



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAVAŞ SALINIMLI AZOT GÜBRESİNİN TOZ
FORMDA HAZIRLANMASI**
Abdulrauf Adeiza ADAMS

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz-2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Abdulrauf Adeiza ADAMS tarafından hazırlanan “YAVAŞ SALINIMLI AZOT GÜBRESİNİN TOZ FORMDA HAZIRLANMASI” adlı tez çalışması 11/07/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Fatma Nur ARSLAN

.....

Danışman

Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT

.....

Üye

Doç. 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 thesis 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.

Abdulrauf Adeiza ADAMS

Temmuz 2025

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YAVAŞ SALINIMLI AZOT GÜBRESİNİN TOZ FORMDA HAZIRLANMASI

Abdulrauf Adeiza ADAMS

**Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT

2025, 98 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT

Doç. Dr. Fatma Nur ARSLAN

Doç. Dr. Hayriye Nevin GENÇ

Bu tezin amacı, üreaz inhibitörleri, nitrifikasyon inhibitörleri ve polimer bazlı azot kaynaklarının bir arada kullanımıyla katı formda yavaş salımlı yeni nesil azot gübre (YSAG) formülasyonlarının geliştirilmesidir. Araştırma, geleneksel gübrelerin verimsizliklerini ve çevresel etkilerini ele alarak, azot kayıplarını en aza indirirken besin maddelerinin uzun süreli kullanılabilirliğini sağlayan alternatif formülasyonlar sunmayı amaçlamaktadır. Formülasyonlarda üç ana bileşen kullanılmıştır: üreaz inhibitörü olarak N-(n-bütil) tiyofosforik triamid (NBPT), nitrifikasyon inhibitörü olarak disiyandiamid (DCD) ve yavaş salımlı azot matrisi olarak üre-formaldehit (UF) reçinesi. Ayrıca, besin profillerini zenginleştirmek ve fiziksel stabiliteyi artırmak amacıyla amonyum nitrat, monoamonyum fosfat (MAP) ve maltodekstrin gibi çeşitli bağlayıcılar da formülasyonlara dahil edilmiştir.

Çalışma kapsamında, DCD veya MAP içeren kompozit granüller, maltodekstrin ve diğer katkı maddeleriyle kaplanmış üre dahil olmak üzere çeşitli gübre tipleri sistematik olarak formüle edilmiş ve değerlendirilmiştir. UF reçineleri ise polimerizasyon reaksiyonları yoluyla sentezlenmiştir. Her bir formülasyon, kimyasal bileşimi (toplam azot, CWIN, HWIN), fiziksel özellikleri (kaplama homojenliği, doku) ve azot salınım davranışı açısından analiz edilmiştir. Özellikle F9 ve F10 numaralı formülasyonlar, yaklaşık %38,5–38,6 toplam azot içeriği, kontrollü çözünürlük gösteren üre-formaldehit reçinesi ve %73,0 ile %79,7,0 arasında değişen etki indeksleriyle güçlü yavaş salınım performansı sergilemiştir.

Çalışma, inhibitörlerin polimer taşıyıcılarla entegrasyonunun gelişmiş YSAG üretimi için uygulanabilir bir strateji olduğunu doğrulamaktadır. Bu formülasyonlar, besin salınımını bitki alımıyla senkronize ederek azot kullanım verimliliğini (NUE) artırmakta ve sürdürülebilir tarım uygulamalarını desteklemektedir. Sonuç olarak, polimerik ürenin nitrifikasyon ve üreaz inhibitörleriyle birlikte kullanılması, ileri düzey yavaş salımlı azot gübrelerinin üretimi için etkili bir yaklaşımdır. Bu yöntem, yalnızca besin verimliliğini artırmakla kalmayıp aynı zamanda azotun aşırı kullanımına bağlı çevresel sorunlara da çözüm sunmaktadır. Araştırmanın, iklim dirençli ve kaynak etkin tarım için tasarlanmış yeni nesil gübrelerin geliştirilmesine önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Yavaş salımlı gübre, Üre, Amonyum nitrat, N-(n-bütil) tiyofosforik triamid (NBPT), Disiyandiamid (DCD), Azot verimliliği, Üre-formaldehit.

ABSTRACT

MS THESIS

PREPARATION OF SLOW-RELEASE NITROGEN FERTILIZER IN SOLID FORM

Abdulrauf Adeiza ADAMS

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

Advisor: Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT

2025, 98 Pages

Jury

Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT

Doç. Dr. Fatmanur ARSLAN

Doç. Dr. Hayriye Nevin GENÇ

This thesis focuses on the development of solid slow-release nitrogen fertilizers (SRNFs) using a combination of urease inhibitors, nitrification inhibitors, and polymer-based nitrogen sources. The research addresses the inefficiencies and environmental impacts of conventional fertilizers by formulating improved alternatives that provide prolonged nutrient availability while minimizing nitrogen losses. Three major components were utilized in the formulations: N-(n-butyl) thiophosphoric triamide (NBPT) as a urease inhibitor, disiyandiamid (DCD) as a nitrification inhibitor, and urea-formaldehyde (UF) resin as a slow-release nitrogen matrix. Additional materials such as ammonium nitrate, monoammonium phosphate, and various binders (e.g., maltodextrin) were also included to enhance nutrient profiles and improve physical stability.

The study systematically formulated and evaluated multiple fertilizer types, including coated urea, composite granules with DCD or MAP, maltodextrin, and other additives to enhance effectiveness. UF resins were also produced through polymerization reactions. Each formulation was analyzed for its chemical composition (total nitrogen, CWIN, HWIN), physical properties (coating uniformity, texture), and nitrogen release behavior. Several formulations (notably F9 and F10) demonstrated desirable attributes such as high total nitrogen content (~38.5–38.6%), the urea formaldehyde resin shows controlled solubility, and activity indices ranging from 74.2% to 78.7%, indicating strong slow-release performance.

The study confirms that integrating inhibitors with polymeric carriers is a viable strategy for developing advanced SRNFs. These formulations effectively synchronize nutrient release with plant uptake, which is essential for improving nitrogen use efficiency (NUE) and supporting sustainable agricultural practices. The study concludes that combining polymeric urea with nitrification and urease inhibitors is a viable strategy for producing advanced slow-release nitrogen fertilizers. The approach not only enhances nutrient efficiency but also addresses environmental concerns associated with nitrogen overuse. This research contributes to the development of next-generation fertilizers tailored for climate-resilient and resource-efficient farming.

Keywords: Slow-release fertilizer, Urea, Ammonium nitrate, N-(n-butyl) thiophosphoric triamide NBPT, Disiyandiamid (DCD), Nitrogen efficiency, Urea formaldehyde.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakóltesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT danışmanlığında hazırlanarak, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tez konusunun seçiminde, hazırlanmasında ve çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Saygıdeğer Doç. Dr. H. Nevin GENÇ'e, rehberliği ve desteğiyle çalışmamı kolaylaştırdığı için teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, birlikte çalışmaktan onur duyduğum meslektaşlarıma ve lisansüstü öğrencilerine sonsuz teşekkürlerimi iletirim.

Son olarak her daim yanımda olan hayatımdaki en değerli varlığım, sevgili aileme sonsuz sevgi, sabır ve destekleri için teşekkür ederim.

Abdulrauf Adeiza ADAMS
KONYA-2025

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmaların Arka Planı ve Güdülenme (Motivasyon).....	1
1.2. Bitki Besini	1
1.2.1. Birincil kaynağa dayalı sınıflandırma	1
1.2.2. Önem ve miktarlarına dayalı sınıflandırma	2
1.2.3. Hidrojenin potansiyeli (pH)	5
1.3. Problem Durumu.....	6
1.4. Çalışmanın Amacı.....	6
1.5. Çalışmanın Önemi	7
1.6. Çalışma Sınırlamaları.....	7
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	8
2.1. Gübre.....	8
2.2. Azot ve Tarımdaki Rolü.....	9
2.2.1. Azot döngüsü	10
2.2.2. Bitkilerde azot eksikliği	12
2.2.3. Gübre endüstrisinde azot kaynağı.....	12
2.3. Yavaş Salımlı Gübre.....	14
2.3.1. Geleneksel gübreler ile yavaş salımlı gübrelerin karşılaştırılması	15
2.3.2. Yavaş salımlı gübrelerin sınıflandırılması.....	16
2.4. Yavaş Salımlı Azotlu Gübreler.....	17
2.4.1. Yavaş salımlı azot gübresinin kullanımıyla ilgili sorunlar	18
2.5. Yavaş Salımlı Gübre Teknolojileri	18
2.5.1. Fiziksel kaplamalı gübreler.....	19
2.5.2. Yavaş çözünen bileşikler	19
2.5.3. Nitrifikasyon inhibitörleri	20
2.5.4. Üreaz inhibitörleri.....	22
2.5.5. Geliştirme ve üretim süreci öncesinde dikkate alınan faktörler.....	24
2.6. Üre-formaldehit (UF) Gübreleri	25
2.6.1. Üre-formaldehit gübresinin sentezinin arkasındaki kimya.....	26
2.6.2. Üre ile formaldehitin polimerizasyon yoluyla yoğunlaşmasını etkileyen koşullar	28

2.6.3. Üre formaldehit gübresinin sıcak ve soğuk sudaki çözünürlüğe dayalı ürün karakterizasyonu	30
2.6.4. Üre-formaldehit (UF) gübrelerinin özellikleri	32
2.7. Disiyandiamid (DCD)	34
2.7.1. DCD'nin özellikleri	36
2.7.2. DCD'nin avantajları	37
2.7.3. Toprakta DCD ayrışması	38
2.7.4. DCD verimliliğinin artırılması	40
2.8. N-(n-Bütil) Tiyofosforik Triamidin (NBPT)	40
2.8.1 N-(n-bütil) tiyofosforik triamidin (NBPT) çözünürlüğü	42
2.8.2. N-(n-bütil) tiyofosforik triamid (NPBT) kullanımının faydaları	43
2.8.3. N-(n-bütil) tiyofosforik diamidin (NPBT) hidrolizi	44
2.9. Gübre Formülasyonunda Kullanılan Bağlayıcılar	44
2.9.1. Yavaş salınımlı gübre etkinliğini artırmak için kullanılan katkı maddeleri	46
2.10. Araştırma Boşlukları	52
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	53
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar	53
3.2. N-(n-bütil) Tiyofosforik Triamid (NBPT) Formülasyonu	53
3.3. Disiyandiamid (DCD) Karışımı	55
3.4. Üre formaldehit polimerizasyonu	57
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	59
4.1. Gübre Formülasyonlarının Bileşimi ve Besin Elementi Analizi (Formülasyon 1, 2 ve 3)	59
4.1.1. Formülasyon 1, 2 ve 3'ün yorumlanması ve tartışılması	60
4.2. Gübre Formülasyonlarının Bileşimi ve Besin Elementi Analizi (Formülasyon 4 ve 5)	61
4.2.1. Formülasyon 4 ve 5'in yorumlanması ve tartışılması	62
4.3. Gübre Formülasyonlarının Bileşimi ve Besin Elementi Analizi (Formülasyon 6 ve 7)	63
4.3.1. Formülasyon 6 ve 7'nin yorumlanması ve tartışılması	63
4.4. Gübre Formülasyonlarının Bileşimi ve Besin Elementi Analizi (Formülasyon 8)	64
4.5. Gübre Formülasyonlarının Bileşimi ve Besin Elementi Analizi (Formülasyon 9 ve 10)	65
4.5.1. Formülasyon 9 ve 10'un yorumlanması ve tartışılması	66
4.6. Üre-formaldehit Polimerizasyon	67
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	68
5.1. Sonuçlar	68
5.2. Öneriler	68
6. KAYNAKLAR	70

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ppm : milyonda parça
g/mol : mol başına gram

Kısaltmalar

AI	:	Availability Index (Kullanılabilirlik İndeksi)
AN	:	Amonyum Nitrat
AOB	:	Amonyak Oksitleyici Bakteriler
ASN	:	Amonyum Sülfat Nitrat
BASF	:	Badische Anilin und Sodafabrik (a German company)
CAC	:	Kasyon Değişim Kapasitesi
CWIN	:	Cold-Water-Insoluble Nitrogen (Soğuk Suda Çözünmeyen Azot)
CWSN	:	Cold-Water-Soluble Nitrogen (Soğuk Suda Çözünür Azot)
DAP	:	Diamonyum fosfat
DCD	:	Disiyandiamid (Disiyandiamid)
DMTU	:	Dimetilen Triüre (Dimethylene Triurea)
HWIN	:	Hot-Water-Insoluble Nitrogen (Sıcak Suda Çözünmeyen Azot)
HWSN	:	Hot-Water-Soluble Nitrogen (Sıcak Suda Çözünür Azot)
IBDU	:	İzobütiliden Diüre
MAP	:	Monoamonyum fosfat
MDU	:	Metilen Diüre (Methylene Diurea)
NAI	:	Nitrogen Availability Index (Azot Kullanılabilirlik İndeksi)
NBPT	:	N-(n-bütil) tiyofosforik triamidin
NBPT _o	:	(N-(n-butil) fosforik triamid oksit)
NP	:	Azot-Fosfor
NPK	:	Azot-Fosfor-Potasyum
NOB	:	Nitrit Oksitleyici Bakteriler
PPDA	:	Fenilfosfordiamidat
PHBV	:	Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat)
PMHU	:	Pentametilen Hekzaüre (Pentamethylene Hexaurea)
TMPU	:	Tetrametilen Pentaüre (Tetramethylene Pentaurea)
TN	:	Toplam azot
UAN	:	Üre amonyum nitrat
UF	:	Üre-formaldehit
USDA	:	United States Department of Agriculture (Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı)
YSG	:	Yavaş salımlı gübreler

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmaların Arka Planı ve Güdülenme (Motivasyon)

Nüfus artışı ile gıda üretimi arasındaki ilişki, toplum, evre ve teknoloji gibi birçok faktörü içermektedir. Nüfus arttıkça tarıma uygun arazi miktarı azalmakta ve mevcut tarım uygulamaları bu artan talebi karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, yetiştirilebilen gıda miktarını artırmak ve toprak kalitesini korumak için yeni çözümlere acilen ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sorunun önemli bir çözümü daha verimli gübre üretim yöntemleri geliştirmektir. Gübre, modern tarım için hayati öneme sahiptir; toprağın verimli kalmasını sağlarken bitkileri güçlendirerek ürün verimini artırmaktadır. Azot, fosfor ve potasyum gibi temel mineraller gübrelerin yapı taşlarını oluşturmaktadır; dolayısıyla, bu minerallerin üretimini artırmak, tarımsal sistemlerimiz üzerinde önemli ve olumlu bir etki yaratabilir.

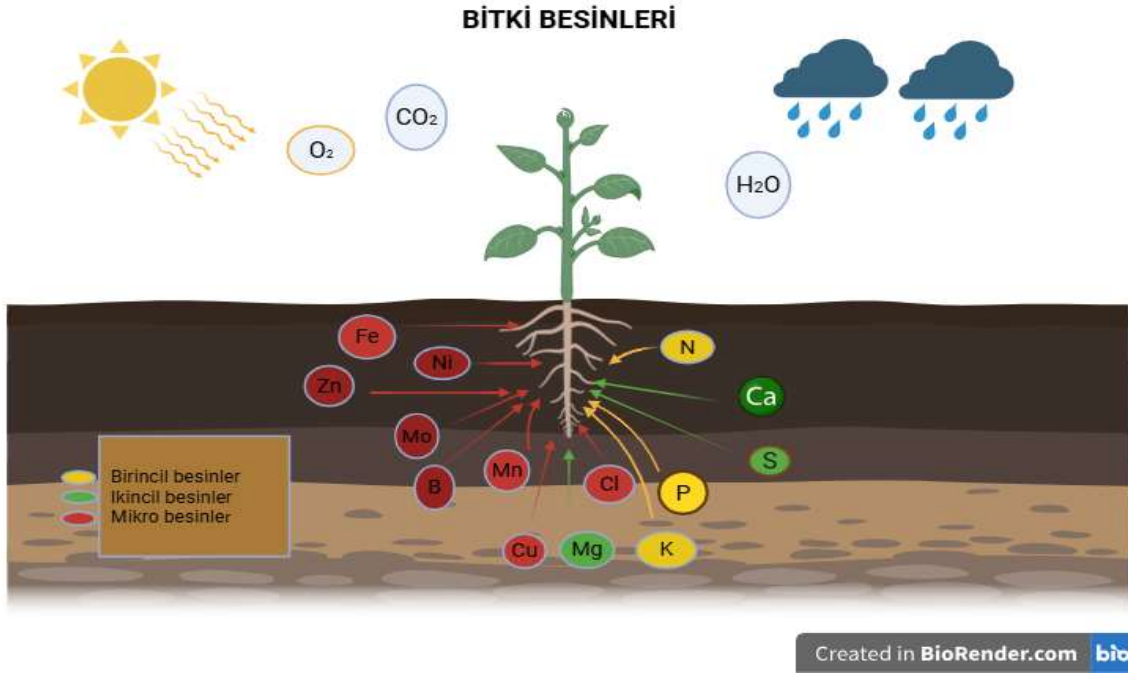
1.2. Bitki Besini

Bitkiler, besin maddelerini i ve dış kaynakları ustaca dengeleyerek çevrelerinden elde ederler. Bitki beslenmesi, bitkilerin gelişimi, büyümesi ve üremesi için gerekli olan besin maddelerini elde etme ve kullanma sürecidir. Tüm canlılar gibi, bitkiler de solunum, fotosentez ve proteinler ile karbondhidratlar gibi diğer moleküllerin oluşturulması gibi temel görevleri yerine getirmek için belirli maddelere ve elementlere ihtiyaç duyarlar.

1.2.1. Birincil kaynağa dayalı sınıflandırma

Bu bitkilerin besin alımları iki ana kaynakta sınıflandırılır.

- Mineral olmayan besin
- Mineral besinler



Şekil 1.1. Bitkilerin büyümesi için gerekli olan mineral ve mineral olmayan elementler

Mineral olmayan besin maddeleri olarak bilinen organik maddeler bitkilerin büyümesi ve gelişmesi için gereklidir. Havadan ve sudan fotosentez gibi süreçler aracılığıyla alınan karbon, hidrojen ve oksijen gibi elementleri içerirler (Şekil 1.1). Buna karşılık, mineral besin maddeleri, bitkilerin belirli fizyolojik süreçleri desteklemek için topraktan veya sudan alındığı inorganik maddelerdir. Bu mineraller, azot, fosfor ve potasyum gibi makro besin maddelerini ve demir, çinko ve manganez gibi mikro besin maddelerini içerir (Tedersoo vd., 2020). Bitkilerin sağlıklı ve üretken olması için hem mineral hem de mineral olmayan besin maddelerinin emilmesi ve kullanılması gerekir. Mineral besin maddelerinin bitki metabolizmasında, enzim fonksiyonlarında ve gelişim süreçlerinde çeşitli faaliyetleri vardır. Mineral olmayan besin maddelerinden karbon, bitkilerde enerji üretimi ve yapısal bileşenler için gereklidir (B. Liu vd., 2015). Bitkilerin çevresel streslere, besin eksikliklerine ve genel besin emilim verimliliğine verdiği yanıtlar, mineral olmayan ve mineral besin maddeleri arasındaki denge tarafından etkilenir (Chen vd., 2018).

1.2.2. Önem ve miktarlarına dayalı sınıflandırma

Bitki besin maddeleri, önemlerine ve bitkilerin optimal büyüme ve gelişme için gereken miktarlara dayanarak birincil, ikincil ve mikro besin maddeleri olarak da sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma, Tablo 1.1 ve 1.2'de gösterilmiştir. Birincil besin maddeleri, azot (N), fosfor (P) ve

potasyum (K) gibi, nispeten büyük miktarlarda gerekli olan temel makro besin maddelerini içerir. İkincil besin maddeleri, magnezyum (Mg), kalsiyum (Ca) ve kükürt (S) gibi, bitkilerde çeşitli metabolik süreçleri desteklemek için orta miktarlarda gereklidir. İz elementler olarak da bilinen mikro besin maddeleri çok küçük miktarlarda ihtiyaç duyulmasına rağmen bitki büyümesi için gereklidir. Bu mikro besinler arasında bor (B), klor (Cl), bakır (Cu), demir (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo) ve çinko (Zn) yer almaktadır ("Status and Distribution of Micronutrients in Vertisol for Teff and Nitisol for Wheat Growing Area of West Showa Zone", 2021).

Tablo 1.1. Bitkinin ihtiyaç duyduğu miktara göre besin maddelerinin sınıflandırılması

Birincil Besin Elementleri	İkincil Besin Elementleri	Mikro Besin Elementleri
Azot (N)	Kalsiyum (Ca)	Demir (Fe) Çinko (Zn)
Fosfor (P)	Magnezyum (Mg)	Bakır (Cu) Bor (B) Klor (Cl)
Potasyum (K)	Kükürt (S)	Nikel (Ni) Mangan (Mn) Molibden (Mo)

Tablo 1.2. Bitki besin öğeleri, kaynak, roller ve bitkideki göreceli miktarlar (NRCS 2020)

Elementler	Kaynak	Bitkideki Rolü	Konsantrasyon
Karbon (C)	Hava	Karbonhidrat bileşeni; fotosentez için gereklidir	%45
Oksijen (O)	Hava/Su	Karbonhidrat bileşeni; solunum için gereklidir	%45
Hidrojen (H)	Su	Osmotik dengeyi korur; birçok biyokimyasal reaksiyonda ve karbonhidrat bileşiminde önemli rol oynamaktadır	%6
Azot (N)	Hava/Toprak	Amino asit, protein, klorofil ve nükleik asit bileşenidir	%1-5
Potasyum (K)	Toprak	Fotosentez, karbonhidrat taşınımı ve protein sentezi ile ilişkilidir	%1-5
Fosfor (P)	Toprak	Proteinler, koenzimler, nükleik asit metabolitleri ve enerji transferinde önemli bir bileşendir.	%1-5
Magnezyum (Mg)	Toprak	Enzim aktivatörü, klorofil bileşenidir	%1-4
Kükürt (S)	Toprak	Belirli amino asitler ve bitki proteinlerinin bileşenidir	%1-4

Klor (Cl)	Toprak	Oksijen üretimi ve fotosentezle ilişkilidir	%0.01-1
Demir (Fe)	Toprak	Klorofil sentezi ve enzimlerde elektron transferinde rol alır	50-250ppm
Mangan (Mn)	Toprak	Birçok oksidasyon-redüksiyon sistemini ve fotosentezi kontrol eder	20-200ppm
Bor (B)	Toprak	Şeker taşınımı ve karbonhidrat metabolizmasında önemlidir	6-60ppm
Çinko (Zn)	Toprak	Çeşitli enzimlerin düzenlenmesiyle ilişkilidir	25-150ppm
Bakır (Cu)	Toprak	Solunum için katalizör; çeşitli enzimlerin bileşenidir	2-20ppm
Molibden (Mo)	Toprak	Azot fiksasyonu ve nitratın amonyağa dönüşümünde rol oynar	0.5-2ppm
Nikel (Ni)	Toprak	Üreaz enzim fonksiyonu ve tohum çimlenmesi için gereklidir	0.1-1ppm

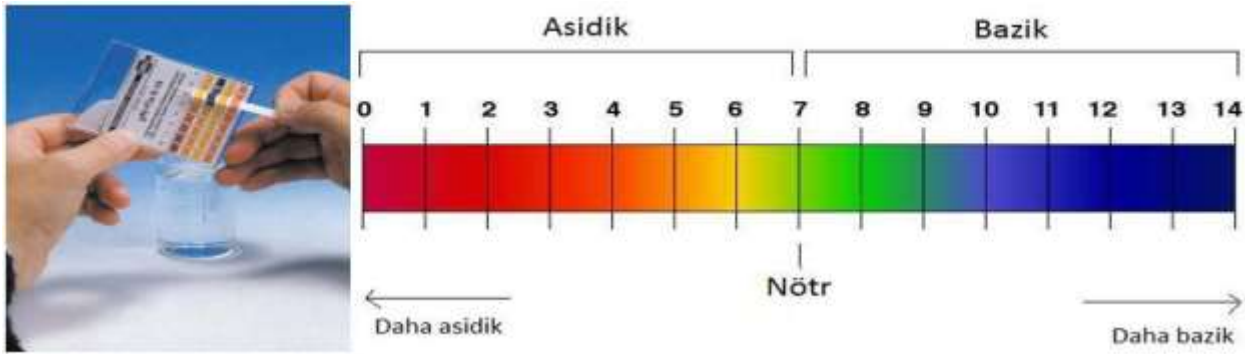
Bitki besin elementleri, toprak içerisindeki hareketliliklerine göre de sınıflandırılabilir ve bu durum, bitkiler tarafından alınabilirliklerini etkiler. Bu sınıflandırma, hareketli, orta derecede hareketli ve hareketsiz besin elementlerini içerir. Azot ve fosfor, toprak suyunda hızla çözünebilen ve toprak içinde serbestçe hareket edebilen hareketli besin elementlerine örnektir; bu özellikleri sayesinde bitkiler tarafından kolaylıkla alınabilirler (Li vd., 2014). Orta derecede hareketli besin elementleri ise toprak içinde belirli bir hareketliliğe sahip olmakla birlikte, hareketli besinler kadar kolay erişilebilir değildir (Greger vd., 2018). Kükürt gibi hareketsiz besin elementleri ise düşük çözünürlüğe ve sınırlı hareketliliğe sahiptir, bu da onları bitkiler tarafından daha az erişilebilir hale getirir (Haro ve Benito, 2019). Yapılan çalışmalar, besin elementlerinin hareketliliğinin bitki beslenmesinde önemli bir rol oynadığını ve besin alımını ile genel bitki sağlığını doğrudan etkilediğini göstermektedir (Ruan vd., 2023).

Bitki substratının pH seviyeleri ve diğer bileşenleri, besin maddelerinin bitkiler tarafından alınabilirliği üzerinde karmaşık bir etkiye sahiptir. Substrat pH'ı, besin alımında kritik bir belirleyici olup bitkilerin rizosfer mikrobiyomunu önemli ölçüde etkilemektedir (Ferrarezi vd., 2022). Özellikle, toprak pH'ı temel besin maddelerinin çözünürlüğünü ve bitkiler tarafından kullanılabilir formlara dönüşümünü etkileyerek onların alınabilirliğini belirler (Al-balawna ve Abu-Abdoun, 2021). Ayrıca, bitki kök ortamının pH seviyesi, besin alımı, besin maddelerinin erişilebilirliği, iyon antagonizması ve gübre tuzlarının çözünürlüğünü düzenlemede kilit bir rol oynamaktadır (Ali Al Meselmani, 2023). Besin maddelerinin alınabilirliği, toprak kimyası ile

yakından ilişkili olup toprak dokusu, tuzluluk, organik madde içeriği ve iklim gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Bu faktörler, gübrelerin etkinliği ile toprak ve bitki içerisindeki besin maddelerinin çözünürlüğünü birlikte belirleyen unsurlardır (Khatoun vd., 2022).

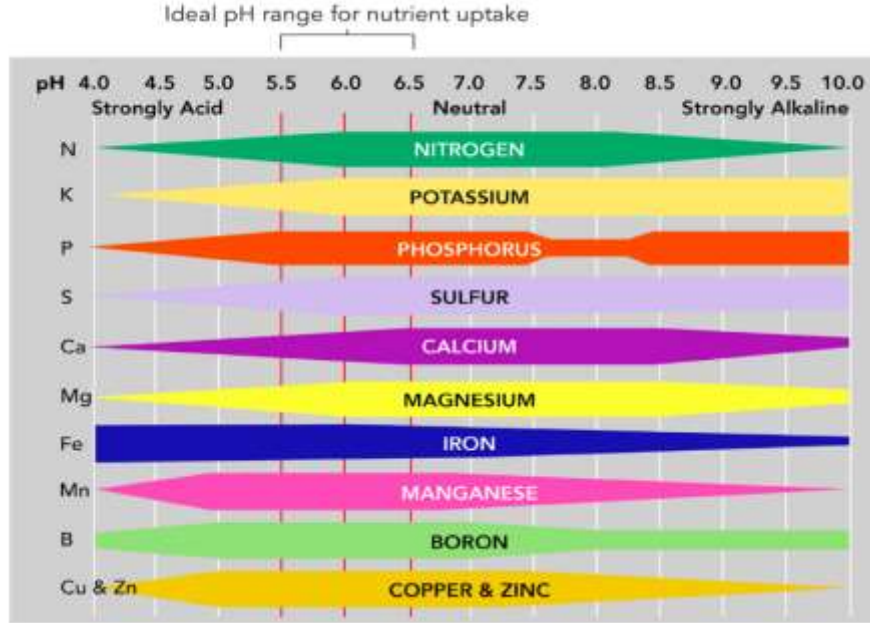
1.2.3. Hidrojenin potansiyeli (pH)

Hidrojenin Potansiyeli, ortamda bulunan hidrojen iyonlarının konsantrasyonunu ölçen bir göstergedir. pH, bir yetiştirme ortamının asiditesini veya bazlılığını 0 ile 14 arasında değişen bir ölçek üzerinde tanımlayan bir parametredir; bu ölçek üzerinde 0 aşırı asiditeyi, 14 ise aşırı bazlılığı temsil eder. Referans ölçek olarak kullanılan saf su nötr olup pH değeri 7'dir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. pH ölçeği (Erişim tarihi: 01.06.2025)

Bir alt tabakanın pH'sı, bitkiler için besin maddelerinin erişilebilirliğini etkiler. Asidik bir pH'da (<5,5), P, Fe, Mn, B, Zn ve Cu gibi besin maddeleri, bitki alımı için daha fazla mevcuttur. pH > 6,5 ise, Ca ve Mg daha fazla mevcuttur. N ve K, pH 4–8 aralığında mevcuttur. Topraksız ortamlarda, bir alt tabakanın pH'sı 5,5–6,5 aralığı, besin maddeleri için ideal aralığı temsil eder (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Besin alımı için ideal pH aralığını göstermektedir (Erişim tarihi: 01.06.2025)

1.3. Problem Durumu

Geleneksel gübreler genellikle besin yıkanması sorunuyla karşı karşıya kalmakta ve bu durum, bitkiler tarafından emilmeden önce önemli miktarda besin kaybına yol açmaktadır. Bu yalnızca gübrelerin etkinliğini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda su kirliliği ve sera gazı emisyonları gibi çevresel problemlere de neden olur. Buna ek olarak, özellikle iklim değişikliğinin etkilerini azaltmaya yönelik sürdürülebilir tarım uygulamalarına duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır. Bu sorunun çözümü için yavaş salımlı gübrelerin formülasyonu üzerine çalışmalar yapılmalı, geleneksel gübre kullanımının kontrol altına alınması sağlanmalı ve çevre dostu gübrelerin geliştirilmesine yönelik araştırmalar yoğunlaştırılmalıdır. Hedef hem çevresel zorluklara çözüm sunan hem de tarımsal gereksinimleri karşılayan sürdürülebilir bir yaklaşım geliştirmektir.

1.4. Çalışmanın Amacı

Bu çalışma, geleneksel gübrelerle ilişkili zorlukları ele almak amacıyla farklı yavaş salımlı azotlu gübrelerin formülasyonunu geliştirmeyi hedeflemektedir. Çalışmanın temel amacı, artan nüfus baskısı ve azalan tarım arazileri karşısında daha verimli gübre çözümlerine duyulan kritik ihtiyaca yanıt vermektir. Bu araştırmada, geliştirilen yeni formülasyonların geleneksel

gübrelerle karşılaştırmalı etkinliği incelenerek çevresel etkileri ve potansiyel faydaları analiz edilmiştir. Ayrıca gübreler arasındaki ilişkiler incelenerek besin madde analizleri gerçekleştirilmiştir.

1.5. Çalışmanın Önemi

Bu çalışma, besin maddesi kullanım verimliliğini artıran ve geleneksel gübrelerin çevresel etkisini azaltan yavaş salımlı gübrelerin geliştirilmesiyle sürdürülebilir tarım alanına önemli katkılar sunacaktır. Ayrıca çalışma yüksek gözeneklilik ve besin tutma kapasitesine sahip organik ve çevre dostu katkı maddelerini yavaş salınım mekanizmalarıyla birleştirerek gübre formülasyonunda farklı bir yaklaşım sunacaktır. Bunlara ek olarak toprak bilimi, çevre kimyası ve tarımsal mühendislik gibi disiplinler arasındaki boşluğu doldurarak yavaş salımlı gübrelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini kapsamlı bir şekilde analiz edecektir. Bu disiplinlerarası yaklaşım, tarım ve çevre yönetimi bağlamında bu gübrelerin potansiyelini daha geniş bir perspektiften değerlendirmeye olanak tanıyarak hem akademik araştırmalara hem de tarımsal uygulamalara yenilikçi katkılar sağlayacaktır.

1.6. Çalışma Sınırlamaları

Araştırma öncelikli olarak toprak bileşimi, su erişimi ve iklim koşulları gibi değişkenlerin sıkı şekilde kontrol edildiği ortamları temel almaktadır. Ancak, bu kontrollü koşullar, değişken hava koşulları, toprak heterojenliği ve yerel ekosistemlerle etkileşimler gibi çok sayıda öngörülemeyen faktörün gübre performansını önemli ölçüde etkileyebileceği gerçek tarımsal ortamların karmaşıklığını tam olarak yansıtamamaktadır.

Dolayısıyla, çalışma kontrollü deneylerde umut verici sonuçlar verebilse de, çeşitli çevresel koşullarda gerçekleştirilecek kapsamlı tarla denemeleri olmadan elde edilen bulguların geniş ölçekli tarımsal uygulamalara doğrudan uyarlanması mümkün olmayabilir. Bu sınırlılık, söz konusu gübrelerin uzun vadeli etkinliğinin, sürdürülebilirliğinin ve çevresel etkilerinin farklı koşullarda test edilmesine yönelik daha fazla araştırmaya duyulan ihtiyacı vurgulamaktadır. Bu araştırmalar tamamlanmadan, geniş çapta kullanım için kesin bir öneride bulunmak güçtür.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Gübre

Gübre, bitki büyümesini teşvik etmek ve verimliliği artırmak amacıyla toprağa veya diğer substratlara eklenen herhangi bir maddeyi ifade eder. Toprağın eksik olabileceği temel besin maddelerini sağlayarak sağlıklı bitkilerin gelişimine yardımcı olur ve tarım verimini artırır. Kimyasal yapısına ve besin içeriğine bağlı olarak, gübreler organik veya inorganik olarak kategorize edilir. Bazı tipik gübre türleri aşağıda listelenmiştir (Ali ve Luley, 2006).

- Azot bazlı gübre: Azot, bitki büyümesi için özellikle proteinlerin, klorofilin ve enzimlerin oluşumunda gereken hayati bir besin maddesidir. Amonyum nitrat, üre, amonyum sülfat ve kalsiyum amonyum nitrat azot bazlı gübrelere örnektir.
- Fosfor bazlı gübre: Fosfor, kök gelişimi, enerji transferi ve genel bitki büyümesi ve üremesi için hayati öneme sahiptir. Fosfor bazlı gübreler arasında süper fosfat, üçlü süper fosfat ve diamonyum fosfat bulunmaktadır.
- Potasyum bazlı gübreler: Potasyum, genel bitki sağlığına yardımcı olarak fotosentez, su alımı ve hastalıklara karşı direnç gibi işlevlerde bulunur. Potasyum nitrat, potasyum sülfat ve potasyum klorür yaygın potasyumlu gübrelerdir.
- Bileşik gübreler: Bu gübreler değişen oranlarda azot, fosfor ve potasyumun bir kombinasyonunu içerir. Tek bir uygulamada birden fazla besin maddesi sağladıkları için pratiktirler. Örnekler arasında NPK (azot-fosfor-potasyum) karışımları ve kompleks gübreler bulunur.
- Organik gübreler: Deniz yosunu, hayvan gübresi, kompost ve kemik unu, organik gübrelerin yapıldığı doğal malzemelere örnektir. Toprak yapısını iyileştirir, mikrobiyal aktiviteyi artırır ve zamanla besin maddelerini yavaşça serbest bırakır.
- Mikro besin gübreleri: Bu gübreler, demir, çinko, manganez, bakır, bor ve molibden dahil olmak üzere bitkilerin küçük miktarlarda ihtiyaç duyduğu hayati eser elementleri sağlar. Mikro besin eksiklikleri, gelişimin kısıtlanması ve düşük verim gibi sorunlara yol açabilir, bu nedenle bu gübreler bu eksiklikleri gidermeye yardımcı olur.
- Yavaş salınan gübreler: Bu gübreler, besin maddelerini uzun bir süre boyunca yavaşça serbest bırakacak şekilde formüle edilir, bitkilere sürekli bir besin kaynağı sağlarlar. Genellikle serbest bırakma hızını kontrol etmek için kaplanmış veya kapsüllenmişlerdir.

- **Sıvı gübreler:** Sıvı gübreler doğrudan toprağa uygulanır ya da bitki yapraklarına püskürtülür. Bitkiler tarafından hızlı bir şekilde besin alımını sağlarlar ve genellikle yaprak beslemesi veya hidroponik sistemlerde kullanılırlar.

Genellikle gübreler toprağa sıvı veya katı formda uygulanmaktadır. Ancak, toprakta yeterli besin konsantrasyonunu zaman içinde korumak oldukça zordur. Yağmur veya yüzey akışı gibi su kaynakları toprakla temas ettiğinde, azot veya azot içeren bileşikler gibi besin maddeleri suyla taşınarak çevredeki su yollarına karışabilir. Gübre endüstrisi, özellikle azotlu gübrelerin kullanım verimliliğini artırmak ve olası çevresel olumsuz etkileri en aza indirmek amacıyla ürünlerini sürekli olarak geliştirme zorluğuyla karşı karşıyadır. Bu iyileştirme, mevcut gübrelerin optimize edilmesi veya yeni, özel gübre türlerinin geliştirilmesi yoluyla gerçekleştirilmektedir. Mevcut gübrelerin iyileştirilmesi uygun ürün tasarımı ile sağlanmaktadır. Ürünün kimyasal ve fiziksel özellikleri, çevresel güvenliği ve mekanik stres, higrometri ve sıcaklığa karşı stabilitesi, ürün profilini belirleyen temel faktörlerdir (Bröckel ve Hahn, 2004). Katı gübrelerde yeni ürün tasarımı genellikle kullanım özelliklerini iyileştirmeye (toz oluşumunun ve topaklanma/higroskopiklik problemlerinin azaltılması) odaklanmaktadır (Bröckel ve Hahn, 2004).

Mineral azot (N) gübrelerinin kullanım verimliliğini artırmak kolay değildir, çünkü bitkiler azotu genellikle toprak çözeltisinden nitrat veya amonyum iyonları formunda kökleri aracılığıyla alırlar. Ancak, amonyum-N, nitrat-N'nin aksine, toprak bileşenlerine bağlanabildiği için toprak ve bitkiler amonyum-N için rekabet eder. Azot için bu rekabet, özellikle nitrat-N dışındaki formlar söz konusu olduğunda, bitkilerin beslenmesi için mineral gübre olarak eklenen azotun etkinliğini azaltan temel sorundur. Bitkiler tarafından alınan veya alınabilecek azot miktarı sınırlıdır ve büyüme sürecinde sadece belirli bir oranı kullanılabilir (Xiong vd., 2021).

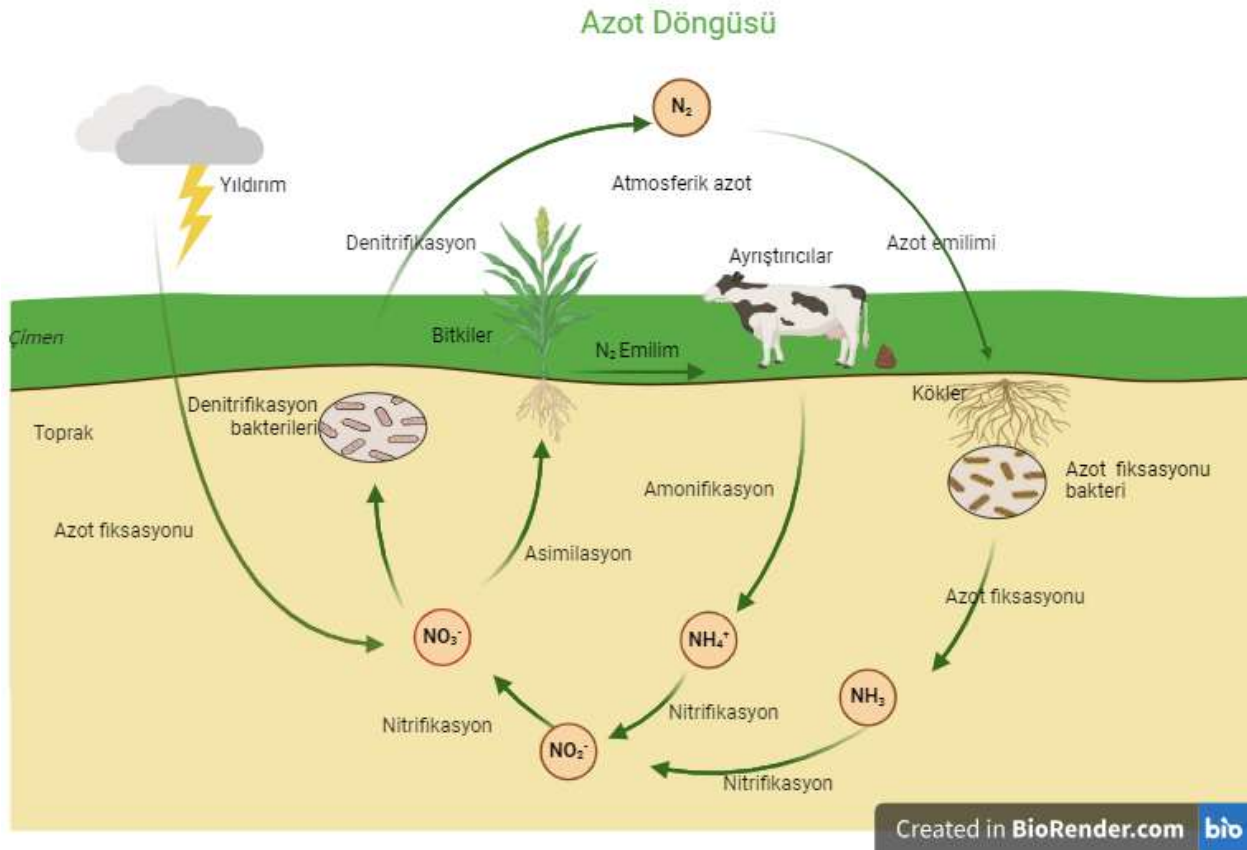
2.2. Azot ve Tarımdaki Rolü

Azot, bitkiler tarafından topraktan alınan en önemli besin maddesi olup, bitki verimliliğini ve mikrobiyal işlevleri doğrudan etkilemektedir (Xiong vd., 2021). Azot, bitki büyüme ve gelişimi için hayati öneme sahip olup, çeşitli fizyolojik süreçlerde çok yönlü roller üstlenmektedir. Protein sentezi, klorofil oluşumu, nükleik asit sentezi ve enerji transferi gibi temel biyokimyasal süreçlerde görev alarak bitki metabolizmasının işleyişinde kritik bir rol oynamaktadır (Bernard ve Habash, 2009). Fotosentez, enzim aktivitesi ve metabolik işlevler için elzem olup, bitkilerin genel sağlığı

ve verimliliği üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Bitkilerde azot eksikliği, bodur büyüme, kloroz (yaprakların sararması), erken yaprak dökümü, gecikmiş çiçeklenme, düşük meyve tutumu, zayıf gövde gelişimi, zararlılara ve hastalıklara karşı artan hassasiyet ve yetersiz besin taşınımı gibi çeşitli olumsuz etkiler yaratır. Bu durum, bitkinin genel sağlığını, büyümesini ve verimliliğini önemli ölçüde azaltmaktadır (Zhao vd., 2017; Liu vd., 2018).

2.2.1. Azot döngüsü

Azot döngüsü, azotun atmosfer, toprak, su ve canlı organizmalar gibi farklı ortamlar arasında çeşitli formlar halinde nasıl hareket ettiğini açıklayan hayati bir süreçtir. Azot, proteinler, nükleik asitler ve diğer hayati hücresel yapılar için temel bir bileşen olması nedeniyle tüm canlı organizmalar, özellikle de bitkiler için vazgeçilmez bir elementtir. Azot döngüsü, bir dizi aşamayı içermektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Azot Döngüsü.

- Azot fiksasyonu: Bu, atmosferik azotun (N_2) bitkilerin kullanabileceği bir forma dönüştürüldüğü süreçtir. Azot fikse eden bakteriler, serbest yaşayan veya belirli bitkilerle (örneğin baklagiller gibi) simbiyotik olan bakteriler bu dönüşümü gerçekleştirir. Bu bakteriler, N_2 'yi amonyağa (NH_3) veya amonyum iyonlarına (NH_4^+) dönüştürürler, ki bu da bitkiler tarafından alınabilir.
- Nitrifikasyon: Azot fiksasyonu yoluyla üretilen veya organik madde içinde bulunan amonyak (NH_3), Nitrosomonas gibi nitrifikasyon bakterileri tarafından nitrit (NO_2^-) haline dönüştürülür. Daha sonra, Nitrobakter gibi diğer nitrifikasyon bakterileri nitrit (NO_2^-) iyonunu nitrat (NO_3^-) iyonuna dönüştürürler. Nitrat, bitkilerin topraktan alımını yaptığı azotun birincil formudur.
- Asimilasyon: Bitkiler kökleri aracılığıyla topraktan nitrat (NO_3^-) alırlar. Bitki içinde, nitrat amonyak (NH_4^+) haline indirgenir ve daha sonra amino asitler, proteinler ve nükleik asitler gibi organik bileşiklere asimile edilir. Bu asimilasyon süreci, bitki büyüme ve gelişimi için hayati öneme sahiptir.
- Ammonifikasyon: Bitkiler ve hayvanlar öldüğünde, bakteriler ve mantarlar gibi parçalayıcılar organik azot bileşiklerini amonyuma (NH_4^+) parçalarlar. Bu süreç ammonifikasyon denir. Oluşan amonyum bitkiler tarafından yeniden kullanılabilir veya azot döngüsünde daha fazla dönüşüme uğrayabilir.
- Denitrifikasyon: Denitrifikasyon bakterileri nitratı (NO_3^-) yeniden azot gazına (N_2) dönüştürerek azot döngüsünü tamamlar. Bu süreç, toprak, sulak alanlar veya su birikintisi gibi anaerobik koşullarda gerçekleşir. Denitrifikasyon, bitkiler için azotun mevcudiyetini azaltır ancak azotu atmosfere geri gönderir, böylece çevredeki azot dengesini korur.

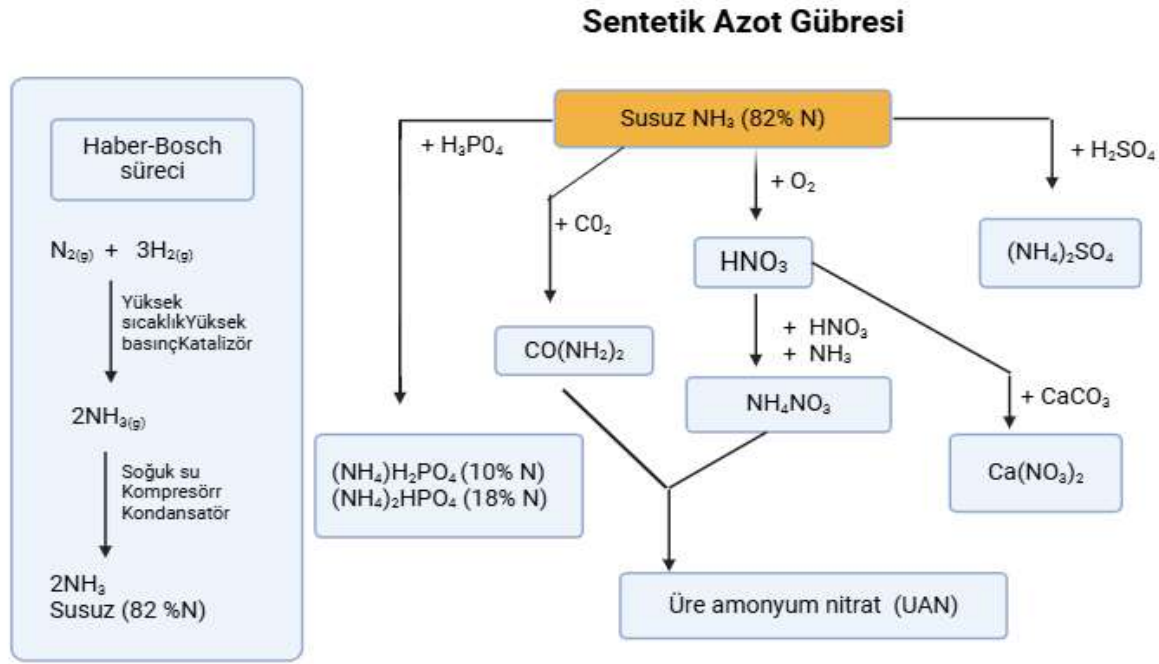
Bitkilerin besin alımı açısından, azot esas olarak nitrat (NO_3^-) ve amonyum (NH_4^+) formunda kökler aracılığıyla topraktan emilir. Bu azot bileşikleri bitki içinde çeşitli organik moleküllere dönüştürülerek büyüme, gelişim ve genel bitki sağlığını destekler. Azot mevcudiyeti genellikle bitki büyümesini sınırlayan bir faktördür ve azot alımının ve kullanımının verimliliği, tarımsal verim ve ekosistem üretkenliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, azot döngüsünün anlaşılması, tarımsal uygulamaların optimize edilmesi ve ekosistemlerin sürdürülebilir şekilde yönetilmesi açısından hayati öneme sahiptir.

2.2.2. Bitkilerde azot eksikliği

Bitkilerde azot eksikliği, büyüme ve gelişim üzerinde önemli etkilere sahiptir. Araştırmalar, azot yetersizliğinin yaprak yaşlanmasına neden olabileceğini ve bunun bitki tarafından asimile edilen azotun kullanımını optimize etmek açısından kritik bir süreç olduğunu göstermektedir (Beier ve Kojima, 2021). Şiddetli azot eksikliğinin, verimi önemli ölçüde azalttığı ve bitki metabolizmasını etkileyerek genel bitki üretkenliği üzerinde olumsuz sonuçlar doğurduğu belirlenmiştir (Truffault vd., 2019). Ayrıca, azot eksikliği, başlangıçta yaşlı yapraklarda ortaya çıkan ve zamanla genç yapraklara doğru ilerleyen kloroz belirtilerine yol açarak bitki büyümesini olumsuz yönde etkilemektedir (Janpen vd., 2019). Çeşitli bitki türleri üzerinde yapılan çalışmalar, azot eksikliğinin bitki biyokütlesini, yaprak klorofil içeriğini, yaprak alanını ve fotosentez oranını azalttığını ortaya koymuştur (Leng vd., 2021).

2.2.3. Gübre endüstrisinde azot kaynağı

Gübre endüstrisindeki azot kaynağı ağırlıklı olarak sentetik süreçlerden elde edilmektedir. Başlıca yöntem, atmosferik azot ile genellikle doğal gazdan sağlanan hidrojenin sentezlenmesiyle amonyak üreten Haber-Bosch yöntemidir (Şekil 2.2). Bu yöntem, tarımsal verimliliği artırmada hayati öneme sahip olan azotlu gübrelere yönelik küresel talebin karşılanmasında büyük rol oynamıştır. Ancak, Haber-Bosch süreci yüksek enerji tüketimi gerektirmekte ve sera gazı emisyonlarına önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Yapılan tahminler, üretilen her 1 kg amonyak başına 2,16 kg CO₂ eşdeğeri emisyon salındığını göstermektedir (Ghavam vd., 2021).



Şekil 2.2. Haber-Bosch prosesi ve sentetik azotlu gübre (Sellars ve Nunes, 2021).

Gübre endüstrisinde, başlıca birincil azot kaynakları amonyak bazlı gübreler, nitrat bazlı gübreler ve amid bazlı gübrelerdir. Bu kaynaklar, bitkilere sağlanan azotun formuna göre sınıflandırılmaktadır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Farklı gübre formlarını, azot yüzdesini ve matrisini (Herrera vd., 2016; Iqbal vd., 2021)

Gübre Formu	Bileşik	Formül	Matris	Azot Yüzdesi (%)
Amonyak Formu	Susuz amonyak	NH_3	Sıvı	82
	Amonyaklı Su	NH_3+H_2O	Sıvı	20-25
	Amonyum klorür	NH_4Cl	Katı	26
	Amonyum sülfat	$(NH_4)_2SO_4$	Katı (granül)	20.5
	Mono amonyum fosfat	$(NH_4)H_2PO_4$	Katı (granül)	11-20
	Di amonyum fosfat	$(NH_4)_2HPO_4$	Katı (granül)	18
	Amonyum tiyosülfat	$(NH_4)_2S_2O_3$	Sıvı	12
Nitrat Formu	Kalsiyum nitrat	$Ca(NO_3)_2$	Katı (kristal)	15.5
	Potasyum nitrat	KNO_3	Katı (granül)	13
	Magnezyum nitrat	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Katı (kristal veya granül)	10
	Sodyum nitrat	$NaNO_3$	Katı (kristal)	16
	Amonyum nitrat	NH_4NO_3	Katı	33.5

Amonyak-Nitrat Formu	Üre-amonyum nitrat (UAN)	-----	Sıvı	32
	Cal Nitro (Amonyum nitrat + kireç taşı)	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	Katı (prill veya granül)	26
	Amonyum sülfat nitrat (ASN)	$((\text{NH}_4)(\text{NO}_3)(\text{SO}_4))$	Katı (kristal veya granül)	26
Amid Formu	Üre	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Katı (kristal)	45
	Üre-formaldehit	$[-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-]_n$	Katı (polimerik)	38
	Kalsiyum Siyanürür	CaCN_2	Katı (granül)	19.8

Organik tarımda hayvan gübresi ve kompost gibi organik azot kaynakları da yaygın olarak kullanılmaktadır. Azot kaynağının seçimi, toprak tipi, bitki ihtiyaçları ve çevresel koşullara bağlıdır. Bu kaynaklar yalnızca azot sağlamakla kalmaz, aynı zamanda toprak yapısını ve mikrobiyal aktiviteyi iyileştirerek zamanla besin maddelerinin kullanılabilirliğini artırabilir (Lori vd., 2017). Organik gübrelerin formülasyon sürecinde uygulanmasının, sentetik gübrelere olan tam bağımlılığı azalttığı ve azot yıkanmasıyla ilişkili çevresel etkileri hafiflettiği gösterilmiştir (Lori vd., 2017).

2.3. Yavaş Salımlı Gübre

Yavaş salımlı gübre uygulandıktan sonra bitki tarafından alınabilirliği ve kullanımı geciktirilen veya amonyum nitrat, üre, amonyum fosfat ya da potasyum klorür gibi hızlı kullanılabilir besin gübrelerine kıyasla bitkiye daha uzun süre boyunca besin sağlayan gübre türüdür (D'Amato vd., 2022). Besin maddelerinin yavaş salınım mekanizmaları genellikle çeşitli malzemeler ve teknolojiler ile sağlanır. Bunlar, suda çözünürlüğü sınırlamak için yarı geçirgen kaplamalar, inklüzyon (oklüzyon), protein bazlı bileşikler veya diğer kimyasal formların kullanılmasını içerir. Yavaş salımlı gübreler (YSG), besin kullanım verimliliğini artırma, çevresel kirliliği azaltma ve tarımsal verimi iyileştirme potansiyelleri nedeniyle tarımsal uygulamalarda önemli bir ilgi görmüştür. Bu gübreler, besin maddelerini zaman içinde kademeli olarak serbest bırakarak bitkilerin besin alım gereksinimleriyle uyum sağlar ve su kaynaklarına besin sızmasını en aza indirerek ötrofikasyon riskini azaltır (Sikora vd., 2020; D'Amato vd., 2022).

Yavaş salımlı gübrelerin uygulanmasının, belirli toprak ve iklim koşulları altında çeşitli tarımsal ürünlerde üretim verimliliğini artırdığı gösterilmiştir. Örneğin, araştırmalar YSG'lerin gübre uygulama sıklığını azaltırken geleneksel gübrelere kıyasla ürün verimini koruyabildiğini

hatta artırabildiğini ortaya koymaktadır (Niemiec ve Komorowska, 2018). Bu durum, kaynak kullanımını optimize ederken çevresel etkileri en aza indirmeyi amaçlayan sürdürülebilir tarım açısından büyük önem taşımaktadır. Besin maddelerinin yavaş salınımı yalnızca bitki büyümesini desteklemekle kalmaz, aynı zamanda besin yıkanmasını ve sızmasını azaltarak toprak verimliliğinin korunmasına da katkı sağlar (Cheng vd., 2018; Sikora vd., 2020). Son yıllarda, yavaş salımlı gübrelerin formülasyonundaki gelişmeler, bu gübrelerin etkinliğini artıran yeni malzemelerin geliştirilmesine yol açmıştır. Örneğin, biyobozunur polimerler ve doğal katkı maddelerinin kullanımının bu gübrelerin besin salınım profili ile su tutma kapasitesini iyileştirdiği gösterilmiştir (Pereira vd., 2015).

Geleneksel ve hızlı salımlı gübreler olan üre, amonyum nitrat, potasyum klorür ve amonyum fosfat gibi gübrelerle karşılaştırıldığında, yavaş salımlı gübreler gübrelerin bitki tarafından emilim için kullanılabilirliğini sınırlandırmaları veya salınım hızını önemli ölçüde geciktirmeleri nedeniyle etkili olmaktadır. Ticari olarak temin edilebilen yavaş salımlı gübreler arasında üre-izobütiraldehit/izobütülen diüre (IBDU), üre-formaldehit (UF) ve Nitroform ($\text{HC}[\text{NO}_2]_3$) bulunmaktadır. Bitki köklerinin ardışık besin ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla, bu yavaş salımlı gübreler çeşitli ozmotik basınçlar altında besin maddelerini kademeli ve sürekli olarak sağlamak üzere tasarlanmıştır (Rose, 2002).

2.3.1. Geleneksel gübreler ile yavaş salımlı gübrelerin karşılaştırılması

Geleneksel gübreler ile yavaş salımlı gübreler arasında çeşitli yönlerden önemli farklar bulunmaktadır. Bu farklar, besin salınım hızı, çevresel etkiler, verimlilik ve uygulama sıklığı gibi kriterler açısından değerlendirilmiştir. Aşağıdaki tablo 2.2, her iki gübre türünün temel özelliklerini karşılaştırmalı olarak sunmaktadır. Bu karşılaştırma, tarımsal uygulamalarda uygun gübre seçiminin önemini vurgulamaktadır. Böylece sürdürülebilir ve verimli bir gübreleme stratejisi geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

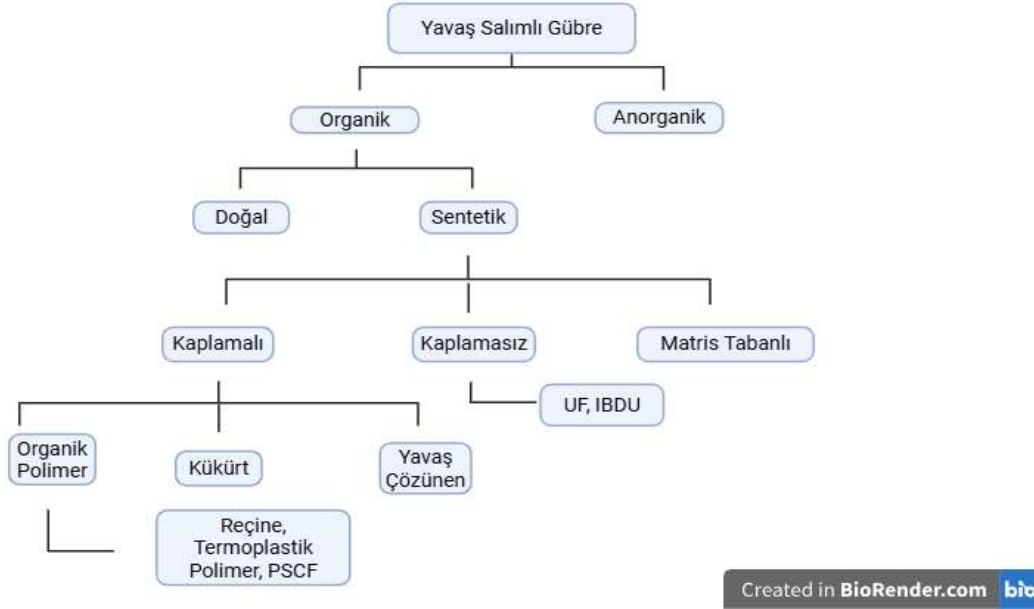
Tablo 2.2. Geleneksel ve yavaş salınlı gübrelerin karşılaştırmalı çalışmaları (Byrne, vd., 2020)

Karşılaştırma	Geleneksel Gübre	Yavaş Salınlı Gübre
Üretim maliyeti ve piyasada bulunabilirlik	Düşük maliyet nedeniyle piyasada kolayca bulunabilir	Piyasada sınırlı bulunabilir, fiyatı geleneksel gübrelerden daha yüksektir
Besin kaybı	Yüksek	Geleneksel gübrelere kıyasla çok düşüktür
Teslimat şekli	Doğrudan	Fiziksel kaplama, bakteriyel inhibisyon vb.
Suda çözünürlük	Suda yüksek çözünürlük gösterir	Çözünürlük, formülasyonda kullanılan malzemeye ve bazı dış faktörlere bağlıdır
Parçacık büyüklüğü	Belirli değil veya büyük parçacıklıdır	Geleneksel gübrelerden daha küçüktür
Salınım süresi	Besinleri kısa sürede serbest bırakır	Etkin salınım süresi geleneksel gübrelerden çok daha uzundur
Salınım deseni	Kontrol edilemez	Yavaş salınlı ve kontrollü
Salınım modelini etkileyen faktörler	Toprak ve su	Toprak, su, pH, sıcaklık ve toprak mikroorganizmaları
Bitki büyümesi için kullanılan besinler	N, P ve K ana besin maddeleri olarak kullanılır	Makro besinler (N, P, K) gübre olarak kullanılır
Avantajlar	<ul style="list-style-type: none"> • Kolay bulunabilir • Düşük maliyetli • Büyük ölçekte üretime uygun • Ana makro besinler (N, P, K) kolayca sağlanabilir 	<ul style="list-style-type: none"> • Bitkinin besin alımını artırır • Besin kaybını önemli ölçüde azaltır • Çevre kirliliği riskini düşürür • Daha az iş gücü ve enerji gerektirir, zaman kazandıran ve kullanımı kolay bir yöntemdir • Geleneksel gübrelerin neden olduğu azot eksikliği belirtilerini önler • Yüksek iyonik konsantrasyonun neden olduğu bitki toksisitesini azaltır • Yamaçlara ekilen ağaç ve mahsullerde besinlerin sulama veya yağmur nedeniyle yıkanmasını önler
Dezavantajlar	<ul style="list-style-type: none"> • Yeraltı suyu kirliliğine neden olur ve bitki toksisitesini artırır • Aşırı gübreleme nedeniyle yüksek iş gücü gerektirir • Toprak verimliliğini düşürür ve uçuculuğu yüksektir • Yavaş salınlı gübrelere kıyasla daha düşük verim sağlar • Çevre dostu değildir 	<ul style="list-style-type: none"> • Yavaş salınlı gübrelerin üretim maliyeti geleneksel gübrelerden daha yüksektir ve bu durum tarımda yaygın kullanımını sınırlar • Kaplamalı gübreler, toprak asiditesini artırabilir • Çiftçiler, üreticiler ve distribütörlerden daha az teknik destek alır ve uygulama konusunda daha az bilgi sahibidir • Polimer kaplamalı veya kapsüllenmiş gübreler, toprakta zararlı sentetik kalıntılar bırakabilir

2.3.2. Yavaş salınlı gübrelerin sınıflandırılması

Mevcut araştırmalara dayanarak, yavaş salınlı gübreler kaplama türü ve salınım mekanizması gibi çeşitli özelliklere göre gruplandırılabilir. Önceki araştırmalara göre (Priya vd.,

2024), yavaş salımlı gübreler genel olarak organik ve inorganik formlar olmak üzere aşağıda açıklandığı şekilde sınıflandırılabilir (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Yavaş salımlı gübrelerin sınıflandırılması (Byrne, vd., 2020)

2.4. Yavaş Salımlı Azotlu Gübreler

Yavaş salımlı azot gübreleri (YSAG), yavaş salımlı gübrelerin bir alt grubunu oluşturarak, azot salınım zamanlamasını bitki kök aktivitesi ve kritik büyüme dönemlerindeki azot ihtiyacıyla örtüşecek şekilde özel olarak düzenlemektedir (El-Azeiz vd., 2021). Yavaş salımlı azotlu gübreler, azotu zamanla kademeli olarak serbest bırakacak şekilde tasarlanmış olup, besin maddelerini bitkilere ani ve yoğun bir şekilde sağlamak yerine dengeli ve sürekli bir besin kaynağı sunar. Bu durum, besin alım verimliliğini artırırken besin kaybının yıkanma veya buharlaşma yoluyla azalmasına yardımcı olur. Yavaş salınımı sağlayan çeşitli mekanizmalar bulunmakta olup, bu mekanizmalar kullanılan gübre türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Taşkın ve Bilgili, 2022; Maharani vd., 2018). Bu gübreler, geleneksel gübrelerle kıyasla uygulama sıklığını ve buna bağlı işçilik maliyetlerini azaltarak hem tarımsal uygulamalara hem de üreticiler için ekonomik sürdürülebilirliğe katkı sağlayabilir (Mzouri vd., 2023; Guo vd., 2023). Ayrıca, yavaş salımlı azotlu gübreler, toprakta optimum azot düzeylerinin korunmasına yardımcı olarak daha yüksek

verim ve ürün kalitesinin sağlanması yanı sıra çevresel açıdan sürdürülebilir tarım uygulamalarını da teşvik etmektedir (Gautam vd., 2022; Fan vd., 2024).

2.4.1. Yavaş salınlı azot gübresinin kullanımıyla ilgili sorunlar

Uzun vadeli besin maddesi kullanılabilirliğini sağlamak ve besin kaybını en aza indirmek için yavaş salınlı azotlu gübreler faydalıdır. Ancak, maliyet, bitki türü, toprak sağlığı ve çevresel koşullar gibi faktörler, bu gübrelerin etkinliğini etkilemektedir. Salınım hızları, sıcaklık, nem ve mikrobiyal aktivite gibi çevresel faktörlere büyük ölçüde bağlıdır; bu da onları soğuk, kuru veya steril toprak koşullarında daha az etkili hale getirebilir. Örneğin, soğuk veya kuru iklimlerde daha yavaş salınım hızı azotun bitkiler için kullanılabilirliğini geciktirebilirken, kumlu topraklarda veya yüksek yağış alan bölgelerde azot kaybı artabilir. Ekonomik faktörler, özellikle yüksek başlangıç maliyetleri, bu gübrelerin bazı çiftçiler için erişilebilirliğini azaltmaktadır. Bu zorlukların üstesinden gelmek ve kullanımını optimize etmek için uygun yönetim uygulamaları, dikkatli seçim ve doğru uygulama büyük önem taşımaktadır. Mevcut zorluklar aşağıda özetlenmiştir (Cai, ShuMei, 2016; El Mzouri, 2023).

1. Ekonomik
2. Agronomik
3. Çevresel
4. Toprak ve Mikrobiyal
5. Yönetim

Bu zorlukları en aza indirmek ve yavaş salınlı azot gübrelerinin faydalarını en üst düzeye çıkarmak için dikkatli planlama, hassas uygulama ve bitki ile çevresel koşulların göz önünde bulundurulması büyük önem taşımaktadır (Cheng, D., 2018).

2.5. Yavaş Salınlı Gübre Teknolojileri

Yavaş salınlı gübre teknolojileri, besin maddelerinin uzun bir zaman dilimine yayılmış şekilde kademeli olarak salınmasını sağlamak üzere tasarlanmıştır ve bu sayede besin maddesi kullanılabilirliği, bitkilerin fizyolojik ihtiyaçlarıyla uyumlu hale getirilir. Bu teknolojilerin temel amacı, besin kullanım verimliliğini artırmak, yıkanma, uçuculuk ve denitrifikasyon gibi süreçlerle meydana gelen kayıpları azaltmak ve çevresel kirliliği en aza indirmektir (Hanifah vd., 2019;

Gogoi vd., 2022). Besin salınımını kontrol altına almak için çeşitli mekanizmalar kullanılmaktadır; bunlar arasında fiziksel kaplamalar (polimerler, kükürt), kimyasal modifikasyonlar (üre-aldehit kondensatları) ve mikrobiyal dönüşümleri geciktiren inhibitörlerin kullanımı yer almaktadır (Sikora vd., 2020). Besin maddesi salınımı ile bitki alımı arasındaki senkronizasyonun iyileştirilmesi sayesinde, yavaş salımlı gübreler sürdürülebilir tarım uygulamalarına katkı sağlamakta, gübre uygulama sıklığını azaltmakta ve uzun vadeli toprak sağlığını desteklemektedir (Białkowska vd., 2022).

2.5.1. Fiziksel kaplamalı gübreler

Bitki besin elementlerinin gübrelerden salınımının yavaşlatılması farklı yöntemlerle sağlanabilir ve bu süreç sonucunda elde edilen ürünler yavaş salımlı (slow-release) veya kontrollü salımlı (controlled-release) gübreler olarak adlandırılmaktadır. Kontrollü salımlı gübrelerde, temel yöntem, geleneksel suda çözünür bir gübrenin suya dayanıklı, yarı geçirgen veya gözenekli geçirimsiz bir malzeme ile kaplanmasıdır (enkapsülasyon) (Chagas vd., 2019). Bu kaplama, besin elementlerinin zamanla ve kontrollü bir şekilde salınmasını sağlayarak bitkiler için daha verimli bir besin kaynağı sunar. Bu yöntem, su girişini kontrol ederek çözünme hızını düzenler ve ideal olarak besin elementlerinin salınımını bitkilerin besin ihtiyacı ile senkronize eder.

Gübreler, sülfür, polimer veya reçine gibi malzemelerle kaplanabilir. Bu kaplama, bir bariyer görevi görerek suyun granül içine giriş hızını ve içindeki azotu çözme sürecini kontrol eder. Gübre, hidrofobik polimerlerle kaplanmış tabletler veya granüller olarak veya çözünür aktif malzemenin, gübrenin çözünmesini kısıtlayan bir süreklilik içinde dağıldığı matrisler olarak kullanılabilir. Kaplanmış gübreler, termoplastik veya reçine bazlı organik polimer kaplamalı gübreler ile sülfür veya mineral bazlı inorganik kaplamalı gübreler olarak iki ana gruba ayrılabilir (Cong vd., 2022) (Majeed vd., 2015).

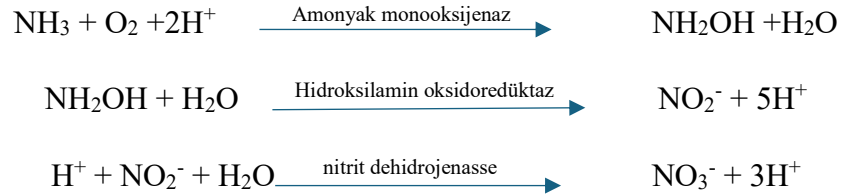
2.5.2. Yavaş çözünen bileşikler

Yavaş çözünür bileşikler olan “kimyasal olarak değiştirilmiş azot” gibi maddeler, düşük suda çözünürlükleri sayesinde besin maddelerini kontrollü bir hızda salarak işlev gören yavaş salımlı gübrelerin önemli bir sınıfını oluşturur (Xiang vd., 2024). Bu tür bileşiklere verilebilecek en iyi örneklerden biri, üre ve formaldehitin kondenzasyonu ile sentezlenen bir azot gübresi olan üre-formaldehit ile izobütiliden diüre (IBDU)'dur. Bu bileşikler, mikrobiyal aktivite veya kimyasal

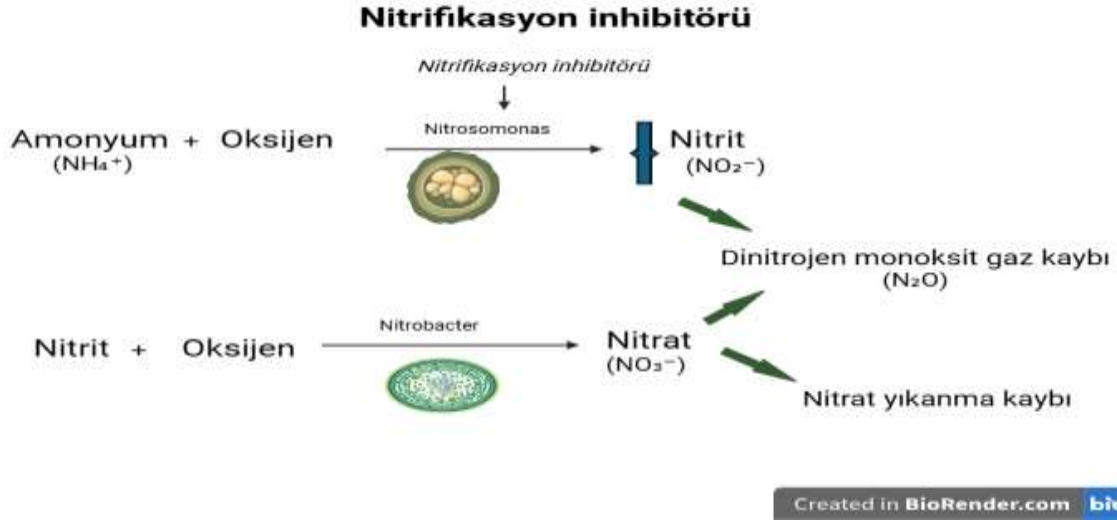
reaksiyonlar yoluyla yavaşça parçalanarak azot bileşiklerinden oluşur. Suda daha az çözünür olmaları nedeniyle zamanla parçalanırken azotu yavaşça serbest bırakırlar (Trenkel, 2010). IBDU, su varlığında yavaşça hidrolize olarak kontrollü bir şekilde azot salınımı sağlarken; üre-formaldehit ise mikrobiyal faaliyetler aracılığıyla daha basit bileşiklere ayrışır ve bu süreçte birkaç ay boyunca azot salınımı gerçekleşir.

2.5.3. Nitrifikasyon inhibitörleri

Nitrifikasyon inhibitörleri, nitrifikasyon sürecini yani NH_3 'ün NO_2^- 'e dönüşümünü yavaşlatan kimyasal bileşiklerdir. Bu inhibitörler, NH_4^+ 'ü NO_2^- 'e dönüştüren Nitrosomonas grubu bakterilerin aktivitelerini engelleyerek NO_3^- oluşum hızını düşürür. Böylece, azotun NH_4^+ formunda kalması sağlanarak yıkanma (leaching) ve uçucu kayıplar (volatilizasyon) azaltılmış olur. NH_3 'ün NO_3^- 'e dönüşümü birkaç aşamada gerçekleşir. Süreç, öncelikle NH_3 'nin hidroksilamin (NH_2OH)'e oksitlenmesi, ardından NO_2^- 'e dönüşmesi ile başlar. Daha sonra, nitrit oksitleyici bakteriler (örneğin, *Nitrobacter*) nitriti nitrata (NO_3^-) oksitler.



Bu katkı maddeleri, nitrifikasyon yapan bakterilerin aktivitesini engelleyerek amonyumun (NH_4^+) nitrata (NO_3^-) dönüşümünü yavaşlatır. Nitratlar yıkanmaya daha yatkın olduğundan, azotun daha uzun süre amonyum formunda kalmasını sağlamak, toprağa bağlı kalmasını ve bitkiler tarafından zamanla daha verimli şekilde kullanılmasını mümkün kılar. Nitrifikasyon inhibitörleri, topraktaki Nitrosomonas bakterilerinin aktivitesini baskılayarak amonyum iyonunun (NH_4^+) bakteriyel oksidasyonunu belirli bir süre (dört ila on hafta) geciktirir. Yukarıdaki reaksiyona göre, bu bakteriler amonyum iyonlarını nitrite (NO_2^-) dönüştürür ve ardından *Nitrobacter* ve *Nitrosolobus* bakterileri tarafından nitrat (NO_3^-) formuna oksitlenir. Nitrifikasyon inhibitörlerinin kullanılmasının amacı, azotu daha uzun süre amonyum (NH_4^+) formunda tutarak nitratin (NO_3^-) yıkanma yoluyla kaybını veya üst toprakta denitrifikasyon sonucu azot oksit (N_2O) oluşumunu kontrol altına almak ve böylece azot kullanım verimliliğini artırmaktır (Hu vd., 2020).



Şekil 2.4. Nitrifikasyon inhibitörü

Nitrapirin (N-Serve) ve Disiyanodiamid DCD) gibi iki nitrifikasyon inhibitörü geniş çapta araştırılmış ve başarılı bir şekilde ticarileştirilmiştir. Nitrapirin [2-kloro-6-(triklorometil) piridin], Dow Kimya Şirketi tarafından üretilmekte ve N-Serve adıyla pazarlanmaktadır. Nitrapirin, susuz amonyak, üre, üre-amonyum nitrat çözeltileri, amonyum nitrat, amonyum sülfat ve hayvan gübreleri de dahil olmak üzere her türlü azotlu gübre ile kullanılabilir (Frye, 2005). N-Serve, Nitrosomonas bakterilerini yüksek derecede seçici bir şekilde etkilemektedir; ancak aynı zamanda bakterisit etkiler de göstermektedir; bu da Nitrosomonas bakterilerinin faaliyetlerinin geçici olarak durdurulmasının yanı sıra, bakteri popülasyonunun bir kısmının öldürüldüğü anlamına gelmektedir. Diğer nitrifikasyon inhibitörleri arasında etilen üre, 4,6-dikloro-2-triklorometilpiridin gibi piridinler, tiyüre, 5-etoksi-3-triklorometil-1,2,4-tiadiazol gibi terazol bileşikler ve diğer bazı maddeler yer almaktadır (McCarty, 1999; Subbarao vd., 2006). DCD, Nitrapirin'e kıyasla etkili ve biyolojik açıdan dost bir bileşik olarak kanıtlanmıştır; sadece Nitrosomonas bakterileri üzerinde bakteriyostatik bir etkiye sahiptir, bakterileri öldürülmez sadece belirli bir süre boyunca faaliyetleri baskılanır veya engellenir.

Nitrifikasyon inhibitörlerinin geliştirilmesi üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmış ve birçok kimyasal maddenin, çeşitli bitki koruma ürünleri de dahil olmak üzere, nitrifikasyonu inhibe edici özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir (Winley ve San Clemente, 1971). Örneğin, fungusit Etridiazol (5-etoksi-3-(triklorometil)-1,2,4-tiyodiazol) ve bitki artıklarında bulunan çeşitli doğal bileşenler (Bremner ve McCarty, 1993). Ancak, bu maddelerin çoğu yetersiz etki süresine

sahiptir, fitotoksik özellik gösterebilir veya çevre üzerinde istenmeyen etkilere neden olabilir. Yalnızca sınırlı sayıda madde, ticari olarak pazarlanabilir bir nitrifikasyon inhibitörünün karşılaması gereken çeşitli gereklilikleri ve agronomik, ekonomik ve çevresel kriterleri karşılayabilmiştir.

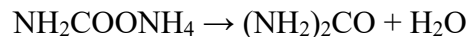
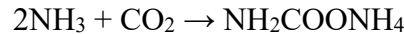
Tablo 2.3. Tarımda Yaygın Olarak Kullanılan Nitrifikasyon İnhibitörleri (Subbarao vd., 2006)

Kimyasal Maddenin Adı (Kimyasal, Ticari Adı)	Suda Çözünürlük (g/l)	Göreceli Uçuculuk	Uygulama Yöntemi
2-kloro-6-(triklorometil) piridin (Nitrapirin)	0.04 (20°C)	Yüksek	Susuz amonyak ile toprak enjeksiyonuna uygun
2-amino-4-kloro metil pirimidin	1.25 (20°C)	Yüksek	Katı azotlu gübre kaplamalarında kullanılır
Disiyanodiamid (DCD), DMPP	23.0 (13°C)	Düşük	Üre veya diğer katı azotlu gübrelerle karıştırılarak uygulanır
		Düşük	Üre veya diğer katı azotlu gübrelerle karıştırılarak uygulanır

Son yıllarda en fazla dikkat çeken nitrifikasyon inhibitörü, yüksek buhar basıncı nedeniyle katı gübrelerle granüle edilemeyen nitrapirin olmuştur. Raporlar, nitrapirinin belirli bir süre boyunca yalnızca Nitrosomonas bakterilerinin aktivitelerini inhibe etmekle kalmayıp, aynı zamanda popülasyonun bir kısmını öldüren bakterisidal bir etkiye sahip olduğunu da göstermiştir. Disiyanodiamid bu sınırlamaya sahip değildir dolayısıyla yeniden ilgi görmektedir (Trenkel, 2010).

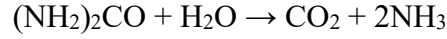
2.5.4. Üreaz inhibitörleri

Üre, yüksek azot (N) içeriğine sahip (%46) ve birçok farklı bitki türüne kolayca uygulanabilen bir katı gübredir. Dünyada en sık kullanılan azot gübresi kaynağıdır çünkü kullanımı, depolanması ve taşınması basittir. Çeşitli ekipmanlarla uygulanabilir ve diğer katı gübrelerle karıştırılabilir. CO ve NH₃, üre üretmek için iki denge sürecinde reaksiyona girer:



Üre, toprak suyu da dahil olmak üzere suda kolayca çözünür. Ürenin toprağın yüzeyine uygulanıp suyla karıştırılmaması veya toprağa gömülmemesi, azotun uçucu kayıplara maruz kalmasına

neden olur. Bu durum, ürenin hidroliz yoluyla karbondioksit ve amonyak üretmesi sırasında gerçekleşir:



Ürenin hidrolizi, birçok bakteri ve bazı bitkiler tarafından üretilen ve toprakta yaygın olarak bulunan üreaz enzimi tarafından katalize edilir. Ürenin, üreaz enzimi tarafından biyolojik olarak parçalanması, bitkiler için azotun serbest bırakılmasını sağlarken, aynı zamanda bu süreci toprak içinde mi yoksa toprak yüzeyinde mi gerçekleştiğine bağlı olarak amonyak formunda uçucu kayıplara karşı hassas hale getirir. Eğer bu reaksiyon toprak içinde gerçekleşirse, amonyak hızla toprak suyu ile çözünerek NH_4^+ formuna dönüşür ve toprağa bağlanır. Ancak, toprak yüzeyinde gerçekleşirse, gaz halindeki amonyak kolayca havaya karışarak kaybolabilir. Eğer toprak yüzeyinde bitki artığı bol miktarda bulunursa, bu durum bakteri popülasyonlarını, üreaz konsantrasyonunu ve ürenin uçucu kayıplarını artırır (Trent Roberts, 2016).

Üreaz inhibitörleri, belirli bir süre boyunca üredeki amid-N'nin üreaz enziminin hidrolitik etkisiyle amonyum hidroksit ve amonyağa dönüşümünü önler veya baskılar. Ürenin toprakta hidroliz hızını yavaşlatarak, amonyak buharlaşma kayıpları ve ayrıca nitratın yıkanma kayıpları azaltılır veya önlenir. Böylece, üre ve üre içeren azotlu gübrelere (üre-amonyum nitrat çözeltisi) verimliliği artırılır ve kullanımından kaynaklanan olumsuz çevresel etkiler azaltılır.

Üreaz enzimini üreyi hidrolize etmekten alıkoyarak bu süreci geciktiren çeşitli maddeler bulunmaktadır. Birçok madde araştırılmış olmasına rağmen, tarımda yaygın olarak kullanılan yalnızca bir üreaz inhibitörü bulunmaktadır. Ürenin yapısal bir analogu olan bu madde, N-bütilyofosforik triamid (NBPT), enzimin aktif bölgesini engelleyerek üreaz aktivitesini durdurur. NBPT, Agrotain sınıfı üreaz inhibitörü ürünlerin etkin bileşenidir. Üreaz aktivitesi, sıcaklığın artmasıyla birlikte yükselir; bu nedenle, ürenin hidrolizi 40°F (yaklaşık 4°C) sıcaklıkta genellikle 10 gün içinde tamamlanırken, 85°F (yaklaşık 29°C) sıcaklıkta bu süre 2 güne kadar düşmektedir (Trenkel, 2010). Hidroliz süreci aynı zamanda organik madde miktarı, toprağın toplam azot içeriği ve katyon değişim kapasitesi (CEC) ile yüksek oranda ilişkilidir; bu faktörlerden herhangi birinin artışı, hidroliz hızını da artırmaktadır (Trenkel, 2010).

Binlerce kimyasal toprak üreaz inhibitörü olarak değerlendirilmiştir (Kiss ve Simihaian, 2002). Bununla birlikte, test edilen birçok bileşikten sadece birkaçı, toksik olmama, düşük konsantrasyonda etkili, stabil ve üre (katı ve çözeltiler) ile uyumlu, toprakta parçalanabilir ve ucuz

olma gibi gerekli gereksinimleri karşılamaktadır. Yapılarına ve üreaz enzimi ile varsayılan etkileşimlerine göre sınıflandırılabilirler (Watson, 2000; Watson, 2005).

Dört ana üreaz inhibitörü sınıfı önerilmiştir.

- Sülfidril grupları ile etkileşime giren reaktifler (sülfidril reaktifleri)
- Hidroksamatlar
- Tarımsal ürün koruma kimyasalları
- Üre ve ilgili bileşiklerin yapısal analogları

N-(n-bütül) tiyofosforik triamid (NBPT), fenilfosforodiamidat (PPD/PPDA) ve hidrokinon, en ayrıntılı şekilde incelenmiş üreaz inhibitörleridir (Kiss ve Simihaian, 2002). Birçok deneme yapılmış ve NBPT'nin amonyak volatilizasyon kayıplarını azaltmadaki etkinliğinde tutarlılık gözlemlenmiştir. Aşağıda bazı nitrifikasyon inhibitörleri ve özellikleri verilmiştir (Byrne, vd., 2020).

Tablo 2.4. Tarımsal öneme sahip üreaz inhibitörlerinin fizyokimyasal özellikleri (Byrne, vd., 2020)

Bileşik	Moleküler Formül	Moleküler Ağırlık g/mol	Erime noktası	Göreceli Yoğunluk	Buhar Basıncı	Suda Çözünürlük
NPBT	C ₄ H ₁₄ N ₃ PS	167.2	59.1 °C (101300 Pa)	1.22 (20 °C)	0 Pa (20 °C)	43.04 g/L (25 °C, pH = 7.26)
NPPT	C ₃ H ₁₄ N ₃ PS	153.186	91 °C (101325 Pa)	1.253 (20 °C)	0 Pa (20 °C)	51.5 g/L (20 °C)
2-NPT	C ₆ H ₉ N ₄ O ₃ P	216.13	>260 °C	1.558 (20 °C)	0 Pa (20 °C)	1394 mg/L (20 °C)
PDD	C ₆ H ₈ N ₂	108.144	145-147 °C (101325 Pa)	1.3–1.4 (20 °C)	<1 Pa (20 °C)	%10 (40 °C)

2.5.5. Geliştirme ve üretim süreci öncesinde dikkate alınan faktörler

Nitrifikasyon ve üreaz inhibitörlerinin geliştirilmesi hem çok zaman alıcı hem de pahalıdır çünkü bu ürünler özel özelliklere sahiptir.

- Toprak verimliliği üzerinde herhangi bir olumsuz yan etkisi olmamalıdır.
- Topraktaki toksik maddelere indirgenmemelidirler.

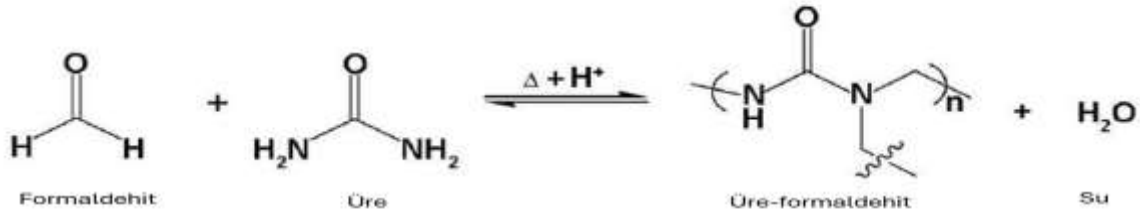
- Bitkiler, hayvanlar ve insanlar için toksik olmamalıdır.
- Ekonomik olarak uygulanabilir ve çevresel olarak kabul edilebilir olmaları için üreticilerin karmaşık üretim sistemlerine uymaları gerekir.
- Üretim, depolama, nakliye ve kullanım sırasında stabil olmalıdırlar.
- Maliyetleri çiftçiler için kabul edilebilir olmalıdır.
- Üreaz inhibitörleri söz konusu olduğunda, üre ve üre içeren gübreler ile uyumlu olmalıdırlar (Trenkel, 2010).

Bu malzemelerin tarımda kullanılabilmesi için gerekli olan tescil süreci birkaç yıl sürmektedir. Bu zorluklara rağmen, nitrifikasyon ve üreaz inhibisyonu etkinliğini değerlendirmek amacıyla binlerce kimyasal madde test edilmiştir, ancak yalnızca çok azı tarımsal ve çevresel açıdan önemli olduğunu kanıtlamıştır (Trenkel, 2010).

2.6. Üre-formaldehit (UF) Gübrelere

Üre-formaldehit (UF) gübrelere, kontrollü salınımlı gübreler alanında önemli bir gelişmeyi temsil etmektedir. Azot salınımını yavaşlatma yeteneği ile öne çıkan UF gübrelere, ürenin formaldehit ile polimerleşmesi sonucu oluşan ve geleneksel üre gübrelere kıyasla besin maddelerini daha uzun süre boyunca sağlayabilen biyobozunur bileşiklerdir (Xiang vd., 2024; Liu vd., 2019). UF gübrelere, besin maddelerinin uzun süreli kullanılabilirliğini sağlamaları sayesinde yavaş salınımlı azot kaynakları olarak ön plana çıkmıştır. Bu özellik, besin maddesi salınımının bitki gereksinimleriyle senkronize edilmesini mümkün kılarak tarımsal verimi önemli ölçüde artırabilir. UF gübrelereinin yavaş salınım özelliklerinin temelinde ise yapısal özellikleri ve topraktaki bozunma yolları yer almaktadır.

Üre-formaldehit reaksiyon ürünleri, en eski Yavaş Salınımlı Azot (YSA) teknolojilerinden birini temsil etmektedir. Üre ile formaldehitin reaksiyon ürünlerine ilişkin ilk açıklama, 1924 yılında Badische Anilin und Sodafabrik (BASF) tarafından alınan bir Alman patentinde yapılmıştır (BASF, 1965). 1948 yılında, Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı (USDA), üre ve formaldehitin 1'den büyük üre/formaldehit mol oranlarında (U/F oranı) reaksiyona girerek yavaş salınımlı bir gübre oluşturabileceğini raporlamıştır. Üre-formaldehit sentezi, üre ile formaldehit arasında gerçekleşen polikondenzasyon reaksiyonlarını içermektedir (Şekil 2.5). Bu süreç, uygulama sırasında çevresel koşullara ve üre/formaldehit oranına bağlı olarak değişken salınım özelliklerine sahip, çok yönlü bir azotlu gübre elde edilmesini sağlamaktadır (Guo vd., 2023).



Şekil 2.5. Üre ve formaldehitin polimerizasyonu

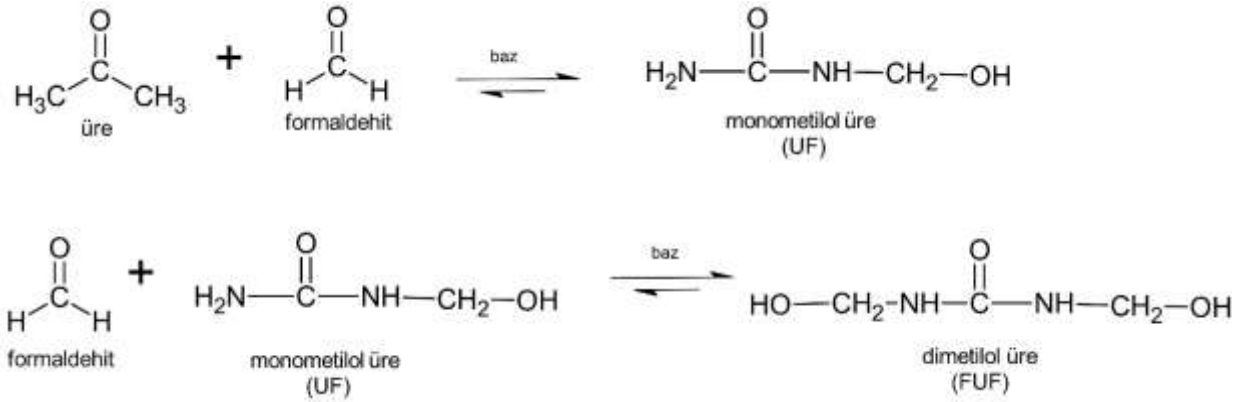
Üre-formaldehitten azot salınımı esas olarak toprakta gerçekleşen mikrobiyal aktivite yoluyla olur; bu süreçte toprak bakterileri polimer zincirlerini enzimatik olarak daha basit formlara ayırarak sonunda bitkilerin alabileceği amonyum ve nitrat formlarına dönüştürür (Xiang vd., 2024). Bu mikrobiyal bozunma; sıcaklık, nem, pH ve polimer zincirlerinin uzunluğu gibi çevresel faktörlerden etkilenmektedir (Alexander ve Helm, 1990; Xiang vd., 2024). Üre-formaldehit, yavaş azot salınım profili sayesinde sızma ve gazlaşma yoluyla yaşanan besin kayıplarını önemli ölçüde azaltırken, azot kullanım verimliliğini artırır. Ancak, mikrobiyal aktiviteye olan bağımlılığı nedeniyle soğuk veya kuru topraklarda performansı sınırlı olabilir ve üretim maliyetleri genellikle geleneksel üre gübrelere kıyasla daha yüksektir. Bu sınırlamalara rağmen üre-formaldehit, özellikle uzun süreli ve düzenli besin salınımının gerekli olduğu çim alanları, bahçecilik ve yüksek değerli tarım ürünleri için uygun bir yavaş salınımlı azot kaynağı olmaya devam etmektedir (Saeed ve Shoug, 2023).

2.6.1. Üre-formaldehit gübresinin sentezinin arkasındaki kimya

Üre-formaldehit, üre ile formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu yoluyla sentezlenen sentetik bir azotlu gübredir. Üre-formaldehit, zincir uzunlukları farklılık gösteren metilen ürelerin bir karışımından oluşur ve bu durum, bileşiğin biyobozunurluğunu doğrudan etkilemektedir. Üre-formaldehit, formaldehitin fazla miktarda üre ile kontrollü koşullar altında pH, sıcaklık, mol oranı, reaksiyon süresi vb reaksiyona sokulmasıyla oluşur. Bu reaksiyon sonucunda, farklı uzunluklarda zincirlere sahip metilen üre polimerlerinden oluşan bir karışım elde edilir.

UF gübrelere, formaldehitin fazla miktarda üre ile ($U/F > 1$) reaksiyona girmesiyle hazırlanır. Reaksiyon iki aşamada gerçekleşmektedir: (1) metilol üre reçinesinin oluşumu (2) metilen ürelerin polimerizasyonu (Goertz, 1993).

Metilol Üre Oluşumu: Metilol üreler, metilen üre polimerlerinin oluşumu için gerekli reaksiyonun ara ürünleridir. Bu bileşikler, üre ile formaldehit arasındaki bir katılma reaksiyonu yoluyla bazik koşullar altında oluşur. Metilol ürelerin iki formu olan monometilol üre ve dimetilol üre, suda çözünebilen bileşiklerdir (Şekil 2.6.). Monometilol üre, formaldehit molekülünün üre ile bağlanması sonucu oluşur. Dimetilol üre ise, monometilol üreye bir başka formaldehit molekülünün bağlanmasıyla, ek bir formaldehit varlığında meydana gelir. Aşağıda gösterildiği üzere, bu tepkimeler tersinirdir.



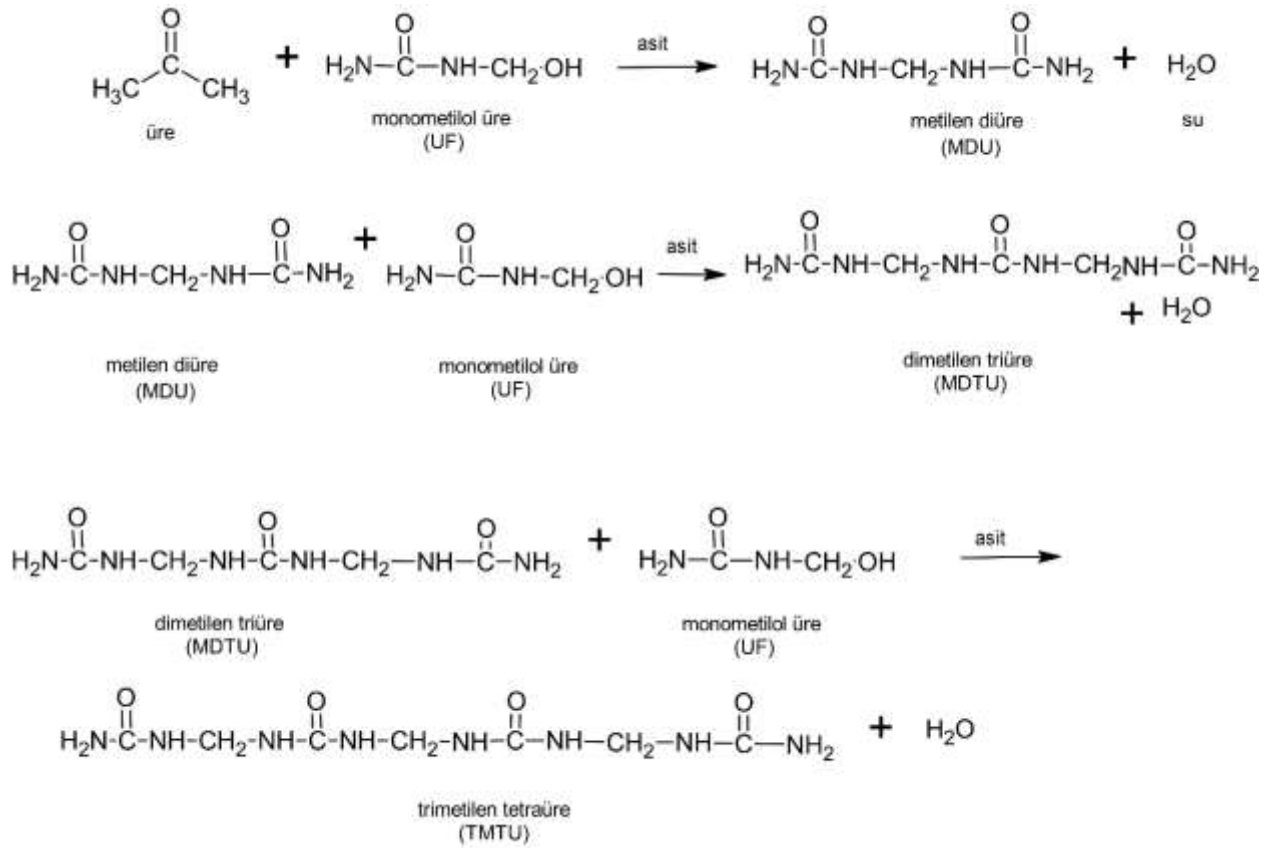
Şekil 2.6. Monoetilol üre ve dimetilol üre sentezi (Chandrika Varadachari, 2014).

Fazla formaldehit varlığı, dengeyi dimetilol üre (FUF) oluşumu yönünde kaydırarak bu bileşiğin baskın hâle gelmesine neden olurken; aşırı miktarda üre, monometilol üre (UF) oluşumunu tercihli kılar. Yüksek pH koşulları (örneğin: $pH > 8.5$), bu çözeltilerin uzun süre boyunca kimyasal olarak kararlı kalmasını sağlamaktadır (Chandrika Varadachari, 2014).

Metilen Üre Polimerizasyonu: Metilen üreler, üre ile metilol ürelerin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan ve farklı zincir uzunluklarına sahip polimerik (oligomerik) yapılar olarak tanımlanır (Goertz, 1993b). Bu bileşiklerin suda çözünürlükleri, zincir uzunluğu yani polimerleşme derecesi arttıkça azalmaktadır. Bu özellik, metilen üre bileşiklerinin yavaş salınımlı azot gübrelere olarak tarımsal uygulamalarda etkin bir şekilde kullanılmasına olanak tanımaktadır.

Metilen üre kondenzasyon reaksiyonu, asidik koşullar altında adım adım ilerleyen bir mekanizma ile gerçekleşmektedir (Şekil 2.7.). İlk aşamada, üre (U) ile monometilol üre (UF) reaksiyona

girerek iki üre birimi içeren metilen diüre (MDU) bileşimini oluşturur. Bu reaksiyon esnasında bir molekül su açığa çıkmaktadır. İkinci aşamada ise, MDU bir başka monometilol üre molekülü ile reaksiyona girerek üç üre birimi içeren dimetilen triüre (DMTU) bileşimini oluşturur ve bu süreçte bir molekül su daha açığa çıkar. Bu reaksiyon sıralaması, tüm metilol üreler tükenene kadar devam eder. Daha yüksek polimerler sırasıyla tetrametilen pentaüre (TMPU), pentametilen heksaüre (PMHU) ve benzeri bileşiklerdir. Polimer zincirinin uzunluğu arttıkça, çözünürlük azalarak azotun çevreye salınımı yavaşlar.



Şekil 2.7. Metilen Üre Polimerizasyonu (Chandrika Varadachari, 2014).

2.6.2. Üre ile formaldehitin polimerizasyon yoluyla yoğunlaşmasını etkileyen koşullar

2.6.2.1. Üre formaldehit oranı (U/F)

U/F oranı, reaksiyon karışımındaki üre moleküllerinin formaldehit moleküllerine oranıdır. Bu oran, metilen üre polimerlerini birbirine bağlayan metilen bağlantılarının sayısını belirler. U/F oranı ne kadar yüksek olursa, metilen bağlarının miktarı o kadar düşük ve üründeki polimerizasyon derecesi o kadar düşük olur. Tersine, U/F oranı ne kadar düşükse, metilen bağlarının miktarı o

kadar fazla ve polimerizasyon derecesi o kadar yüksek olur. Teorik olarak, MDU (metilen diüre) oranı ikidir yani iki üre molekülü ve bir metilen bağlantısı (formaldehit molekülü) bulunur.

2.6.2.2. Sıcaklık

Sıcaklık, polimerizasyon reaksiyonlarının hızını belirlemede hayati bir rol oynamaktadır. Sıcaklık arttıkça, sistemdeki moleküllerin kinetik enerjisinin yükselmesi nedeniyle reaksiyon daha hızlı ilerler. Sıcaklık, esasen kinetik enerjinin bir ölçüsü olup moleküler hareketi etkiler; daha yüksek sıcaklıklarda moleküller daha hızlı hareket eder ve daha sık çarpışır. Polimerizasyon, rastgele moleküler çarpışmalara dayandığı için, artan sıcaklıklarda moleküler hareketliliğin yükselmesi, nihai polimer dağılımı üzerindeki kontrolün azalmasına yol açabilir.

2.6.2.3. Potansiyel hidrojen (pH)

UF polimerleşme reaksiyonu düşük pH koşullarında gerçekleşir. pH'ı düşürmek için kullanılan asit, reaksiyonu başlatan katalizördür. Katalizörler, reaksiyonların çok daha hızlı gerçekleşmesini veya daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlar çünkü reaktantlar üzerinde indükledikleri değişiklikler sayesinde daha hızlı bir reaksiyon süreci oluştururlar. Katalizörler, reaksiyonun devam etmesi için daha düşük bir aktivasyon enerjisine sahip alternatif bir yol sunar. Reaksiyona girebilmek için enerjiye sahip olmayan veya reaksiyona girmesi için çok düşük enerjiye sahip olan moleküller, katalizör varlığında reaksiyona girebilirler. Böylece, reaksiyona girebilmek için daha az enerji kazanması gereken daha fazla molekül kimyasal reaksiyona girer. pH ne kadar düşükse (kullanılan asit miktarı ne kadar fazlaysa), reaksiyon o kadar hızlı olur. Reaksiyonun hızı arttıkça, uzun polimer zincirlerinin oluşumunu engelleme kontrolü azalır. pH'ı (asit miktarını) düzenlemek, reaksiyon hızını kontrol etmenin bir aracı olarak kullanılabilir.

2.6.2.4. Reaksiyon süresi

Reaksiyon süresi, bir reaksiyonun ne kadar hızlı gerçekleştiğini anlamanın basit bir yoludur. Reaksiyon hızlı gerçekleştiğinde, reaktanlar ve ara ürünlerin çarpışma biçimleri üzerinde daha az kontrol sağlanabilir; bu durum, genellikle daha uzun polimer zincirlerinin oluşmasına yol açar. Buna karşılık, reaksiyon daha yavaş gerçekleştiğinde süreç üzerinde daha fazla kontrol elde edilir ve uzun polimer zincirlerinin oluşma olasılığı azalır. Sıcaklık ve pH, reaksiyon süresini

kontrol etmek amacıyla yaygın olarak kullanılan değişkenlerdir. Reaksiyon, bu koşulların değiştirilmesiyle hızlı bir şekilde durdurulabilir (pH'ın artırılması ya da sıcaklığın düşürülmesi).

2.6.3. Üre formaldehit gübresinin sıcak ve soğuk sudaki çözünürlüğe dayalı ürün karakterizasyonu

UF gübreleri ilk kez 1950'lerin ortalarında tanıtıldığında, metilen ürea polimer dağılımındaki bireysel oligomerlerin tanımlanması ve nicel olarak belirlenmesi için analitik araçlar henüz yeterince gelişmemişti. Bu sınırlamayı aşmak için, ürün karakterizasyonu, polimer zinciri uzunluğu ile çözünürlük arasında bir korelasyon varsayarak farklı sıcaklıklarda su çözünürlüğüne dayandırılmıştır; uzun zincirlerin daha az çözünür olduğu ve dolayısıyla daha uzun süreli besin salınımı sağladığı kabul edilmiştir.

Üre formu, farklı moleküler ağırlıklara sahip metilen üre polimerlerinin bir karışımından oluşur. Ticari üre formaldehit gübre üreticileri tarafından kullanılan mevcut sınıflandırmalara dayanarak, üç ayrı fraksiyon belgelenmiştir. Bu üç ayrı fraksiyon, soğuk suda çözünür azot (CWSN), sıcak suda çözünür azot (HWSN) ve sıcak suda çözünmeyen azot (HWIN) olarak adlandırılmaktadır. İlk fraksiyon, soğuk suda çözünür azot (CWSN), toplam azotun yaklaşık üçte birini, ancak %40'ını geçmeyecek şekilde oluşturur. İkinci ve üçüncü fraksiyonlar birlikte, toplam azotun üçte ikisini ve en az %60'ını oluşturur. İkinci fraksiyon, soğuk suda çözünmeyen azot (CWIN) içeren, sıcak suda çözünür olan ve gerçek yavaş salımlı azot gübresi kaynağını teşkil eder. Üçüncü fraksiyon ise sıcak suda çözünmeyen azot (HWIN) içerir ve çok yavaş bir nitrifikasyon hızına sahip olmasıyla karakterize edilen en az faydalı üre form gübre fraksiyonudur.

Bir sınıflandırma sistemi, azot içeriğini üç çözünürlük temelli fraksiyona ayırmak için geliştirilmiştir:

1. Fraksiyon I – Soğuk Suda Çözünür Azot (CWSN): Soğuk suda (20–25°C) çözünebilen bu fraksiyon, reaktize olmamış kalan üre ve MDU (metilen diüre) ve DMTU (dimetilen triüre) gibi düşük moleküler ağırlıklı bileşenleri içerir. CWSN hem anında hem de kısa vadeli azot mevcudiyeti sağlar.
2. Fraksiyon II – Sıcak Suda Çözünür Azot (HWSN): Soğuk suda çözünmeyen ancak sıcak suda (100°C) çözünebilen bu fraksiyon, DMTU, TMTU (trimetilen triüre) ve TMTU gibi

orta zincirli oligomerleri içerir. Bu bileşenler, toprak mikroorganizmaları tarafından daha çözünür formlara ayrıştırıldıkça birkaç ay boyunca azot salınımı yapar.

3. Fraksiyon III – Sıcak Suda Çözünmeyen Azot (HWIN): Sıcak suda (100°C) bile çözünmeyen bu fraksiyon, PMHU (polimetilen üre) ve daha yüksek moleküler ağırlıklı polimerler gibi yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklerden oluşur. HWIN'den azot salınımı son derece yavaştır ve birkaç yıl sürebilir. Soğuk iklimlerde, agronomik etkinliği sınırlı olabilir. Ayrıca, HWIN değerleri, ürün düzgün şekilde öğütülmez veya taranmazsa yanlış sonuçlar verebilecek şekilde partikül büyüklüğüne duyarlıdır.

Azot fraksiyonları arasındaki ilişkiler şu şekilde tanımlanmıştır:

- $TN = CWSN + HWSN + HWIN$
- $CWIN = HWSN + HWIN$
- $TN = CWSN + CWIN$

(TN = Toplam Azot; CWSN = Soğuk Suda Çözünür Azot; CWIN = Soğuk Suda Çözünmeyen Azot; HWSN = Sıcak Suda Çözünür Azot; HWIN = Sıcak Suda Çözünmeyen Azot) (Chandrika Varadachar, 2010)

HWIN fraksiyonunun özellikle belirli koşullar altındaki faydası göz önüne alındığında, gübre endüstrisi, UF gübrelerinin pratik agronomik değerini daha iyi göstermek için Availability Index (AI) kavramını tanıtmıştır.

Kullanılabilirlik İndeksi (AI), yavaş salımlı gübredeki azotun bitkiler tarafından ne kadarının kullanılabilir olduğunu gösterir. Bu indeks, sıcak suda çözünebilir azot miktarının, soğuk suda çözünmeyen azot miktarına oranlanmasıyla hesaplanır. AI değeri yüksekse, gübredeki azotun bitkilere faydası daha fazladır.

$$AI = \left(\frac{HWSN}{CWIN} \right) \times 100 \text{ veya}$$

$$AI = \left(\frac{CWIN - HWIN}{CWIN} \right) \times 100$$

AI'nin 100 olması, tüm CWIN'in HWSN olduğu anlamına gelir (veya Fraksiyon II). Bu, AI'si 0 olan bir gübreden (tüm CWIN'in Fraksiyon III veya HWIN olduğu) çok daha verimli bir gübredir.

Son zamanlarda, ürün sınıflandırması ve moleküler nicelendirme gibi başka karakterizasyon yöntemleri de ortaya çıkmıştır. Bu yöntemler, büyük ölçekli üretim altında ek bilgi sağlamak amacıyla bazen kullanılmaktadır.

2.6.4. Üre-formaldehit (UF) gübrelerinin özellikleri

UF gübrelerinin biyobozunabilirliği, bu gübrelerin temel özelliklerinden biridir. Polimerik yapının mikrobiyal faaliyetle kademeli olarak parçalanması, besin elementlerinin salınımını teşvik ederken aynı zamanda toprak verimliliğini artırmakta ve azot sızması ile uçuculuğunu azaltarak çevresel etkileri en aza indirmektedir (Xiang vd., 2024; Ikeda vd., 2014). Önceki çalışmalar, optimum şekilde tasarlandığında UF gübrelerinin farklı bitkilerde %25-%79 arasında azot kullanım verimliliği sağlayabildiğini ortaya koymuştur; bu da tarımda bu gübrelerin benimsenmesi için güçlü bir gerekçe sunmaktadır (Kabore vd., 2016; Saeed ve Shoug, 2023). Bu biyobozunabilir özellik, sürdürülebilirlik ve çevre korumasını önceliklendiren günümüz tarımsal yaklaşımlarıyla örtüşmektedir. Araştırmalar, UF'nin çözünürlüğünün dikkatli biçimde kontrol edilebileceğini göstermiştir; örneğin bazı formülasyonlar, kontrollü koşullar altında yaklaşık 13 saat içinde %70 oranında üre salınımı gerçekleştirebilmektedir (Pereira vd., 2015)

UF gübrelerinden besin salınım süresi, bu gübrelerin etkinliğini doğrudan etkileyen kritik bir faktördür (Guo vd., 2018; Guo vd., 2023). Üre-formaldehit gübrelerinden azot salınımı iki aşamalı bir süreçtir. İlk aşamada, ayrışma sürecinde üre, amonyak ve karbondioksit hidrolize olur ve bu durum azotun hızlı bir şekilde bitkiye sunulmasını sağlar. Ardından, formaldehit bileşeni kademeli olarak parçalanır ve bu da daha uzun süreli bir azot salınımını mümkün kılar (Jiang vd., 2023). Araştırmalar, UF gübrelerinin genellikle bitkinin erken büyüme evrelerinde hızlı bir besin salınımı sağladığını, buna karşın azotun uzun süreli kullanılabilirliğinin sonraki büyüme evrelerine kadar devam ettiğini göstermektedir. Bu durum, azotu çok hızlı salınan ve bu nedenle sızıntı yoluyla besin kaybına yol açabilen gübrelerle tezat oluşturmaktadır (Saeed ve Shoug, 2023; Cahill vd., 2007). Ayrıca araştırmalar, azot salınım hızının, üre ile formaldehit arasındaki mol oranı ve sentez sürecindeki reaksiyon koşulları gibi değişkenler aracılığıyla optimize edilebileceğini göstermektedir. Örneğin, üre ile formaldehit arasındaki optimal mol oranı genellikle 1:1-2:1

aralığında olup, bu oranlar azot salınım verimliliğini ve genel gübre etkinliğini önemli ölçüde etkilemektedir (Guo vd., 2018)

UF gübrelere salınım dinamikleri, sıcaklık, mikrobiyal aktivite ve toprak nem içeriği gibi çevresel faktörlerden önemli ölçüde etkilenmektedir. Yüksek sıcaklık ve nem seviyeleri, üre-formaldehit matrisinin mikrobiyal bozunmasını hızlandırarak besin maddelerinin daha hızlı salınmasına yol açabilir (Ikeda vd., 2014). Ancak, aşırı nem sızmaya (lixiviasyon) neden olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır; bu durum gübre verimliliğini azaltmakta ve çevresel kirliliğe neden olmaktadır (Awaad vd., 2016).

Etkililik açısından yapılan araştırmalar, UF gübrelere bitki büyümesini ve verimini önemli ölçüde artırabileceğini doğrulamıştır. Örneğin, soya fasulyesi ve mısır üzerinde yapılan denemeler, geleneksel besin kaynaklarına kıyasla UF gübrelere kullanımında daha iyi performans sağlandığını ve bunun sonucunda ürün veriminde artış ile sızıntı yoluyla besin kaybı riskinin azaldığını göstermiştir (Cassim vd., 2020; Saeed ve Shoug, 2023). Guo ve arkadaşları (2023), UF gübrelere toprak yapısının oluşumunu teşvik ettiğini ve bu durumun toprak porozitesi ile geçirgenliğini artırarak bitkilerin besin maddelerini daha verimli bir şekilde almasını sağladığını vurgulamaktadır. Bu yapısal iyileşme, özellikle kil topraklara kıyasla daha düşük besin tutma kapasitesine sahip olan kumlu topraklarda daha faydalıdır.

Besin salınım profilini belirli tarımsal ihtiyaçlara göre uyarlamak amacıyla çeşitli kaplama ve katkı maddeleriyle yapılan modifikasyonlar denenmiştir. Örneğin, üre-formaldehit ile sülfür veya fosforun kullanılması gibi modifikasyonların, besin salınım kinetiğini ve genel etkinliği artırdığı gösterilmiştir (Saeed ve Shoug, 2023; Sara vd., 2023). Bu tür kombinasyonlar, hassas çevresel koşullarda meydana gelebilecek besin sızıntısı sorunlarını azaltarak hem bitki büyümesini desteklemekte hem de çevresel kirlenme riskini en aza indirmektedir.

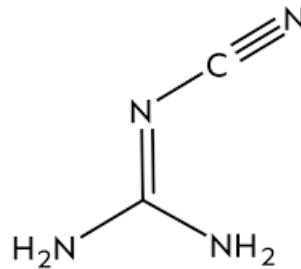
İleriye dönük olarak, UF gübrelere geleceği oldukça umut verici görünmektedir; halihazırda süregelen araştırmalar, bu gübrelere formülasyonlarının ve uygulama yöntemlerinin geliştirilmesine odaklanmaktadır. Yenilikçi çalışmalar, besin salınım hızlarını hassas bir şekilde ayarlamak amacıyla nanokompozit malzemelerin kullanımı ve polimer yapısının daha da optimize edilmesi yoluyla salınım kontrolünün artırılmasını hedeflemektedir (Giroto vd., 2021). UF gübrelere etkinliği, çevresel sürdürülebilirliği ve maliyet verimliliği konularında sağlanacak

sürekli iyileştirmeler sayesinde, bu gübrelerin modern tarımdaki rolünün genişlemesi beklenmektedir. Böylece, daha sürdürülebilir gübreleme stratejilerine geçişin önü açılacaktır.

2.7. Disiyandiamid (DCD)

Disiyandiamid (DCD), siyanamid'in bir dimeri olup, özellikle gübre formülasyonlarında nitrifikasyon inhibitörü olarak tarımsal uygulamalarda önemli bir rol oynamaktadır. Kimyasal formülü $C_2H_4N_4$ olup, nitro-kireç ve siyanamid içeren iki aşamalı bir süreçle üretilmektedir (Liu vd., 2016). DCD'nin gübrelerdeki temel işlevi, amonyumun (NH_4^+) nitrate (NO_3^-) dönüşümünü yavaşlatarak azot kaybını sızma yoluyla azaltmak ve bitkilerde azot kullanım verimliliğini artırmaktır (Barth vd., 2020; Cui vd., 2022). Bu mekanizma, farklı bitki türleri ve toprak tiplerinde incelenmiş olup, bitki büyümesi ve azot kullanımında çeşitli sonuçlar ortaya çıkmıştır.

Disiyandiamid'in (DCD) özellikleri, azot verimliliğini artırmayı ve çevresel etkileri azaltmayı amaçlayan gübre formülasyonlarında değerli bir bileşen olmasını sağlamaktadır. Nitrifikasyon inhibitörü rolü yenilikçi formülasyon stratejileriyle birleştiğinde, DCD, sürdürülebilir tarım için geliştirilmiş verimli gübrelerin üretiminde kilit bir bileşen olarak öne çıkmaktadır.



Şekil 2.8. Disiyandiamid (DCD)'nin kimyasal yapısı

DCD'nin fiziksel özellikleri, onu etkili bir nitrifikasyon inhibitörü haline getirmektedir. Göreceli olarak düşük maliyetli, uçucu olmayan ve suda çözünebilen bir bileşik olması, çeşitli gübre formülasyonlarında kullanımını uygun kılmaktadır (Barth vd., 2020). Ancak, yüksek sıcaklık ve nemli koşullarda etkinliği azalabilir, bu da hızlı bozunmaya yol açabilir (Levett vd., 2020). Bu sınırlamayı gidermek amacıyla, biyobozunur polimerler, özellikle poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) kullanılarak kapsülleme teknikleri geliştirilmiştir. Bu yöntem, DCD'nin toprakta stabilitesini ve etkinliğini artıran yavaş salınımlı formülasyonlar oluşturmak için araştırılmıştır (Levett vd., 2019).

DCD, kimyasal özellikleri açısından hem nitrifikasyonu inhibe eden hem de toprak mikrobiyal topluluklarını potansiyel olarak etkileyen çift yönlü bir role sahiptir. Amonyumun toprakta tutulmasını uzatarak güçlü bir sera gazı olan azot oksit (N_2O) emisyonlarını azalttığı ve bu da azotlu gübrelerin çevresel etkisini azaltabileceği gösterilmiştir (Hu vd., 2020; Minet vd., 2016). Ayrıca, DCD'nin toprak mikroorganizmalarıyla etkileşimi genel azot döngüsünü etkileyebilir, böylece bitki verimini artırarak azot kullanım verimliliğini (NUE) iyileştirebilir (Cui vd., 2022; Ussyskin-Tonne vd., 2019).

Çalışmalar, DCD'nin farklı toprak türlerinde N_2O emisyonlarını %40-%95 oranında azaltabildiğini göstermekte olup, bu özelliği onu sürdürülebilir tarım için değerli bir araç haline getirmektedir (Cassman vd., 2019; Soares vd., 2016). Nitrapirin'in de N_2O emisyonlarını azaltmada benzer bir etki gösterdiği belirlenmiş, ancak çevrede kalıcılığı nedeniyle yer değiştirme ve potansiyel ekolojik etkiler konusunda endişeler ortaya çıkmıştır (Woodward vd., 2016). Nitrapirin'in taşınma özellikleri, uygulamadan uzun süre sonra su kaynaklarında kalıcı olabilmesi nedeniyle beklenmeyen çevresel sonuçlara yol açabilir ve ekolojik ayak izi konusunda endişelere neden olabilir. Bir inhibitör olarak DCD, çeşitli gübre formülasyonlarına dahil edilerek etkinliklerini artırmıştır. Örneğin, DCD'nin amonyum sülfat nitrat (ASN) ile kombinasyonu, azotlu gübrelerin verimliliğini önemli ölçüde artırdığı bildirilmiştir (Dhakar vd., 2015). DCD'nin üre veya amonyum sülfat gibi diğer gübrelerle birlikte uygulanmasının da azot kayıplarını etkili bir şekilde azaltarak bitki performansını iyileştirdiği belgelenmiştir (Cui vd., 2022; Minet vd., 2016).

Çalışmalar, DCD'nin büyükbaş hayvan gübresi gibi organik gübrelerle entegre edilebileceğini ve bu sayede depolama ve uygulama sırasında azot tutunum kapasitesini artırabileceğini göstermektedir (Minet vd., 2016). Örneğin, O'Connor ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada, DCD ile muamele edilmiş, laktasyonda olmayan süt ineklerinden toplanan idrar, lizimetrelere ve çayır alanlarına uygulanmıştır. Sonuçlar, DCD uygulamasının azot oksit (N_2O) emisyonlarını ve nitrat sızmasını etkili bir şekilde azalttığını ve aynı zamanda ot verimini artırdığını göstermiştir (O'Connor vd., 2015). Bu durum, DCD'nin yalnızca azot tutulmasını sağlamakla kalmayıp aynı zamanda genel bitki sağlığına ve verimine de olumlu katkıda bulunduğunu göstermektedir. Başka bir çalışmada, Hirono ve Nonaka, çay tarımında DCD'nin etkilerini incelemiş ve DCD'nin kireç azotu ile uygulanmasının çay bitkilerinde azot kullanım verimliliğini önemli ölçüde artırdığını bulmuşlardır. Bu da çay bitkilerinin büyümesi için

hayati öneme sahiptir (Hirono ve Nonaka, 2014). Sonuçlar, DCD'nin azot tutulmasını artırmadaki önemini ve bunun sonucunda ürün verimi üzerindeki olumlu etkisini vurgulamaktadır. Ayrıca, Monteiro ve arkadaşları, DCD ile tedavi edilen domuz gübresi kompostunun farklı topraklarda mineralizasyonunu incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar, DCD uygulamasının kompostta azot tutulmasını iyileştirdiğini ve bunun sonucunda ürünler için azot mevcudiyetini artırdığını göstermektedir (Monteiro vd., 2021). Bu çalışmalar, DCD'nin farklı toprak tiplerinde etkinliğini ve azot yönetimi uygulamalarını optimize etmedeki rolünü vurgulamaktadır. Bu entegrasyon, yalnızca azot kullanım verimliliğini artırmakla kalmaz, aynı zamanda gübre uygulamalarının çevresel etkisini azaltarak sürdürülebilir tarım uygulamalarına katkıda bulunmaktadır (Abbas vd., 2021).

DCD'nin azot tutunumuna etkilerindeki farklılıklar, yetiştirilen bitki türü ve uygulanan tarımsal yöntemlerden de etkilenebilir. Örneğin, araştırmalar azot uygulama oranının ve DCD gibi azot sinerjistlerinin kullanımının, sebze tarlalarındaki diazot monoksit (N_2O) emisyonları ve azot tutulması üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (Qian vd., 2017). Bu durum, DCD'nin faydalı olduğunu gösterirken, etkinliğinin bitki türü ve çevresel koşullar gibi dış faktörlere bağlı olarak değişebileceğini de ortaya koymaktadır.

DCD tarımsal sistemlerde azot tutunumunu artıran değerli bir nitrifikasyon inhibitörü olarak işlev görmektedir. Uygulaması, azot kayıplarını azaltmak, azot kullanım verimliliğini artırmak ve çeşitli bitkilerde büyümeyi olumlu yönde etkilemek açısından etkili olduğu gösterilmiştir. Ancak, sonuçlardaki değişkenlik, DCD'nin faydalarının en üst düzeye çıkarılabilmesi için spesifik tarımsal koşullara göre uyarlanmış uygulamaların gerekliliğini vurgulamaktadır.

2.7.1. DCD'nin özellikleri

1. Azaltılmış Azot Kaybı: DCD, amonyumun nitrata dönüşümünü yavaşlatarak azot kaybını en aza indirmede kritik bir rol oynar. Bu gecikme, nitrata dönüşüm sürecini yavaşlatarak nitratın yıkanma ve denitrifikasyon yoluyla kaybını azaltır ve toprakta bitki alımı için daha fazla azotun kalmasını sağlar. Bu durum yalnızca bitki verimini artırmakla kalmaz, aynı zamanda yeraltı suyu kirliliği ve sera gazı emisyonları gibi çevresel sorunların azaltılmasına da katkıda bulunur.

2. Uzun Süreli Etki: Diğer bazı nitrifikasyon inhibitörlerinden farklı olarak, DCD toprakta uzun süreli etki sağlayarak azot kaybına karşı sürekli koruma sunar. Genişletilmiş etki süresi, bitkilerin daha uzun bir dönem boyunca dengeli bir azot kaynağından faydalanmasını mümkün kılar ve bu da daha iyi besin yönetimi ve artırılmış verimlilikle sonuçlanır.

3. Uyumluluk: DCD'nin çok yönlülüğü, en önemli avantajlarından biridir. Geniş bir gübre yelpazesiyile uyumlu olup toprak sulama, yapraktan püskürtme veya granül uygulamalar gibi farklı yöntemlerle uygulanabilir. Bu esneklik, çeşitli tarımsal uygulamalara uygunluğunu artırırken çiftçiler için kullanım kolaylığı sağlar.

4. Düşük Maliyet: DCD, nitrifikasyon inhibitörleri arasında ekonomik bir seçenek olarak öne çıkar. Nispeten düşük maliyeti, çiftçilerin azami azot gübre verimliliği sağlarken önemli ek maliyetlere girmeden bu gübrelerden yararlanmalarını sağlayarak sürdürülebilir tarıma katkıda bulunur.

2.7.2. DCD'nin avantajları

1. Etki şekli: DCD, topraktaki amonyak oksitleyici bakteriler (AOB) ve nitrit oksitleyici bakterilerin (NOB) aktivitesini etkili bir şekilde inhibe eder. Bu bakteriler, amonyumu (NH_4^+) nitrite (NO_2^-) ve ardından nitrata (NO_3^-) dönüştürmekten sorumludur. Bu mikroorganizmaları hedef alarak, DCD nitrifikasyon sürecini yavaşlatır ve önemli ölçüde nitrat üretimini azaltır. Bu mekanizma, daha fazla amonyumun bitki alımı için mevcut kalmasını sağlayarak, azot kayıplarını azaltır ve gübre verimliliğini artırır.

2. Kalıcılık: DCD'nin göze çarpan özelliklerinden biri, toprakta nispeten uzun süre kalabilmesidir; yarı ömrü 20 ile 40 gün arasında değişmektedir. Bu süre, toprak tipi, sıcaklık ve nem içeriği gibi faktörlere bağlı olarak değişir. Uzun süreli varlığı, nitrifikasyonun sürekli olarak inhibe edilmesini sağlar, azot kaybına karşı sürekli koruma sunar ve zaman içinde bitkilerin besin ihtiyaçlarını destekler.

3. Uygulama Yöntemi: DCD, uygulamada esneklik sunar ve bu esneklik, belirli tarım uygulamalarına göre özelleştirilebilir. Toprağa katılabilir, yüzeye uygulanabilir veya gübrelerle karıştırılabilir. Genellikle üre bazlı gübrelerle birlikte kullanılır, bu da onu farklı tarım sistemleri için çok yönlü bir seçenek haline getirir. Bu uyum sağlama yeteneği, çiftçilerin DCD'yi gübreleme stratejilerine kolaylıkla entegre etmelerini sağlar.

4. Uyumluluk: DCD'nin geniş bir yelpazedeki azot gübreleriyle uyumu, bir diğer önemli avantajıdır. Bu gübrelere etkinliğine müdahale etmez, böylece bitkilere besin maddelerinin iletimi verimli bir şekilde devam eder. Bu uyumluluk, mevcut gübreleme programlarına sorunsuz bir şekilde entegrasyon sağlanmasına olanak tanır ve azot kullanım verimliliğini artırmak için güvenilir bir seçenek sunar.

5. Güvenlik: DCD, önerilen yönergelerle uygun şekilde uygulandığında, insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkiler açısından düşük risk taşıyan, tarımsal kullanım için güvenli bir madde olarak kabul edilmektedir. Güvenlik profili, ekolojik bütünlüğü tehlikeye atmadan azot yönetimini optimize etmeye çalışan çiftçiler için çevreye duyarlı bir seçenek sunmaktadır.

6. Etkinlik: Pek çok araştırma, DCD'nin çeşitli bitki ve toprak türlerinde nitrat sızmasını azalttığını ve azot kullanım verimliliğini artırdığını göstermiştir. Azot kayıplarını en aza indirerek ürün verimlerini artırmaya katkı sağlamakta ve özellikle nitrat sızmasının önemli bir sorun oluşturduğu bölgelerde tarımsal uygulamaların çevresel etkilerini azaltmaktadır.

DCD, tarımda azot kayıplarını azaltmak ve azot kullanım verimliliğini artırmak için değerli bir araçtır. Etki mekanizması, kalıcılığı, uygulama esnekliği, gübrelere uyumu, güvenliği ve kanıtlanmış etkinliği, onu son derece etkili bir nitrifikasyon inhibitörü yapmaktadır. Ancak, DCD'nin faydalarını en üst düzeye çıkarmak ve potansiyel çevresel etkilerini en aza indirmek için, DCD'nin sorumlu bir şekilde kullanılması ve yerel düzenlemelere uyulması önemlidir (Manjul S., 2023).

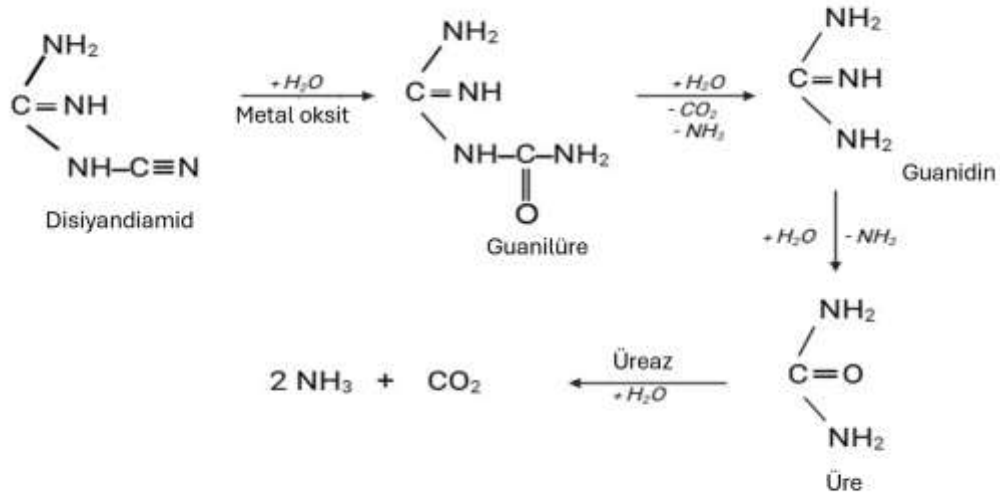
2.7.3. Toprakta DCD ayrışması

DCD'in nitrifikasyon inhibisyon etkisi, ortalama olarak bir ila üç ay boyunca devam etmektedir. Bu kalıcılık, toprak sıcaklığı, su içeriği, organik madde bileşimi ve pH seviyeleri gibi faktörlerden etkilenmektedir (Amberger vd., 1978). DCD başlangıçta, özellikle demir oksitler ve hidroksitler gibi metal oksitlerin yüzeyinde, suyun eklenmesiyle gerçekleşen katalitik bir reaksiyon yoluyla parçalanır ve bu süreç sonucunda guanil üre oluşur (Vilsmeier, K., 1980). Bu bileşik, ek su katılımı, deaminasyon ve dekarboksilasyon yoluyla daha fazla mikrobiyal dönüşüme uğrayarak guanidin ve nihayetinde üre oluşumuna neden olur. Üre ise enzim üreaz tarafından hızla parçalanır. DCD'nin nihai parçalanma ürünleri karbondioksit (CO₂), amonyak (NH₃) ve su

(H₂O)dur (Vilsmeier, K. 1981). Ancak, anaerobik koşullar altında ve kil içeriği düşük topraklarda, parçalanma süreci önemli ölçüde daha yavaştır (Vilsmeier, K. 1987).

DCD, toprakta biyolojik olarak parçalanabilen ve üre, CO₂ ve amonyum (NH₄⁺) üreten inorganik kristal bir katıdır. Yüksek polaritesi ve suya olan yüksek çözünürlüğü nedeniyle, DCD, nitrifikasyonu engellemesi amaçlanan kök bölgesinden yıkanmaya eğilimlidir. Ayrıca, DCD yavaş salımlı bir azot gübresi olarak işlev görmektedir; ancak toprağa uygulanan miktarı, birlikte kullanıldığı azot gübresine kıyasla nispeten azdır. Önemli olan, etkili bir nitrifikasyon inhibitörü olarak yalnızca DCD'nin kendisinin rol oynadığı, metabolitlerinin bu etkiye sahip olmadığıdır.

Azotun yıkanma yoluyla yüksek oranda kaybolduğu bölgelerde, örneğin Kosta Rika'nın nemli tropikal bölgelerinde, DCD ile nitrifikasyon inhibisyonu kapsamlı şekilde incelenmiştir. Doğal olarak düşük nitrifikasyon hızına sahip, güçlü asidik bir İnceptisol toprakta, 20°C sıcaklıkta sekiz hafta sonra uygulanan üre-azotun (üre-N) %83'ü DCD ile NH₄⁺ formunda kalmıştır. Tersine, daha yüksek nitrifikasyon aktivitesine sahip bir Andisol'da, DCD konsantrasyonları yüksek kaldığı sürece inhibisyon devam etmiş ve yaklaşık sekiz hafta sonra tamamen bozunma gerçekleşmiştir (Bornemisza, E. 1984).



Created in BioRender.com bto

Şekil 2.9. Disiyandiamid'in parçalanması

2.7.4. DCD verimliliğinin artırılması

Gübre formülasyonlarında DCD verimliliğinin artırılması, çeşitli katkı maddelerinin dahil edilmesiyle önemli ölçüde sağlanabilir. Son araştırmalar, DCD'nin diğer bileşimler, özellikle nitrifikasyon inhibitörleri ve organik katkı maddeleri ile birleştirilmesinin sinerjik etkilerini incelemiş ve bunun tarımsal sistemlerde azot kullanım verimliliğini artırarak azot kayıplarını azaltabileceğini ortaya koymuştur. DCD'nin 3,4-dimetilpirazol fosfat (DMPP) ve 1,2,4-triazol gibi diğer nitrifikasyon inhibitörleri ile birleştirilmesi umut verici bir yaklaşımdır. Araştırmalar, bu inhibitörlerin birlikte kullanımının toprakta daha yüksek seviyelerde amonyum (NH_4^+) tutulmasını sağlayarak yıkanma ve buharlaşma kaynaklı azot kayıplarını en aza indirebileceğini göstermektedir (Raymond vd., 2018).

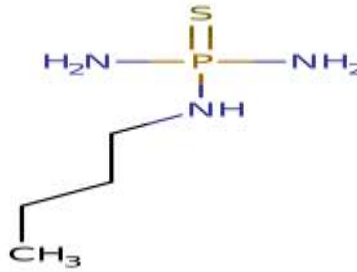
DCD'nin sıgır gübresi gibi organik gübrelere entegre edilmesi önemli faydalar sağlamaktadır. Araştırmalar, DCD'nin organik katkı maddeleriyle birlikte uygulanmasının toprakta mikrobiyal aktiviteyi artırarak besin döngüsünü iyileştirdiğini ve bitkiler için besin elementlerinin kullanılabilirliğini artırdığını göstermektedir (Barth vd., 2020). Bu kombinasyon, yalnızca azot kayıplarını azaltmakla kalmaz, aynı zamanda daha yüksek ürün verimini teşvik ederek sürdürülebilir tarım için uygulanabilir bir strateji sunar (Barth vd., 2020). Ayrıca, DCD ile katkı maddesi olarak biyokömür kullanımına yönelik araştırmalar yapılmıştır. Biyokömür, toprak yapısını ve su tutma kapasitesini iyileştirirken faydalı mikroorganizmalar için bir habitat da sağlayabilir. DCD ile kullanıldığında, biyokömürün Nitrit dehidrojenaz (N_2O) emisyonlarını daha da azalttığı ve azot tutulmasını artırdığı belirlenmiştir, böylece genel gübre verimliliği iyileşmektedir (Mahmud vd., 2021). Biyokömür ve DCD'nin sinerjik etkisi, tarımsal sistemlerde daha sürdürülebilir bir azot yönetimi yaklaşımına katkı sağlayabilir.

2.8. N-(n-Bütil) Tiyofosforik Triamidin (NBPT)

N-(n-bütil) tiyofosforik triamid (NBPT), üre bazlı gübrelere amonyak (NH_3) uçuculuğunu azaltmak amacıyla gübre formülasyonlarında yaygın olarak kullanılan önemli bir üreaz inhibitörüdür. Tiyofosforik birime sahip kimyasal yapısı sayesinde, ürenin amonyak ve karbondioksite hidrolizini katalizleyen üreaz enzimini etkili bir şekilde inhibe edebilmektedir (Zanin vd., 2016; Luchibia vd., 2020). Bu enzimin inhibisyonu büyük önem taşımaktadır, çünkü

azot kayıplarını önemli ölçüde azaltarak azotlu gübrelerin verimliliğini artırmakta ve daha iyi ürün verimi sağlamaktadır (Lasisi ve Akinremi, 2021; Barberena vd., 2019).

NBPT'nin çözünürlüğü ve yayılabilirliği gibi fiziksel özellikleri üre ile karşılaştırılabilir olup, çeşitli gübre formülasyonlarına dahil edilmesini uygun hale getirmektedir (Lana vd., 2018). Uygulandıktan sonra NBPT, toprakta hızla parçalanarak daha etkili formu olan N-(n-bütül) fosforik triamide (NBPTO)'ya dönüşmekte ve bu form, üreaz enzimine daha güçlü bir bağlanma eğilimi göstermektedir (Lorenço vd., 2021; Guimarães vd., 2016). Bu dönüşüm, NBPT'nin üreaz inhibitörü olarak işlev görmesi açısından hayati önem taşımaktadır. Aktif form, üreaz enzimine bağlanarak ürenin hidrolizini engeller ve böylece amonyak emisyonlarını azaltır (Samori vd., 2023).



Şekil 2.10. NBPT'nin kimyasal yapısı

Kimyasal özellikler açısından, yüzeye uygulanan üre ile kullanıldığında NBPT'nin amonyak uçuculuğunu ortalama %52 oranında azalttığı gösterilmiştir (Lasisi ve Akinremi, 2021). NBPT'nin etkinliği, bozunma hızını ve genel performansını etkileyen toprak tipi ve nem seviyeleri gibi çevresel koşullara bağlı olarak değişkenlik gösterebilir (Luchibia vd., 2020). Araştırmalar, NBPT'nin nitrifikasyon inhibitörleri ile birleştirilebileceğini ve böylece topraktaki azotun tutulmasını artırarak bitkiler için daha uzun süre kullanılabilir olmasını sağladığını göstermektedir (Gao vd., 2020; Santos vd., 2023).

NBPT kullanılarak yavaş salımlı azot gübrelerinin formülasyonu, besin maddesi salınımını artırırken çevresel etkileri en aza indirmek için uygun azot kaynaklarının, uygun çözücülerin ve optimize edilmiş koşulların dikkatli bir şekilde seçilmesini gerektirir. Bu yaklaşım, besin kullanım verimliliğini ve sürdürülebilirliği artırmayı amaçlayan çağdaş tarımsal uygulamalarla uyumludur.

NBPT içeren yavaş salınımlı gübrelerin formülasyonunda kullanılan sıcaklık, basınç ve karıştırma süresi gibi koşullar, nihai ürünün özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin, kaplama işlemi sırasında kontrollü sıcaklıkların kullanılması, gübre granüllerinin bütünlüğünü artırabilir ve azotun salınım profilini optimize edebilir (Guo, 2023; Li vd., 2023).

2.8.1 N-(n-bütül) tiyofosforik triamidin (NBPT) çözünürlüğü

Formülasyon sürecinde çözücü seçimi, azotun etkili bir şekilde kapsüllemesi ve salınımı açısından kritik bir öneme sahiptir. Çözücüler, NBPT ve diğer bileşenlerin çözünmesini sağlarken, oluşan karışımın besin salınımı için stabil bir matris oluşturmasını garanti etmelidir. Yavaş salınımlı gübrelerin sentezinde yaygın olarak kullanılan çözücüler, azot kaynağını ve kaplama malzemelerini çözebilen su ve organik çözücülerdir (Cheng vd., 2018; Hnoosong vd., 2021). Çözücü seçimi, nihai ürünün fiziksel özelliklerini, salınım kinetiğini ve çeşitli çevresel koşullar altındaki stabilitesini etkileyebilir.

N-alkil tiyofosforik triamidler genellikle mumsu ve yapışkan özelliklere sahip olup, bu nedenle geleneksel endüstriyel ekipmanlarla işlenmeleri zordur. Bu bileşikler, su, amonyum hidroksit gibi sulu çözeltiler ve toluen, benzen, hekzan, diklorometan gibi birçok organik çözücüde zayıf çözünürlüğe sahiptir. Düşük moleküler ağırlıklı alkoller, N-alkil tiyofosforik triamidler için iyi çözücüler olsa da, yanıcı özellikleri nedeniyle güvenlik sorunları oluştururlar. Ayrıca, N-alkil tiyofosforik triamidlerin birçok sulu ve susuz çözücüde kararsız olduğu gösterilmiştir (US patent EP 0 869 933 B1). Ancak, yapılan yeni keşifler N-alkil tiyofosforik triamidlerin, glikoller ve glikol türevleri grubundan seçilen çözücülerde olağanüstü çözünürlük ve stabilite sergilediğini ortaya koymuştur (US patent EP 0 869 933 B1).

Tercih edilen glikoller veya dioller, genel formülle $C_nH_{2n}(OH)_2$ temsil edilebilir; buradan, 2 veya daha büyük bir tam sayı olup tercihen 2 ile 6 arasındadır. "Glikol" terimi, genel olarak alifatik dihidroksi (dihidrik) alkollerini tanımlamak için kullanılır. Tercih edilen glikollere (diollere) örnek olarak etilen glikol (glikol), propilen glikol (1,2-propandiol), 1,4-bütandiol, 1,5-pentandiol ve 1,6-heksandiol verilebilir. Diğer non-siklik glikollere (diollere) örnek olarak neopentil glikol, pinakol, 2,2-dietil-1,3-propandiol, 2-etil-1,3-heksandiol, 2-etil-2-bütül-1,3-propandiol, izobütülen glikol, 2,3-dimetil-1,3-propandiol, 1,3-difenil-1,3-propandiol ve 3-metil-1,3-bütandiol verilebilir.

Siklik glikollere örnek olarak 1,4-sikloheksandimetanol ve p-ksilen glikol verilebilir. Poliglikollere örnek olarak ise polietilen glikoller ve polipropilen glikoller gösterilebilir.

Ayrıca, $R_1CONR_2R_3$ formülüne sahip belirli sıvı amidlerin formülasyona eklenmesinin, düşük sıcaklıklardaki akışkanlığı önemli bir stabilite kaybı olmaksızın iyileştirdiği keşfedilmiştir. Burada R_1 hidrojen atomu veya en fazla 4 karbon atomuna sahip bir alkil grubu olabilirken, R_2 ve R_3 bağımsız olarak hidrojen atomları, alkil (tercihen C_1-C_6) grupları veya fenil grupları olabilir. Kullanılan sıvı amidlere örnek olarak formamid, N,N-dimetil formamid, N,N-dimetil asetamid ve N-bütil N-fenil asetamid verilebilir.

2.8.2. N-(n-bütil) tiyofosforik triamid (NPBT) kullanımının faydaları

NBPT, tarımsal uygulamalarda diğer üreaz inhibitörlerine kıyasla çeşitli avantajlar sunarak öne çıkan bir üreaz inhibitörü olarak ortaya çıkmıştır. Amonyak uçuculuğunu azaltma, azot kullanım verimliliğini artırma ve bitki verimini iyileştirme konusundaki etkinliği, çeşitli çalışmalarda kapsamlı bir şekilde belgelenmiştir. Bu süreç yalnızca azot kayıplarını en aza indirmekle kalmaz, aynı zamanda azotun bitkiler tarafından alınabilirliğini de artırır (Liu vd., 2019; Li vd., 2015). Örneğin, Liu vd. NBPT uygulanmasının üreaz enzimlerini rekabetçi bir şekilde inhibe etmesine bağlı olarak çeşitli bitkilerde ortalama %5,3'lük bir verim artışı sağladığını bildirmiştir (Liu vd., 2019). Benzer şekilde, Kriška vd. NBPT ile muamele edilmiş ürenin, işlem görmemiş üreye kıyasla mısır veriminde %16,5'lik bir artışa yol açabileceğini belirlemiş ve bunun bitki verimliliğini artırmadaki etkinliğini vurgulamıştır (Kriška vd., 2023).

NBPT, bitkilere karşı toksik olmamasıyla bilinir ve bu özelliği onu diğer üreaz inhibitörlerine kıyasla daha güvenli bir alternatif haline getirir. Bu özellik, sürdürülebilir tarım uygulamaları açısından büyük önem taşımaktadır, çünkü azot gübrelere bitki sağlığını olumsuz etkilemeden uygulanmasına olanak tanır (Rana vd., 2022).

NBPT'nin toprakta etkinliğini uzun süre koruyabilmesi, önemli bir avantaj olarak öne çıkmaktadır. Tüm üreaz inhibitörleri sınırlı bir etki süresine sahip olmakla birlikte, yapılan çalışmalar NBPT'nin özellikle değişken çevresel koşullar altında birçok bileşiğe kıyasla daha uzun süre inhibitör etkisini muhafaza ettiğini göstermektedir (Carvalho vd., 2016; Filho vd., 2018). Bu uzun süreli etki, özellikle iklimsel faktörler nedeniyle yüksek amonyak uçuculuğuna eğilimli bölgelerde, azotun toprakta tutulmasını en üst düzeye çıkarmak açısından kritik öneme sahiptir.

Ayrıca, NBPT farklı bitki türlerinde başarıyla kullanılmaktadır. Mısır ve buğday da dâhil olmak üzere çeşitli tarım ürünlerinde azot kullanım verimliliğini artırmaktadır. Üre hidrolizini geciktirerek azotun daha dengeli ve uzun süreli salınımını sağlamaktadır. Bu özellik, özellikle hızlı volatilizasyonun önemli azot kayıplarına yol açabildiği tropikal ve subtropikal iklimlerde büyük avantaj sağlamaktadır (Zuki vd., 2020).

2.8.3. N-(n-bütül) tiyofosforik diamidin (NPBT) hidrolizi

NBPT, üreaz ile etkileşime girdiğinde iki nikel (Ni) merkezi ve bir oksijen (O₂) atomunu içeren üç dişli bir bağ oluşturur. NBPT, aktif formu olan NBPT_o'ya dönüşmeden önce etkileşime giremediği için dolaylı bir üreaz inhibitörü olarak sınıflandırılmaktadır. NBPT, toprakta hızla parçalanarak üreaz enzimine daha güçlü bir afinitesi olan daha etkili formu N-(n-butül) fosforik triamid oksit (NBPT_o)'ya dönüşmektedir (Lorenço vd., 2021; Guimarães vd., 2016).

NBPT'nin başlıca hidroliz ürünleri N-(n-butül) fosforik triamid oksit ve n-Bütülamın (NBA) olarak belirlenmiştir. NBPT, pH değişimlerine karşı duyarlıdır ve kimyasal hidrolizi, özellikle asidik koşullar altında bozunmasında kritik bir rol oynamaktadır (Şekil 2.11.). NBPT'nin yarı ömrü, P=O bağındaki daha yüksek pozitif yük nedeniyle NBPT_o'nunkinden 7–10 kat daha uzundur. Bu yük, su moleküllerinin gerçekleştirdiği nükleofilik saldırıya karşı duyarlılığını artırarak P-N bağlarının hidrolitik parçalanmasını hızlandırmaktadır (Engel, R.E., 2015). Çalışma, asidik ortamlarda NBPT ve NBPT_o'nun bozunmasında kimyasal hidrolizin baskın yol olduğunu ortaya koymuştur. Buna karşılık, alkali koşullarda mikrobiyal aktivitenin bu bileşiklerin parçalanmasında birincil mekanizma haline geldiği belirlenmiştir (Engel, R.E., 2015).

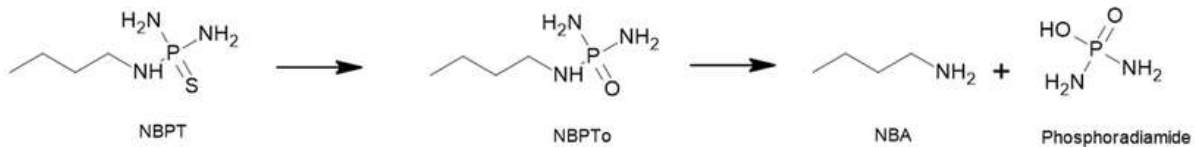


Figure 2.11. N-(n-butül) tiyofosforik triamidin (NBPT) parçalanma ürünleri (Engel, R.E., 2015)

2.9. Gübre Formülasyonunda Kullanılan Bağlayıcılar

Bağlayıcılar, katı ve granül gübre formülasyonlarında nihai ürüne kohezyon, mekanik dayanım ve dayanıklılık kazandırarak kritik bir rol oynamaktadır. Bu maddelerin temel işlevi,

gübre partiküllerinin kararlı granüller veya peletler hâlinde birbirine yapışmasını sağlamak olup; fiziksel kaliteyi artırmakta, toz oluşumunu en aza indirmekte ve depolama, taşıma ile tarla uygulamalarını iyileştirmektedir. Yavaş salınımlı formülasyonlarda bağlayıcılar, suyun nüfuzu ve besin maddelerinin difüzyonunu kontrol ederek besin salınım hızlarını da etkileyebilmektedir. Bu nedenle, uygun bir bağlayıcının seçimi yalnızca fiziksel bütünlük açısından değil, aynı zamanda işlevsel performans açısından da büyük önem taşımaktadır (Dere vd., 2025; Sofyane vd., 2021; Mehmood vd., 2019). Farklı bağlayıcıların kullanımı, gübrelerden besin salınımının kinetiğini de etkilemektedir. Yapılan araştırmalar, nişasta ve akrilik bileşikler gibi çeşitli bağlayıcı kombinasyonlarının, kaplanmış gübrelerin çözünme hızlarını düzenleyebileceğini ortaya koymuştur. Örneğin, akrilik polimerler kullanılarak zeolit ile kaplanmış üre formülasyonları, diğer formülasyonlara kıyasla en yavaş salınım hızlarını göstermiştir; bu durum, gübre performansında bağlayıcı seçiminin kritik rolünü ortaya koymaktadır (Babadi vd., 2021; Dubey ve Mailapalli, 2019). Ayrıca, yapılan çalışmalar biyokömürün fizikokimyasal özelliklerinin gübrelerin işlevselliğini artırabildiğini ve çeşitli bağlayıcılarla birlikte kullanıldığında istenen besin salınım profillerine ulaşmak için bir taşıyıcı görevi görebildiğini göstermiştir (Pereira vd., 2022; Shi vd., 2021; Gwenzi vd., 2017).

Gübre formülasyonlarında kullanılan bağlayıcılar genel olarak organik, inorganik, sentetik (polimer esaslı) ve yağ bazlı olmak üzere dört ana kategoriye ayrılmakta olup, her biri formülasyon hedeflerine bağlı olarak kendine özgü özellikler ve avantajlar sunmaktadır.

- Organik bağlayıcılar, doğal ve biyolojik olarak parçalanabilir kaynaklardan elde edilmeleri nedeniyle çevre dostu olup sürdürülebilir tarım uygulamaları için uygundur. Yaygın örnekler arasında hem bağlayıcı hem de mikrobiyal aktivite için karbon kaynağı işlevi gören melas ile kâğıt endüstrisinin yan ürünü olan ve yüksek yapıştırıcı ve dağıtıcı özellikleriyle bilinen lignosülfonatlar yer almaktadır (Treinytė vd., 2014). Dekstrin gibi nişasta türevleri de doğal kökenli olmaları ve yeterli bağlayıcılık güçleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır.
- İnorganik bağlayıcılar ise mineral bazlı olup, mekanik dayanımları, ekonomik olmaları ve geniş bulunabilirlikleriyle öne çıkmaktadır. En yaygın kullanılan inorganik bağlayıcılardan biri olan bentonit kili, yüksek şişme kapasitesi sayesinde sağlam ve dayanıklı granüller

oluşmasına katkı sağlar (Li vd., 2023). Çimento, suya karşı direnci artırırken; sodyum silikat ise yüksek dayanımlı formülasyonlarda sertleştirici olarak görev yapmaktadır.

- Sentetik veya polimer esaslı bağlayıcılar, özelleştirilebilir özellikler sunmaları sayesinde özellikle kontrollü veya yavaş salınımlı gübrelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bağlayıcılar arasında, güçlü ve suya dirençli filmler oluşturan, ayrıca besin salınım hızlarını düzenlemeye yardımcı olan polivinil alkol (PVA) ve akrilik polimerler yer almaktadır (Mohamad vd., 2015). Ayrıca, poliüretan reçineler ve epoksi bazlı kaplamalar, gübre granüllerini kapsüllemek amacıyla gelişmiş formülasyonlarda kullanılmakta ve uzun süreli, hassas besin salınımını mümkün kılmaktadır (Mohamad vd., 2015).
- Biyopolimer esaslı bağlayıcılar, benzersiz reolojik özellikleri ve besin maddelerinin salınımını yavaşlatan hidrofobik bir bariyer oluşturma kapasiteleri nedeniyle gübre formülasyonlarında giderek daha fazla ilgi görmektedir. Örneğin, doğal epoksitlenmiş kauçuk (ENR), gübre formülasyonlarına dâhil edildiğinde nem direncini artırmakta ve besin maddelerinin yıkanarak kaybını yavaşlatmaktadır (Mohamad vd., 2015). Gübre formülasyonlarında kullanılan bağlayıcıların seçimi hem besin salınım özelliklerinin hem de fiziksel özelliklerin optimize edilmesi açısından kritik öneme sahiptir; bu da etkili ve sürdürülebilir tarımsal ürünlerin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır. Doğal ve sentetik bağlayıcıların birlikte kullanımı ise, modern ekolojik ilkelere uygun, aynı zamanda bitkilerin besin ihtiyaçlarını etkin şekilde karşılayan gübrelerin tasarlanması için etkili bir yaklaşım sunmaktadır (Mohamad vd., 2015).

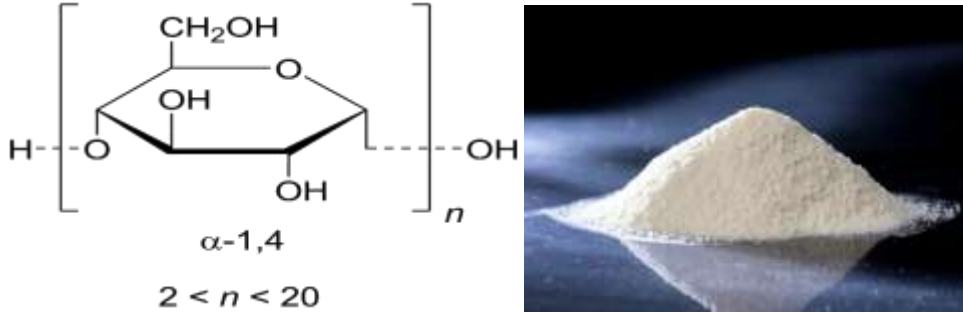
2.9.1. Yavaş salınımlı gübre etkinliğini artırmak için kullanılan katkı maddeleri

Yavaş salınımlı gübrelerin etkinliğini artırmak amacıyla nitrifikasyon inhibitörleri ve üre inhibitörlerinin yanı sıra, bazı katkı maddeleri ya inhibitöre eklenmekte ya da üretim sırasında doğrudan gübre kaynağıyla karıştırılmaktadır.

2.9.1.1. Maltodekstrin (MDX)

Maltodekstrin (MDX), biyolojik olarak parçalanabilen bir bağlayıcıdır (Şekil 2.12.). Nişastanın hidrolizi yoluyla elde edilen bir polisakkarit olup, öncelikle gıda katkı maddesi olarak kullanılmakta ve son yıllarda özellikle yavaş salınımlı gübrelerde taşıyıcı madde olarak tarımsal

uygulamalarda giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Farklı derecelerde polimerleşme gösteren yapısı sayesinde, besin maddelerinin toprağa uzun bir süre boyunca kontrollü bir şekilde salınımını sağlayarak gübrelerin verimliliğini artırmada etkili olmaktadır (Moore vd., 2005).



Şekil 2.12. Maltodekstrin'in kimyasal yapısı ve görüntüsü (Cupone vd., 2022), erişim tarihi: 01.06.2025

Maltodekstrinin yavaş salınımlı gübrelere entegre edilmesinin önemi, çeşitli faktörlere dayanmaktadır. Öncelikle, maltodekstrin, besin maddelerinin salınım hızını kontrol eden bir matris içerisinde hassas besin bileşiklerini koruyarak bu gübrelerin stabilitesini artırmaktadır. Bu koruyucu rol, özellikle sızıntı ve buharlaşma yoluyla besin kayıplarını azaltarak daha sürdürülebilir tarım uygulamalarını destekleyen inhibitör içeren formülasyonlarda belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır (Maharani vd., 2018; Lateef vd., 2016). Maltodekstrinin kitosan ve zeolit gibi maddelerle birlikte kullanıldığında gösterdiği sinerjik etki, besin maddelerinin tutulmasında ve bitkiler için biyoyararlanımlarının artırılmasında kritik bir rol oynadığını ortaya koymaktadır (Maharani vd., 2018; Lateef vd., 2016).

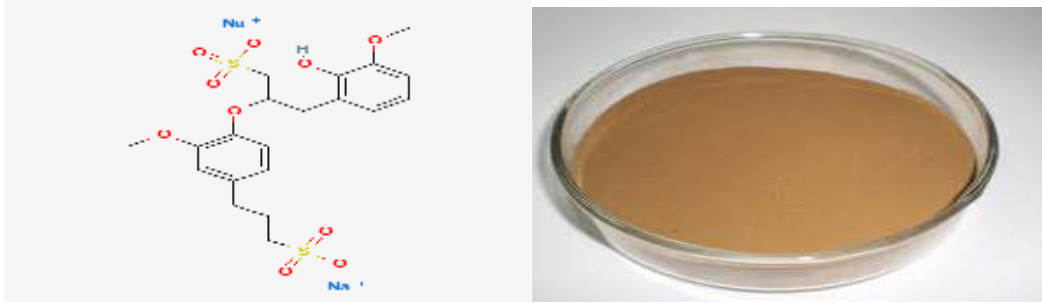
Ayrıca, maltodekstrin besin maddelerinin alım etkinliğini artıran bir kapsülleme ajanı olarak işlev görmektedir. Yapılan çalışmalar, yavaş salınımlı gübrelerin uygun konsantrasyonda maltodekstrin ile optimize edilmesinin, besin maddelerinin tutulmasını iyileştirdiğini ve yüzey akışıyla meydana gelen kayıpları en aza indirerek çevresel sürdürülebilirliği desteklediğini ortaya koymaktadır (Wang vd., 2012). Bu özelliği, maltodekstrinin biyolojik olarak parçalanabilir doğasıyla birleştiğinde, onu gübre formülasyonlarında çevre dostu bir seçenek haline getirmektedir (Lateef vd., 2016).

Maltodekstrinin nitrifikasyon inhibitörleri içeren gübrelere dâhil edilmesi, azot kayıplarını önemli ölçüde azaltarak azot kullanım verimliliğini optimize edebilmektedir. Bu azalma, tarımda azot taşınımına bağlı çevresel sorunların, özellikle su kalitesini bozan etkilerin önlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır (Easton ve Petrovic, 2004). Ayrıca, maltodekstrinin kitosan ve

aljinat gibi diğer polimerik materyallerle uyumlu olması, besin maddelerinin uzun süreli salınımını sağlayan ileri düzey gübre formülasyonlarının tasarlanmasına olanak tanımakta; bu da bitki verimi ve sağlığı açısından önemli faydalar sunmaktadır (Corradini vd., 2010; Wu ve Liu, 2008). Maltodekstrin, yavaş salımlı gübre formülasyonlarında kritik bir rol oynamakta olup; besin maddesi stabilitesinin artırılması, çevresel etkinin azaltılması ve besin kullanım verimliliğinin iyileştirilmesi gibi avantajlar sağlamaktadır. Özellikle nitrifikasyon inhibitörleri ile kullanıldığında bu katkılar daha da belirgin hâle gelmekte ve maltodekstrini sürdürülebilir tarım uygulamaları açısından vazgeçilmez bir bileşen konumuna taşımaktadır.

2.9.1.2. Sodyum lignosülfonat (Na Lignosülfonat)

Sodyum Lignosülfonat (Na Lignosülfonat), ligninden türetilen organik bir polimer olup, tarımsal uygulamalarda özellikle potansiyel bir yavaş salımlı gübre (YSG) iyileştiricisi olarak rol oynamaktadır (Şekil 2.13.). Bu bileşik, odunun sülfite yöntemiyle hamur hâline getirilmesi sürecinde elde edilmekte olup, gübre formülasyonlarının geliştirilmesine katkı sağlayan özelliklere sahiptir. İşlevselliği esas olarak anyonik karakterinden kaynaklanmakta ve bu özellik sayesinde çeşitli besin elementleriyle etkileşime girerek, onların topraktaki salınım davranışlarını iyileştirmektedir (Legras-Lecarpentier vd., 2019; Zhu vd., 2022).



Şekil 2.13. Sodyum lignosülfonatin kimyasal yapısı ve görüntüsü, erişim tarihi: 01.06.2025

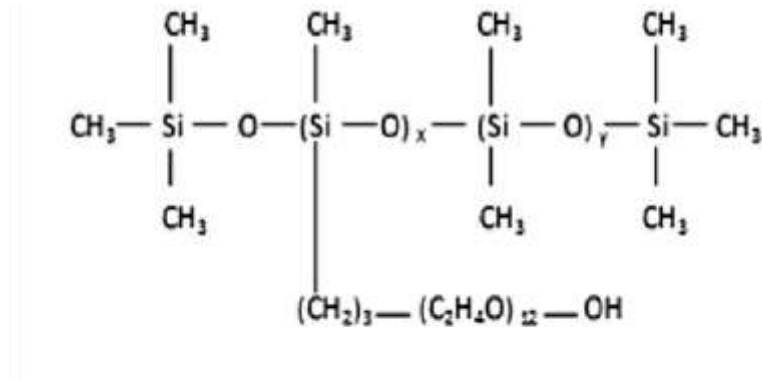
Yavaş salımlı gübreler bağlamında Na Lignosülfonat'ın potansiyel faydalarından biri, besin elementlerinin salınım hızlarını düzenleyebilme yeteneğidir. Sodyum lignosülfonatin yavaş salımlı gübre formülasyonlarına entegre edilmesi, temel besin elementleriyle kompleksler oluşturarak ve bu elementlerin toprak içindeki difüzyonunu etkileyerek daha kontrollü bir besin salınımı sağlayabilir (Li vd., 2018; Xiang vd., 2013). Bu tür bir stabilizasyon özellikle önemlidir; çünkü besin maddelerinin bitkiler tarafından kullanılmadan önce topraktan yıkanarak

uzaklaşmasını ifade eden sızıntıyı azaltabilir ve böylece besin alımındaki verimsizliklerin önüne geçilebilir (Novillo vd., 2001).

Ayrıca, gübre uygulamalarında inhibitörlerle birlikte kullanıldığında, sodyum lignosülfonat tarımsal sistemlerde besin yönetiminin genel verimliliğini artırabilir. Kimyasal inhibitörlerin kullanımı, gübrelerin bozunmasını hızlandıran mikrobiyal faaliyetleri baskılayarak, besin maddelerinin toprakta daha uzun süre kullanılabilir olmasını sağlayabilir (Novillo vd., 2001). Örneğin, Na Lignosülfonat içeren kompozit matrisler, su tutma kapasitesini ve besin maddesi Emilimini artırarak bitki verimini olumlu yönde etkileyebilir (Li vd., 2018). Sodyum lignosülfonat, geleneksel sentetik gübrelerle kıyasla çevresel açıdan da çeşitli avantajlar sunmaktadır. Biyolojik olarak parçalanabilir olması, kimyasal gübrelerle ilişkilendirilen çevresel etkileri azaltarak sürdürülebilir tarım uygulamalarını desteklemektedir (Cui vd., 2019). Yapılan çalışmalar, sodyum lignosülfonat bazlı gübrelerle muamele edilen bitkilerin besin ve su kullanım verimliliğinde artış gösterdiğini; bunun da daha sağlıklı bitki gelişimi ile yüzey akışını azaltarak modern tarımın bazı ekolojik sorunlarına çözüm sunduğunu ortaya koymaktadır (Ikkonen vd., 2021). Sodyum lignosülfonat, özellikle inhibitörlerle birlikte kullanıldığında, yavaş salımlı gübre formülasyonlarında umut vadeden bir bileşen olarak öne çıkmaktadır. Besin maddesi salınımını düzenleme potansiyeli ve sürdürülebilir tarım uygulamalarını destekleyici yapısıyla, günümüz tarım yöntemlerine değerli bir katkı sağlamaktadır.

2.9.1.3. Organik silikon yüzey aktif maddeler (köpük giderici ajan)

Organik silikon yüzey aktif maddeleri, özellikle yavaş salımlı gübreler ve bunların inhibitörleri ile kullanıldığında, tarımsal uygulamalarda hayati bir rol oynamaktadır. Bu yüzey aktif maddeler, düşük yüzey gerilimi ve yüksek yayılma kabiliyeti sağlayan benzersiz yapılarıyla dikkat çekmekte olup, bitki besleme sistemlerinin etkinliğini artırarak tarımsal verimliliğe katkıda bulunmaktadır (Şekil 2.14.).



Şekil 2.14. Organik silikon yüzey aktif maddelerinin kimyasal yapısı (Zain vd., 2016)

Silikon esaslı yüzey aktif maddelerin kullanımındaki başlıca avantaj, yüzey gerilimini azaltarak gübrelerin bitki yüzeylerinde daha iyi yayılmasını ve yapışmasını sağlamalarıdır. Yapılan çalışmalar, damlacıkların yüzey gerilimini düşüren silikon yüzey aktif maddelerin, gübre ile yaprak yüzeyi arasındaki temas alanını artırarak besin maddelerinin emilimini ve biyoyararlanımını önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermektedir (Teixeira vd., 2015; Huang vd., 2018). Bu özellik, özellikle kontrollü salımlı gübre formülasyonlarında fayda sağlamakta olup, bitki ihtiyaçlarına uygun şekilde besin salınımı ve alım hızlarının optimize edilmesine katkı sunmaktadır.

Ayrıca, silikon yüzey aktif maddelerin yavaş salımlı gübrelerle birlikte kullanılması, bitkilere dengeli ve kademeli bir besin maddesi arzı sağlarken besin sızıntısını da en aza indirmektedir. Yavaş salımlı gübreler, besin maddelerinin zaman içinde düzenli olarak salınması amacıyla özel olarak tasarlanmakta ve bu sayede çevresel kirlenme riski azaltılarak sürdürülebilir bitki üretimi desteklenmektedir (Cai vd., 2023). Yüzey aktif maddeler, bu gübrelerin toprak içindeki yapısal bütünlüğünü koruyarak etkinliklerini maksimize etmekte; aynı zamanda toprak nem seviyesini muhafaza ederek su tasarrufuna da katkı sağlamaktadır (Liang vd., 2022).

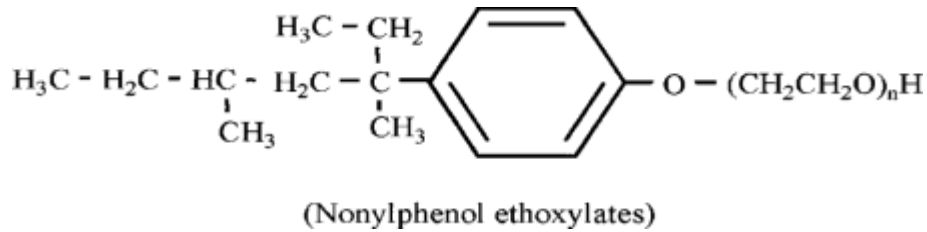
Ayrıca, inhibitörlerle birlikte kullanıldığında silikon esaslı yüzey aktif maddeler, yavaş salımlı gübrelerin etkinliğini daha da artırabilmektedir. İnhibitörler, azot gibi besin maddelerinin yıkanma yoluyla kaybedilebilecek formlara dönüşümünü yavaşlatır. Silikon yüzey aktif maddelerin varlığı, bu inhibitörlerin gübre matrisiyle daha iyi entegre olmasını sağlayarak formülasyonun performansını iyileştirir ve bitkinin alım kapasitesine uygun, kontrollü bir besin salınımını mümkün kılar; böylece bitki büyümesi ve verimi artar (Li vd., 2023).

Bunun yanı sıra, organik silikon yüzey aktif maddelerin çevresel uyumluluğu da dikkat çekicidir. Toprakta biyolojik olarak parçalandıkları ve zararsız yan ürünlere kum, su ve karbondioksitle dönüşerek sürdürülebilir tarım uygulamalarını destekledikleri bildirilmiştir (Hamed vd., 2023; Khan vd., 2015). Bu çevresel güvenlik faktörü, özellikle yüksek performanslı yavaş salımlı gübrelerle birlikte kullanıldığında, silikon yüzey aktif maddelerin tarımda benimsenmesini teşvik etmektedir.

Organik silikon yüzey aktif maddeler, özellikle yavaş salımlı gübreler ve inhibitörlerle birlikte kullanıldıklarında, modern tarımda kritik bir işlev görmektedir. Besin maddelerinin emilimini ve tutulmasını artırmakta, sürdürülebilirliği teşvik etmekte ve çevresel etkileri azaltmakta; böylece verimli tarım uygulamalarına yönelik artan talebe uyum sağlamaktadır.

2.9.1.4. Nonilfenol etoksilat (NP-6)

Nonilfenol etoksilat (NP-6), deterjan özellikleri nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan nonilfenolün etoksilasyonu ile oluşan noniyonik bir yüzey aktif maddedir (Şekil 2.15.) (Guenther vd., 2002; Guardia vd., 2001). NP-6 ve homologları, yavaş salımlı gübrelerin etkinliğini artırmayı hedefleyen formülasyonlarda kritik bileşenler olarak yer almaktadır. Bu maddelerin temel rolleri, kimyasal davranışları, çevresel etkileri ve tarımsal faydaları gibi çeşitli boyutlar üzerinden değerlendirilebilir.



Şekil 2.15. Nonilfenol etoksilatın kimyasal yapısı (Monteiro-Riviere vd., 2003)

NP-6'nın önemi, gübrelerdeki besin maddelerinin çözünürlüğünü ve biyoyararlanımını artıran yüzey aktif madde olarak etkinliğinden kaynaklanmaktadır (Babay vd., 2008; Lalonde ve Garron, 2024). Gübre granüllerinin çözünmesini ve dağılmasını iyileştirerek, NP-6 besin maddelerinin toprağa etkin şekilde salınmasını sağlayarak bitkiler tarafından maksimum düzeyde alınmasını desteklemektedir (Doucette vd., 2005). Ayrıca, NP-6'nın kolaylaştırdığı yavaş salınım mekanizması, özellikle çevresel kirliliğin minimize edilmesinin öncelikli olduğu tarımsal sistemlerde besin maddelerinin yeraltı suyuna sızıntısını önleyebilir (Sun vd., 2017).

Bunun yanı sıra, NP-6'nın yavaş salımlı gübrelerde inhibitörlerle birlikte kullanılması, besin salınımını düzenleyen inhibitörlerin etkinliğini artırmaktadır. Bu inhibitörler, besin maddelerinin bozunmasını yavaşlatarak azot ve fosfor gibi temel elementlerin bitkiler için uzun süre kullanılabilir olmasını sağlamaktadır (Liu vd., 2015). Bu sinerjik etkileşim, sadece ürün verimini artırmakla kalmayıp aynı zamanda gübre uygulama sıklığını azaltarak ve gübre kaynaklı yüzey akış riskini minimize ederek sürdürülebilir tarım uygulamalarını da teşvik etmektedir (Calafat vd., 2005).

2.10. Araştırma Boşlukları

NBPT (ürezaz inhibitörü) veya DCD (nitrifikasyon inhibitörü) gibi bireysel azot inhibitörlerinin kullanımı üzerine çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen, her iki inhibitörün birlikte ve aynı zamanda birden fazla azot kaynağı (üre amonyum nitrat, amonyum sülfat, monoamonyum fosfat (MAP), tiyoure ve potasyum nitrat) ile tek bir katı yavaş salımlı formülasyonda birleştirilmesine yönelik araştırmalar oldukça sınırlıdır. Ayrıca, biyopolimer bağlayıcıların bu tür ileri düzey formülasyonların fiziksel stabilitesi ve besin salınım performansı üzerindeki etkisi yeterince incelenmemiştir. Bu boşluğu doldurmayı amaçlayan bu çalışmada, kontrollü azot salınımı ve çevresel sürdürülebilirlik için optimize edilmiş, çoklu inhibitörler ve çoklu azot kaynakları içeren katı gübreler geliştirilmiş ve değerlendirilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan malzemeler ve kimyasallar arasında granül üre, amonyum nitrat, monoamonyum fosfat (MAP), diamonyum fosfat (DAP), amonyum sülfat, tiyoüre, N-(n-bütül) tiyofosforik triamid (NBPT), disiyanodiamid (DCD), formalin, potasyum hidroksit, fosforik asit, etanol, sodyum lignosülfonat, organik silikon yüzey, nonilfenol etoksilat (NP-6), maltodekstrin, damıtılmış su, seyreltilmiş sülfürik asit ve ticari bir boya (renk göstergesi) yer almaktadır. Tüm reaktifler ve ham maddeler analitik veya teknik kalitede olup ilave saflaştırma yapılmadan olduğu gibi kullanılmıştır. Formülasyon sürecinde kullanılan ekipman ve araçlar arasında homojen karışım için planet mikser, plastik saklama kapları ve kontrollü nem koşullarında granüllerin hava ile kurutulması için kurutma tepsileri bulunmaktadır.

3.2. N-(n-bütül) Tiyofosforik Triamid (NBPT) Formülasyonu

Bu formülasyon (1-3), homojen üre bazlı granül gübrelerin bileşimine NBPT'nin dahil edilme yöntemini göstermektedir. İlk adım olarak, endüstriyel saflıkta NBPT, etanol içerisinde çözülerek (aktif madde oranı %7,2) NBPT çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan NBPT içeren karışım, %0,02 ile %0,12 arasında değişen NBPT konsantrasyonlarına sahip kaplanmış üre granüllerinin üretiminde kullanılmıştır. Granüller, NBPT içeren çözücünün gerekli miktarının granül üre ile oda sıcaklığında planet mikserde karıştırılmasıyla hazırlanmış; bu işlem, granül yüzeyleri çözücü ile yeterince nemlenene kadar sürdürülmüştür. Elde edilen kaplanmış granüller, kaplama davranışlarının gözlemlenmesi amacıyla plastik saklama kaplarına aktarılmıştır.

Formülasyon 1

%0,0115 NBPT içeren kaplanmış bir üre ürünü, 100 gram granül üreye 0,160 gram NBPT içeren karışımın (etanol içinde %7,2 NBPT çözeltisi) eklenmesiyle hazırlanmıştır. Karışım, sıvının granül yüzeyine homojen şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla karıştırılmıştır. NBPT konsantrasyonunun üre üzerindeki dağılımını gözlemlenmesi amacıyla formülasyona 0,1 gram boya eklenmiştir. Yaklaşık 2 ila 3 dakika süren karıştırma işlemi sonunda yapılan görsel inceleme, NBPT'nin her bir granül üzerine eşit şekilde dağıldığını göstermiştir. Elde edilen kaplanmış granüller, kaplama davranışlarının gözlemlenebilmesi için plastik saklama kaplarına aktarılmıştır.

Formülasyon 2

İkinci formülasyon, yukarıda belirtilen NBPT içeren karışımdan (etanol içinde %7,2 NBPT çözeltisi) 0,320 gramın 100 gram granül üreye eklenmesiyle hazırlanmıştır. İlk formülasyonda olduğu gibi, karışım planet mikserde homojen bir şekilde karıştırılmıştır. NBPT konsantrisinin eşit dağılımını gözlemleyebilmek amacıyla formülasyona %0,1 oranında kırmızı boya eklenmiştir. Elde edilen kaplanmış granüller oda sıcaklığında kurutulmuş, ardından kaplama davranışlarının gözlemlenmesi için plastik saklama kaplarına aktarılmıştır.

Formülasyon 3

Üçüncü formülasyon, yukarıda belirtilen NBPT içeren karışımdan (etanol içerisinde %7,2 NBPT çözeltisi) 0,48 gramın 100 gram granül üreye eklenmesiyle hazırlanmıştır. İlk formülasyonda olduğu gibi, karışım homojen bir şekilde karıştırılmıştır. NBPT konsantrisinin eşit dağılımını gözlemek amacıyla formülasyona %0,1 oranında kırmızı boya eklenmiştir. Elde edilen kaplanmış granüller oda sıcaklığında kurutulmuş, ardından kaplama davranışlarının gözlemlenmesi amacıyla plastik saklama kaplarına aktarılmıştır.

Formülasyon 4

%7,2 (ağırlıkça) NBPT'nin etanol içindeki çözeltisi, granül üre, monoamonyum fosfat ve bağlayıcı (Maltodekstrin) içeren, 25-0-0 analizli karışık gübre kompozisyonunun hazırlanmasında kullanılmıştır. İlk olarak, 7,2% NBPT çözeltisinden 2,24 gram alınarak 1,20 gram bağlayıcı ile seyreltilmiş ve elde edilen seyreltilmiş karışım 37,5 gram granül üreye eklenmiş, ardından planet mikserde karıştırılarak karışımın granül yüzeyine homojen şekilde dağılması sağlanmıştır. NBPT'nin eşit dağılımını gözlemek amacıyla 0,10 gram boya eklenmiştir. NBPT ve bağlayıcının granüller üzerine dağıtılmasından sonra, 55,5 gram monoamonyum fosfat (11-52-0) ilave edilerek tüm bileşenler, granül yüzeyine yayılmış olan NBPT çözeltisi ve bağlayıcının emilimini sağlamak üzere karıştırılmıştır.

Formülasyon 5

%7,2 (ağırlıkça) NBPT'nin etanol içindeki çözeltisi, granül üre, amonyum sülfat ve bağlayıcı (Maltodekstrin) içeren 40-0-0 analizli karışık gübre kompozisyonunun hazırlanmasında kullanılmıştır. İlk olarak, 2,24 gram %7,2 NBPT çözeltisi 1,20 gram bağlayıcı ile seyreltilmiş ve

elde edilen seyreltilmiş karışım 70,50 gram granül üreye eklenerek planet mikserde karıştırılmış; böylece karışımın granül yüzeyine homojen şekilde dağılması sağlanmıştır. NBPT'nin eşit dağılımını gözlemleyebilmek amacıyla 0,10 gram boya eklenmiştir. NBPT ve bağlayıcının granüller üzerine dağıtılmasının ardından, 17,50 gram amonyum sülfat (21-0-0-24S) ilave edilmiştir. Son olarak, elde edilen tüm bileşenler, NBPT çözeltisi ve bağlayıcının ıslattığı granül yüzeyi üzerinde toz formundaki bileşenlerin eşit dağılımını sağlamak amacıyla karıştırılmıştır.

3.3. Disiyandiamid (DCD) Karışımı

Disiyandiamid (DCD), granülleme öncesinde azot kaynaklarıyla birlikte kuru karıştırma yöntemiyle ya da çözünürlüğünü artırmak amacıyla isteğe bağlı olarak asit ilavesiyle birlikte 60–70 °C sıcaklıktaki suda çözündürülerek ıslak karıştırma yöntemiyle hazırlanabilir. Islak karıştırma işlemi sonrasında sprej kaplama ve kurutma süreci uygulanır (ABD patenti 4,309,206). Bu çalışmada ıslak karıştırma yöntemi uygulanmıştır.



Şekil 3.1. Disiyandiamid (DCD) karışımı için reaktifler

Bu çalışmada DCD karışımı ıslak karıştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Toplam 55,8 g disiyandiamid (DCD), çözünürlüğü artırmak amacıyla 60–70 °C sıcaklıktaki 39,85 g saf suda çözülmüştür. Elde edilen çözeltiliye, viskoziteyi artırmak ve film oluşumunu desteklemek amacıyla biyobozunur bir bağlayıcı olarak 1,8 g maltodekstrin eklenmiştir. Partikül yapışmasını artırmak amacıyla dağıtıcı ajan olarak 0,55 g sodyum lignosülfonat ilave edilmiştir. Karışımın yüzey özelliklerini iyileştirmek ve emülsifikasyon ile kaplama homojenliğini artırmak amacıyla 0,2 g organik silikon yüzey aktif madde ve 0,55 g NP-6 (nonilfenol etoksilat) ilave edilmiştir. Tüm karışım, homojen bir çözelti elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda 30 dakika boyunca karıştırılmıştır.

Formülasyon 6

%34 azot içeren katı, yavaş salımlı bir azotlu gübre formülasyonu, azot kaynağı olarak amonyum nitrat (AN) ve 1,50 gram DCD karışımı kullanılarak hazırlanmıştır. İlk olarak, 73,5 gram amonyum nitrat planet mikserine konulmuş ve düşük hızda karıştırılırken, DCD karışımı granüller üzerine yavaşça damlatılmış ve homojen bir kaplama sağlanması için 2–3 dakika boyunca karıştırılmıştır. Ardından, görsel yayılım göstergesi olarak 0,10 gram boya eklenmiştir. Karışım, serbest akışkan hale gelene kadar 3–5 dakika daha karıştırılmıştır. Son olarak, ürünün stabilitesini korumak amacıyla düşük nemli bir ortamda hava ile kurutulmuştur.

Formülasyon 7

Azot kaynakları olarak amonyum nitrat (AN) ve monoamonyum fosfat (MAP) ile 1,50 gram DCD karışımı kullanılarak %35 azot içeren bir gübre formülasyonu hazırlanmıştır. İlk olarak, 80,0 gram amonyum nitrat planet mikserine konulmuş ve düşük hızda karıştırılırken, DCD karışımı granüller üzerine yavaşça damlatılmış ve homojen bir kaplama sağlanması için 2–3 dakika boyunca karıştırılmıştır. Ardından, 10,0 gram monoamonyum fosfat (MAP) eklenmiştir. Görsel yayılım göstergesi olarak 0,10 gram boya ilave edilmiştir. Karışım, serbest akışkan hale gelene kadar 3–5 dakika daha karıştırılmıştır. Son olarak, ürün düşük nemli bir ortamda hava ile kurutulmuş ve kaplama davranışını gözlemlemek üzere plastik saklama kaplarına aktarılmıştır.

Formülasyon 8

Homojen kaplama ve bileşenlerin eşit dağılımını sağlamak amacıyla gübre formülasyonu bir planet mikseri kullanılarak hazırlanmıştır. İlk olarak, 75,0 gram amonyum nitrat (AN) mikser içerisine konulmuş ve düşük hızda karıştırılırken, bağlayıcı yavaşça granüller üzerine damlatılmış ve eşit kaplama sağlanması için 2–3 dakika boyunca karıştırılmıştır. Ardından, 5,0 gram tiyoüre ve 1,50 gram DCD karışımı kademeli olarak eklenmiş ve homojen dağılımı sağlamak üzere 3–5 dakika daha karıştırılmıştır. Görsel yayılım göstergesi olarak 0,10 gram boya ilave edilmiştir. Karışım, serbest akışkan hale gelene kadar 3–5 dakika daha karıştırılmıştır. Son olarak, ürün düşük nemli bir ortamda hava ile kurutulmuş ve kaplama davranışını gözlemlemek üzere plastik saklama kaplarına aktarılmıştır.

Formülasyon 9

Amonyum nitrat, amonyum sülfat, potasyum nitrat, DAP (diamonyum fosfat) ve DCD karışımı kullanılarak çok kaynaklı azot ve potasyum içeren bir gübre formülasyonu hazırlanmıştır. İlk olarak, 23,20 g amonyum nitrat, 32,20 g amonyum sülfat, 22,00 g potasyum nitrat ve 22,00 g DAP tartılarak bir planet mikserine konulmuştur. Kuru bileşenler, homojen dağılım sağlamak amacıyla düşük hızda 2–3 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra, önceden sıvı kaplama katkı maddesi olarak hazırlanan 0,80 g DCD karışımı yavaş yavaş damlatılarak karışıma eklenmiş ve karıştırma devam ettirilmiştir. DCD karışımındaki bağlayıcı bileşen, parçacıklar arasında kaplama ve kohezyonu kolaylaştırmıştır. Ürün homojen ve serbest akışkan bir kıvamına ulaşana kadar 3–5 dakika daha karıştırılmıştır. Son olarak, gübre granülleri düşük nemli ortamda hava ile kurutulmuş ve stabilite ile salım özelliklerinin değerlendirilmesi için kapaklı plastik kaplarda saklanmıştır.

Formülasyon 10

Amonyak, amonyum nitrat, DAP (diamonyum fosfat), DCD karışımı ve NBPT kullanılarak %50 azot içeren bir gübre formülasyonu hazırlanmıştır. İlk olarak, 60,0 g üre ve 30,0 g amonyum nitrat bir planet mikserine konulup düşük hızda karıştırılmıştır. Ardından 7,70 g DAP (diamonyum fosfat) eklenmiş ve 2 dakika daha karıştırılmıştır. %7,2 NBPT çözeltisinden 1,50 g yavaşça granüllerin üzerine damlatılarak 2–3 dakika homojen kaplama sağlanmıştır. Daha sonra, nitrifikasyon inhibitörü olarak 0,80 g DCD eklenmiştir. DCD karışımındaki bağlayıcı bileşen, partiküller arasında kaplama ve kohezyonu kolaylaştırmıştır. Ürün homojen ve serbest akışkan bir kıvamına ulaşana kadar 3–5 dakika daha karıştırılmıştır. Son olarak, gübre granülleri düşük nem koşullarında hava ile kurutulmuş ve stabilite ile salım özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla kapalı plastik kaplarda saklanmıştır.

3.4. Üre formaldehit polimerizasyonu

İlk polimerizasyon

Toplam 50 gram üre ve 50 gram formalin (%36,8 CH_2O), 170 mL su içerisinde çözülmüştür. Elde edilen çözeltinin pH değeri, %15'lik fosforik asit (H_3PO_4) kullanılarak 3,5'e ayarlanmıştır. Polimerizasyon reaksiyonu, 20–30 °C sıcaklık aralığında, sürekli karıştırma eşliğinde 3 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, karışım %8'lik potasyum hidroksit (KOH) ile pH 8,4'e kadar nötralize edilmiştir. Elde edilen ürün

65 °C'de kurutulmadan önce süzölmüş, yaklaşık 180 mL hacmindeki süzöntü ise daha sonraki deneylerde çözücü olarak kullanılmak üzere toplanmıştır.

İkinci polimerizasyon

Üre-formaldehit, 1. Örnek'teki aynı prosedür izlenerek sentezlenmiştir. Ancak bu aşamada çözücü olarak su yerine, önceki adımdan elde edilen 180 mL süzöntü kullanılmıştır.

Toplam	100,26	100,00	100,42	100,00	100,58	100,00
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Not: Formülasyonlar, %46 azot içeren ürenin farklı konsantrasyonlardaki NBPT (üreaz inhibitörü) ve sabit miktarda görsellik amaçlı boyar madde ile karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Her bir formülasyonun toplam kütlesi yaklaşık olarak 100 gramdır. NBPT miktarındaki artış, karışımdaki yüzde oranını da orantılı olarak artırmıştır.

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

Formülasyon 1, 2 ve 3 basit olmakla birlikte, her bir formülasyonda NPBT'nin fiziksel uyumluluk üzerindeki etkisini ve son serbest akış karışımının bileşimini incelemek amacıyla hazırlanmıştır. Ayrıca, kaplama sürecinin homojenliğini görsel olarak değerlendirmek için her formülasyona 0,1 gram kırmızı boyar madde ilave edilmiştir. Karışım, üre granülleri üzerinde sıvı fazın eşit dağılımını sağlamak için planet mikser kullanılarak homojenize edilmiştir. Görsel inceleme sonucunda, NBPT ve boyar maddenin tüm granüllerin yüzeyinde eşit dağıldığı ve karıştırma işleminin 2-3 dakika içinde tamamlandığı doğrulanmıştır. Kaplamalı ürünler, stabiliteilerinin izlenmesi amacıyla plastik kaplarda saklanmıştır.

Her formülasyonda kullanılan üre miktarı sabit (100 g) olmasına rağmen, NBPT çözeltisi ve boyar madde eklenmesi formülasyon ağırlığında hafif artışlara neden olmuştur; F1 için 100,26 g, F2 için 100,42 g ve F3 için 100,58 g olarak ölçülmüştür. Bu nedenle, toplam formülasyondaki azot oranı NBPT içeriğinin artışıyla birlikte hafifçe azalmıştır. Saf ürede azot içeriği %46 iken, nihai formülasyonlardaki azot oranları sırasıyla F1 için %45,89, F2 için %45,82 ve F3 için %45,75 olarak hesaplanmıştır. Bu küçük azalma, etanol ve boyar madde gibi azot içermeyen bileşenlerin azot konsantrasyonunu seyreltirmesinden kaynaklanmaktadır. Bu değişim, tarımsal açıdan önemsiz olup azotlu gübrenin etkinliğini olumsuz etkilememektedir.

NBPT içeriği açısından, her formülasyona verilen aktif madde miktarı %7,2 NBPT çözeltisinin konsantrasyonuna göre hesaplanmıştır. Buna göre, F1'de 0,01152 g, F2'de 0,02304 g ve F3'te 0,03456 g NBPT bulunmuştur. Bu değerler, toplam formülasyon ağırlığına göre yaklaşık sırasıyla %0,0115, %0,0229 ve %0,0344 NBPT'ye karşılık gelmektedir. Miktarları az olmakla birlikte, bu seviyeler literatürde ureaz aktivitesini engellemek ve topraktaki üre hidrolizini geciktirmek için etkin aralıkta kabul edilmektedir. Böylece, en düşük NBPT içeriği olan F1 bile yeterli inhibitör etkisi sağlayabilirken, F2 ve F3'teki daha yüksek seviyeler artan inhibitör potansiyel sunmaktadır.

Genel olarak, üç formülasyon da NBPT'nin üre gübrelere yüzey kaplama yöntemiyle uygulanmasında ölçeklenebilir ve pratik bir yöntem sunmaktadır. Boyar maddenin kullanımı, eşit dağılımın sağlanmasında etkili bir görsel yardımcı olduğunu göstermiştir ve kısa karıştırma süresi, planet mikserin homojen kaplama sağlamadaki verimliliğini vurgulamaktadır. NBPT seviyelerinin artmasıyla azot içeriğinde hafif bir azalma olmakla birlikte, bu etki önemsiz düzeyde olup gübrenin tarımsal değerinden herhangi bir eksiltme yapmamaktadır. Bu formülasyonlar, azot salınım karakteristiklerinin değerlendirilmesi, NBPT'nin depolama sürecindeki stabilitesinin incelenmesi ve volatilizasyon yoluyla azot kayıplarını azaltmadaki saha performansının test edilmesi gibi ileri çalışmalara sağlam bir temel oluşturmaktadır.

4.2. Gübre Formülasyonlarının Bileşimi ve Besin Elementi Analizi (Formülasyon 4 ve 5)

Formülasyon 4 ve Formülasyon 5, üre ile ikincil besin elementlerini ve üreaz inhibitörü olarak NBPT'yi bir araya getiren daha karmaşık gübre sistemlerini temsil etmektedir (Tablo 4.2). Bu karışımlar yalnızca azot sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda fosfor veya kükürt temin ederek formülasyonların tarımsal faydasını artırmayı amaçlamaktadır.

Tablo 4.2. Nitrifikasyon inhibitörleri ve katkı maddeleri içeren azot bazlı gübre formülasyonlarının bileşimi

Bileşen	Fonksiyonu	F4 Kütle (g)	F4(%)	F5 Kütle (g)	F5 (%)
Üre (%46 N)	Birincil azot kaynağı	37,50	38,84	70,50	77,01
MAP (11-52-0)	Fosfor ve azot kaynağı	55,50	57,48	–	–
Amonyum Sülfat (21-0-0-24S)	Azot ve kükürt kaynağı	–	–	17,50	19,11
Maltodekstrin (Bağlayıcı)	Homojen kaplama sağlayan bağlayıcı	1,20	1,24	1,20	1,31
%7,2 NBPT	Üreaz inhibitörü	2,24	2,32	2,24	2,44
Boyar Madde	Görsel dağılım göstergesi	0,10	0,10	0,10	0,11
Toplam		96,54	100,00	91,54	100,00

Not: Tablo 4.2, hem birincil hem de ikincil besin elementlerini içeren iki gelişmiş gübre karışımının formülasyonunu göstermektedir. Bu formülasyonlarda, kontrollü besin salınımı ve fiziksel stabilite sağlamak amacıyla bir üreaz inhibitörü (NBPT) ve biyopolimer esaslı bir bağlayıcı kullanılmıştır

4.2.1. Formülasyon 4 ve 5'in yorumlanması ve tartışılması

Formülasyon 4, fosforla zenginleştirilmiş 25-0-0 tipinde bir azot gübresi elde etmek amacıyla tasarlanmıştır. Bu formülasyon, 37,50 gram üre (%33,51) ve 55,50 gram monoamonyum fosfat (MAP, %49,58) içermektedir. Üre, hızlı salınımlı bir azot kaynağı sağlarken; MAP hem azot hem de erken bitki gelişimi için kritik öneme sahip, yüksek çözünürlükte bir fosfor formu sunmaktadır.

Formülasyon 5 ise, hızlı salınımlı ve amonyum formulu azot kaynaklarının yanı sıra kükürt de içeren 40-0-0 tipinde bir azot gübresi olarak tasarlanmıştır. Bu formülasyon, daha yüksek oranda üre (70,50 g, %77,01) ile 17,50 gram amonyum sülfat (%19,11) içermektedir. Amonyum sülfat, bitkilerde amino asit ve enzim sentezi için gerekli olan hem azot hem de kükürtün çift kaynağı olarak işlev görmektedir. Bu formülasyon, özellikle kükürt eksikliğine duyarlı bitkileri hedefleyerek, yüksek azot içeriğine sahip bir yapı sunmaktadır. Her iki formülasyonda da NBPT çözeltisi, üre granüllerine yapışmayı artırmak amacıyla önceden maltodekstrin ile karıştırılmış ve ardından planet mikser kullanılarak homojen şekilde dağıtılmıştır. Karışıma boya ilave edilmesi, kaplamanın düzgünlüğünün görsel olarak doğrulanmasını sağlamıştır. Üre granülleri kaplandıktan sonra, kalan kuru bileşenler (MAP veya amonyum sülfat) sıvı kaplamayı absorbe etmek ve granüllerin birbirine bağlanmasına yardımcı olmak amacıyla eklenmiştir.

Azot içeriği açısından değerlendirildiğinde, her iki formülasyon da büyük ölçüde %46 azot içeren üreye dayanmaktadır. F4 formülasyonunda bulunan 37,5 gram üre yaklaşık 17,25 gram azot katkısı sağlarken, F5'teki 70,5 gram üre yaklaşık 32,43 gram azot temin etmektedir. F5'te bulunan amonyum sülfat ise ($17,5 \text{ g} \times 0,21$) ilave olarak yaklaşık 3,675 gram azot sağlar ve bu da toplam azot içeriğini F4'e kıyasla daha yüksek hale getirir. Ancak F4, MAP içeriği sayesinde önemli miktarda fosfor (MAP %11 azot ve %52 P_2O_5 içerir) da sağladığı için daha dengeli bir besin profili sunmaktadır. Formülasyon 4, üre ve MAP kombinasyonu ile hem azot hem de fosfor sağlayarak daha dengeli bir besin kompozisyonu oluşturur. Toplam azot yüzdesi daha düşük olsa da (%24,19), MAP kaynaklı yüksek fosfor içeriği (%52 P_2O_5), bu formülasyonu özellikle kök gelişiminin kritik olduğu erken bitki büyüme evreleri için uygun hale getirmektedir.

Formülasyon 5, büyük ölçüde üreden sağlanan yüksek bir azot konsantrasyonu (%39,44) sunmakta olup, aynı zamanda %24 oranında kükürt içeren amonyum sülfat ile desteklenmektedir (kükürt bu hesaplamada dikkate alınmamıştır). Bu yüksek azotlu formülasyon, azot ihtiyacı yüksek

olan bitkiler ya da vejetasyon dönemi ortasında yapılan gübrelemeler için uygundur. F5'teki NBPT oranının bir miktar daha yüksek olması (%0,176), formülasyondaki azot yükünü dengelemekte ve üreaz enzimini baskılama potansiyelini artırmaktadır. Her iki formülasyon da NBPT–bağlayıcı karışımının önceden hazırlanarak granüller üzerine homojen biçimde kaplanması yaklaşımını başarıyla uygulamış ve azot akış dinamiklerini açık bir şekilde ortaya koymuştur. Bu durum, besin maddesi yönetimi planlaması ve gübre verimliliği analizleri açısından önemli bir temel sağlamaktadır.

4.3. Gübre Formülasyonlarının Bileşimi ve Besin Elementi Analizi (Formülasyon 6 ve 7)

Formülasyon F6 ve F7, temel olarak amonyum nitrat (AN) içeren ve nitrifikasyon inhibitörü olarak disiyandiamid kullanılan katı, yavaş salınımlı azot gübreleri olarak tasarlanmıştır (Tablo 4.3). Bu formülasyonlar, amonyumun nitrat formuna dönüşümünü yavaşlatarak azot kayıplarını azaltmayı hedeflemektedir. F6 ve F7 arasındaki temel fark, azot konsantrasyonu ve besin çeşitliliğidir. F6 daha basit yapıda olup yalnızca AN içermekteyken, F7 erken dönem bitki gelişimini desteklemek amacıyla fosfor kaynağı olarak monoamonyum fosfat da içermektedir.

Tablo 4.3. DCD ve fonksiyonel katkı maddeleri içeren azot bazlı gübre formülasyonlarının bileşimi

Bileşen	Fonksiyonu	F6 Kütle (g)	F6 (%)	F7 Kütle (g)	F7 (%)
AN (%34 N)	Birincil azot kaynağı	73,50	97,86	80,00	87,33
MAP (11-52-0)	Fosfor ve azot kaynağı	–	–	10,00	10,91
DCD Karışımı	Nitrifikasyon inhibitörü	1,50	1,99	1,50	1,63
Boyar Madde	Görsel dağılım göstergesi	0,10	0,13	0,10	0,11
Toplam		75,10	100,00	91,60	100,00

Not. F6 ve F7 olarak adlandırılan iki gübre formülasyonu, birincil azot kaynağı olarak amonyum nitrat (AN), ayrıca monoamonyum fosfat (MAP) ve disiyandiamid (DCD) içermektedir.

4.3.1. Formülasyon 6 ve 7'nin yorumlanması ve tartışılması

Formülasyon 6, %97,86'sını oluşturan 73,5 g amonyum nitrat içermektedir. AN'nin %34 azot içeriği dikkate alındığında, nihai ürünlerdeki toplam azot içeriği %33,27 olarak hesaplanmaktadır ($73,5 \text{ g} \times 0,34 = 24,99 \text{ g N}$; $24,99 \text{ g} / 75,10 \text{ g} \times 100 = \%33,27$). Bu yüksek azot konsantrasyonu, formülasyona %1,99 oranında eklenen DCD ile, nitrifikasyonu azaltmayı ve

toprakta azotun daha uzun süre tutulmasını sağlamayı amaçlayan basit ancak etkili bir yavaş salınımlı sistem sunmaktadır.

Formülasyon 7 ise, besin profiline monoamonyum fosfat (MAP) ekleyerek azot ve fosforun ikincil kaynağını içerecek şekilde genişletilmiştir. Formülasyonda yer alan 10 g MAP (11-52-0), 1,1 g azot ve 5,2 g P₂O₅ sağlar. Bu değerler doğrultusunda, AN ve MAP kaynaklı toplam azot içeriği %30,83 olarak hesaplanırken, fosfor içeriği %5,68'dir (5,2 g / 91,6 g × 100). F6 ile tutarlı olarak, bu formülasyonda da %1,63 oranında DCD kullanılarak nitrifikasyonun baskılanması sürdürülmüştür. Her iki formülasyon da yapısal olarak nispeten basit olmakla birlikte, stratejik bir yaklaşımla formüle edilmiştir: F6, yalnızca yüksek konsantrasyonlu azot sağlayan bir seçenek sunarken; F7, azot verimliliğinden ödün vermeden orta düzeyde fosfor katkısı da sağlar. Bu özellikleriyle, yalnızca azot veya azot + fosfor takviyesinin gerekli olduğu hedeflenmiş uygulamalarda kullanıma uygun olup; aynı zamanda DCD katkısıyla azot kullanım etkinliğini artırmakta ve çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlamaktadır.

4.4. Gübre Formülasyonlarının Bileşimi ve Besin Elementi Analizi (Formülasyon 8)

Formülasyon 8, artırılmış etkinlik ve stabiliteye sahip bir yavaş salınımlı azotlu gübre olarak geliştirilmiştir. Formülasyon toplamda 100,00 g malzeme içermekte olup, temel azot kaynağı olarak amonyum nitrat kullanılmış; buna ek olarak, ikincil azot kaynağı olarak tiyüüre ve nitrifikasyon inhibitörü olarak disiyandiamid ilave edilmiştir.

Tablo 4.4. DCD ve fonksiyonel katkı maddeleri içeren azot bazlı gübre formülasyonlarının bileşimi

Bileşen	Fonksiyonu	F8 Kütle (g)	F8(%)
AN (%34 N)	Birincil azot kaynağı	80,00	80,00
Tiyourea	Yavaş salınımlı ajan / azot kaynağı	18,40	18,40
DCD Karışımı	Nitrifikasyon inhibitörü	1,50	1,50
Boyar Madde	Görsel dağılım göstergesi	0,10	0,10
Toplam		100,00	100,00

Not: F8, birincil nitrojen kaynağı olarak amonyum nitrat (AN) ve ayrıca tiyüüre ve DCD karışımı içerir

Formülasyonda 80,00 g AN bulunmakta olup, %34 azot içeriğiyle 27,20 g azot sağlamaktadır. Tiyüüre ise 18,40 g oranında yer almakta ve yaklaşık %36,8 oranında azot içermesi sayesinde 6,77 g azot katkısı sunmaktadır. Bu iki kaynak birlikte toplamda 33,97 g azot sağlamaktadır ve bu miktar, formülasyonda %33,97'lik bir azot konsantrasyonuna karşılık gelmektedir.

DCD'nin %1,50 oranında (1,50 g) formülasyona dahil edilmesi, azot kullanım etkinliğinin artırılması açısından kritik bir rol oynamaktadır. Topraktaki nitrifikasyon bakterilerini inhibe ederek amonyumun nitrate dönüşümünü yavaşlatan DCD, bu sayede azotun yıkanma ve denitrifikasyon yoluyla kaybını azaltır. DCD doğrudan azot içeriğine katkı sağlamasa da formülasyonda mevcut azotun korunmasında stratejik bir işlev üstlenir. Ayrıca, kaplamanın homojenliğini görsel olarak doğrulamak ve uygulamanın düzgünlüğünü sağlamak amacıyla 0,10 g boya eklenmiştir.

Genel olarak, elde edilen nihai ürün, hava ile kurutulmuş, serbest akışkan özellikte ve dengeli bileşime sahip bir gübredir. Formülasyon, hızlı etkili amonyum nitratı (AN), yavaş salımlı tiyüüreyi ve dengeleyici DCD bileşenini bir araya getirerek hem anlık hem de uzun vadeli azot salınımı sağlayan, azot kullanım etkinliği yüksek bir ürün ortaya koymaktadır. Toplam azot içeriği %33,97 olan bu bileşim, uzun süreli azot ihtiyacı olan bitkiler için özellikle uygun olup, besin maddesi kayıplarını en aza indirirken çevresel sürdürülebilirliği de artırmaktadır.

4.5. Gübre Formülasyonlarının Bileşimi ve Besin Elementi Analizi (Formülasyon 9 ve 10)

Formülasyon 9 ve 10, azot kullanım verimliliğini ve besin elementi sinerjisini artırmak amacıyla tasarlanmış, çok besin elementli ve yavaş salımlı gübre karışımlarıdır. Formülasyon 9'da azot kaynağı olarak amonyum nitrat (%34 N), amonyum sülfat (%21 N, %24 S), potasyum nitrat (%13 N, %46 K) ve diamonyum fosfat (DAP, %18 N, %46 P₂O₅) kullanılmıştır (Tablo 4.5).

Tablo 4.5: DCD ve fonksiyonel katkı maddeleri içeren azot bazlı gübre formülasyonlarının bileşimi

Bileşen	Fonksiyonu	F9 Kütle (g)	F9(%)	F10 Kütle(g)	F10(%)
AN (%34 N)	Azot kaynağı	23,00	23,00	30,00	30,00
Amonyum Sülfat (21-0-0-24S)	Azot ve kükürt kaynağı	32,20	32,20	–	–

Potasyum Nitrat (N, %46 K)	Azot ve potasyum kaynağı	22,00	22,00	–	–
DAP (18-46-0)	Azot ve fosfor kaynağı	22,00	22,00	7,70	7,70
Üre (%46 N)	Azot kaynağı	–	–	60,00	60,00
DCD Karışımı	Nitrifikasyon inhibitörü	0.80	0.80	0.80	0.80
%7,2 NBPT	Üreaz inhibitörü	–	–	1.50	1.50
Toplam		100.00	100.00	100.00	100.00

Not. Tablo 4.4, birincil ve ikincil besin kaynaklarını, üreaz inhibitörü (NBPT) ve kontrollü besin salınımı ile fiziksel stabiliteyi sağlamak üzere biyopolimer bazlı bir bağlayıcıyı içeren gelişmiş iki gübre formülasyonunu göstermektedir.

4.5.1. Formülasyon 9 ve 10'un yorumlanması ve tartışılması

Bu bileşimde nitrifikasyon inhibitörü olarak DCD görev yapmaktadır. Formülasyonda yer alan dört azot taşıyıcısının toplam katkısıyla elde edilen toplam azot içeriği %21,40'tır. Ayrıca, potasyum nitrat yoluyla %10,12 potasyum (K_2O) ve DAP'tan %10,12 fosfor (P_2O_5) sağlanmakta olup, bu durum formülasyonu dengeli bir NPK gübresi hâline getirmektedir. Bunun yanı sıra, amonyum sülfattan gelen %7,73 oranındaki kükürt (S) katkısı da formülasyona ek bir besin değeri kazandırmaktadır. F9'un sahip olduğu bu besin çeşitliliği, özellikle birden fazla makro besin elementi eksikliği gösteren topraklar için uygunluk sağlamakta; DCD'nin varlığı ise nitrifikasyonu yavaşlatarak azot kullanım verimliliğini artırmaktadır.

Formülasyon 10'da, üre (%46 N), amonyum nitrat (%34 N) ve DAP (%18 N) bileşenlerinin entegrasyonu sayesinde azot verimliliği maksimize edilmiştir ve toplam azot içeriği %39,19 gibi yüksek bir düzeye ulaşmıştır. Bu yüksek azot oranı, F10'u yoğun azot içeren bir gübre sınıfına dahil etmektedir. DAP aynı zamanda %3,54 oranında fosfor (P_2O_5) katkısı sağlamaktadır. Formülasyonda DCD ve NBPT birlikte kullanılmış olup, DCD nitrifikasyon inhibitörü, NBPT ise üreaz inhibitörü olarak görev yapmaktadır. NBPT'nin varlığı, üreden kaynaklı amonyak uçuculuğunu önlemede kritik bir rol oynayarak azotun bitkiler tarafından alınabilir formlarda korunmasına katkı sağlamaktadır. Her ne kadar F10 formülasyonu potasyum ve kükürt içermese de, yüksek azot yoğunluğu ve çift inhibitör stratejisi sayesinde fosfor ve azotun sınırlayıcı olduğu, yüksek verim beklentili ve yoğun yönetim gerektiren tarımsal uygulamalar için oldukça uygun bir seçenek sunmaktadır.

4.6. Üre-formaldehit Polimerizasyon

Kurutma işlemi sonrasında elde edilen nihai ürün, 21 gram kuru üreform olarak elde edilmiştir. Ürünün bileşimi şu şekildedir: toplam azot oranı %38,5; soğuk suda çözünmeyen azot (CWIN) oranı %28,1; sıcak suda çözünmeyen azot (HWIN) oranı ise %7,6 olarak belirlenmiştir. Bu değerlere dayanarak, aktivite indeksi %73 olarak hesaplanmıştır.

Aktivite indeksi, soğuk suda ve sıcak suda çözünmeyen azot formlarının toplam azot içindeki oranını ölçen bir parametre olup, üreform bileşiğinin yavaş salınım potansiyelini ortaya koymaktadır. Bu çalışmada elde edilen değer, polimerize üre-formaldehit ürünleri için beklenen şekilde, azot salınımının orta düzeyde kontrollü olduğunu göstermektedir. %38,5'lik toplam azot içeriği, ürenin reçine matrisi içerisine etkin bir şekilde dahil edildiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca, süzütünün sonraki döngülerde yeniden kullanımı, polimer zincir uzunluğu ve çözünürlük profili üzerinde etkili olarak, ilerleyen üretimlerde azot salınım özelliklerini değiştirme potansiyeline sahiptir.

Birinci örnekte elde edilen 180 mL süzütünün reaksiyon çözücüsü olarak kullanıldığı ikinci polimerizasyon işlemi sonucunda, 54 gram kuru üreform elde edilmiştir. Yapılan bileşim analizine göre, ürünün toplam azot içeriği %38,6; soğuk suda çözünmeyen azot (CWIN) oranı %29,3 ve sıcak suda çözünmeyen azot (HWIN) oranı %5,8 olarak tespit edilmiştir. Bu verilere dayanarak, aktivite indeksi %79,7 olarak hesaplanmıştır. Birinci örneğe kıyasla artış gösteren aktivite indeksi, süzütünün yeniden kullanımının polimerizasyon verimliliğini artırdığını göstermektedir. Bu artışın, ortamda kalan oligomerlerin veya kısmen tepkimeye girmiş ara ürünlerin zincir uzamasını daha etkili biçimde desteklemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. CWIN değerinin yüksek ve HWIN seviyesinin orta düzeyde olması, yavaş salınımlı özellik için kritik olan suda çözünmeyen azot bileşiklerinin yapısal oluşumunun iyileştigiine işaret etmektedir. Ayrıca, toplam azot içeriğinin yüksek düzeyde kalması, reaksiyon sürecinde azot kaybının minimum düzeyde olduğunu ve azotun etkin şekilde tutulduğunu göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, NBPT ve DCD gibi üreaz ve nitrifikasyon inhibitörlerini içeren çeşitli yavaş salımlı azot gübresi (YSAG) formülasyonları başarıyla geliştirmiş ve değerlendirmiştir. Deneysel sonuçlar, bu formülasyonların azotun toprakta tutulmasını etkili bir şekilde artırabildiğini, uçucu kayıpları azaltabildiğini ve tarımsal sistemlerde azot kullanım verimliliğini potansiyel olarak iyileştirebildiğini ortaya koymuştur. Özellikle F9 ve F10 olarak adlandırılan belirli formülasyonlar, tutarlı azot içerikleri, kontrollü çözünürlük özellikleri ve olumlu fiziksel nitelikleriyle kimyasal stabilite açısından ümit verici sonuçlar göstermiştir. Ayrıca, maltodekstrin gibi bağlayıcı ve katkı maddelerinin kullanımı, kaplama homojenliğini ve salınım davranışını iyileştirmeye katkı sağlamıştır.

Genel olarak, bu araştırma, azot yönetim uygulamalarının iyileştirilmesinde kontrollü salınım teknolojilerinin uygulanabilirliğini doğrulamaktadır. Laboratuvar ölçeğinde elde edilen sonuçlar kesin olmakla birlikte, bu formülasyonların tarım arazisi koşullarındaki performanslarının doğrulanması için daha ileri testlere ihtiyaç vardır. Bu kapsamda, farklı toprak tipleri, iklim koşulları ve tarımsal üretim sistemleri altında davranışlarının incelenmesi gerekmektedir. Bu tezde elde edilen bulgular, yalnızca agronomik verimliliği artırmakla kalmayıp, aynı zamanda modern tarımda çevresel ve ekonomik hedeflerle de uyumlu sürdürülebilir gübre teknolojilerinin geliştirilmesi için sağlam bir temel oluşturmaktadır.

5.2. Öneriler

Bu çalışmanın bulgularına dayanarak, gelecekteki araştırmaların, geliştirilen yavaş salımlı azot gübresi formülasyonlarının laboratuvar ölçeğinde gösterdiği etkinliğin, farklı çevresel ve toprak koşulları altında kapsamlı tarım arazisi denemeleriyle doğrulanmasına odaklanması önerilmektedir. Formülasyonlar kontrollü ortam koşullarında umut verici sonuçlar göstermiş olsa da, değişken iklim faktörleri, sulama uygulamaları ve bitki yetiştirme sistemleri altındaki performanslarının değerlendirilmesi, bu teknolojilerin ölçeklenebilirliği ve tarımsal uygulamalardaki pratik geçerliliği açısından gereklidir. Yavaş salımlı azot gübresinin toz formda hazırlanmasının yanı sıra, F9 ve F10 gibi gelişmiş formülasyonlar üzerinde de malzemelerin termal

stabilitesi, bozunma süreçleri, salınım süresi ve deseni, yüzey yapısı, partikül boyutu ve kaplama bütünlüğünü daha iyi anlamaya yönelik detaylı çalışmalar yapılmalıdır.

Ayrıca, gelecekteki araştırmalarda bu formülasyonların endüstriyel ölçekte üretiminin ekonomik uygulanabilirliği ve ölçeklenebilirliği değerlendirilmelidir. Geleneksel gübrelere karşılaştırmalarını da içeren ayrıntılı maliyet-fayda analizleri, bu ürünlerin piyasa potansiyelini ve özellikle kaynakları kısıtlı bölgelerdeki çiftçiler açısından erişilebilirliğini anlamaya katkı sağlayacaktır. Bununla birlikte, yavaş salınlı azot gübrelere ilişkin tekrarlanan uygulamalarının uzun vadeli çevresel etkilerinin incelenmesi de gereklidir. Bu kapsamda, toprak sağlığında meydana gelebilecek değişiklikler, inhibitör bileşiklerin (NBPT ve DCD) birikme veya bozunma potansiyeli ile bu bileşiklerin yerel toprak mikrobiyal topluluklarıyla etkileşimleri değerlendirilmelidir. Söz konusu etkileşimlerin anlaşılması, gübrelere ilişkin ekolojik uyumluluğu ve sürdürülebilirliği konusunda daha derinlemesine bilgi sağlayacaktır.

Ayrıca, araştırmacıların her bir bitki türü ve toprak koşulu için besin salınımını optimize etmeyi amaçlayan yavaş salınlı gübrelere ilişkin araştırmaları geliştirmeyi dikkate almaları gerekmektedir. Bunun yanı sıra, mikro besin elementlerinin entegrasyonunu araştırarak daha kapsamlı bir besin profili oluşturulmasına yönelik çalışmalar yapılmalıdır. Tarım bilimcileri, toprak kimyagerleri ve politika yapıcılar arasında yürütülecek iş birliğine dayalı çalışmalar, bu tür yeniliklerin uygulanabilir ve çevre dostu çözümlere dönüştürülmesi yoluyla küresel gıda güvenliği sorunlarına katkı sağlamak açısından büyük önem taşımaktadır.

6. KAYNAKLAR

- A. Amberger und K. Vilsmeier. (1979). Dicyandiamide abbau in Quansand und Boden . In Z. *Pflanzertern, u. Bodenkde* (Vol. 142, pp. 778–785).
- Abbas, F., Hammad, H. M., Anwar, F., Farooque, A. A., Jawad, R., Bakhat, H. F., Naeem, M. A., Ahmad, S., & Qaisrani, S. A. (2021). Transforming a valuable bioresource to biochar, its environmental importance, and potential applications in boosting circular bioeconomy while promoting sustainable agriculture. *Sustainability*, *13*(5), 2599. <https://doi.org/10.3390/su13052599>
- Abd El-Azeiz, E., El Mantawy, R., & Albakry, A. (2021). Effect of different forms and rates of slow release urea fertilizers on growth, yield and quality of maize plants (*Zea mays* L.) *Journal of Soil Sciences and Agricultural Engineering*, *12*(10), 639–645. <https://doi.org/10.21608/jssae.2021.205761>
- Al-balawna, Z. A., & Abu-Abdoun, I. I. (2021). Fate of citric acid addition on mineral elements availability in calcareous soils of Jordan valley. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 82–89. <https://doi.org/10.9734/irjpac/2021/v22i230389>
- Alexander, A., & Helm, H. (1990). Ureaform as a slow release fertilizer: a review. *Zeitschrift Für Pflanzenernährung Und Bodenkunde*, *153*(4), 249–255. <https://doi.org/10.1002/jpln.19901530410>
- Ali Al Meselmani, M. (2023). Nutrient solution for hydroponics. *Recent Research and Advances in Soilless Culture*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.101604>
- Ali, A. D., & Luley, C. J. (2006). Influence of fertilization practices on live oak wound closure. *HortScience*, *41*(3), 799–801. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.41.3.799>
- Awaad, M. S., Badr, R. A., Badr, M. A., & Abd-elrahman, A. H. (2016). Effects of different nitrogen and potassium sources on lettuce (*Lactuca Sativa* L.) yield in a sandy soil. *Eurasian Journal Of Soil Science (EJSS)*, *5*(4), 299. <https://doi.org/10.18393/ejss.2016.4.299-306>
- Awad, S. A., Mohreb, R. M., Nasem, R. I., & Habashy, N. R. (2023). Urea or urea-formaldehyde loading with some micronutrients nitrogen and for iron availability in different soil types. *Menoufia Journal of Soil Science*, *7*(8), 157–166. <https://doi.org/10.21608/mjss.2023.278359>

- Babay, P. A., Romero Ale, E. E., Itria, R. F., Becquart, E. T., Thiele, B., & Batistoni, D. A. (2008). Simplified determination of lipophilic metabolites of nonylphenol ethoxylates: method development and application in aqueous samples from Buenos Aires, Argentina. *Journal of Environmental Monitoring*, *10*(4), 443. <https://doi.org/10.1039/b717942>
- Barberena, I. M., Espindula, M. C., Araújo, L. F. B. de, & Marcolan, A. L. (2019). Use of urease inhibitors to reduce ammonia volatilization in Amazonian soils. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, *54*. <https://doi.org/10.1590/s1678-3921.pab2019.v54.00253>
- Barth, G., Otto, R., Mira, A. B., Ferraz-Almeida, R., Vitti, A. C., Cantarella, H., & Vitti, G. C. (2020). Performance of enhanced efficiency nitrogen fertilizers in green-harvesting sugarcane. *Agrosystems, Geosciences & Environment*, *3*(1). <https://doi.org/10.1002/agg2.20015>
- Beier, M. P., & Kojima, S. (2021). The function of high-affinity urea transporters in nitrogen-deficient conditions. *Physiologia Plantarum*, *171*(4), 802–808. <https://doi.org/10.1111/ppl.13303>
- Białkowska, A., Borycka, B., Bakar, M., & Rzany, A. (2022). Innovative NPK fertilizers based on polyacrylamide and polyvinyl alcohol with controlled release of nutrients. *Polish Journal of Chemical Technology*, *24*(3), 14–18. <https://doi.org/10.2478/pjct-2022-0017>
- Bornemisza, E. (1984). Nitrogen loss reduction with a nitrification inhibitor in the wet tropics of Costa Rica, In Fight against hunger through improved plant nutrition. *9th World Fertilizer Congress*, 185–187.
- Bremner, J. M., & McCarty, G. W. (2021). Inhibition of nitrification in soil by allelochemicals derived from plants and plant residues. In *Soil Biochemistry* (pp. 181–218). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003208884-5>
- Byrne, M. P., Tobin, J. T., Forrestal, P. J., Danaher, M., Nkwonta, C. G., Richards, K., Cummins, E., Hogan, S. A., & 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>

- Cahill, S., Osmond, D., Crozier, C., Israel, D., & Weisz, R. (2007). Winter wheat and maize response to urea ammonium nitrate and a new urea formaldehyde polymer fertilizer. *Agronomy Journal*, *99*(6), 1645–1653. <https://doi.org/10.2134/agronj2007.0132>
- Cai, J., Cheng, W., Liang, Z., Li, C., Deng, Y., Yin, T., & Li, C. (2023). Organic and slow-release fertilizer substitution strategies improved the sustainability of pineapple production systems in the tropics. *Sustainability*, *15*(13), 10353. <https://doi.org/10.3390/su151310353>
- Cai, S., Zhu, H., Wang, J., Yu, T., Qian, X., Shan, Y., & Tian, J. (2016). Fertilization impacts on green leafy vegetables supplied with slow-release nitrogen fertilizers. *Journal of Plant Nutrition*, *39*(10), 1421–1430. <https://doi.org/10.1080/01904167.2015.1050508>
- Calafat, A. M., Kuklenyik, Z., Reidy, J. A., Caudill, S. P., Ekong, J., & Needham, L. L. (2005). Urinary concentrations of bisphenol a and 4-nonylphenol in a human reference population. *Environmental Health Perspectives*, *113*(4), 391–395. <https://doi.org/10.1289/ehp.7534>
- Carvalho, M. da C. S., Nascente, A. S., & Teixeira, P. C. (2016). Fertilizers with coated urea in upland rice production and nitrogen apparent recovery. *Bioscience Journal*, *32*(5), 1155–1164. <https://doi.org/10.14393/BJ-v32n5a2016-33068>
- Cassim, B. M. A. R., Machado, A. P. M., Fortune, D., Moreira, F. R., Zampar, É. J. D. O., & Batista, M. A. (2020). Effects of foliar application of urea and urea-formaldehyde/triazone on soybean and corn crops. *Agronomy*, *10*(10), 1549. <https://doi.org/10.3390/agronomy10101549>
- Cassman, N. A., Soares, J. R., Pijl, A., Lourenço, K. S., van Veen, J. A., Cantarella, H., & Kuramae, E. E. (2019). Nitrification inhibitors effectively target N₂O-producing *Nitrosospora* spp in tropical soil. *Environmental Microbiology*, *21*(4), 1241–1254. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.14557>
- Chagas, W. F. T., Silva, D. R. G., Lacerda, J. R., Pinto, L. C., Andrade, A. B., & Faquin, V. (2019). Nitrogen fertilizers technologies for coffee plants. *Coffee Science*, *14*(1), 55. <https://doi.org/10.25186/cs.v14i1.1528>
- Chandrika Varadachari, H. M. G. (2010). Slow-release and controlled-release nitrogen fertilizers. In S. C. Abrol Y.P (Ed.), *In ING Bulletins on Regional Assessment of Reactive Nitrogen*,

Bulletin (Vol. 11, pp. 1–42). ING-SCON.
<https://www.researchgate.net/publication/262839872>

- Chen, W., Koide, R. T., & Eissenstat, D. M. (2018). Nutrient foraging by mycorrhizas: from species functional traits to ecosystem processes. *Functional Ecology*, 32(4), 858–869. <https://doi.org/10.1111/1365-2435.13041>
- Cheng, D., Liu, Y., Yang, G., & Zhang, A. (2018'a). Water- and fertilizer-integrated hydrogel derived from the polymerization of acrylic acid and urea as a slow-release n fertilizer and water retention in agriculture. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(23), 5762–5769. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b00872>
- Cheng, D., Liu, Y., Yang, G., & Zhang, A. (2018b). Water- and fertilizer-integrated hydrogel derived from the polymerization of acrylic acid and urea as a slow-release n fertilizer and water retention in agriculture. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(23), 5762–5769. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b00872>
- Cong, G., Xu, X., Ma, F., Zhou, J., & Du, C. (2022). Biomimetic modification of water-borne polymer coating with carnauba wax for controlled release of urea. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(13), 7422. <https://doi.org/10.3390/ijms23137422>
- Corradini, E., de Moura, M. R., & Mattoso, L. H. C. (2010). A preliminary study of the incorporation of NPK fertilizer into chitosan nanoparticles. *Express Polymer Letters*, 4(8), 509–515. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.64>
- Cui, L., Li, D., Wu, Z., Xue, Y., Xiao, F., Gong, P., Zhang, L., Song, Y., Yu, C., Du, Y., Li, Y., & Zheng, Y. (2022). Effects of combined nitrification inhibitors on soil nitrification, maize yield and nitrogen use efficiency in three agricultural soils. *PLOS ONE*, 17(8), e0272935. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0272935>
- Cui, J.-G., Mo, D.-M., Jiang, Y., Gan, C.-F., Li, W.-G., Wu, A., Li, X.-Y., Xiao, J.-A., Hu, Q., Yuan, H.-Y., Lu, R., & Huang, Y.-M. (2019). Fabrication, characterization, and insecticidal activity evaluation of emamectin benzoate–sodium lignosulfonate nanoformulation with ph-responsivity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(43), 19741–19751. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03171>

- Cupone, I. E., Sansone, A., Marra, F., Giori, A. M., & Jannini, E. A. (2022). Orodispersible film (odf) platform based on maltodextrin for therapeutical applications. *Pharmaceutics*, *14*(10), 2011. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14102011>
- D'Amato, R., De Feudis, M., Troni, E., Gualtieri, S., Soldati, R., Famiani, F., & Businelli, D. (2022). Agronomic potential of two different glass-based materials as novel inorganic slow-release iron fertilizers. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *102*(4), 1660–1664. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11504>
- Dere, I., Gungula, D. T., Kareem, S. A., Andrew, F. P., Saddiq, A. M., Tame, V. T., Kefas, H. M., Patrick, D. O., & Joseph, J. I. (2025). Preparation of slow-release fertilizer derived from rice husk silica, hydroxypropyl methylcellulose, polyvinyl alcohol and paper composite coated urea. *Heliyon*, *11*(2), e42036. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42036>
- Dhakar, M. K., Singh, A. K., Patel, V. B., Singh, S. K., Datta, S. P., Kumar, R., & Khanna, M. (2015). Effect of different nitrogen sources and nitrification inhibitors on soil nitrogen distribution in Kinnow orchard. *Indian Journal of Horticulture*, *72*(2), 178. <https://doi.org/10.5958/0974-0112.2015.00035.3>
- Doucette, W. J., Wheeler, B. R., Chard, J. K., Bugbee, B., Naylor, C. G., Carbone, J. P., & Sims, R. C. (2005). Uptake of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates by crested wheatgrass. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *24*(11), 2965–2972. <https://doi.org/10.1897/05-171R.1>
- Dubey, A., & Mailapalli, D. R. (2019). Zeolite coated urea fertilizer using different binders: Fabrication, material properties and nitrogen release studies. *Environmental Technology & Innovation*, *16*, 100452. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100452>
- Easton, Z. M., & Petrovic, A. M. (2004). Fertilizer Source Effect on Ground and Surface Water Quality in Drainage from Turfgrass. *Journal of Environmental Quality*, *33*(2), 645–655. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.6450>
- Eghbali Babadi, F., Yunus, R., Masoudi Soltani, S., & Shotipruk, A. (2021). Release mechanisms and kinetic models of gypsum–sulfur–zeolite-coated urea sealed with microcrystalline wax

- for regulated dissolution. *ACS Omega*, 6(17), 11144–11154. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04353>
- El Mzouri, M. A., Karima, S., & El Houssine, E. M. (2023). Response of soft wheat (<i>Triticum aestivum</i>, L.) To slow-release nitrogen fertilizers in a semi-arid rainfed mediterranean climate area of Morocco. *Ecological Engineering & Environmental Technology*, 24(7), 229–236. <https://doi.org/10.12912/27197050/169875>
- Engel, R. E., Towey, B. D., & 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>
- Fan, M., Chen, P., Zhang, C., Liang, M., Xie, G., Zhao, L., & Wang, C. (2024). Effects of combined application of slow-release nitrogen fertilizer and urea on nitrogen uptake, utilization and yield of maize under two tillage methods. *Nitrogen in Agriculture- Updates* <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-5022935/v1>
- Ferrarezi, R. S., Lin, X., Gonzalez Neira, A. C., Tabay Zambon, F., Hu, H., Wang, X., Huang, J.-H., & Fan, G. (2022). Substrate pH influences the nutrient absorption and rhizosphere microbiome of huanglongbing-affected grapefruit plants. *Frontiers in Plant Science*, 13. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.856937>
- Filho, M. C. M. T., Galindo, F. S., Buzetti, S., & Boleta, E. H. M. (2018). The effect of N fertilization on wheat under inoculation with *Azospirillum brasilense*. *Nitrogen in Agriculture- Updates*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.68904>
- Frye, W. W. (2005). Nitrification inhibition for nitrogen efficiency and environment protection. In *IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers, Frankfurt*. International Fertilizer Industry Association.
- Gao, J., Luo, J., Lindsey, S., Shi, Y., Wei, Z., Wang, L., & Zhang, L. (2021). Effects of boric acid on ¹⁵N-urea transformation and 3,4-dimethylpyrazole phosphate efficiency. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 101(3), 1091–1099. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10719>

- Gautam, S., Tiwari, U., Sapkota, B., Sharma, B., Parajuli, S., Pandit, N. R., Gaihre, Y. K., & Dhakal, K. (2022). Field evaluation of slow-release nitrogen fertilizers and real-time nitrogen management tools to improve grain yield and nitrogen use efficiency of spring maize in Nepal. *Heliyon*, *8*(6), e09566. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09566>
- Ghavam, S., Vahdati, M., Wilson, I. A. G., & Styring, P. (2021). Sustainable ammonia production processes. *Frontiers in Energy Research*, *9*. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.580808>
- Giroto, A. S., do Valle, S. F., Guimarães, G. G. F., Jablonowski, N. D., Ribeiro, C., & Mattoso, L. H. C. (2021). Different zn loading in urea–formaldehyde influences the N controlled release by structure modification. *Scientific Reports*, *11*(1), 7621. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87112-2>
- Gogoi, R., Borgohain, A., Baruah, M., Karak, T., & Saikia, J. (2022). Boosting nitrogen fertilization by a slow releasing nitrate-intercalated biocompatible layered double hydroxide–hydrogel composite loaded with *Azospirillum brasilense*. *RSC Advances*, *12*(11), 6704–6714. <https://doi.org/10.1039/D1RA08759B>
- Greger, M., Landberg, T., & Vaculík, M. (2018). Silicon influences soil availability and accumulation of mineral nutrients in various plant species. *Plants*, *7*(2), 41. <https://doi.org/10.3390/plants7020041>
- Guenther, K., Heinke, V., Thiele, B., Kleist, E., Prast, H., & Raecker, T. (2002). Endocrine disrupting nonylphenols are ubiquitous in food. *Environmental Science & Technology*, *36*(8), 1676–1680. <https://doi.org/10.1021/es010199v>
- Guimarães, G. G. F., Mulvaney, R. L., Khan, S. A., Cantarutti, R. B., & Silva, A. M. (2016). Comparison of urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide and oxidized charcoal for conserving urea-N in soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, *179*(4), 520–528. <https://doi.org/10.1002/jpln.201500622>
- Guo, Y., Liu, Z., Zhang, M., Tian, X., Chen, J., & Sun, L. (2018). Synthesis and application of urea-formaldehyde for manufacturing a controlled-release potassium fertilizer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *57*(5), 1593–1606. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04629>

- Guo, Y., Shi, Y., Cui, Q., Zai, X., Zhang, S., Lu, H., & Feng, G. (2023'a). Synthesis of urea-formaldehyde fertilizers and analysis of factors affecting these processes. *Processes*, *11*(11), 3251. <https://doi.org/10.3390/pr11113251>
- Guo, Y., Shi, Y., Cui, Q., Zai, X., Zhang, S., Lu, H., & Feng, G. (2023b). Synthesis of urea-formaldehyde fertilizers and analysis of factors affecting these processes. *Processes*, *11*(11), 3251. <https://doi.org/10.3390/pr11113251>
- Guo, Y., Zhang, M., Liu, Z., Tian, X., Zhang, S., Zhao, C., & Lu, H. (2018). Modeling and optimizing the synthesis of urea-formaldehyde fertilizers and analyses of factors affecting these processes. *Scientific Reports*, *8*(1), 4504. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22698-8>
- Gwenzi, W., Nyambishi, T. J., Chaukura, N., & Mapope, N. (2018). Synthesis and nutrient release patterns of a biochar-based N–P–K slow-release fertilizer. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *15*(2), 405–414. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1399-7>
- Hanifah, W., Purnomo, C. W., & Purwono, S. (2019). Slow release NPK fertilizer preparation from natural resources. *Materials Science Forum*, *948*, 43–48. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.948.43>
- Haro, R., & Benito, B. (2019). The role of soil fungi in k+ plant nutrition. *International Journal of Molecular Sciences*, *20*(13), 3169. <https://doi.org/10.3390/ijms20133169>
- Herrera, J., Rubio, G., Häner, L., Delgado, J., Lucho-Constantino, C., Islas-Valdez, S., & Pellet, D. (2016). Emerging and established technologies to increase nitrogen use efficiency of cereals. *Agronomy*, *6*(2), 25. <https://doi.org/10.3390/agronomy6020025>
- Hirono, Y., & Nonaka, K. (2014). Effects of application of lime nitrogen and dicyandiamide on nitrous oxide emissions from green tea fields. *Soil Science and Plant Nutrition*, *60*(2), 276–285. <https://doi.org/10.1080/00380768.2014.890015>
- Hnoosong, W., Rungcharoenthong, P., & Sangjan, S. (2021). Preparation and properties of urea slow-release fertilizer hydrogel by sodium alginate-gelatin biopolymer. *Key Engineering Materials*, *889*, 98–103. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.889.98>

- Hu, Y., Gaßner, M. P., Weber, A., Schraml, M., & Schmidhalter, U. (2020). Direct and indirect effects of urease and nitrification inhibitors on N_2O -N losses from urea fertilization to winter wheat in southern Germany. *Atmosphere*, *11*(8), 782. <https://doi.org/10.3390/atmos11080782>
- Huang, Y., Meng, L., Guo, M., Zhao, P., Zhang, H., Chen, S., Zhang, J., & Feng, S. (2018). Synthesis, properties, and aggregation behavior of tetrasiloxane-based anionic surfactants. *Langmuir*, *34*(14), 4382–4389. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00825>
- Ikeda, S., Suzuki, K., Kawahara, M., Noshiro, M., & Takahashi, N. (2014). An assessment of urea-formaldehyde fertilizer on the diversity of bacterial communities in onion and sugar beet. *Microbes and Environments*, *29*(2), 231–234. <https://doi.org/10.1264/jsme2.ME13157>
- Ikkonen, E., Chazhengina, S., & Jurkevich, M. (2021). Photosynthetic nutrient and water use efficiency of *Cucumis sativus* under contrasting soil nutrient and lignosulfonate levels. *Plants*, *10*(2), 340. <https://doi.org/10.3390/plants10020340>
- Iqbal, S., Riaz, U., Murtaza, G., Jamil, M., Ahmed, M., Hussain, A., & Abbas, Z. (2021). Chemical fertilizers, formulation, and their influence on soil health. *Microbiota and Biofertilizers* (pp. 1–15). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-48771-3_1
- Janpen, C., Kanthawang, N., Inkham, C., Tsan, F. Y., & Sommano, S. R. (2019). Physiological responses of hydroponically-grown Japanese mint under nutrient deficiency. *PeerJ*, *7*, e7751. <https://doi.org/10.7717/peerj.7751>
- Jiang, Z., Chen, Q., Liu, D., Tao, W., Gao, S., Li, J., Lin, C., Zhu, M., Ding, Y., Li, W., Li, G., Sakr, S., & Xue, L. (2023). Application of slow-controlled release fertilizer coordinates the carbon flow in carbon-nitrogen metabolism to effect rice quality. *BMC Plant Biology*. <https://doi.org/10.1101/2023.12.07.570515>
- Kabore, S., Ito, R., & Funamizu, N. (2016). Effect of formaldehyde/urea ratio on production rate of methylene urea from human urine. *Journal of Water and Environment Technology*, *14*(2), 47–56. <https://doi.org/10.2965/jwet.15-016>
- Khan, M. F., Zepeda-Velazquez, L., & Brook, M. A. (2015). Tunable, antibacterial activity of silicone polyether surfactants. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *132*, 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.05.016>

- Khatoon, K., Arfi, N., & Malik, A. (2022). Microbes-mediated facilitation of micronutrients uptake by plants from soil especially zinc. In *microbial biofertilizers and micronutrient availability* (pp. 331–359). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-76609-2_14
- Kiss, S. and S. M. (2002). Improving efficiency of urea fertilizers by inhibition of soil urease activity. In *Amazon* (2002nd ed.). Springer.
- Kriška, T., Škarpa, P., & Antošovský, J. (2023). Effect of natural liquid hydroabsorbents on ammonia emission from liquid nitrogen fertilizers and plant growth of maize (*Zea Mays* L.) under drought conditions. *Plants*, *12*(4), 728. <https://doi.org/10.3390/plants12040728>
- La Guardia, M. J., Hale, R. C., Harvey, E., & Mainor, T. M. (2001). Alkylphenol ethoxylate degradation products in land-applied sewage sludge (Biosolids). *Environmental Science & Technology*, *35*(24), 4798–4804. <https://doi.org/10.1021/es0109040>
- Lalonde, B., & Garron, C. (2024). NP, OP and derivatives in freshwater sediment downstream of textile associated municipal wastewater discharges. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *86*(4), 375–382. <https://doi.org/10.1007/s00244-024-01066-w>
- Lana, R. M. Q., Pereira, V. J., Leite, C. N., Teixeira, G. M., Gomes, J. S., & Camargo, R. (2018). NBPT (urease inhibitor) in the dynamics of ammonia volatilization. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias- Brazilian Journal of Agricultural Sciences*, *13*(2), 1–8. <https://doi.org/10.5039/agraria.v13i2a5538>
- Lasisi, A. A., & Akinremi, O. O. (2021). Kinetics and thermodynamics of urea hydrolysis in the presence of urease and nitrification inhibitors. *Canadian Journal of Soil Science*, *101*(2), 192–202. <https://doi.org/10.1139/cjss-2020-0044>
- Lateef, A., Nazir, R., Jamil, N., Alam, S., Shah, R., Khan, M. N., & Saleem, M. (2016). Synthesis and characterization of zeolite based nano-composite: An environment friendly slow release fertilizer. *Microporous and Mesoporous Materials*, *232*, 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.020>

- Legras-Lecarpentier, D., Stadler, K., Weiss, R., Guebitz, G. M., & Nyanhongo, G. S. (2019). Enzymatic synthesis of 100% lignin biobased granules as fertilizer storage and controlled slow release systems. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *9*(10), 9b02689. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02689>
- Leng, B., Zhang, H., Li, M., Mu, C., Zhang, E., & Liu, X. (2021). Nitrogen application save phosphorus deficiency in maize inbred line QXH0121. *E3S Web of Conferences*, *261*, 02059. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126102059>
- Levett, I., Liao, M., Pratt, C., Redding, M., Laycock, B., & Pratt, S. (2020). Designing for effective controlled release in agricultural products: new insights into the complex nature of the polymer–active agent relationship and implications for use. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *100*(13), 4723–4733. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10531>
- Levett, I., Pratt, S., Donose, B. C., Brackin, R., Pratt, C., Redding, M., & Laycock, B. (2019). Understanding the mobilization of a nitrification inhibitor from novel slow release pellets, fabricated through extrusion processing with phbv biopolymer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *67*(9), 2449–2458. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b05709>
- Li, H., Sui, L., & Niu, Y. (2018). Preparation and properties of a double-coated slow-release urea fertilizer with poly (propylene carbonate), a sodium polyacrylate hydroscopicity resin and sodium alginate. *ChemistrySelect*, *3*(26), 7643–7647. <https://doi.org/10.1002/slct.201800913>
- Li, H., Wang, N., Zhang, L., Wei, Y., Zhang, L., Ma, Y., Ruso, J. M., & Liu, Z. (2023). Engineering and slow-release properties of lignin-based double-layer coated fertilizer. *Polymers for Advanced Technologies*, *34*(6), 2029–2043. <https://doi.org/10.1002/pat.6029>
- Li, L., Tilman, D., Lambers, H., & Zhang, F. (2014). Plant diversity andoveryielding: insights from belowground facilitation of intercropping in agriculture. *New Phytologist*, *203*(1), 63–69. <https://doi.org/10.1111/nph.12778>
- Li, S., Li, J., Lu, J., & Wang, Z. (2015). Effect of mixed urease inhibitors on n losses from surface-applied urea. *International Journal of Agricultural Science and Technology*, *3*(1), 23–27. <https://doi.org/10.12783/ijast.2015.0301.04>

- Li, W., Zhou, H., Zhang, X., Li, Z., Zou, Z., Shen, Y., & Wang, G. (2023). Oxidation-resistant silicon nanosystem for intelligent controlled ferrous foliar delivery to crops. *ACS Nano*, *17*(15), 15199–15215. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c05120>
- Liang, Z., Jin, X., Zhai, P., Zhao, Y., Cai, J., Li, S., Yang, S., Li, C., & Li, C. (2022). Combination of organic fertilizer and slow-release fertilizer increases pineapple yields, agronomic efficiency and reduces greenhouse gas emissions under reduced fertilization conditions in tropical areas. *Journal of Cleaner Production*, *343*, 131054. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131054>
- Liu, A., Contador, C. A., Fan, K., & Lam, H.-M. (2018). Interaction and regulation of carbon, nitrogen, and phosphorus metabolisms in root nodules of legumes. *Frontiers in Plant Science*, *9*. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.01860>
- Liu, B., Li, H., Zhu, B., Koide, R. T., Eissenstat, D. M., & Guo, D. (2015). Complementarity in nutrient foraging strategies of absorptive fine roots and arbuscular mycorrhizal fungi across 14 coexisting subtropical tree species. *New Phytologist*, *208*(1), 125–136. <https://doi.org/10.1111/nph.13434>
- Liu, C., Sun, Y., Song, Y., Saito, T., & Kurasaki, M. (2016). Nonylphenol diethoxylate inhibits apoptosis induced in PC12 cells. *Environmental Toxicology*, *31*(11), 1389–1398. <https://doi.org/10.1002/tox.22144>
- Liu, C., Liu, W., Yang, J., Chen, Y., & Zheng, L. (2017). Non-destructive detection of disiyandiamid in infant formula powder using multi-spectral imaging coupled with chemometrics. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *97*(7), 2094–2099. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8014>
- Liu, N., Qu, P., Huang, H., & Wei, Z. (2019a). Soybean protein hydrolysate-formaldehyde-urea block copolymer for controlled release fertilizer. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, *31*(1), 94–102. <https://doi.org/10.1080/26395940.2019.1589389>
- Liu, N., Qu, P., Huang, H., & Wei, Z. (2019b). Soybean protein hydrolysate-formaldehyde-urea block copolymer for controlled release fertilizer. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, *31*(1), 94–102. <https://doi.org/10.1080/26395940.2019.1589389>

- Liu, Y., Li, J., Ma, R., Dong, Y., Huang, S., Sao, J., Jiang, Y., Ma, L., & 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/s10924-020-01759-y>
- Lorenço, M. S., Zidanes, U. L., da Silva Araujo, E., Resende, A. A., Dias, M. C., & Mori, F. A. (2021). Valorization of polyphenols from *Stryphnodendron adstringens* bark for use as a sustainable inhibitor of nitrogen volatilization in soil. *ACS Agricultural Science & Technology*, 1(6), 606–614. <https://doi.org/10.1021/acsagscitech.1c00095>
- Lori, M., Symnaczik, S., Mäder, P., De Deyn, G., & Gattinger, A. (2017). Organic farming enhances soil microbial abundance and activity—A meta-analysis and meta-regression. *PLOS ONE*, 12(7), e0180442. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0180442>
- Luchibia, A. O., Suter, H., Hu, H.-W., Lam, S. K., & He, J.-Z. (2020). Responses of ureolytic and nitrifying microbes to urease and nitrification inhibitors in selected agricultural soils in Victoria, Australia. *Journal of Soils and Sediments*, 20(3), 1309–1322. <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02562-x>
- Mahmud, K., Panday, D., Mergoum, A., & Missaoui, A. (2021). Nitrogen losses and potential mitigation strategies for a sustainable agroecosystem. *Sustainability*, 13(4), 2400. <https://doi.org/10.3390/su13042400>
- Maharani, D. K., Dwiningsih, K., Savana, R. T., & Andika, P. M. V. (2018). Usage of zeolite and chitosan composites as slow release fertilizer. *Proceedings of the International Conference on Science and Technology (ICST 2018)*. <https://doi.org/10.2991/icst-18.2018.38>
- Majeed, Z., Ramli, N. K., Mansor, N., & Man, Z. (2015). A comprehensive review on biodegradable polymers and their blends used in controlled-release fertilizer processes. *Reviews in Chemical Engineering*, 31(1), 69-95. <https://doi.org/10.1515/revce-2014-0021>
- Manjul Sharma, N. K. S. G. and T. S. (2023, April 8). Dicyandiamide: modern tool for nitrogen management. *Just Agriculture Multidisciplinary E-Newsletter*, 143–146. <http://www.justagriculture.in/>

- McCarty, G. W. (1999). Modes of action of nitrification inhibitors. *Biology and Fertility of Soils*, 29(1), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s003740050518>
- Mehmood, A., Khan Niazi, M. B., Hussain, A., Beig, B., Jahan, Z., Zafar, N., & Zia, M. (2019). Slow-release urea fertilizer from sulfur, gypsum, and starch-coated formulations. *Journal of Plant Nutrition*, 42(10), 1218–1229. <https://doi.org/10.1080/01904167.2019.1609502>
- Minet, E. P., Jahangir, M. M. R., Krol, D. J., Rochford, N., Fenton, O., Rooney, D., Lanigan, G., Forrestal, P. J., Breslin, C., & Richards, K. G. (2016). Amendment of cattle slurry with the nitrification inhibitor disiyandiamid during storage: A new effective and practical N₂O mitigation measure for landspreading. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 215, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2015.09.014>
- Mohd Zuki, M. M., Md. Jaafar, N., Sakimin, S. Z., & Yusop, M. K. (2020). N-(n-Butyl) thiophosphoric triamide (nbpt)-coated urea (ncu) improved maize growth and nitrogen use efficiency (nue) in highly weathered tropical soil. *Sustainability*, 12(21), 8780. <https://doi.org/10.3390/su12218780>
- Mohamad, N., Abdul Hamid, N. N., Abdul Aziz, N. A., Abd. Razak, J., Azlan, U. A. A., Dimin, M. F., & Shaaban, A. (2015). Potential of epoxidized natural rubber (enr) as hydrophobicity contributor in chitosan-urea fertilizer. *Applied Mechanics and Materials*, 761, 536–541. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.761.536>
- Monteiro-Riviere, N. A., Van Miller, J. P., Simon, G. S., Joiner, R. L., Brooks, J., & Riviere, J. E. (2003). In vitro percutaneous absorption of nonylphenol (np) and nonylphenol ethoxylates (npe-4 and npe-9) in isolated perfused skin. *Journal of Toxicology: Cutaneous and Ocular Toxicology*, 22(1–2), 1–11. <https://doi.org/10.1081/CUS-120019325>
- Monteiro, L. C., Aita, C., Schirmann, J., Pujo, S. B., Giacomini, D. A., Paust, K. da S., Silveira, C. A. P., & Giacomini, S. J. (2021). Mineralization of pig slurry compost treated with retorted oil shale and dicyandiamide in two contrasting soils. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 56. <https://doi.org/10.1590/s1678-3921.pab2021.v56.01393>

- Moore, G. R. P., Canto, L. R. do, Amante, E. R., & Soldi, V. (2005). Cassava and corn starch in maltodextrin production. *Química Nova*, 28(4), 596–600. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000400008>
- Niemiec, M., & Komorowska, M. (2018). The use of slow-release fertilizers as a part of optimization of celeriac production technology. *Agricultural Engineering*, 22(2), 59–68. <https://doi.org/10.1515/agriceng-2018-0016>
- Novillo, J., Rico, M. I., & Alvarez, J. M. (2001). Controlled release of manganese into water from coated experimental fertilizers. laboratory characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(3), 1298–1303. <https://doi.org/10.1021/jf001066g>
- O’connor, P. J., Minogue, D., Lewis, E., Lynch, M. B., & Hennessy, D. (2016). Applying urine collected from non-lactating dairy cows dosed with dicyandiamide to lysimeters and grass plots: effects on nitrous oxide emissions, nitrate leaching and herbage production. *The Journal of Agricultural Science*, 154(4), 674–688. <https://doi.org/10.1017/S0021859615000660>
- Pereira, E. I., da Cruz, C. C. T., Solomon, A., Le, A., Cavigelli, M. A., & Ribeiro, C. (2015). Novel slow-release nanocomposite nitrogen fertilizers: the impact of polymers on nanocomposite properties and function. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(14), 3717–3725. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00176>
- Pereira, V. V., Morales, M. M., Pereira, D. H., de Rezende, F. A., de Souza Magalhães, C. A., de Lima, L. B., Marimon-Junior, B. H., & Petter, F. A. (2022). Activated biochar-based organomineral fertilizer delays nitrogen release and reduces n₂o emission. *Sustainability*, 14(19), 12388. <https://doi.org/10.3390/su141912388>
- Priya E., Sarkar, S., & Maji, P. K. (2024). A review on slow-release fertilizer: Nutrient release mechanism and agricultural sustainability. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(4), 113211. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113211>
- Rana, M. A., Mahmood, R., Nadeem, F., Wang, Y., Jin, C., & Liu, X. (2022). Enhanced nitrogen use efficiency, growth and yield of wheat through soil urea hydrolysis inhibition by *Vachellia nilotica* extract. *Frontiers in Plant Science*, 13. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1039601>

- Raymond, N. S., Müller Stöver, D., Richardson, A. E., Nielsen, H. H., & Stoumann Jensen, L. (2019). Biotic strategies to increase plant availability of sewage sludge ash phosphorus. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 182(2), 175–186. <https://doi.org/10.1002/jpln.201800154>
- Ruan, L., Li, X., Song, Y., Li, J., & Palansooriya, K. N. (2023). Effects of tea plant varieties with high- and low-nutrient efficiency on nutrients in degraded soil. *Plants*, 12(4), 905. <https://doi.org/10.3390/plants12040905>
- Saeed, H., & Shoug, M. (2023a). Attempts to improvement the growth and fruiting of flame seedless grapevines growing in sandy soil using slow-release nitrogen fertilizers. *Hortscience Journal of Suez Canal University*, 12(1), 10–17. <https://doi.org/10.21608/hjsc.2023.337427>
- Saeed, H., & Shoug, M. (2023b). Attempts to improvement the growth and fruiting of flame seedless grapevines growing in sandy soil using slow-release nitrogen fertilizers. *Hortscience Journal of Suez Canal University*, 12(1), 10–17. <https://doi.org/10.21608/hjsc.2023.337427>
- Samorì, C., Mazzei, L., Guidi, E., Buscaroli, A., Pasteris, A., Rombolà, A., Zannoni, D., & Galletti, P. (2023). Water-soluble pyrolysis products as novel urease inhibitors safe for plants and soil fauna. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(24), 9216–9224. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c02162>
- Santos, C., Pinto, S. I. do C., Guelfi, D., Rosa, S. D., da Fonseca, A. B., Fernandes, T. J., Ferreira, R. A., Satil, L. B., Nunes, A. P. P., & e Silva, K. P. (2023). Corn cropping system and nitrogen fertilizers technologies affect ammonia volatilization in brazilian tropical soils. *Soil Systems*, 7(2), 54. <https://doi.org/10.3390/soilsystems7020054>
- Schreier, J., & Bröckel, U. (2023). Mehrdimensionale selektive umbenetzungsagglomeration – bestimmung der reinheit von graphitagglomeraten. *Chemie Ingenieur Technik*, 95(10), 1623–1628. <https://doi.org/10.1002/cite.202200140>
- Sellars, S. & V. N. (2021). *Synthetic Nitrogen Fertilizer in the U.S* (Vol. 11, Issue 22). Farmdoc daily. <https://farmdocdaily.illinois.edu/2021/02/synthetic-nitrogen-fertilizer-in-the-us.html>
- Sikora, J., Niemiec, M., Tabak, M., Gródek-Szostak, Z., Szeląg-Sikora, A., Kuboń, M., & Komorowska, M. (2020). Assessment of the efficiency of nitrogen slow-release fertilizers in

- integrated production of carrot depending on fertilization strategy. *Sustainability*, 12(5), 1982. <https://doi.org/10.3390/su12051982>
- Soares, J. R., Cassman, N. A., Kielak, A. M., Pijl, A., Carmo, J. B., Lourenço, K. S., Laanbroek, H. J., Cantarella, H., & Kuramae, E. E. (2016). Nitrous oxide emission related to ammonia-oxidizing bacteria and mitigation options from N fertilization in a tropical soil. *Scientific Reports*, 6(1), 30349. <https://doi.org/10.1038/srep30349>
- Subbarao, G. V., Ito, O., Sahrawat, K. L., Berry, W. L., Nakahara, K., Ishikawa, T., Watanabe, T., Suenaga, K., Rondon, M., & Rao, I. M. (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>
- Sun, D., Chen, Q., He, N., Diao, P., Jia, L., & Duan, S. (2017). Effect of environmentally-relevant concentrations of nonylphenol on sexual differentiation in zebrafish: a multi-generational study. *Scientific Reports*, 7(1), 42907. <https://doi.org/10.1038/srep42907>
- Tedersoo, L., Bahram, M., & Zobel, M. (2020). How mycorrhizal associations drive plant population and community biology. *Science*, 367(6480). <https://doi.org/10.1126/science.aba1223>
- Teixeira, W. F., Veronese, R., & Christoffoleti, P. J. (2015). Surfatante siliconado e glyphosate no controle de *Brachiaria decumbens*. *Revista Brasileira de Herbicidas*, 14(1), 83. <https://doi.org/10.7824/rbh.v14i1.393>
- Trenkel, M. E. (2010). Slow- and controlled release and stabilized fertilizers in agriculture. An option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. *International Fertilizer Industry Association (IFA) 2010*.
- Treinytė, J., Gražulevičienė, V., & Ostrauskaitė, J. (2014). Biodegradable polymer composites with nitrogen- and phosphorus-containing waste materials as the fillers/biodegradowalne kompozyty polimerowe wypełnione odpadami zawierającymi azot i fosfor. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 21(3), 515-528. <https://doi.org/10.2478/eces-2014-0038>

- Trent, R. 'Rick, N. 'Nathan, S. 'Leo, E. (2016). *Nitrogen Fertilizer Additives*. University of Arkansas, division of agriculture, research and extension. <https://www.uaex.uada.edu/publications/pdf/FSA-2169.pdf>
- Truffault, V., Marlene, R., Brajeul, E., Vercambre, G., & Gautier, H. (2019). To stop nitrogen overdose in soilless tomato crop:  a way to promote fruit quality without affecting fruit yield. *Agronomy*, 9(2), 80. <https://doi.org/10.3390/agronomy9020080>
- Usyskin-Tonne, A., Hadar, Y., & Minz, D. (2019). Altering N₂O emissions by manipulating wheat root bacterial community. *Scientific Reports*, 9(1), 7613. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44124-3>
- Vilsmeier, K. (1980). *Dicyandiamide abbau im Bodenin Abhangigkeit von der Temperatur*. *Z. Pflanzenern. u. Bodenkde.* 143: 113–118.
- Vilsmeier, K. (1981). Action and degradation of dicyandiamide in soil. *Proc. Of the Techn. Workshop on Dicyandiamide.*, 18–24.
- Watson C.J. (2001). Urease activity and inhibition- principles and practice. In Watson Catherine J. (Ed.), *Proceedings No 454 of the Internation Fertilizer Society* (p. 39). International Fertiliser Society.
- Winely, C. L., & Clemente, C. L. S. (1971). The effect of two herbicides (CIPC and eptam) on oxidative phosphorylation by *Nitrobacter agilis*. *Canadian Journal of Microbiology*, 17(1), 47–51. <https://doi.org/10.1139/m71-008>
- Woodward, E. E., Hladik, M. L., & Kolpin, D. W. (2016). Nitrapyrin in Streams: The first study documenting off-field transport of a nitrogen stabilizer compound. *Environmental Science & Technology Letters*, 3(11), 387–392. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00348>
- Wu, L., & Liu, M. (2008). Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. *Carbohydrate Polymers*, 72(2), 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.020>
- Xiang, Y., Ru, X., Liu, Y., Miao, R., Tong, Y., Gong, M., Liu, Y., & Zhao, G. (2024). Precisely controlling and predicting nitrogen release rate of urea–formaldehyde nanocomposite

- fertilizer for efficient nutrient management. *Environmental Science: Nano*, *11*(3), 1217–1232. <https://doi.org/10.1039/D3EN00721A>
- Xiang, Y., Xu, W., Zhan, Y., Xia, X., Xiong, Y., Xiong, Y., & Chen, L. (2013). Preparation of modified sodium lignosulfonate hydrogel–silver nanocomposites. *Polymer Composites*, *34*(6), 860–866. <https://doi.org/10.1002/pc.22490>
- Xiong, Q., Hu, J., Wei, H., Zhang, H., & Zhu, J. (2021). Relationship between Plant Roots, Rhizosphere Microorganisms, and Nitrogen and Its Special Focus on Rice. *Agriculture*, *11*(3), 234. <https://doi.org/10.3390/agriculture11030234>
- Yi, Q., Tang, S., Fan, X., Zhang, M., Pang, Y., Huang, X., & Huang, Q. (2017). Effects of nitrogen application rate, nitrogen synergist and biochar on nitrous oxide emissions from vegetable field in south China. *PLOS ONE*, *12*(4), e0175325. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0175325>
- Zain, N. N. M., Abu Bakar, N. K., & Mohamad, S. (2016). Study of removal of phenol species by adsorption on non-ionic silicon surfactant after cloud point extraction methodology. *Desalination and Water Treatment*, *57*(8), 3532–3543. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.987176>
- Zanin, L., Venuti, S., Tomasi, N., Zamboni, A., De Brito Francisco, R. M., Varanini, Z., & Pinton, R. (2016). Short-term treatment with the urease inhibitor n-(n-butyl) thiophosphoric triamide (nbpt) alters urea assimilation and modulates transcriptional profiles of genes involved in primary and secondary metabolism in maize seedlings. *Frontiers in Plant Science*, *7*. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00845>
- Zhao, L.-S., Li, K., Wang, Q.-M., Song, X.-Y., Su, H.-N., Xie, B.-B., Zhang, X.-Y., Huang, F., Chen, X.-L., Zhou, B.-C., & Zhang, Y.-Z. (2017). Nitrogen starvation impacts the photosynthetic performance of *Porphyridium cruentum* as revealed by chlorophyll a fluorescence. *Scientific Reports*, *7*(1), 8542. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08428-6>
- Zhu, G., Yin, G., Ding, J., Tang, Q., Shang, J., & Lin, X. (2022). Sodium benzenesulfonate-assisted preparation of lignosulfonate-based spherical micelles: insights from mesoscopic simulations. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *10*(6), 2262–2270. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c08598>

<https://www.rxgreentechnologies.com/blog/plant-substrate-interactions/>