Bu sayede ürün hem pH düzenleyici hem de azot miktarını koruyucu bir özellik kazanmıştır. Çözeltinin toplam azot derişimi %30,47 olarak ölçülmüştür. Hazırlanan tüm bu formüllerin tamamı fiziksel olarak son derece kararlıdır. Farklı özelliklerdeki tuzlar birbiriyle uyum içerisinde çözünmüştür. Karışımlarda hiçbir çökelme gözlenmemiştir. Sonuç olarak, hazırlanan karışımların yapısal kararlılığı başarıyla sağlanmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması boyunca yürütülen deneylerden elde edilen temel bulgular; yavaş salınlı gübrelerin ve inhibitörlerin tarımsal ekosistemdeki yerini ve çevresel riskleri önleme potansiyelini net bir biçimde ortaya koymaktadır.

Araştırma sürecinde ulaşılan genel sonuçların değerlendirilmesiyle, doğru gübre yönetimine ve gelecekte yapılacak uygulamalı çalışmalara yön verilmesi amaçlanmaktadır.

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, bitki besleme yöntemlerini geliştirmek amacıyla yeni nesil sıvı gübre çözeltileri hazırlanmıştır. Çalışma kapsamında hazırlanan sıvı çözeltiler, bitkinin farklı dönemlerdeki besin ihtiyaçlarını tek bir uygulamada karşılayacak şekilde planlanmıştır. Hazırlanan bu sıvıların kütleli bileşen oranları hesaplanmış ve referans değerler oluşturulmuştur.

Araştırmanın en önemli bulgularından biri, inhibitör kullanımının sıvı gübrelerin makro elementlerin miktarına olan etkisidir. Sıvılara eklenen üreaz ve nitrifikasyon inhibitörleri (NBPT, DCD, DMPP ve Limus), ürünlerin kütleli azot yüzdesinde hiçbir kayba yol açmamıştır. Çözeltilere kütlece çok düşük oranlarda (%0,003- %0,165) eklenen bu inhibitörler, sıvıların azot derişimini düşürmemiştir. Yapılan matematiksel hesaplamalar, sıvı çözeltilerin konsantre yapısının korunduğunu göstermiştir. Bu uygulama sayesinde sıvı gübreler, topraktaki buharlaşma ve nitrat yıkanmasına karşı koruyucu bir özellik kazanmıştır.

Çalışmanın son aşamasında ise çok bileşenli çözeltiler geliştirilmiştir. Bu gruptaki çözeltilerde, bitki besleme ve koruma gibi farklı hedefler tek bir formülasyonda toplanmıştır. Çözelti 8'de hızlı salınlı üre ve yavaş salınlı sıvı UF aynı çözelti içerisinde bir araya getirilmiştir. Çözelti 9'da UAN sıvısı, fosfor kaynağı olan MAP ile zenginleştirilmiştir. Çözelti 10 ise çalışmanın en kapsamlı formülü olarak öne çıkmaktadır. Bu çözeltide UAN, pH düşürücü ATS ve azot koruyucu DCD ile başarılı bir şekilde reaksiyona sokulmuştur. Hazırlanan on farklı sıvı formülasyonun tamamı laboratuvar ortamında fiziksel kararlılık testlerini geçmiştir. Çözeltilerde, çözünme davranışları ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı hammaddeler kullanılmıştır. Yoğun tuz içeriğine ve asidik maddelere rağmen çözeltilerde çökme ya da faz ayrımı gözlenmemiştir. Bu sonuçlar, tercih edilen çözücü oranlarının ve

karıştırma yöntemlerinin doğruluğunu kanıtlamaktadır. Geliştirilen bu formülasyonlar, sıvı gübre teknolojisi için yenilikçi ve güvenilir birer alternatif olmuştur.

5.2 Öneriler

Bu çalışmada UAN bazlı ve inhibitör katkılı sıvı gübreler laboratuvar ortamında başarıyla hazırlanmıştır. Fiziksel kararlılığı kanıtlanan bu sıvıların tarla ve sera koşullarındaki etkileri araştırılmalıdır. Topraktaki amonyak buharlaşması ve azot yıkanması gibi kayıplar sahada ölçülmelidir. Üretilen gübrelerin farklı toprak ve iklim koşullarındaki performansı bitki üzerinde test edilmelidir. Laboratuvar ortamında elde edilen bulguların ticari ve tarımsal geçerliliği için uzun süren saha testleri şarttır.

Üretilen UAN ve NPK bazlı tuz oranı yüksek olan çözeltilerdeki inhibitörlerin uzun vadeli dayanıklılıkları farklı sıcaklık koşullarında incelenmelidir. İlerleyen çalışmalarda, bu karışımlara çinko ya da bor gibi mikro elementler katılabilir. Böylece gübrelerin bitkiye özgü, hedef odaklı kullanımı geliştirilecektir. Ayrıca, amonyum tiyosülfat (ATS) gibi koruyucu bileşenlerin sıvı formdaki dozajları yeniden optimize edilerek faz ayrışması ve çökme riskleri tamamen ortadan kaldırılabilir. Hazırlanan bu çok bileşenli sıvı çözeltilerin zamanla uğradığı kimyasal değişimler detaylıca incelenmelidir. Bu amaçla, sıvı ortamda gerçekleşen reaksiyon hızlarının analizinde HPLC ve FTIR gibi cihazlardan yararlanılmalıdır. Özellikle aynı çözeltideki DCD, NPBT ve yavaş salınımlı UF polimeri arasındaki etkileşim mekanizmaları çözülmelidir. Bu analizler, sıvı gübre literatürüne önemli bir teorik temel kazandıracaktır.

Laboratuvar ortamında geliştirilen bu yenilikçi formülasyonların endüstriyel ölçekteki üretimleri araştırılmalıdır. Tonajlı üretim süreçlerine geçilmeden önce maliyet-fayda analizi yapılmalıdır. Ana hedef, çiftçiler için ekonomik, uzun ömürlü ve verimi artıran tarımsal ürünler geliştirmektir. Bu doğrultuda üniversite-sanayi iş birlikleri teşvik edilmelidir. Elde edilen nitelikli ürünlerin ticarileşme süreçleri detaylı bir şekilde planlanmalıdır.

6. KAYNAKLAR

- Abalos, D., Jeffery, S., Sanz-Cobena, A., Guardia, G., ve Vallejo, A. (2014). Meta-analysis of the effect of urease and nitrification inhibitors on crop productivity and nitrogen use efficiency. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 189, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.03.036>
- Afshar, R. K., Ruiyu, L., Yesuf, A. M., ve Chengci, C. (2018). Agronomic effects of urease and nitrification inhibitors on ammonia volatilization and nitrogen utilization in a dryland farming system: Field and laboratory investigation. *Journal of Cleaner Production*, 172, 4130–4139. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.105>
- Akalın, G. O. (2019). Kontrollü ve yavaş salım gübre sistemleri. A. Öztekin, N. Ertekin Binbay ve A. Demirçalı (Ed.), *Fen bilimleri ve matematik alanında araştırma makaleleri içinde* (s. 99–112). Gece Kitablığı.
- Amberger, A. (1989). Research on dicyandiamide as a nitrification inhibitor and future outlook. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 20(19–20), 1933–1955. <https://doi.org/10.1080/00103628909368196>
- Amberger, A., ve Vilsmeier, K. (1979). Dicyandiamidabbau in Quarzsand und Boden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 142(6), 778–785.
- Atalay, S. T. (2020). *Bitki atıklarından yavaş salımlı gübre üretimi için kitosan kapsül hazırlama* [Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi]. YÖK Ulusal Tez Merkezi.
- Barth, G., Otto, R., Mira, A. B., Ferraz-Almeida, R., Vitti, A. C., Cantarella, H., ve Vitti, G. C. (2020). Performance of enhanced efficiency nitrogen fertilizers in green-harvesting sugarcane. *Agrosystems, Geosciences and Environment*, 3(1), Article e20015. <https://doi.org/10.1002/agg2.20015>
- Bobbink, R., Hicks, K., Galloway, J., Spranger, T., Alkemade, R., Ashmore, M., Bustamante, M., Cinderby, S., Davidson, E., Dentener, F., Emmett, B., Erisman, J. W., Fenn, M., Gilliam, F., Nordin, A., Pardo, L., ve de Vries, W. (2010). Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity: A synthesis. *Ecological Applications*, 20(1), 30–59. <https://doi.org/10.1890/08-1140.1>
- Bremner, J. M. (1995). Recent research on problems in the use of urea as a nitrogen fertilizer. *Fertilizer Research*, 42, 321–329. <https://doi.org/10.1007/BF00750524>
- Byrne, M. P., Tobin, J. T., Forrestal, P. J., Danaher, M., Nkwonta, C. G., Richards, K., Cummins, E., Hogan, S. A., ve O’Callaghan, T. F. (2020). Urease and nitrification inhibitors—as mitigation tools for greenhouse gas emissions in sustainable dairy systems: A review. *Sustainability*, 12(15), 6018. <https://doi.org/10.3390/su12156018>
- Cantarella, H., Otto, R., Soares, J. R., Silva, A. G., ve de Brito, S. (2018). Agronomic efficiency of NBPT as a urease inhibitor: A review. *Journal of Advanced Research*, 13, 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2018.05.008>

- Carmona, G., Christianson, C. B., ve Byrnes, B. H. (1990). Temperature and low concentration effects of the urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide (nBTPT) on ammonia volatilization from urea. *Soil Biology and Biochemistry*, 22(7), 933-937. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(90\)90132-J](https://doi.org/10.1016/0038-0717(90)90132-J)
- Chandra, P. K., Ghosh, K., ve Varadachari, C. (2009). A new slow-releasing iron fertilizer. *Chemical Engineering Journal*, 155(1-2), 451-456. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.017> buna kadar koontrol
- Chaves, B., Opoku, A., De Neve, S., Boeckx, P., Van Cleemput, O., ve Hofman, G. (2006). Influence of DCD and DMPP on soil N dynamics after incorporation of vegetable crop residues. *Biology and Fertility of Soils*, 43(1), 62-68. <https://doi.org/10.1007/s00374-005-0061-6>
- Dağlıoğlu, M. (2012). *Determination of performances of slow release fertilizers* [Yüksek lisans tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi]. ODTÜ OpenETD. <https://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12614486/index.pdf>
- Danaher, M., Jordan, K. N., ve O'Keeffe, M. (2013). Identification of existing and emerging chemical residue contamination concerns in milk. *Irish Journal of Agricultural and Food Research*, 52(2), 173-183.
- Dawar, K., Zaman, M., Rowarth, J. S., Blennerhassett, J. ve Turnbull, M. H. (2011). Urease inhibitor reduces N losses and improves plant-bioavailability of urea applied in fine particle and granular forms under field conditions. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 144(1), 41-50. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.08.007>
- De Klein, C. A. M., Cameron, K. C., Di, H. J., Rys, G., Monaghan, R. M., ve Sherlock, R. R. (2011). Repeated annual use of the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) does not alter its effectiveness in reducing N₂O emissions from cow urine. *Animal Feed Science and Technology*, 166-167, 480-491. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2011.04.076>
- Dennis, S. J., Cameron, K. C., Di, H. J., Moir, J. L., Staples, V., Sills, P., ve Richards, K. G. (2012). Reducing nitrate losses from grazed grassland in Ireland using a nitrification inhibitor (DCD). *Biology and Environment: Proceedings of the Royal Irish Academy*, 112B, 79-89. <https://doi.org/10.3318/BIOE.2012.08>
- Di, H. J., ve Cameron, K. C. (2004). Effects of temperature and application rate of a nitrification inhibitor, dicyandiamide (DCD), on nitrification rate and microbial biomass in a grazed pasture soil. *Australian Journal of Soil Research*, 42(8), 927-932. <https://doi.org/10.1071/SR04050>
- Engel, R. E., Jones, C., ve Wallander, C. J. (2011). Ammonia volatilization from urea and mitigation by NBPT following surface application to cold soils. *Soil Science Society of America Journal*, 75(6), 2348-2357. <https://doi.org/10.2136/sssaj2011.0229>
- Engel, R. E., Towey, B. D., ve Gravens, E. (2015). Degradation of the urease inhibitor NBPT as affected by soil pH. *Soil Science Society of America Journal*, 79(6), 1674-1683. <https://doi.org/10.2136/sssaj2015.05.0169>

- Fernando, V., ve Roberts, G. R. (1976). The partial inhibition of soil urease by naturally occurring polyphenols. *Plant and Soil*, 44(1), 81–86. <https://doi.org/10.1007/bf00016957>
- Fu, J., Wang, C., Chen, X., Huang, Z., ve Chen, D. (2018). Classification research and types of slow controlled release fertilizers (SRFs) used: A review. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 49(18), 2219–2230. <https://doi.org/10.1080/00103624.2018.1499757>
- Fu, Q., Abadie, M., Bland, A., Clvd, I. M., ve Hirsch, P. R. (2020). Effects of urease and nitrification inhibitors on soil N, nitrifier abundance and activity in a sandy loam soil. *Biology and Fertility of Soils*, 56(2), 185–194. <https://doi.org/10.1007/s00374-019-01411-5>
- Galloway, J. N., Dentener, F. J., Capone, D. G., Boyer, E. W., Howarth, R. W., Seitzinger, S. P., Asner, G. P., Cleveland, C. C., Green, P. A., Holland, E. A., Karl, D. M., Michaels, A. F., Porter, J. H., Townsend, A. R., ve Vörösmarty, C. J. (2004). Nitrogen cycles: Past, present, and future. *Biogeochemistry*, 70(2), 153–226. <https://doi.org/10.1007/s10533-004-0370-0>
- Gözener, B., Sayılı, M. ve Yurdabakan, M. (2016). Önemli ürünlerde gübre kullanım durumu: Tokat ili Kazova yöresi örneği. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 33(2), 41-47. <https://doi.org/10.13002/jafag959>
- Guertal, E. A. (2009). Slow-release nitrogen fertilizers in vegetable production: A review. *HortTechnology*, 19(1), 16–19. <https://doi.org/10.21273/HORTTECH.19.1.16>
- Guo, Y., Zhang, M., Liu, Z., Tian, X., Zhang, S., Zhao, C., ve Lu, H. (2018). Modeling and optimizing the synthesis of urea-formaldehyde fertilizers and analyses of factors affecting these processes. *Scientific Reports*, 8(1), 4504.
- Güçdemir İH (2006). Türkiye gübre ve gübreleme rehberi. Güncelleştirilmiş ve genişletilmiş 5. Baskı. Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları, Genel Yayın No: 231. Ankara, p. 424.
- Haktanır, K., ve Arcak, S. (1997). *Toprak biyolojisi: Toprak ekosistemine giriş*. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları.
- Hendrickson, L. L., ve Douglass, E. A. (1993). Metabolism of the urease inhibitor N-(n-butyl)thiophosphoric triamide (NBPT) in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 25(11), 1613–1618.
- Hyman, M. R., Russell, S. A., Ely, R. L., Williamson, K. J., ve Arp, D. J. (1995). Inhibition, inactivation, and recovery of ammonia-oxidizing activity in cometabolism of trichloroethylene by *Nitrosomonas europaea*. *Applied and Environmental Microbiology*, 61(4), 1480–1487.
- Indyk, H. E., ve Woollard, D. C. (2020). Contaminants of milk and dairy products: Nitrates and nitrites as contaminants. In *Reference Module in Food Science*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.23056-4>

- Kadıoğlu, B. (2021). Toprak kirliliği ile kimyasal gübre kullanımı arasındaki olası bağlantıların incelenmesi. *Muş Alparslan Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 1(2), 26–38. <https://dergipvd.org.tr/tr/pub/maujan/issue/69491/1106495>
- Kelliher, F. M., Clough, T. J., Clvd, H., Rys, G., ve Sedcole, J. R. (2008). The temperature dependence of dicyandiamide (DCD) degradation in soils: A data synthesis. *Soil Biology and Biochemistry*, 40(7), 1878–1882. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.03.013>
- Klimczyk, M., Siczek, A., ve Schimmelpfennig, L. (2021). Improving the efficiency of urea-based fertilization leading to reduction in ammonia emission. *Science of the Total Environment*, 771, 145483. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145483>
- Konyalı, S. (2016). Türkiye’de gübre üretimi ve uygulanan politikalar. *12. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi Bildiri Kitabı* (Cilt 3, ss. 2041-2048). Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi.
- Lan, T., Han, Y., Roelcke, M., Nieder, R., ve Cai, Z. (2013). Effects of the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) on gross N transformation rates and mitigating N₂O emission in paddy soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 67, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.08.021>
- Lasisi, C. R., Akinremi, O. O., ve Kumaragamage, D. (2020). Stability of stored N-(n-butyl) thiophosphoric triamide (NBPT) treated urea-based fertilizers. *Canadian Journal of Soil Science*, 100(3), 261–269. <https://doi.org/10.1080/00103624.2020.1744632>
- Liu, Y., Li, J., Ma, R., Dong, Y., Huang, S., Sao, J., Jiang, Y., Ma, L., ve Cheng, D. (2020). Determination of residual formaldehyde in urea-formaldehyde fertilizer and formaldehyde release from urea-formaldehyde fertilizer during decomposition. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(8), 2191–2198. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01761-9>
- Manunza, B., Deiana, S., Pintore, M., ve Gessa, C. (1999). The binding mechanism of urea, hydroxamic acid and N-(N-butyl)-phosphoric triamide to the urease active site: A comparative molecular dynamics study. *Soil Biology and Biochemistry*, 31(6), 789–796. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(98\)00155-2](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(98)00155-2)
- Mazzei, L., Cianci, M., Contaldo, U., ve Ciurli, S. (2019). Insights into urease inhibition by N-(n-butyl) phosphoric triamide through an integrated structural and kinetic approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67(8), 2127–2138. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b04791>
- Mazzei, L., Cianci, M., Contaldo, U., Musiani, F., ve Ciurli, S. (2017). Urease inhibition in the presence of N-(n-butyl)thiophosphoric triamide, a suicide substrate: Structure and kinetics. *Biochemistry*, 56(40), 5391–5404. <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.7b00750>
- Medina, R., ve Radel, R. J. (1988). Mechanisms of urease inhibition. In B. R. Bock and D. E. Kissel (Eds.), *Ammonia volatilization from urea fertilizers* (Bulletin Y-206, pp. 137–174). Tennessee Valley Authority, National Fertilizer Development Center.

- Morales, S. E., Jha, N., ve Saggar, S. (2015). Impact of urine and the application of the nitrification inhibitor DCD on microbial communities in dairy-grazed pasture soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 88, 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.06.009>
- Nardi, P., Neri, U., ve Di Matteo, G. (2018). Nitrogen release from slow-release fertilizers in soils with different microbial activities. *Pedosphere*, 28(2), 332–340.
- Oertli, J. J., ve Lunt, O. R. (1962). Controlled release of fertilizer minerals by encapsulating membranes: I. Factors influencing the rate of release. *Soil Science Society of America Journal*, 26(6), 579–583. <https://doi.org/10.2136/sssaj1962.03615995002600060019x>
- Öztürk, H., Küçükyıldırım, H. ve Aydemir, S. (2024). Gübre uygulamalarında kontrollü ve yavaş salım sistemleri. Ş. Tümür ve Z. Güneş (Ed.), *Ziraat, orman ve su ürünleri alanında akademik çalışmalar IV* içinde (ss. 30-31). İksad Yayınevi.
- Panday, D., Mikha, M. M., Collins, H. P., Jin, V. L., Kaiser, M., Cooper, J., Malakar, A., ve Maharjan, B. (2020). Optimum rates of surface-applied coal char decreased soil ammonia volatilization loss. *Journal of Environmental Quality*, 49(2), 256–267. <https://doi.org/10.1002/jeq2.20023>
- Patil, S. S. (2023). Controlled and slow-release fertilizers. Y. V. Singh (Ed.), *Emerging trends in agriculture sciences* (Vol. 13, s. 23–35) içinde. Integrated Publications. <https://doi.org/10.22271/int.book.237>
- Qiao, C., Liu, L., Hu, S., Compton, J. E., Gries, C., ve Li, Q. (2015). How inhibiting nitrification affects nitrogen cycle and reduces environmental impacts of anthropogenic nitrogen input. *Global Change Biology*, 21(3), 1249–1257. <https://doi.org/10.1111/gcb.12802>
- Sharaf, S. M. (2019). *Toprakta bazı besin elementlerinin gölgeleme ve gübrelemeye bağlı değişimi* [Yüksek lisans tezi, Kastamonu Üniversitesi]. YÖK Ulusal Tez Merkezi.
- Shaviv, A. ve Mikkelsen, R. (1993). Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation: A review. *Fertilizer Research*, 35(1–2), 1–12. <https://doi.org/10.1007/BF00750215>
- Shaviv, A. (2001). Advances in controlled-release fertilizers. *Advances in Agronomy*, 71, 1–49. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(01\)71011-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(01)71011-5)
- Smith, B., Richards, R. L., ve Newton, W. E. (2004). *Catalysts for nitrogen fixation: Nitrogenases, relevant chemical models and commercial processes*. Kluwer Academic Publishers.
- Soares, J. R., Cantarella, H., ve de Campos Menegale, M. L. (2012). Ammonia volatilization losses from surface-applied urea with urease and nitrification inhibitors. *Soil Biology and Biochemistry*, 52, 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.04.019>

- Sözen, S. (1995). *Nitrifikasyon-denitrifikasyon kinetiğinin deneysel karakterizasyonu* [Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi].
- Subbarao, G. V., Ito, O., Sahrawat, K. L., Berry, W. L., Nakahara, K., Ishikawa, T., ve Watanabe, T. (2006). Scope and strategies for regulation of nitrification in agricultural systems: Challenges and opportunities. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 25(4), 303–335. <https://doi.org/10.1080/07352680600794232>
- Suter, H. C., Pengthamkeerati, P., Walker, C. ve Chen, D. (2011). Influence of temperature and soil type on inhibition of urea hydrolysis by N-(n-butyl) thiophosphoric triamide in wheat and pasture soils in south-eastern Australia. *Soil Research*, 49(4), 315-319. <https://doi.org/10.1071/SR10243>
- Svane, S., Sigurdarson, J. J., Finkenwirth, F., Eitinger, T. ve Karring, H. (2020). Inhibition of urease activity by different compounds provides insight into the modulation and association of bacterial nickel import and ureolysis. *Scientific Reports*, 10(1), 8503. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65107-9>
- Tasca, F. A., Ernani, P. R., Rogeri, D. A., Gatiboni, L. C., ve Cassol, P. C. (2011). Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 35(2), 493-502. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832011000200018>
- Tecimen, H., ve Sevgi, O. (2009). Orman topraklarında mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen azot dönüşümleri. *Türk Ormancılık Dergisi*, 9(1), 179–189. <https://doi.org/10.18182/tjf.05997>
- 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).
- Uçgun, K., Kelebek, C., Cansu, M., Altındal, M. ve Yalçın, B. (2017). Toprak pH'sını etkileyen bazı materyallerin hububat tarımında kullanımı. *Bahri Dağdaş Bitkisel Araştırma Dergisi*, 6(2), 1-8.
- United Nations Economic Commission for Europe. (2019). *Assessment report on ammonia*. https://unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2019/AIR/EMEP_WGE_Joint_Session/Assessment_Report_on_Ammonia_20190827.pdf
- Viero, F., Menegati, G. B., Carniel, E., Silva, P. R. F., ve Bayer, C. (2017). Urease inhibitor and irrigation management to mitigate ammonia volatilization from urea in no-till corn. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 41, Article e0160567. <https://doi.org/10.1590/18069657rbcs20160567>
- Vilsmeier, K. (1980). Dicyandiamid-Abbau im Boden in Abhängigkeit von der Temperatur. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 143(1), 113–118.
- Wang, H., Köbke, S., ve Dittert, K. (2020). Use of urease and nitrification inhibitors to reduce gaseous nitrogen emissions from fertilizers containing ammonium nitrate and urea. *Global Ecology and Conservation*, 22, e00933. <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00933>

- Watson, C. J. (2005). Urease inhibitors. In *Proceedings of the IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers* (Frankfurt, Germany, June 28–30).
- Yıldırım, S. C., Walker, R. M., Roessner, U., ve Wille, U. (2023). Assessing the efficacy, acute toxicity, and binding modes of the agricultural nitrification inhibitors 3,4-dimethyl-1H-pyrazole (DMP) and dicyandiamide (DCD) with *Nitrosomonas europaea*. *ACS Agricultural Science and Technology*, 3(3), 254-263. <https://doi.org/10.1021/acsagscitech.2c00303>
- Zaman, M., Zaman, S., Adhinarayanan, C., Nguyen, M. L., Nawaz, S., ve Dawar, K. M. (2013). Effects of urease and nitrification inhibitors on the efficient use of urea for pastoral systems. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1–11. <https://doi.org/10.1080/00380768.2013.812940>
- Zhu, Z. L. (1998). The status, problems and countermeasures of nitrogen fertilizer application in China. In Q. K. Li, Z. L. Zhu, ve T. R. Yu (Eds.), *Fertilizer issues of sustainable agriculture development in China* (pp. 28–51). Jiangsu Science and Technology Publisher.