

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**BUĞDAY YETİŞTİRİCİLİĞİNDE ALTERNATİF TABAN VE ÜST
GÜBRELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Tuğçe Ayşe KARDEŞ

TOPRAK BİLİMİ VE BİTKİ BESLEME ANABİLİM DALI

**ANKARA
2023**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

BUĞDAY YETİŞTİRİCİLİĞİNDE ALTERNATİF TABAN ve ÜST GÜBRELERİN GELİŞTİRİLMESİ

Tuğçe Ayşe KARDEŞ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aydın GÜNEŞ

Bu çalışmada üre ile zenginleştirilmiş nano-hidroksiapatit (Ü-nHAP), biyokömür kaplı diamonyum fosfat (BK-DAP) ve biyokömür kaplı üre gübresinin (BK-üre) etkinliği geleneksel DAP ve üre gübreleri ile karşılaştırılarak alternatif taban ve üst gübrelerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Nano-hidroksiapatit (nHAP), Ü-nHAP ve biyokömürün karakterizasyonu SEM ve XRD ile belirlenmiştir. İlk denemede DAP gübresine alternatif olarak tabandan Ü-nHAP uygulanırken, üst gübrelemede üre veya BK-üre kullanılmıştır. İkinci denemede tabandan BK-DAP, üst gübrelemede üre veya BK-üre uygulanmıştır. Denemelerde DAP gübresi referans olarak 8 kg P₂O₅ da⁻¹ olacak şekilde, Ü-nHAP ve BK-DAP gübreleri ise referans uygulamaya eşit ve azalan miktarlarda (8, 6 ve 4 kg P₂O₅ da⁻¹) uygulanmıştır. Üst gübrelemede parsellere 15 kg üre da⁻¹ ve 15 kg BK-üre da⁻¹ verilmiştir. Birinci denemede, Ü-nHAP uygulamaları ile her iki yılda da referanstan daha düşük verim değerleri elde edilmiş olup, ilk yılda en düşük Ü-nHAP (4 kg P₂O₅ da⁻¹) uygulamaları ile referansa yakın verim değerleri belirlenmiştir. İkinci denemede, özellikle ilk yılda, en düşük gübre dozu bile verim bakımından referansa yakın sonuçlar sağlamıştır. Her iki denemede de, Ü-nHAP ve BK-DAP gübrelerinin referans uygulamaya göre azaltılmış dozlarında dahi, tane protein içeriğinde önemli bir azalma görülmemiştir. İlk denemede, uygulanan daha düşük dozlara rağmen bitki N konsantrasyonu referansla karşılaştırıldığında daha yüksek olmuştur. İkinci denemede ise azaltılan gübre uygulamalarına rağmen bitki N konsantrasyonunda azalma meydana gelmemiştir. Benzer şekilde, uygulanan doz 4 kg P₂O₅ da⁻¹ seviyesine kadar azaltıldığında bile her iki denemede de bitkinin P konsantrasyonunun azalmadığı belirlenmiştir. Bitki Fe konsantrasyonu bakımından iki denemede de uygulamaların referans ile aynı sınıfta yer aldığı, Zn konsantrasyonu bakımından denemeler ve yıllar arasında değişkenlik olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, tükenmekte olan P kaynaklarına alternatif olabilecek bu gübrelerin etkinliğinin farklı toprak özellikleri ve iklim koşullarında farklı bitkilerde test edilmesinin gerekli olduğu düşünülmektedir.

Eylül 2023, 131 sayfa

Anahtar Kelimeler: Hidroksiapatit, biyokömür, nano gübre, yavaş salımlı gübre

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

DEVELOPMENT of BASAL and TOP DRESSING FERTILIZERS in WHEAT CULTIVATION

Tuğçe Ayşe KARDEŞ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Soil Science and Plant Nutrition

Supervisor: Prof. Dr. Aydın GÜNEŞ

This study aimed to develop alternative basal and top dressing fertilizers by comparing the efficiency of urea-enriched nano-hydroxyapatite (U-nHAP), biochar-coated diammonium phosphate (BK-DAP) and biochar-coated urea fertilizer (BK-urea) with conventional DAP and urea fertilizers. Characterization of nano-hydroxyapatite (nHAP), U-nHAP and biochar was determined by SEM and XRD. In the first experiment, U-nHAP was applied from the base as an alternative to DAP. Urea or BK-urea was used for top dressing. In the second experiment, BK-DAP was applied at the base and urea or BK-urea was applied as top dressing. In the experiments, DAP was applied at 8 kg P₂O₅ da⁻¹ as a reference, U-nHAP and BK-DAP fertilizers were applied at amounts equal to or lower than the reference treatment (8, 6 and 4 kg P₂O₅ da⁻¹). For top dressing, 15 kg urea da⁻¹ or 15 kg BK-urea da⁻¹ were applied to the plots. In the first experiment, grain yields were lower than the reference in both years with U-nHAP treatments. In the first year, the lowest U-nHAP applications (4 kg P₂O₅ da⁻¹) provided closer grain yields to the reference. In the second experiment, particularly in the first year, even the lowest fertilizer dose of BK-DAP provided close results to the reference with regard to grain yield. In both experiments, there was no significant decrease in grain protein content even at reduced doses of U-nHAP and BK-DAP fertilizers compared to the reference. In the first experiment, plant N concentration was higher compared to the reference, despite lower fertilizer doses. In the second experiment, there was no decrease in plant N concentration despite reduced fertilizer treatments. Similarly, plant P concentration did not decrease in both trials even when the applied dose was reduced to 4 kg P₂O₅ da⁻¹. In both experiments, it was determined that the treatments were in the same group with the reference in terms of plant Fe concentration, while there was variabilities between experiments and years in terms of Zn concentration. In conclusion, it is thought that it is necessary to test the effectiveness of these fertilizers, which may be an alternative to depleting P sources, in different plants under different soil properties and climatic conditions.

September 2023, 131 pages

Key Words: Hydroxyapatite, biochar, nano fertilizer, slow release fertilizer

TEŞEKKÜR

Yürütülmüş olan bu çalışmada danışmanlığımı üstlenen, konu seçimi ve çalışmanın yürütülmesinde bilgi, tecrübe ve desteğiyle yanımda olan ve yönlendiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Aydın GÜNEŞ'e (Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü), tez izleme komitemde yer alarak tecrübelerini benimle paylaşan, değerli görüş ve önerileri ile tezime ışık tutan hocalarım Sayın Prof. Dr. Süleyman TABAN'a (Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü) ve Sayın Prof. Dr. Figen ERASLAN İNAL'a (Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü), bilgi ve yönlendirmeleri ile sadece tezimin şekillenmesinde değil, tüm süreç boyunca manevi olarak da desteğini hep gördüğüm kıymetli hocam Sayın Dr. Öğretim Üyesi Mehmet Burak TAŞKIN'a emeklerinden dolayı teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım. Tez çalışmasının arazi ve laboratuvar aşamalarında her zaman yanımda olan ve fazlasıyla emek vererek desteklerini esirgemeyen çok kıymetli arkadaşlarım Ahsen ERTEM ve Dr. Mahmut Reşat SOBA'ya, lisans eğitimi sırasında başlayan güzel dostluğu ile tez çalışması sırasında da yanımda olan, teşvik eden ve yüreklendiren kıymetli dostum Dr. Havva TAŞKIN'a teşekkürü borç bilirim.

Bu tez çalışması, T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, Toprak Gübre ve Su Kaynakları Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü tarafından desteklenmiştir.

Tuğçe Ayşe KARDEŞ
Ankara, Eylül 2023

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	7
2.1 Kuramsal Temeller	7
2.1.1 Buğday bitkisi.....	7
2.1.2 Toprakta fosfor	9
2.1.3 Bitkide fosfor	11
2.1.4 Toprakta azot	14
2.1.5 Bitkide azot	16
2.1.6 Nano gübreler	18
2.1.7 Biyokömür kaplı gübreler	23
2.2 Kaynak Özetleri	26
2.2.1 Nano gübreler ile ilgili çalışmalar.....	26
2.2.2 Biyokömür kaplı gübreler ile ilgili çalışmalar	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	52
3.1 Materyal.....	52
3.1.1 Deneme alanı	52
3.1.2 Deneme alanı toprak özellikleri	52
3.1.3 Deneme alanına ait meteorolojik veriler	53
3.1.4 Denemede kullanılan bitki materyali	54
3.1.5 Tarla denemelerinde kullanılan gübre materyalleri.....	55
3.2 Yöntem	55
3.2.1 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatitin (Ü-nHAP) hazırlanması	55
3.2.2 Biyokömürün hazırlanması ve gübrelerin kaplanması	57

3.2.3 Tarla denemeleri	59
3.2.4 Bitki örneklerinin alınması ve analize hazırlanması	61
3.2.5 Verim ögeleri için örnek alınması ve hasat.....	62
3.2.6 Toprak örneklerinin analizinde kullanılan yöntemler	63
3.2.7 Bitki örneklerinin analiz ve ölçümlerinde kullanılan yöntemler	65
3.2.8 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatit ve biyokömür kaplı DAP gübresi analizlerinde kullanılan yöntemler.....	66
3.2.9 Nano hidroksiapatitin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler	66
3.2.10 İstatistik analizler.....	67
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	68
4.1 Üre ile Zenginleştirilmiş Nano Hidroksiapatitin Karakterizasyonu	68
4.2 Çeltik Kavuzu Biyokömürünün Karakterizasyonu.....	71
4.3 Üre ile Zenginleştirilmiş Nano Hidroksiapatit Gübresi (Deneme I)	72
4.3.1 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatit gübresi ve üst gübre uygulamalarının verim ve verim ögeleri üzerine etkisi.....	72
4.3.2 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatit gübresi ve üst gübre uygulamalarının bitki N, P, Fe, Zn, Cu, Mn konsantrasyonları üzerine etkisi	81
4.3.3 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatit gübresi ve üst gübre uygulamalarının tane Fe ve Zn konsantrasyonlarına etkisi	90
4.4 Biyokömür Kaplı DAP (BK-DAP) Gübresi (Deneme II)	91
4.4.1 Biyokömür kaplı DAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının verim ve verim ögeleri üzerine etkisi.....	91
4.4.2 Biyokömür kaplı DAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının bitki N, P, Fe, Zn, Cu, Mn konsantrasyonları üzerine etkisi.....	99
4.4.3 Biyokömür kaplı DAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının tane Fe ve Zn konsantrasyonlarına etkisi.....	106
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	108
KAYNAKLAR	111
ÖZGEÇMİŞ.....	130

SİMGELER DİZİNİ

%	Yüzde
°C	Santigrat derece
Ca	Kalsiyum
Ca(OH) ₂	Kalsiyum hidroksit
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Hidroksiapatit
CH ₃ COONH ₄	Amonyum asetat
Cl ⁻	Klor
cm	Santimetre
CO ₂	Karbondioksit
Cu	Bakır
da	Dekar
Fe	Demir
g	Gram
H	Hidrojen
H ₂ PO ₄ ⁻	Dihidrojen fosfat
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
ha	Hektar
K	Potasyum
K ₂ O	Potasyum oksit
kg	Kilogram
kV	Kilovolt
L	Litre
M	Molar
m ²	Metrekare
Mg	Magnezyum
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
Mn	Mangan
N	Azot
N	Normalite
N ₂ O	Nitroz oksit
NaOH	Sodyum hidroksit
NH ₃	Amonyak
NH ₄	Amonyum
nm	Nanometre
NO ₃	Nitrat
O	Oksijen
P	Fosfor
P ₂ O ₅	Fosfor pentaoksit
PO ₄	Fosfat
ppm	Milyonda bir kısım
S	Kükürt
SO ₄ ⁻²	Sülfat

V	Volt
Zn	Çinko
µm	Mikrometre

Kısaltmalar

ADP	Adenozin difosfat
ATP	Adenosin trifosfat
BK	Biyokömür
BK-DAP	Biyokömür kaplı diamonyum fosfat
CV	Varyasyon katsayısı
ÇKB	Çeltik kavuzu biyokömürü
ÇSB	Çeltik sapı biyokömürü
ÇSK	Çeltik samanı kompostu
DAP	Diamonyum fosfat
DNA	Deoksiribonükleik asit
DTPA	Dietilen triamin penta asetik asit
EC	Elektriksel iletkenlik
EDX	Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
EtOH	Etanol
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HAP	Hidroksiapatit
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi
KMS	Karboksimetil selüloz
KNT	Karbon nanotüp
LSD	Asgari önemlilik düzeyi
MOP	Potasyum muriatı
MSB	Mısır sapı biyokömürü
nHAP	Nano hidroksiapatit
nK	nano kitosan
NP	Nanopartiküller
PAM	Poliakrilamid
pH	Toprak reaksiyonu
PVA	Polivinil alkol
PVP	Polivinilpirolidon
RNA	Ribonükleik asit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SMF	Selüloz mikrofibrilleri
ŞKK	Şeker kamışı küspesi
TEA	Trietanolamin
TG	Tavuk gübresi
TSP	Triple süperfosfat
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
Ü-nHAP	Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatit
ÜSP	Üre süperfosfat
XRD-MPD	Toz x ışını difraktometresi
YSG	Yavaş salımlı gübre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 Denemelerin yürütüldüğü yere ait uydu görüntüsü	52
Şekil 3.2 Çöktürme yöntemi ile hidroksiapatit sentezlenmesi ve kurutma işlemi	56
Şekil 3.3 Toz haldeki hidroksiapatitin görüntüsü	56
Şekil 3.4 Üre ile zenginleştirilmiş ve granül hale getirilmiş nano hidroksiapatitin görüntüsü.....	57
Şekil 3.5 Biyokömür ile kaplanmış DAP gübresi	58
Şekil 3.6 Biyokömür ile kaplanmış üre gübresi ve kurutma işlemi	59
Şekil 3.7 Tarla denemelerinin kurulması ve buğday ekimi	60
Şekil 3.8 Üst gübreleme döneminde deneme alanına ait görüntü ve üst gübre uygulaması	61
Şekil 3.9 Başaklanma başlangıcında bitki örneklerinin alınması ve deneme alanının genel görünümü	62
Şekil 3.10 Verim ölçeleri için örnek alınması	63
Şekil 3.11 Deneme parsellerinin hasadı	63
Şekil 4.1 Sentezlenen nano hidroksiapatitin FTIR spektrumu.....	68
Şekil 4.2 Sentezlenen nano hidroksiapatitin SEM görüntüsü	69
Şekil 4.3 Nano HAP ve Ü-nHAP'ın SEM görüntüsü	70
Şekil 4.4 Nano HAP ve Ü-nHAP'ın XRD desenleri.....	71
Şekil 4.5 Çeltik kavuzu biyokömürünün SEM görüntüsü	71
Şekil 4.6 Çeltik kavuzu biyokömürünün XRD deseni	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Deneme alanı topraklarının analiz sonuçları.....	53
Çizelge 3.2 Deneme alanına ait meteorolojik veriler.....	54
Çizelge 3.3 Tosunbey ekmeklik buğday çeşidinin bazı özellikleri.....	55
Çizelge 3.4 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatite ilişkin analiz sonuçları	57
Çizelge 3.5 Biyokömür kaplı DAP gübresine ilişkin analiz sonuçları.....	58
Çizelge 3.6 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatite ilişkin deneme konuları.....	60
Çizelge 3.7 Biyokömür kaplı DAP gübresine ilişkin deneme konuları	60
Çizelge 3.8 Tarla denemesinde yapılan işlemler ve tarihleri	61
Çizelge 3.9 Buğday bitkisi bitki besin elementlerinin yeterlilik sınır değerleri	62
Çizelge 4.1 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatit gübresi ve üst gübre uygulamalarının ekmeklik buğday bitkisinin verim ve verim öğeleri üzerine etkisi	74
Çizelge 4.2 Üre ile zenginleştirilmiş nano HAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının bitki N, P, Fe, Zn, Cu, Mn konsantrasyonları üzerine etkisi.....	82
Çizelge 4.3 Üre ile zenginleştirilmiş nano HAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının tane Fe ve Zn konsantrasyonuna etkisi	91
Çizelge 4.4 Biyokömür kaplı DAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının buğdayın verim ve verim öğeleri üzerine etkisi.....	92
Çizelge 4.5 Biyokömür kaplı DAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının bitkinin N, P, Fe, Zn, Cu, Mn konsantrasyonları üzerine etkisi	100
Çizelge 4.6 Biyokömür kaplı DAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının tane Fe ve Zn konsantrasyonuna etkisi	107

1. GİRİŞ

Küresel gıda güvenliğinin sağlanması ve sürdürülebilirliği; artan nüfus, iklim değişikliği ve kentleşme gibi nedenlerden ötürü karmaşık bir sorun haline gelmiştir. Tarımda gübre kullanımı ile birlikte verimde sağlanan artış, daha fazla gübre tüketimine neden olmuştur. İkinci Dünya Savaşı sonrasında azotlu ve fosforlu gübrelerin kullanımı hızla yaygınlaşmış, özellikle fosforlu gübre üretiminde kullanılan doğal kaynakların daha hızlı tüketilmesine neden olmuştur. Kimyasal gübreler, birim alandan maksimum ürün elde etmek için bir araç olarak kullanılırken, üretim maliyetlerinin artmasına, toprak ve su kaynaklarının tahribatına yol açmıştır.

İnsan beslenmesinde büyük önem taşıyan tahıllar arasında buğday, en stratejik ürünlerden biridir. Ekmeklik buğday temel besin grubu olan vitaminler, mineraller, karbonhidratlar ve protein öğelerini içermesi nedeniyle beslenmede önemli bir rol oynamaktadır. Dünya nüfusunun ihtiyaç duyduğu gıda kalorisinin %20'sini sağlayan buğday, tahıl ürünlerinin temel gıda olduğu gelişmekte olan ülkelerde ana besin kaynağıdır (Cakmak 2008). Bu nedenle buğday üretiminde verim artışının sağlanması, gelecek nesillerin ihtiyaçlarının karşılanması bakımından önemli bir hedefdir. Azot (N) ve fosfor (P), buğday gelişimi için esastır ve buna bağlı olarak uygulama oranlarının kontrol edilmesi, yüksek verimli ve kaliteli buğday üretiminde önemli bir etkiye sahiptir. Azotlu gübrelemede uygun koşulların sağlanması, hem buğday verimini artırabilir hem de protein içeriğini iyileştirebilir (Hu vd. 2021). Ancak tarımsal üretimde kullanılan azotlu gübrelerin kullanım etkinliği düşük olup uygulanan azotun %50'si yıkanma ve amonyak (NH₃) buharlaşması yoluyla kayba uğramaktadır (Naz ve Sulaiman 2016). Düşük azot kullanım etkinliği, ürün verimindeki azalmalarla birlikte yüzey ve yeraltı sularında nitrat (NO₃) kirliliği gibi çevresel sorunlara neden olmaktadır.

Azottan sonra bitki büyümesini sınırlayan ikinci en önemli makro besin elementi fosfordur. Fosfor, bitki gelişimi ve metabolizmasındaki önemine rağmen, çoğu tarım toprağında yarayışlı miktarının yetersiz olması ve uygulanan gübrelerden geri kazanımının az olması nedeniyle en sık eksikliği görülen besin elementlerinden biridir.

Bu nedenle dünyanın ekilebilir tarım arazilerinin %40'ından fazlasında ürün verimini sınırlandırmaktadır (Solangi vd. 2023). Toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak gübreler ile toprağa verilen fosforun bitkiler tarafından en fazla %20'sinin kullanılabilirdiği bilinmektedir (Taşkın vd. 2018). Kalan kısım toprak kolloidleri ve organik maddeler tarafından farklı derecelerde adsorbe edilir, toprak mikroorganizmaları tarafından kullanılır, organik olarak kompleksleşir veya yüzey sularına karışarak kaybolur. Bu nedenle, optimum verimi sağlamak için, çiftçiler tarafından fosforlu gübrelerin aşırı kullanılması yaklaşımı benimsenmiştir. Fosforlu gübrelerin ihtiyaçtan fazla kullanılması toprakta P birikmesine neden olmasının yanı sıra hem sızıntı yoluyla hem de erozyonla kayıp sonucunda yüzey sularının ötrofikasyonuna neden olmaktadır (Conley vd. 2009).

Gıda üretimi için P kaynaklarının uzun vadeli erişilebilirliğini sağlamak insanlığın geleceği için kritik bir öneme sahiptir. Ancak bu durum su ve enerji kıtlığının aksine nispeten yakın zamana kadar küresel gıda güvenliği ve sürdürülebilir kaynak kullanımı üzerine araştırma ve politika tartışmalarında büyük ölçüde göz ardı edilmiştir. 2008 yılında yaşanan dünya gıda krizi ile birlikte fosfat kayası ve ilgili gübre ürünlerindeki kısa vadeli %800'lük fiyat artışı, uzun vadeli P güvenliğine olan ilgi ve dikkati artırmıştır (Cordell ve White 2011).

Dünya gıda krizinin ardından 2010 yılında fosfor kıtlığının yakın olup olmayacağına dair bir tartışma olarak "pik fosfor" söylemi gündeme gelmiştir. Pik fosfor, insanlığın endüstriyel ve ticari bir hammadde olarak fosforun küresel kıtlığı etrafında odaklanan ve maksimum küresel üretim hızına ulaştığı zaman noktasını tanımlayan bir kavramdır (Ragnarsdottir vd. 2011). Bu konu, Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırmaları Kurumu'nun, mevcut P kaynaklarına ilişkin dünya tahminlerini artırmasından sonra büyük ölçüde tartışmalı bulunmasına rağmen kesin rezerv miktarları belirsizliğini korumaktadır (Edixhoven vd. 2013). Kaya fosfatın birçok inorganik gübrenin önemli bir bileşeni olduğu düşünüldüğünde yaşanabilecek bir kıtlık veya önemli fiyat artışları dünyanın gıda güvenliğini olumsuz etkileyecektir.

Günümüzde küresel gıda üretimi, kaya fosfatın işlenmesinden üretilen fosforlu gübrelere büyük ölçüde bağımlıdır. Dünyanın bağımlı olduğu kaya fosfat yatakları sınırlı olup, aynı zamanda bazıları kirlenmiş ve birçoğu jeopolitik olarak uygun olmayan alanlarda bulunmaktadır (Blackwell vd. 2019). En büyük kaya fosfat yatakları, tahmini 50 milyar ton kaya fosfatı ile Fas ve Batı Sahra'da bulunurken, 3.3 milyar ton ile bilinen en büyük ikinci maden rezervine sahip olan ülke Çin'dir (Anonymous 2020). Çin, dünyanın en büyük kaya fosfat üreticisi durumundadır ancak mevcut üretim oranlarında yalnızca 24 yıllık arzının olduğu tahmin edilmektedir. Tükenme tahminleri genellikle toplam rezervlerin ortalama yıllık tüketime bölünmesiyle elde edilir ve rezervlerin tahmini ömürlerini verir (Tweeten 2019). Araştırmacılar arasında, farklı varsayımlara dayalı olarak fosfat kaya rezervlerinin farklı tahmini ömürleri bulunmakla birlikte kaya fosfat arzı mevcut oranda azalmaya devam ederse tüm kaynakların 50-60 yıla kadar tükeneceği öngörülmektedir (Raghothama 1999).

Fosfatlı gübre arzına yönelik bir başka tehdit, örneğin Cezayir, Ürdün ve Suriye gibi büyük yataklara sahip ülkelerin son zamanlarda siyasi istikrarsızlığın olduğu bölgelerde yer almasıdır. Bununla birlikte, araştırmacılar arasında fosforlu gübre arzının gelecekteki küresel gıda güvenliğinin çok önemli bir yönü olduğu konusunda genel olarak bir fikir birliği vardır (Blackwell 2019). Bu nedenle, dünyanın önemli bölgelerinde kaya fosfatının mevcudiyetindeki bu potansiyel kriz karşısında, fosfatlı gübrenin nasıl kullanıldığına, nerede elde edilebileceğine, en verimli şekilde nasıl kullanılabilmesine ve fosfatlı gübre üretimi için potansiyel alternatif kaynakların araştırılmasına acil ihtiyaç bulunmaktadır.

Fosfor, Avrupa Komisyonu tarafından 2014 yılında "Kritik Hammaddeler" listesine dahil edilmiştir (Anonymous 2014). Almanya, İsveç veya İsviçre gibi bazı Avrupa Birliği üye devletleri de atık suda P'yi geri kazanmak ve tarımda yeniden kullanmak için ulusal stratejiler benimsemiştir (Nedelciu vd. 2019). Küresel gıda üretiminin temelini oluşturan fosforlu gübrelerin tarımsal üretimde kısa ve uzun vadeli kullanımı ile artan çevresel, ekonomik, jeopolitik ve sosyal kaygılar, gıda üretimini sürdürmek için temel değişikliklerin gerçekleşmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Sadece yenilenemeyen kaya fosfat rezervlerinin ömrünü uzatmak için değil, aynı zamanda daha verimli, sürdürülebilir bir fosfor döngüsü sağlamak için P yönetimine yönelik yaklaşımların

geliştirilmesi gereklidir. Gübre uygulamalarının etkinliğini artırmak bu yaklaşımların başında gelmekte olup kaya fosfat kaynaklarının sınırlı doğası göz önüne alındığında, farklı fosforlu gübre kaynaklarının geliştirilmesi kaçınılmaz olarak gereklidir.

Tarımsal üretimde yaygın olarak kullanılan fosforlu gübreler suda kolay çözünen ve hızlı etkili gübrelerdir. Ancak bu gübreler toprakta kimyasal olarak aktif oldukları için önemli bir kısmı toprak kolloidleri tarafından bağlanmaktadır. Türkiye topraklarının genel karakteristikleri olan yüksek pH, yüksek kil ve kireç içeriği, düşük organik madde ve toprak nemi gibi özellikler topraklarda fosfor yarayışlılığının azalmasına sebep olmaktadır.

Son zamanlarda P gibi yarayışlılığı sınırlı olan elementler için nanoteknolojinin temel bir rol oynayacağı dikkat çekmektedir. Nano, bir fiziksel büyüklüğün milyarda biri olarak tanımlanmakta ve materyallerden makro ve mikro düzeyde elde edilemeyen etkinlik, nano boyutlarda üretildiklerinde kolayca elde edilmektedir. Nano gübre kullanımının, elementlerin etkinliğinin artırılması, topraktaki toksisitenin azaltılması, aşırı gübrelemenin neden olduğu olumsuz etkilerin en aza indirilmesi ve gübrelerin uygulama sıklığının azalmasını sağladığı bildirilmektedir (Naderi ve Danesh-Shahraki 2013). Parçacık boyutunun azaltılması ile nano gübrelerin birim alan başına özel yüzey alanının artacağı ve bitkilerin uygulanan besin elementlerinden daha fazla yararlanabilecekleri belirtilmektedir (Singh vd. 2017). Bitki hücre duvarının gözenek boyutları bitki türüne bağlı olarak değişmekle birlikte genellikle 5-20 nm arasında olup (Fleischer vd. 1999, Miralles vd. 2012), nano partiküllerin boyutu ve özellikleri bu gözeneklerden geçmek için kritik bir rol oynamaktadır. Hücre duvarının gözenek çapından daha küçük bir boyuta sahip olan nano partiküllerin, hücre duvarını kolayca geçebileceği ve plazma zarına ulaşabileceği bildirilmektedir (Navarro vd. 2008).

Hidroksiapatit (HAP) nano partikülleri, tarımsal üretimde potansiyel gübre kaynağı olarak önem taşımakta olup malzeme bilimi, biyoloji ve tıp alanında kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Ancak potansiyel tarımsal uygulamaları bakımından arazi ölçeğinde yapılmış yeterli ve kapsamlı çalışma bulunmamaktadır. Yapılan çalışmalar ile nano

hidroksiapatitin (nHAP) fosforlu gübre kaynağı olarak kullanılabilme potansiyelinin değerlendirilmesinin yanı sıra N için de bir taşıyıcı olarak görev yapabileceği bildirilmektedir (Kottegoda vd. 2017). Bu durumda nihai amaç ürenin çözünürlüğünü azaltmak ve daha yavaş ve kontrollü bir N salımı elde etmektir. Yürütülen bu çalışmada nano boyutta sentetik olarak elde edilen ve üre ile zenginleştirilen hidroksiapatit (Ü-nHAP) yavaş salım özelliği göstermesi ve nano boyutlu parçacıkların potansiyel olarak toprakta hareket edebileceği ve toprak suyunun kitle akışı yoluyla bitki köklerine ulaşabileceği hipotezine dayanarak P yarayışlılığını artırmak için potansiyel bir gübre olarak değerlendirilmiştir.

Gübrelerin etkinliğini artırarak kapsadıkları besin elementlerinden bitkilerin yüksek oranda yararlanmalarını sağlayabilecek yöntemlerden biri de gübreleri yavaş çözünür formlarda üretmektir. Yavaş salımlı gübreler (YSG), toprakta besin elementi salımı ile yetiştirilen ürünün talebi arasında daha iyi bir senkronizasyon sağlayarak kayıpları azaltmak ve gübrenin kullanım etkinliğini artırmak için en uygun yöntem olarak kabul edilmektedir (Geng vd. 2015, Qiao vd. 2016). Bu çalışmada yavaş çözünürlüğü sağlamak ve kayıpların azaltılması amacıyla DAP ve üre gübreleri biyokömür ile kaplanmıştır. Biyokömür (BK) her türlü bitkisel ve hayvansal kaynaklı organik materyallerin oksijensiz veya düşük oksijenli ortamda yüksek sıcaklıkta (>250°C) yakılmasıyla elde edilen bir maddedir ve parçalanmaya karşı oldukça dirençlidir (Schmidt vd. 1999, Kuzyakov vd. 2009). Biyokömürün ürün verimini artırmak için topraktan uygulama oranlarının yüksek olması, yüksek maliyetler nedeniyle büyük ölçekte mümkün değildir. Bu nedenle, biyokömürü çözünür P ve N gübreleri ile birleştirmek, biyokömürün toprağa kademeli olarak uygulanmasına olanak sağlayan ve salım oranlarını azaltmak için kullanılacak çevre dostu bir uygulama yoludur (Wang vd. 2015, Janke vd. 2018, Borges vd. 2020).

Bu çalışmada sentetik olarak elde edilen üre ile zenginleştirilmiş nano-hidroksiapatit ile biyokömür kaplı üre ve diamonyum fosfat gübrelerinin buğday bitkisi yetiştiriciliğinde taban ve üst gübrelemede yaygın olarak kullanılan DAP ve üre gübrelerine alternatif olarak kullanılabilme olanakları ve buğday verimine etkisi araştırılmıştır. Bugüne kadar, nano-teknolojik ve yavaş salımlı gübre geliştirme veya formülasyona entegre etmeye yönelik araştırmalar yapılmıştır. Bu konuda ülkemizde yapılan çalışmalar oldukça az

olup, mevcut araştırmalar laboratuvar ve sera çalışmaları ile sınırlı kalmıştır. Bu çalışmanın arazi koşullarında yürütülmüş olması nedeniyle literatüre katkı sağlaması ve yürütülecek olan yeni araştırmalara referans olması beklenmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Kuramsal Temeller

2.1.1 Buğday bitkisi

Türkiye’de tarımsal üretimde önemli yer tutan buğday tek yıllık bir bitkidir. Her türlü toprak ve iklim koşulunda yetişebilecek çeşitlerinin bulunması nedeniyle dünyanın birçok yerinde yetiştiriciliği yapılmaktadır. Dünyada buğdayın ekim ve üretim bakımından ilk sırada yer almasının nedeni adaptasyon yeteneğinin yüksek olmasının yanı sıra buğdaydan elde edilen un ve diğer işlenmiş gıdaların benzersiz özelliklere sahip olmasıdır. Buğday gerek besin değeri gerekse muhafaza ve işlemede sahip olduğu avantajlar ile dünyada temel besin durumundadır. Başta unlu mamüller olmak üzere çok sayıda gıda ve sanayi ürününün ham maddesidir. Buğday, dünya nüfusuna bitkisel kaynaklı besinlerden sağlanan toplam kalorinin yaklaşık %20'sini sağlamaktadır (Shiferaw vd. 2013). Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre Türkiye’nin toplam buğday ekim alanı 66 milyon dekar olup tahıl ürünlerinde 2022 yılında yaklaşık 38.7 milyon ton olarak gerçekleşen üretim miktarının 19.8 milyon tonluk kısmını buğday üretimi oluşturmuştur (Anonim 2022a).

Türkiye’de oldukça fazla çeşidi bulunan ve genetik verim kapasitesi yüksek olan buğday çeşitleri yetiştirilmesine rağmen ortalama verim dünya ortalamasından düşüktür. Bunun en önemli nedenleri iklim faktörleri ve toprak özellikleridir. Üretilen buğdayın tüketimi karşılama durumu bakımından Ulusal Hububat Konseyi tarafından buğday için 2022 yılındaki yaklaşık 20 milyon ton üretimin iç tüketimi karşılayacak düzeyde olduğu tespiti yapılmıştır (Anonim 2022b).

Türkiye’de buğday tarımı büyük ölçüde kuru koşullarda yapılmaktadır. Üretim çok geniş alana yayılmakla beraber kuru koşullarda yapılan yetiştiricilik birim alan üretim miktarını düşürmektedir. Bununla birlikte bazı bölgelerde buğday üretiminin alternatifi bulunmamaktadır. Kuru tarım yapılan bölgelerde ekim-kasım ayında yaşanan kuraklık

kışlık olarak ekilen buğdayın çimlenip kışa 3-5 adet yapraklı bir şekilde girmesine ve kök sisteminin gelişmesine engel olmaktadır. Su isteğinin en yüksek olduğu nisan-mayıs aylarındaki kuraklık periyodu ise buğdayın biçilemeyecek kadar seyrek ve cılız olmasına yol açmaktadır. Bu iki kurak periyodun aynı yetiştirme yılında yaşanması büyük verim düşüklüklerine neden olmaktadır (Kılıç 2017).

Buğdayın çimlenme ve kardeşlenme döneminde yüksek sıcaklık isteği bulunmamaktadır. Bu evrelerde sıcaklık 5-10 °C ve nispi nem %60'ın üstünde olursa bitkiler daha iyi gelişmektedir. Başaklanma evresinin hemen öncesinde hızlı gelişim gösteren buğdayın bol ışığa ihtiyacı bulunmaktadır. Döllenme ile birlikte düşük nem ve yüksek sıcaklık kaliteli tane üretimi için gerekli olmaktadır.

Buğdayda kaliteli ve yüksek verime ulaşabilmek için dengeli ve uygun bir gübreleme sağlanmalıdır. Buğdayın topraktan en fazla kaldırdığı besin elementi azottur. Buğday yetiştiriciliğinde azotlu gübre maliyeti, toplam maliyetin yaklaşık %30'unu oluşturmaktadır (Quievreux 1997). Buğdayın azot ihtiyacı ve alımı gelişme döneminin her safhasında farklı olmakta ve ülkemizde kuru tarım şartlarında verilmesi gereken azotlu gübrenin üçte biri ekimle üçte ikisi de kardeşlenme döneminde verilmektedir. Buğday gelişme dönemi boyunca ihtiyacı olan toplam azotun %13'ünü çimlenmeden kardeşlenmenin sonuna kadar olan dönemde kullanırken, %60'ını sapa kalkma döneminden başak oluşturma döneminin sonuna kadar kullanmaktadır. Buğdayda önemli parametrelerden biri olan ve genetik özellikler tarafından belirlenen protein oranı azotlu gübrelemeyle ilişkili olarak artırılabilen bir özelliktir. Buğday için kritik protein oranı %11.5 olarak bildirilmekte olup ekimlik kalitesi bakımından bu oranın %12.5'den az olmaması gerekmektedir (Iwańska vd. 2020). Dolayısı ile verimli ve kaliteli bir yetiştiricilik için gübrelemede N bütçesini oluşturmak önem arz etmektedir.

Buğdayda gelişmenin ilk dönemlerinde bitki tarafından alınan P tüm gelişme dönemi boyunca yeterli olabilmektedir. Çimlenmeden kardeşlenme döneminin sonuna kadar olan süreçte bitki gelişmesi için gerekli olan fosforun %75'ini almaktadır. Bu nedenle fosforun erken, yani ekimle birlikte uygulanması uygun olan yöntemdir. Ancak ülkemiz

koşullarında yapılan yetiştiricilikte toprakların kireç içeriğinin fazla olması, yüksek pH ve kil nedeniyle fosforlu gübrelerden yararlanım oranı düşük olmaktadır. Diamonyum fosfat gübresi, P ve N miktarları bakımından Orta Anadolu ve Geçit Bölgelerinde yetiştirilecek buğday için ekim ile verilebilecek en uygun gübredir (Kılıç 2017). Ancak hızlı etkili olmasının yanı sıra topraklarımızın genel özellikleri nedeniyle de kısa sürede yarayışsız hale gelmesi nedeniyle her yıl ihtiyaçtan fazla miktarda fosforlu gübre uygulaması yapılmaktadır. Bu nedenle buğday tarımında nano gübreler ve kaplı gübreler gibi yavaş salımlı ve daha yüksek gübre kullanım etkinliğine sahip materyallerle ilgili çalışmaların yapılması önem taşımaktadır.

2.1.2 Toprakta fosfor

Fosfor, temel bir bitki besin maddesi olup optimum ürüne ulaşmak için mutlak gereklidir (Marschner 2012). Fosfor reaktif doğası gereği doğada serbest halde bulunmaz, ancak minerallerde, çoğunlukla fosfatlar olarak geniş bir yayılım gösterir (Desmidt vd. 2015). Kısmen apatitten oluşan inorganik fosfat kayası fosforun ana kaynağıdır. Genel olarak topraklar %0.02 ile %0.15 arasında değişen miktarlarda ve çoğu fikse edilmiş durumda toplam P içeriğine sahiptir. Toplam P, inorganik ve organik P bileşikleri olmak üzere iki gruptan oluşmaktadır.

Toprak özellikleri ve derinliğe bağlı olmakla birlikte topraktaki toplam fosforun %60-80'i inorganik P bileşiklerinden meydana gelmektedir. İnorganik P bileşikleri toprak pH'sına bağlı olarak çeşitli fizikokimyasal değişikliklere uğrarlar. İnorganik P bileşikleri, çözünebilir, değişebilir ve değişemez toprak fosforudur. Çözünebilir inorganik P formları primer ve sekonder ortofosfatlardır. Çözünebilir durumdaki P, toprak çözeltisinde çözünmüş olup miktarı düşüktür ve bitkinin ihtiyacını karşılayacak miktarın oldukça altında kalmaktadır. Değişebilir P, yüzeyde tutulmuş durumdaki fosforu ifade etmekte olup hızlı bir şekilde toprak çözeltisindeki P konsantrasyonlarını yenileyebilir. Değişemez P ise çözünemez durumdaki fraksiyonu oluşturmaktadır (Mengel ve Kirkby 1987).

Toprakta inorganik P'un bitkilere yararlılığı üzerine toprak özellikleri etkilidir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki ana başlık altında toplanan bu özelliklerin ayrı ayrı ve birlikte etkileri P alımına etki etmektedir. Havalanma, nem, tekstür ve sıcaklık fiziksel etmenler olup, pH ve organik madde ise kimyasal etmenleri oluşturmaktadır (Turan ve Horuz 2012). Toprak reaksiyonu toprakta fosforun fiksasyonunu ve P bileşiklerinin oluşumunu belirleyen en önemli etmendir. Fosfor fiksasyonu özellikle fosfat iyonlarının toprak kolloidlerinin yüzeylerinde tutulması ile meydana gelmektedir. Fosfor fiksasyonu, asidik topraklarda demir ve alüminyumun fosfora bağlanması nedeniyle, pH'nın yüksek olduğu durumlarda ise kalsiyum fosfatların oluşumu nedeniyle artmaktadır (Güneş vd. 2010).

Toprak fosforunun bitki kökleri tarafından alınması çeşitli kimyasal ve doğal süreçlerle sınırlandırılmaktadır. Bu süreçler, her biri fosforun yararlılığını artıran ya da azaltan ayrışma ve çökelme, mineralizasyon, immobilizasyon, adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarını içermektedir. Mineralizasyon, mikroorganizmaların organik P bileşiklerini parçalayarak inorganik P bileşiklerini meydana getirmesi, immobilizasyon, yine organizmalar tarafından fosforun kullanılmasıdır. Adsorpsiyon, bitki tarafından erişilebilen P'un toprak kolloidlerine kimyasal bağlanmasıdır ve çökelme ise giderek daha fazla değişmeyen hale gelen bir adsorpsiyon durumunu temsil eder (Hyland vd. 2005). Çözünbilir P toprakta genelde kalsiyum fosfatlar ve adsorbe olmuş P olarak bulunmaktadır. Toprak pH'sının düşük olması durumunda anyonlar daha kuvvetli adsorbe olmaktadır. Çözeltideki OH⁻ (HCO₃⁻) iyonlarının artışı ile pH yükseldiğinde adsorbe edilmiş olan fosforun tekrar toprak çözeltisine salınması ile desorpsiyon olayı gerçekleşmektedir. Fosforun adsorpsiyonu toprak pH'sının yanısıra adsorbe eden materyalin tipi ve özel yüzey alanı ile de ilişkilidir. Ayrıca organik madde de fosforun adsorpsiyonunda dolaylı ve doğrudan etkilidir (Güneş vd. 2010).

Türkiye topraklarının genel özellikleri olan yüksek kireç içeriği, yüksek pH ve düşük organik madde miktarına bağlı olarak görülen yararlı P eksikliği bitki beslemede önemli bir sorundur. Bununla birlikte, tarımsal üretim için gereksinimlerin üzerinde uygulanan fosforlu gübreler toprakta P birikimi, yüzey ve yeraltı sularına sızan P nedeniyle sucul ekosistemler üzerinde zararlı etki yapan ötrofikasyon riskini artırmaktadır (Carpenter 2005). Bu nedenle gübre yönetim teknikleri, fosforlu gübre

miktarını artırmak yerine yavaş salımlı gübre üretimine (nano hidroksiapatit ve biyokömür kaplı gübreler vb.) odaklanmıştır.

2.1.3 Bitkide fosfor

Fosfor, bitkide hücre metabolizması ile ilgili canlılığın devamlılığı, tohum ve kök gelişimi ve özellikle tahıllarda verim ve kalite artışının sağlanması için gereklidir. Bitkinin ihtiyaç duyduğu P miktarındaki azalma, gelişmeyi engeller ve büyük ölçüde verimin düşmesine neden olur (Khan vd. 2009).

Fosfor içeren bağlar, tüm genetik bilgiyi depolayan ve çoğaltan nükleik asitler olan deoksiribonükleik asit (DNA) ve ribonükleik asit (RNA) zincirlerini birbirine bağlar (Blackburn 2006). Yaşamın tüm karmaşık moleküllerinin sentezi, adenosin difosfat (ADP) ve adenosin trifosfat (ATP) arasında geri dönüşümlü olarak hareket eden fosfat bağı tarafından salınan enerjiyle sağlanır. Hayvanlar, bitkiler ve mikroorganizmaların tümü metabolik faaliyetler için fosfora bağımlıdır. Bitkinin kuru maddede %0.2 - %0.4 P içermesi beklenir (Güneş vd. 2010). Bu nedenle, hücrel inorganik fosfat, fizyolojik ve biyokimyasal süreçler için gereklidir.

Bitkilerin beslenmesi ve toprak çözeltisindeki fosforun alınabilmesi için fosforun bitki kök bölgesine (rizosfer) taşınması gerekmektedir. Bu taşınım kitle akışı ve difüzyon olmak üzere iki yolla gerçekleşir. Kitle akışı, suyun içerisinde bulunan iyonların suyun hareketi ile kök bölgesine taşınması olup pasif taşınma olarak adlandırılmaktadır. Fosfat iyonu topraklarda oldukça hareketsiz olması nedeniyle kitle akışı yalnızca az miktarda fosfat iyonunu bitki köklerine sağlar. Bu miktar bitki talebinin %1-5'i kadar olmakla birlikte fosfat iyonlarının büyük kısmı difüzyon yoluyla kök yüzeyine ulaştırılır (Lambers vd. 2006). Bu nedenle bitkilerin P alımlarında fosforun difüzyonu önemlidir. Ancak fosfat iyonunun topraktaki difüzyon katsayısı diğer besin maddelerine göre çok düşüktür (Lambers ve Plaxton 2015). Bitki kök bölgesindeki fosforun tükenmesi, kök yüzeyine yakın yerdeki P konsantrasyonu ile topraktaki P konsantrasyonu arasında bir fark (konsantrasyon gradienti) oluşturur. Bu konsantrasyon farkı nedeniyle P iyonları

köklere doğru difüzyon ile hareket eder. Toprakta etkili P difüzyonunun gerçekleşmesi kök bölgesinin toprak geneline göre fosforca fakirleşmesine ve konsantrasyon farkının oluşmasına bağlıdır (Güneş vd. 2010).

Bitkiler çok düşük konsantrasyonlarda P içeren çözeltilerden fosforu absorbe etme gücüne sahiptirler. Kök hücrelerinin fosfat konsantrasyonu genellikle toprak çözeltisinin fosfat konsantrasyonundan yaklaşık olarak 100-1000 kez daha yüksektir (Aktaş 1995). Bu durumda fosfat anyonlarının oldukça yüksek bir konsantrasyon farkına karşı yönde absorbe edilmesinde aktif alım söz konusudur. Bu süreçte ATP'nin hidrolizi ile oluşan metabolik enerji kullanılmaktadır. Kök ucundan absorbe edilen çözünmüş fosfat iyonları iletim borularına; apoplast, transhücre ve simplast yollarıyla taşınmaktadır. Apoplast yolunda fosfat iyonları herhangi bir membrandan geçmeksizin hücre duvarları arasında oluşan yoldan endodermise ulaşmaktadır. Transhücre yolunda bir hücrenin bir tarafından diğer tarafına daha sonra da diğer hücreye taşınarak endodermise ulaşmaktadır. Simplast da ise plazmodezmal aracılığıyla taşınım sağlanmaktadır. İletim borularına ulaştırılan P, ksilem ve floem aracılığıyla gereksinim duyulan organlara taşınmaktadır (Güneş vd. 2010).

Fosforun alınabilirliği üzerine kök salgılarının da önemli etkisi bulunmaktadır. Köklerden salgılanan bileşikler toprak yüzeyinde tutulan P ile değişime girerek fosforun çözeltiliye geçmesini ve bitkiler tarafından alınmasını sağlar. Bitki köklerinin diğer önemli bir etkisi ise köklerden salgılanan H^+ ve OH^- iyonlarının rizosfer pH'sını değiştirmesidir. Rizosfer pH'sının düşmesi P yarayışlılığının artmasını sağlayarak P eksikliği koşullarına adaptasyonda önem taşımaktadır (Balemi ve Negisho 2012).

Topraktaki P miktarı çok fazla olmasına rağmen, bitkiye yarayışlı fosforun miktarı çok azdır (Khan vd. 2009). Düşük P koşulları altında bitkiler yalnızca inorganik fosfat alımını teşvik etmek için değil, ayrıca fosforun kullanımını kısıtlayarak ve yeni gelişen dokulara göndererek depolanmış fosforu kullanmak için çok yönlü reaksiyonlar oluşturabilir. Hüresel fosfatın %85 ila %95'i vakuolde mevcut olsa da vakuolden inorganik fosfat (P_i)

çıkışı, P açlığı sırasında sitozolik inorganik fosfatın hızlı bir şekilde azalmasını telafi etmek için yetersizdir (Pratt vd. 2009).

Fosfor noksanlığında fosforun tamamı sitoplazma ve kloroplastlara gönderilmektedir (Zhang vd. 2014). Fosforun bitkilerin sitoplazma ve kloroplastlarında gerçekleşen metabolik olaylarda temel işleve sahip olması nedeniyle yeteri kadar fosforun bulunmaması durumunda fotosentezin ışık ve karanlık tepkimeleri olumsuz etkilenmektedir. Bunun sonucu olarak bitkinin gövde gelişimi gerilemekte ve yumru köklü bitkilerde ve tahıl tanelerinde yeterli düzeyde nişasta birikimi sağlanamamaktadır (Zhao vd. 2015).

Tanelerde P, fitat formunda depo edilmektedir. Fitik asitin tuzları olan fitatlar tahıl tanelerinin %60-80'ini ve buğdayın ise %86'sını oluşturmaktadır (Schlemmer vd. 2009). Tohumun çimlenmesinde fitatlar önemli işleve sahip olup bu evrede parçalanarak miktarları azalırken fosfolipidlerin miktarında artış görülmektedir. Böylece artan fosfolipit ile hücre membranları oluşmakta, hücre içinde solunum, fosforilasyon ve protein sentezi gibi tepkimeler gerçekleşmektedir. Tahıllarda tane ve tohum oluşum evrelerinin başında düşük olan fitat içeriği nişasta sentezi ile birlikte artmaktadır. Tanelerin içinde azalan inorganik fosforun fitat sentezi ile ilişkili olduğu belirtilmektedir (Güneş vd. 2010). Fitatların bileşimleri insan ve hayvan beslenmesinde Zn, Fe ve Ca gibi minerallerin yararlanımını azaltmaktadır. İnsanlarda çinkonun alım miktarı besinlerdeki fitat/Zn oranı tarafından belirlenmekte olup bu durum gelişmekte olan ülkelerde çinko eksikliğine neden olmaktadır.

Tahıllarda P noksanlığında büyüme gerilemekte, kardeşlenme azalmakta, tanede şekil bozukluğu meydana gelmektedir. Noksanlık belirtileri ilk önce yaşlı yapraklarda görülür. Erken dönemde yaprak büyümesi yavaşlarken bu sırada devam eden klorofil sentezi nedeniyle yapraklar koyu bir renk alırken, artan antosiyanin sentezi nedeniyle kırmızımsı menekşe renk oluşumu ve daha ileri safhalarda kahverengi benek oluşumu gözlenmektedir (Güneş vd. 2010).

2.1.4 Toprakta azot

Azot, bitki gelişim süreçlerinde çok önemli rol oynayan ve bitkisel üretimde en çok eksikliği görülen besin elementidir. Gelecekteki gıda talebini karşılamak için dünya genelinde tarımsal üretimin yaklaşık %60-70 oranında artması gerektiği, bu nedenle azotlu gübre gibi ana üretim faktörlerine olan talebin yaklaşık %50 oranında artmasının gerekli olacağı tahmin edilmektedir (Anonymous 2019).

Toprakta N, organik ve inorganik olmak üzere iki formda bulunmaktadır. Toprak verimliliği bakımından inorganik N formları önem taşımakta olup organik azotun bitkiler tarafından kullanılabilir hale gelmesi için önce inorganik formlara dönüştürülmeleri gerekmektedir.

Bitkiler inorganik azotu nitrat (NO_3^-) ve amonyum (NH_4^+) formunda alırlar. Topraklarda bulunan NO_3^- ve NH_4^+ konsantrasyonu, uygulanan azotlu gübre miktarı ve azotun mineralizasyon derecesine bağlıdır (Güneş vd. 2010). Organik N, mineralizasyon işlemi yoluyla inorganik azota dönüştürülür. Mikroorganizmalar tarafından organik azotun mineralizasyonu aminizasyon ve amonifikasyon aşamaları ile gerçekleşmektedir. Organik azotun parçalanarak aminler, aminoasitler ve üre oluşması olayı aminizasyon, bu ürünlerin daha ileri parçalanması sonucunda NH_4^+ oluşumu ise amonifikasyon olarak adlandırılmaktadır (Güneş vd. 2010). Bu olaylar sonucu meydana gelen NH_4^+ bitkilerce doğrudan kullanılabilir. Bunun dışında oluşan NH_4^+ , toprak mikroorganizmaları tarafından da kullanılabilir, killer tarafından bağlanabilir ya da nitrifikasyon ile NO_3^- ve nitrit (NO_2^-) iyonlarına dönüştürülebilir. Nitrifikasyon, biyolojik bir süreç olup, ılık, nemli ve havalanma durumu iyi olan topraklarda hızla gerçekleşmekte, 10 °C'nin altındaki toprak sıcaklıklarında ise yavaşlamaktadır (Lamb vd. 2014). Bununla birlikte topraktaki NH_4^+ miktarı, toprak pH'sı, topraktaki oksijen miktarı ve nitrifikasyon bakterilerinin miktarı gibi faktörlerle de ilişkilidir (Castellano-Hinojosa 2020). Nitrat azotunun, negatif yüklü bir iyon olması nedeniyle topraklarda çok hareketli olması yıkanma yoluyla topraktan NO_3^- kaybına neden olmaktadır (Pal vd. 2020). Bu nedenle yağışlı olan dönemlerde nitrifikasyon istenmeyen bir durum olmaktadır.

Toprakların suyla doymun olması durumunda oluşan yetersiz oksijen koşullarında anaerobik organizmalar metabolik süreçler için oksijeni NO_3^- iyonlarından sağlarlar. Bu olay (denitrifikasyon) sonucunda oluşan N gazları atmosfere verilir.

Yüksek karbon ve düşük N içeriğine sahip olan organik maddelerin parçalanması sırasında mikroorganizmalar daha fazla azota ihtiyaç duyarlar. Bu durumda immobilizasyon olayı gerçekleşir ve toprakta bulunan NO_3^- ve/veya NH_4^+ azotu mikroorganizmalar tarafından kullanılır ve inorganik N miktarı oldukça azalır (Wang ve Tang 2018).

Konvansiyonel tarımda en etkili azot kaynaklarından biri üre gübresidir. Organik kaynaklardaki mevcut N, NH_4^+ veya NO_3^- formunda iken, ürede amid formunda bulunmaktadır (Gamage vd. 2021). Üre, toprakta üreaz enziminin etkisiyle amonyak ve karbondioksite hidrolize edilir. Çoğu toprakta, üre içeren gübreler uygulandıktan sonra üre hidrolizi hızla gerçekleşmektedir. Su, buharlaşma ve üreaz enziminin etkisiyle toprakta ürenin erken ayrışması, bitkiler tarafından verimli bir şekilde kullanılmadan önce amonyağın oluşumuna yol açmaktadır (Sigurdarson vd. 2018).

Tarımsal üretimde kullanılan gübrelerin azot kullanım etkinliği oldukça düşük olup uygulanan azotun %50'den fazlası sızma ve NH_3 buharlaşması yoluyla kayba uğramaktadır (Liu vd. 2019). Azotlu gübrelerin kullanım etkinliğinin düşük olması, ürün veriminde azalmaların yanı sıra yüzey ve yeraltı sularının ötrofikasyonu ve nitroz oksit (N_2O) gibi emisyonların atmosfere salınması ile çevresel sorunlara neden olmaktadır (Ding vd. 2018). Optimum ürün verimi elde etmek için fazla miktarda azotlu kimyasal gübre uygulaması yeraltı suyuna ulaşan ve su kütlelerini kirleten nitrat birikimini de doğrudan teşvik etmektedir (Pavlou vd. 2007). Bu olumsuzlukların en aza indirilmesi bakımından yavaş salımlı gübreler önem arz etmektedir. Yavaş salımlı azotlu gübreler, toprakta azot salımı ile yetiştirilen ürünün azot talebi arasında daha iyi bir senkronizasyon sağlayarak azot kayıplarını azaltmak ve azot kullanım etkinliğini artırmak için en uygun önlem/yöntem olarak kabul edilmektedir (Geng vd. 2015, Qiao vd. 2016). Kaplamalı üre,

kontrollü salım performansı göstermesi nedeniyle yavaş salımlı bir azotlu gübre olarak kullanılmaktadır (Naz ve Sulaiman, 2016).

2.1.5 Bitkide azot

Azot, bitkilerin yaşam döngülerini tamamlamaları için gerekli olan ve kökler tarafından büyük miktarlarda alınan en önemli besin elementidir (Xu vd. 2012) Bitkiler NO_3^- ve NH_4^+ formundaki azot ile beslenirler ve bu iyonların köklerden alınması, bitki hücrelerinde iyonik denge ve pH dengesi üzerine etkilere neden olur. Azot formlarının alınmasına bir cevap olarak bitkiler iyonik dengelerini, hücresel transmembran elektrik potansiyellerini ve proton pompalama aktivitelerini düzenleyerek hücresel pH ve rizosfer pH'sının değişimine neden olurlar (Feng vd. 2011).

Bitkilerin bünyesinde NO_3^- konsantrasyonunun genellikle NH_4^+ konsantrasyonundan yüksek olduğu bildirilmektedir (Güneş vd. 2010). Bitkilerin bu iki azot formu arasındaki tercihleri, bitki çeşidi, yaşı ve bazı çevresel faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Bitkinin NO_3^- ile beslenmesi sonucu Ca, Mg ve K'nın absorpsiyonunda artış olurken, NH_4^+ ile fazla beslenmesi durumunda ise dihidrojen fosfat (H_2PO_4^-), sülfat (SO_4^{2-}), ve klor (Cl^-) absorpsiyonunda artış olmaktadır (Wang vd. 1994).

Bitkiler genel olarak NO_3^- formundaki azot ile beslenmeyi tercih ederler. Nitrat, ksilemdeki yüksek mobilitesi nedeniyle kök vakuelleri ve gövde gibi bölümlerde depolanabilmektedir. Vakuollerde biriken NO_3^- bitkide katyon anyon dengesinin sağlanması için önemlidir. Nitrat, bitki bünyesindeki fonksiyonlarını yerine getirebilmek için amonyağa indirgenmelidir. Bu indirgenme aşamasında bitkinin enerji ihtiyacı artmaktadır. Nitratın indirgenmesi kök ve gövdede gerçekleşebilir, ancak büyük bir kısmı (%5-95) köklerde indirgenmektedir. Bitki tarafından absorbe edilen NO_3^- miktarı arttıkça köklerin indirgeme kapasitesinin üzerindeki NO_3^- gövdeye gönderilmektedir (Güneş vd. 2010). Amonyumun büyük bir kısmı köklerde asimile edilmekte olup aminoasitler ve amidler halinde ksilem vasıtasıyla gövdeye taşınmaktadır.

Bitki kuru maddesinin N içeriğinin %1-5 oranında değişmekte olduğu bildirilmektedir (Marschner 2012). Azot bitkide aminoasitler, proteinler ve nükleik asitler gibi pek çok organik bileşiğin yapısında yer almaktadır. Fotosentetik aktivite ve N arasında önemli bir ilişki vardır. Bu nedenle N eksikliği yaşayan bitkilerde fotosentez hızı düşmekte, yaprak alanı, klorofil içeriği ve stoma iletkenliği azalmaktadır. Bitkiler soluk yeşil sarımsı bir renk almakta ve büyüme yavaşlamaktadır. Azot fazlalığı olduğu durumlarda ise aşırı büyüme, hastalık ve zararlılara dayanımın azalması, olgunlaşmanın gecikmesi ve özellikle tahıllarda yatma olayı görülmektedir.

Buğdayda büyüme döneminin başlangıcında azot ihtiyacı düşük olmakta ve bu dönemde bir miktar NO_3^- hücreler içinde birikebilmektedir. Vejetatif evrede N köklerden saplara ve kardeşler arasında taşınmaktadır. Çiçeklenme evresinde ise taşınım daha çok gelişmekte olan tanelere doğru gerçekleşmektedir. Bu evrede azotun yetersiz olması durumunda taneye taşınacak N vejetatif kısımlardaki azottan sağlanmaktadır. (Cormier vd. 2016)

Buğday bitkisi çıkış dönemi, kardeşlenme dönemi başlangıcı ve bayrak yaprağın görüldüğü dönem olmak üzere N ihtiyacı bakımından 3 kritik döneme sahiptir (Akkaya 2022). İlk yaprak çıkışından sonraki dönemde kökler zayıf durumda olup ihtiyaç duyulan azotun sağlanabilmesi için ekimle beraber yavaş çözünen amonyumlu gübrelerin verilmesi uygun olur. Kardeşlenme döneminde ek bir azotlu gübreleme yapılması, kardeş sayısını etkilemenin yanı sıra saplarda depo edilerek tane doldurma döneminde taneye taşınabilir. Bayrak yaprağın ilk görüldüğü dönemde azotlu gübre uygulamasının ise tanenin protein içeriğine doğrudan etki ettiği bilinmektedir (Zörb vd. 2018). Buğdayın ekmeklik kalitesi azot artışına paralel olarak artmakta belirli bir noktadan sonra ise düşmektedir (Akkaya 2022). Bu nedenle, buğdayda optimum verim ve kalitenin elde edilmesi bakımından farklı büyüme aşamalarında azotlu gübreleme uygulamaları büyük öneme sahiptir.

2.1.6 Nano gübreler

Nanoteknoloji, gübre formülasyonlarını iyileştirme ve bitkilerin besin alımını artırma potansiyeline sahip olduğu öne sürülen, gelişmekte olan yeni bir teknolojidir. Nanopartiküller (NP), en az bir boyutu 100 nm'den küçük olan malzemeler olarak tanımlanmaktadır (Powers vd. 2006). Nanomalzemelerin tarımdaki önemli uygulamaları arasında nano biyotarım, nano pestisitler, nano herbisitler, nano biyosensörler ve nano gübreler yer almaktadır (Agrawal ve Rathore 2014). Nanogübreler, yüksek yüzey alanları nedeniyle besin iyonları ile yüklenebilen ve bitkilerin ihtiyaçlarını toprağa sağlayan besin taşıyıcıları olarak tanımlanmaktadır. Nanogübrelerin, özellikleri nedeniyle, besin maddelerinin amaçlanan bölgeye ulaşımı veya yavaş salınması yoluyla verimliliği artırdığı ve böylece gübre uygulama miktarını azalttığı, diğer bir deyişle, gübre kullanım etkinliğinde önemli bir artış sağladığı bildirilmektedir (Kah vd. 2019). Günümüzde gübrelemede nanoteknoloji potansiyelinin geliştirilmesi ve kullanılması, besin kayıplarını önleme veya en aza indirme hedefiyle gübre araştırmalarında yüksek bir önceliğe sahiptir. Geleneksel gübreler yerine nanogübreler kullanıldığında gübre kullanım etkinliğindeki kazancın %20-30 olabileceği tahmin edilmektedir (Kah vd. 2018).

Nano gübreler üretim maliyetlerini düşürürken bitki besin maddelerinin kullanım verimliliğini artırarak ürün verimini iyileştirebilir ve böylece tarımsal üretimin sürdürülebilir gelişimini teşvik edebilirler (Saleem ve Zaidi 2020). Bu noktadaki en önemli sorun, bitkiye uygulanacak uygun nano gübre konsantrasyonunun belirlenmesidir. Bitki büyümesini ve verimini iyileştirme yeteneği genellikle kullanılan nano gübrenin konsantrasyonu ile ilgilidir (Khodakovskaya vd. 2009).

Nanopartiküllerin alımı genel olarak bir parçacık, bitkilerin hücre duvarına nüfuz ettiğinde meydana gelir. Bitki hücre duvarı, gözeneklerden bitki hücrelerine maddelerin geçişini düzenleyen yarı geçirgen bir bariyer görevi görür. Literatürde bitkiler tarafından NP alımını açıklayan birkaç yol önerilmiştir. Bitki hücre duvarının gözenek boyutları bitki türüne bağlı olarak değişmekle birlikte genellikle 5-20 nm arasındadır (Miralles vd.

2012). Nanopartiküllerin boyutu ve özellikleri bu gözeneklerden geçmek için kritik bir rol oynamaktadır. Hücre duvarının gözenek çapından daha küçük bir boyuta sahip olan NP'ler, hücre duvarını kolayca geçebilir ve plazma zarına ulaşabilir (Navarro vd. 2008). NP'ler, taşıyıcı proteinlere ve iyon kanallarına bağlanarak, endositoz yoluyla, kültür ortamında bulunan organik asitlere bağlanarak veya plazma zarının taşıyıcıları ile kompleksler oluşturarak bitki hücrelerine girebilir (Kurepa vd. 2010, Rico vd. 2013). Nano partiküllerin alımını ve etkileşimlerini belirlemek için izole edilmiş bitki hücreleri kullanılarak in vitro çalışmalar yapılmış olmasına rağmen, bu çalışmalar NP'lerin bitkinin tümü ile etkileşimlerini açıklamak için yeterli olmamıştır. Çalışmaların çoğu, bitkiler tarafından NP alımının, bitkilerin yetiştirildiği kültür ortamından besinlerin absorpsiyonu ile ilişkili olduğunu ileri sürmüştür (schw vd. 2009). NP'lerin bitki tarafından alınması esas olarak kökler ve yapraklar yoluyla gerçekleşir. Kök salgıları çeşitli bitki türlerinde NP alımına yardımcı olur (Schwab vd. 2016). Nanopartiküller, sulu ortamda veya toprak matrisinde, köklerin epidermisine nüfuz etmek için simplastik veya apoplastik yollardan geçerek, ksilem ve floem yoluyla gövdeye ve yapraklara taşınırlar (Wang vd. 2012). Hidroponik kültürde yetiştirilen buğday bitkisinde sitrik asit kaplı demir oksit NP'lerin alımının apoplastik yol boyunca kökler tarafından gerçekleştirildiği bildirilmiştir (Iannone vd. 2016).

Hücre alım ve endositoz mekanizmasının NP'lerin boyutu, şekli, yüzey kimyası ve yükünden etkilendiği bilinmektedir, ancak baskın bir özellik olmasına rağmen kümeleşme durumunun bu süreç üzerindeki etkisi hala tam olarak anlaşılammıştır. Toprak reaksiyonu ve iyonik kuvvetteki değişiklikler veya biyomoleküllerin, özellikle proteinlerin varlığı, NP yüzey özelliklerinin kolaylıkla değişebilmesine, bu da kolloidal stabilitenin kaybına ve kümeleşmeye yol açabilmektedir (Nasrollahzadeh vd. 2019).

Nanopartiküllerin yüksek yüzey alanı ve aralarındaki güçlü çekim, kümeleşme (aglomerasyon) ile sonuçlanır. Aglomerasyon, bir süspansiyonda mekanik kuvvetle basitçe kırılabilen gevşek bir parçacık topluluğu anlamına gelir. Aglomerasyon, kolloidal sistemlerin stabilizasyonunun bozulmasına yol açan bir mekanizmayı temsil eder. Bu süreç sırasında sıvı fazda dağılan partiküller birbirine yapışır ve kendiliğinden düzensiz kümeler oluşturur (Nasrollahzadeh vd. 2019). NP'lerin aglomerasyonu, arayüzey alanının

kısıtlanması nedeniyle nanokompozitlerde mekanik özelliklerin potansiyel gelişimini azaltır. Bu nedenle, nanokompozitlerin üretimindeki ana zorluk, sadece küçük NP'lerin elde edilmesini değil, aynı zamanda iyi bir dağılımın sağlanmasını da içerir (Ashraf vd. 2018).

Nanoparçacıkların boyutları ve dolayısıyla sahip oldukları yüksek yüzey alanı, aynı malzemenin büyük ya da kümeleşmiş parçacıklarına göre farklı davranışlar kazandırır. Örneğin, nanoparçacıkların, kümeleşmiş parçacıklara göre daha hızlı çözünmesi ve daha hareketli olması beklenmektedir (Sasson vd. 2007).

Nanomalzeme boyut, morfoloji, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre farklı tiplere ayrılabilir. Tarımsal kullanım amacıyla birkaç farklı nano materyal önerilmektedir ancak sistematik bir sınıflandırma hala eksiktir (Fellet vd. 2021). Bileşimlerine ve yapılarına göre nano materyaller; 1. Metal nanomalzemeler, yaygın olarak nanogümüş, nanoaltın, kuantum noktaları olarak kabul edilen metal esaslı malzemeler ve metal oksitler (Trotta ve Mele 2019); 2. Seramik nanomalzemeler, inorganik, ısıya dayanıklı, hem metalik hem de metalik olmayan bileşiklerden yapılabilen metalik olmayan katılar (Singh vd. 2016); 3. Polimerik nanomalzemeler, çok sayıda bileşim, yapı ve özellik sergileyen zincir benzeri birçok tekrar eden birimden oluşan makromoleküllerdir (Moreno-Vega vd. 2012). Bu sınıflandırmaya alternatif olarak, nano malzemeler bitki besleme rollerine göre de sınıflandırabilmektedir. Bu durumda nano gübreler dört sınıfa ayrılır: 1. Makrobesin nanogübreleri: hidroksiapatit nanoparçacıkları, kalsiyum karbonat nanoparçacıkları ve magnezyum oksit nanoparçacıkları; 2. Mikrobesin nanogübreleri: demir oksit, mangan oksit, çinko oksit ve bakır oksit nanoparçacıkları; 3. Nanomateryalle güçlendirilmiş gübreler: bitki besin maddeleri ile yüklü (nanozeolitler, silika nanopartiküller ve nano kitosan vb.) etkinliği yüksek nanomalzemeler; 4. Bitki büyümesini uyarıcı nanomalzemeler: titanyum oksit nanoparçacıkları, seryum oksit nanoparçacıkları, tek duvarlı karbon nanotüpler, çok duvarlı karbon nanotüpler, grafen ve fullerenlerdir (Marchiol vd. 2020).

Çevreye salınan NP'ler atmosfer, toprak veya su yoluyla kara veya su bitkileri ile etkileşime girme konusunda büyük bir eğilime sahiptir (Rico vd. 2011). Bu nedenle canlılarla doğrudan veya besin zinciri yoluyla etkileşimlerinin sonuçlarının tam olarak araştırılması ve anlaşılması gerekir. NP'lerin bitkilerle etkileşimlerinin mekanizması temel olarak alım, yer değiştirme ve birikim aşamalarını kapsar. Nano partüküllerin bitkilerle olan etkileşimleri, bitkinin türüne, NP'lerin tipine, kimyasal bileşimine, yüzey işlevselliğine, şekline, boyutuna ve daha birçok faktöre bağlıdır (Rico vd. 2011). Nano materyallerin karasal sistemler ve bitkiler üzerindeki etkilerine ilişkin yapılmış araştırmaların çoğu kısa süreli laboratuvar çalışmalarına dayanmaktadır. Bu nedenle, NP'lerin bitki dokularına nasıl girdiği, taşınmaları ve daha sonra çeşitli besin zincirlerinde birikmesiyle ilgili bilgi eksikliği, NP'lerin yetersiz ve hatalı anlaşılmasına ve bu konuda endişelere yol açmıştır. Bununla birlikte Marchiol vd. (2019), diğer nanomalzemelere göre nHAP kullanmanın ana avantajını, insan kemiklerinin ve dişlerinin ana bileşeni olmaları, biyouyumlulukları ve biyolojik olarak parçalanabilirlikleri nedeniyle gübreleme amaçlı uygulamaları düşünüldüğünde, nHAP'ın insan ve çevre sağlığı üzerinde herhangi bir endişe yaratmayacağı yönünde görüş bildirmişlerdir.

Tarımsal üretimde potansiyel gübre kaynağı olarak HAP ve özellikle nHAP giderek artan bir ilgi görmektedir. Kalsiyum apatitin doğada bulunan mineral formu olan hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), insan ve hayvan sert dokularının temel bileşenidir ve biyouyumluluğu nedeniyle biyoseramik olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Cheng vd. 1998). Hem doğal yollarla hem de sentetik olarak üretilen hidroksiapatit ile ilgili mevcut çalışma verilerinin çoğu temel olarak biyomedikal uygulamalara odaklanmakta olup kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Ancak potansiyel tarımsal uygulamalar bakımından yapılmış olan çalışmalar oldukça azdır ve arazi ölçeğinde yapılmış yeterli ve kapsamlı çalışmalar bulunmamaktadır.

Hidroksiapatit nanopartiküller içeren gübrelerin, bitkilerin biyokütle üretiminin yanı sıra verimini de artırabileceğinden tarımsal uygulamalarda iyi bir fosfor sağlayıcısı olarak hizmet edebileceği bildirilmektedir (Madanayake vd. 2021). Nanopartiküller sahip oldukları gelişmiş fiziko-kimyasal özellikleri, sürekli ve yavaş salım gibi avantajları nedeniyle geleneksel gübrelerden kaynaklanan besin kaybı gibi sonuçları

azaltmak için büyük bir potansiyele sahiptir (Bindraban vd. 2015). Bu nedenle, nHAP'ın, geleneksel fosfatlı gübreler için daha etkili bir ikame olarak kullanılabilceği düşünölmektedir (Lin vd. 2021). Bununla birlikte, aynı zamanda doğal olarak oluşun bir HAP olan kayafosfatın, fosforlu gübre olarak kullanılabilceği bildirilmektedir, ancak çözünörlüğünün düşük olması nedeniyle yararışlılığı sınırlı kalmaktadır.

Hidroksiapatit, sol jel, ters misel, hidrotermal sentez, çoklu emölsiyon ve çöktürme gibi çok sayıda farklı teknikler kullanılarak sentezlenebilir. Bu yöntemler kullanılarak yapılan çalışmalar hidroksiapatitin mekanik özelliklerinin sentez metoduna, ısıl işlem sıcaklığına, poroziteye, mikroyapıya ve malzemenin stokiyometrisine bağlı olarak değiştini göstermiştir (Kalita vd. 2007). Bu nedenle optimum mekanik özelliklere sahip HAP elde etmek için dikkate alınması gereken pek çok değişken vardır. Hidroksiapatit sentezi amacıyla kullanılan bu yöntemler arasında elde edilen ürünün kalitesi ve verimi açısından çöktürme yöntemi işlem kolaylığı, düşük reaksiyon sıcaklığı, sentez şartlarının kontrol kolaylığı ve yüksek saflık gibi avantajlara sahip olması nedeniyle öne çıkmaktadır (Li vd. 2008). İdeal Ca/P oranı, saflığı ve tane boyutuna sahip nHAP'ın, fosfat çözeltisinin sıcaklık, pH, damlama hızının kontrol edilerek hazırlanabileceği bildirilmektedir (Li 2002).

Mobasherpour vd. (2006) tarafından ısıl işlemin, çöktürme metoduyla üretilen HAP'da ikincil faz oluşumuna sebep olmadığı, fakat HAP'ın tanecik boyutunu etkilediği gözlenmiştir. Sıcaklık artışının tanecik boyutunda artışa sebep olduğu, HAP'ın tanecik boyutunun ısıl işlem ile kontrol edilebileceği ve uygun sıcaklıkta ısıl işlem uygulanarak nano boyutta tanecik elde edilebileceği bildirilmiştir.

Sentetik olarak elde edilen hidroksiapatit nanopartiköller, esas olarak biyomedikal uygulamalar ve metalle kirlenmiş toprak ve yeraltı suyunun iyileştirilmesi için kullanılmıştır (Fox vd. 2012). Hidroksiapatit nanopartiköllerinin gübreleme amaçlı kullanımına ilişkin olarak yapılmış çalışmalara tezin kaynak özetleri bölümünde yer verilmiştir.

2.1.7 Biyokömür kaplı gübreler

Biyokömür, düşük veya sınırlı oksijen kaynağı altında biyokütlenin yüksek sıcaklıkta yakılması ile elde edilen, toprakta karbonun tutulmasını sağlayarak atmosfere salınan karbondioksit (CO₂) emisyonlarının azaltılmasına yardımcı olan parçalanmaya karşı oldukça dirençli katı fraksiyondur (Lehmann ve Joseph 2015). Geniş bir spesifik yüzey alanına ve yüzeyinde daha fazla oksijen içeren aktif gruplara sahip çok işlevli bir malzemedir (Ahmad vd. 2014). Literatürde yer alan çalışmalarda biyokömürün topraklara uygulanmasının agregat stabilitesi, hacim ağırlığı, hidrolik iletkenlik, katyon değişim kapasitesi, toprak pH'sı, mikrobiyal aktivite gibi birçok özellik üzerine yaptığı olumlu etkiler ile toprağın hem fiziksel ve kimyasal hem de biyolojik özelliklerini iyileştirdiği belirtilmektedir (Zhao vd. 2016). Bu özellikler nedeniyle BK, tarımsal üretim bakımından sorunlu topraklarda toprak düzenleyici olarak kullanılmaktadır. Ancak BK ilavesi ile toprağın kalitesini ve ürün verimini önemli ölçüde artırmak için çok yüksek uygulama oranlarına ihtiyaç duyulmakta olup yüksek maliyetler nedeniyle büyük ölçekte uygulama mümkün olmamaktadır. Bu nedenle, biyokömürün çözünür gübreler ile birleştirilerek uygulanması, gübrelerin salım oranını azaltabilecek çevre dostu bir yöntem olmasının yanı sıra toprağa kademeli olarak BK uygulanmasına da olanak sağlamaktadır.

Biyokömürün bir gübre bileşiminde tek başına veya sentetik polimerlerle kombine edilerek kullanılmasının gübrenin fiziksel özelliklerini iyileştirdiği bildirilmektedir (Pogorzelski vd. 2020). Biyokömür, gübre matrisini oluşturmak için yüksek gözeneklilik ve adsorban olarak görev yapan fonksiyonel yüzey grupları gibi özelliklere sahiptir (Jiang vd. 2018). Biyokömür bazlı kimyasal gübreler esas olarak karıştırma, adsorpsiyon, karışık granülasyon ve kaplama yöntemleri ile hazırlanabilmektedir. Karıştırma yöntemi, belirli bir oranda kimyasal gübre ve BK'nın karıştırılmasıdır. Steiner vd. (2009) karıştırma yöntemi ile hazırladıkları BK bazlı gübrenin N ve P'nin salım süresini artırdığını bildirmişlerdir. Adsorpsiyon yönteminde BK taşıyıcı olarak kullanılabilir ve besin elementlerinin salım oranını azaltan katı-sıvı farklı kimyasal gübrelerle birleştirilebilir. Khan vd. (2008) adsorpsiyon yöntemi ile elde ettikleri BK bazlı yavaş salımlı gübrenin bitki köklerinin gelişimini artırdığını ifade etmişlerdir. Karışık granülasyon, bir veya daha fazla gübrenin BK ile birlikte homojen partikül boyutunda toz haline ve daha sonra granül

hale getirilmesidir. Gübrelere besin elementlerinin yavaş salımını sağlamak amacıyla uygulanan yöntemler arasında BK ile kaplama yöntemi son zamanlarda ilgi görmektedir. Kaplama amacıyla polistiren ve polietilen gibi sentetik polimerler başta olmak üzere kullanılan materyallerin çoğu parçalanamaz özelliktedir ve toprak yapısını bozabileceği (Zhang vd. 2019), mikrobiyal aktiviteyi inhibe edebileceği (Wang vd. 2016) ve bitki gelişimini olumsuz etkileyebileceği (Liu vd. 2017a) bildirilmektedir. Biyokömür kaplı gübre üretimi ise çevresel açıdan daha kabul edilebilir bir yöntem olarak yavaş salımlı gübre üretilmesinde öne çıkmaktadır. Kim vd. (2014), P, K ve farklı lignin içerikleri ile ürettikleri BK peletlerinde P ve K salım kinetiğinin önemli ölçüde azaldığını gözlemlemişlerdir. Başka bir çalışmada, farklı BK ve polimer konsantrasyonlarına sahip kaplı ürenin, üre gübresinden daha düşük bir N salımına sahip olduğu bildirilmiştir (Chen vd. 2018).

Gübreden yavaş salımın, kalınlık ve gözeneklilik gibi kaplamanın yapısal özellikleri tarafından kontrol edilebileceği bildirilmiştir (Dong vd. 2020). Biyokömrler elde edildikleri hammadde kaynağı, piroliz sıcaklığı ve piroliz süresi gibi üretim şartlarına bağlı olarak kimyasal özellikler bakımından farklılık göstermektedir. Literatürde belirtildiği üzere, çoğu BK alkali özellik taşımaktadır (Mikos-Szymańska vd. 2019). Hammadde ve piroliz sıcaklıkları, BK'nın pH'sını etkileyen en önemli faktörlerden ikisidir. Örneğin, hayvan gübrelereinden elde edilen biyokömrlerin, bitki türlerinden elde edilen biyokömrlerden daha yüksek pH'ya sahip olma eğiliminde oldukları belirtilmektedir (Novak vd. 2009). Yüksek sıcaklıkta (>400 °C) üretilen biyokömrlerin de pH değerinin daha yüksek olduğu bildirilmektedir (Mukherjee vd. 2011). Piroliz sıcaklığının BK'nın fonksiyonel gruplarının üzerinde etkisi vardır. Piroliz sıcaklığı ne kadar düşükse BK'nın katyon değişim kapasitesi o kadar yüksektir (Banik vd. 2018). Bir fosfatlı gübre kompozitinde BK'nın anyonik fonksiyonel gruplarla rekabet ederek toprak yüzeyinde fosforun adsorpsiyonunu azaltacak daha yüksek bir katyon değişim kapasitesinin önemli olabileceği bildirilmektedir (Jiang vd. 2015). Bilindiği üzere birçok P kaynağı yüzey sularını kirletmekte ve suyun fosforca aşırı zenginleşmesi sonucu ötrofikasyon süreci hızlanmaktadır. Kaplama veya karışım olarak üretilen BK bazlı gübrelere, geleneksel fosforlu gübrelere karşılaştırıldığında P ve diğer besinleri çözünür

kaynaklardan daha verimli bir şekilde sağlama potansiyeli literatürde ortaya konulmuştur (Sahin vd. 2023).

Gübreleme kaynaklı bir diğer önemli sorun ise geleneksel azotlu gübrelerin düşük kullanım etkinliği nedeniyle meydana gelen kayıplardır. Toprak profilindeki kullanılmayan N, yıkanma, denitrifikasyon veya buharlaşma yoluyla uzaklaşmaktadır. Bu olumsuz özellikler nedeniyle fazla miktarda uygulanan N, su kalitesi ve N₂O emisyonları gibi ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Yürütülen bazı çalışmalarda BK kullanıldığında N₂O emisyonlarında %33 ile %45 arasında azalma görüldüğü bildirilmiştir (Liu vd. 2019, Puga vd. 2020). Dong vd. (2020), BK'nın hidrofobik doğası nedeniyle kaplama ve su molekülleri arasındaki afinite zayıfladığı için daha yüksek BK içeriği ile NH₄⁺ gibi iyonların geçirgenliğinin sınırlanabileceği bildirmişlerdir. Bu nedenle, BK gözeneklerine girme zorluğundan dolayı suyun difüzyonu sınırlı olabilir, bu da N difüzyonunu sınırlandırmaktadır. Ayrıca araştırmacılar, BK bazlı yavaş salınan gübrenin yalnızca N kaybını azaltmakla kalmayıp, aynı zamanda sonraki çeltik üretim döngüsüne daha fazla N sağladığını belirlemiş ve BK bazlı yavaş salımlı gübrenin sürdürülebilir bir tarım teknolojisi olarak değerlendirilebileceğini ifade etmişlerdir. González-Cencerrado vd. (2020), BK ve ürenin birlikte kullanılmasının buharlaşma ve yıkanmadan kaynaklanan azot kaybını azalttığını bildirmişlerdir. Gübrelerin çözünmesinin ardından toprakta kalan BK'nın, toprak özelliklerini iyileştirme, karbon fiksasyonu ve emisyon azaltımı üzerinde de olumlu etkilere sahip olabileceği belirtilmektedir (Xiang vd. 2020).

Bitki türevli BK'nın düşük besin elementi konsantrasyonuna sahip olması nedeniyle gübreleme amaçlı kullanımı sınırlı olmakla birlikte kaplama materyali olarak kullanılması ile ilgili olumlu sonuçlar bildirilmektedir (Sahin vd. 2023). Yürütülen bu tez çalışmasında biyokömüre dönüşüm potansiyeli bulunan tarımsal atıklardan biri olan çeltik kavuzu kaplama malzemesi olarak değerlendirilmiştir. Çeltik kavuzu, çeltik ağırlığının %20'sini oluşturmakta olup %50 selüloz, %25–30 lignin, %15–20 silisyum ve %10–15 nem içermektedir (Singh 2018). Çeltik kavuzunun biyokömür verimi yaklaşık %35 olarak bildirilmektedir (Shackley vd. 2012).

Biyokömürün tarımsal amaçlı ve kaplama materyali olarak kullanımına ilişkin yapılmış çalışmaların bazılarına kaynak özetleri bölümünde yer verilmiştir.

2.2 Kaynak Özetleri

2.2.1 Nano gübreler ile ilgili çalışmalar

Kottegoda vd. (2011) tarafından azotun toprağa yavaş salınmasını sağlamak amacıyla yapılan çalışmada üre ile zenginleştirilmiş HAP nanopartikülleri basınç altında *Gliricidia sepium*'un yumuşak odunsu dokularında bulunan boşluklarda sıkıştırılmıştır. Nano gübre kompozisyonunun N salımı, üç farklı toprakta (pH 4.2, 5.2 ve 7.0) incelenmiş ve konvansiyonel bir gübre (amonyum sülfat) ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen nano gübre başlangıçtaki hızlı salımın ardından 60. güne kadar yavaş bir salım gösterirken konvansiyonel gübre başlangıçta daha yoğun ve sonrasında yaklaşık olarak 30. güne kadar düşük ve düzenli olmayan bir salım sergilemiştir. Genel olarak, tüm pH değerlerinde, nano gübre 60. günde bile yavaş salım etkinliği göstermiştir. Konvansiyonel gübreyi içeren uygulamalarda 4. günde fazla miktarda azotun serbest bırakılması ve bunu takiben 30. güne kadar düşük ve düzensiz olmayan miktarların salınması ile azot salım davranışında dalgalanmalar gözlemlenmiştir. Ayrıca, konvansiyonel gübrenin gaz halinde azot olarak kaybolmuş olabileceği, bu tür kayıpların üre ile zenginleştirilmiş nano gübrede en aza indirilebileceği belirlenmiştir. Hidroksiapatitin partikül boyutu nano seviyeye ulaştığında, geniş bir yüzey alanı oluşturarak nano parçacıkların yüzeyine çok miktarda üre molekülünün bağlanmasını kolaylaştırdığı ve hücre boşlukları içinde kapsüllenen ürenin yavaş ve sürekli salımına önemli ölçüde katkıda bulunmuş olabileceği bildirilmiştir.

Liu ve Lal (2014), sentetik apatit nano parçacıklarının soya fasulyesi (*Glycine max* L.) üzerindeki gübreleme etkisini değerlendirmek amacıyla bir sera denemesi yürütmüşlerdir. Denemede ortalama 15.8 nm çaplı küresel şekilli ve kimyasal bileşimi saf HAP olan partiküller kullanılmıştır. Nano HAP'ın etkisi triple süperfosfat (TSP) ile karşılaştırılmış ve saf su ile P içermeyen besin çözeltisi kontrol uygulamaları olarak

çalışmada yer almıştır. Uygulamalar 5 tekerrürlü olarak, nHAP ve TSP gübrelereinden 21.8 mg kg⁻¹ P, saksı başına 1 L çözelti olacak şekilde haftalık olarak uygulanmıştır. Gübrelemeye, soya fasulyeleri yaklaşık 5 cm yüksekliğe geldiğinde başlanmıştır. Soya fasulyesi, tüm bitkinin yaklaşık %80'i kahverengiye döndüğünde orta yüzeyden kesilerek hasat edilmiştir. Bitkiler kurutulduktan sonra toprak üstü biyokütlesi ve soya fasulyesi tohumlarının tartımı yapılmıştır. Köklerin kuru ağırlığı toprak altı biyokütlesi olarak alınmıştır. Sonuçlar TSP ile karşılaştırıldığında, nHAP'ın soya fasulyesinin gelişim oranını %32.6 ve tohum verimini %20.4 artırdığını göstermiştir. Biyokütle üretimi yeşil aksamda %18.2 ve kökte ise %41.2 oranında artış göstermiştir. Araştırmacılar yaptıkları çalışmaya göre apatit nano parçacıklarının fosforlu gübre olarak kullanılmasının tarımsal verimliliği artırabileceğini ve ötrofikasyon riskini azaltabileceğini bildirmişlerdir.

Montalvo vd. (2015), kuvvetli P fiksasyonu olan topraklarda P kaynağı olarak nHAP'ın etkinliğini test etmek üzere bir çalışma yürütmüşlerdir. Çalışmada, buğday bitkisi üzerine nHAP, HAP ve (TSP) gübrelereinin etkileri, Şili ve Yeni Zelanda'dan iki Andisol (pH 5.30 ve 5.72) ve Avustralya'dan iki Oxisol (pH 5.87 ve 6.40) olmak üzere dört toprakta öncelikle kolon deneyi ile ardından sera koşullarında buğdayda saksı denemesi ile değerlendirilmiştir. Toprak kolonları, peristaltik bir pompa yardımıyla aşağıdan yukarıya ıslatılmıştır. Toprak doygun hale geldiğinde toprağın üst kısmına gübre uygulamaları yapılmıştır. Tüm gübre uygulamaları, kolon başına 22 mg P oranında süspansiyon halinde ve aynı hacimde (1 mL) uygulanmıştır. Gübre uygulamasından sonra kolonlar yukarıdan aşağıya yıkanmış ve 48 saat boyunca her saat başı örnekleme yapılmıştır. Kolon deneyi sonuçları, Andisol'de nHAP parçacıklarının bir miktar hareketliliği olduğunu ve uygulanan nHAP'ın %5'inin Andisol'den ve %1'den azının Oxisol'den süzülüğünü göstermiştir. Hidroksiapatit uygulaması yapılan kolonlarda ise her iki toprak tipinde de HAP'ın hareket etmediği belirlenmiştir. Nano HAP uygulamaları toprak tiplerine göre karşılaştırıldığında Şili toprağında en yüksek P yarıyışlılığı tespit edilmiştir. Bu toprağın daha asidik pH'ya (pH: 5.30) sahip olmasının diğer topraklara göre nHAP'ın daha fazla çözünmesini teşvik ettiği araştırmacılar tarafından düşünülmektedir. Hidroksiapatitin tüm toprak tiplerinde önemli bir etkisinin olmaması ise büyük partikül boyutu nedeniyle yavaş çözünmüş olmasına atfedilmiştir. Saksı denemeleri, dört farklı asit reaksiyonlu toprakta

ve üç farklı P kaynağı (nHAP, HAP ve TSP) ile saksılara 0 ve 150 mg kg⁻¹ P olacak şekilde dört tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Bitkiler 6 hafta sonunda hasat edilmiş ve verim ile bitkinin P alımı bakımından kaynaklar karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bitki ağırlığı ve fosfor alımı sırasıyla TSP> nHAP> HAP > kontrol olarak belirlenmiştir. Buğdayın P alımı, TSP uygulamasında (%64-88), nHAP (%40-61) ve HAP (%12-18) uygulamalarından önemli ölçüde daha yüksek olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar bitkisel gelişimin artırılmasında nHAP uygulamasının HAP uygulamasından daha iyi performans göstermiş olmasına rağmen TSP'nin büyük olasılıkla daha hızlı çözünme nedeniyle daha etkili olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca gübreleme programları oluşturulurken toprak özelliklerine dikkat edilmesi gerektiğini ve bu materyallerin farklı toprak koşullarında da denenmesi gerektiğini vurgulamışlardır.

Kottegoda vd. (2017) yavaş çözünen N kaynağı elde etmek amacıyla yürüttükleri çalışmada, üre moleküllerinin yüksek çözünürlüğünü, nHAP matrisine dahil ederek azaltmayı hedeflemişler ve elde edilen nano hibrit gübreyi çeltik bitkisinde test etmişlerdir. Çalışmada, zengin bir fosfor kaynağı olmasına ek olarak sunduğu yüksek yüzey alanının büyük miktarda üre molekülünün bağlanmasına izin vermesi nedeniyle nHAP tercih edilmiştir. Üre:HAP oranı ağırlıkça 6:1 olarak belirlenmiştir. Üre ile zenginleştirilen nHAP, fosforik asit (H₃PO₄), kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) ve üre içeren bir süspansiyona damla damla eklendiği tek aşamalı bir yaklaşım kullanılarak sentezlenmiş ve daha sonra hızlı kurutmaya tabi tutulmuştur. Araştırmacılar tarafından yapılan analizlere dayalı olarak, yüksek yüzey alanı/hacim oranı ve yüzey kimyası nedeniyle ürenin amin ve karbonil grupları tarafından HAP NP'lerine zayıf bir şekilde bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Üre ile zenginleştirilen nHAP'ın azot salım davranışı, hızlı bir su testi kullanılarak belirlenmiştir. Bunun için her biri 0.92 g N içeren üre ve Ü-nHAP bir sütuna yerleştirilmiştir ve su pompalanmıştır. Belirli aralıklarla sürekli olarak toplanan örnekler, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilmiştir. Test sonuçları, salım hızının saf üre ile karşılaştırıldığında 12 kat azaldığını doğrulamıştır. Hızlı su salımı testinde, suya maruz kaldıktan sonraki ilk 320 saniye içinde saf ürenin hızlı bir salım gösterdiği gözlemlenmiştir. Öte yandan, Ü-nHAP için önemli ölçüde yavaş ve sürekli N salımı tespit edilmiştir. Ayrıca, Ü-nHAP için azot kullanım etkinliği %48 iken, saf üre için %18 olarak belirlenmiştir. Üre ile zenginleştirilen

nHAP'ın yarayırlılığı, eltik bitkisi ile değerlendirilmiştir. Yürütölen denemelerde, Ü-nHAP kullanılarak üre tüketiminde %50'ye varan tasarruf sağlanılabileceği ortaya konulmuştur. Sonuçlar değerlendirildiğinde, Ü-nHAP ile elde edilen 7.9 ton ha⁻¹ verim değerinin üre ile elde edilen 7.3 ton ha⁻¹ verim değerinden önemli ölçüde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Araştırmacılar, Ü-nHAP'ın tarımsal uygulamalar için yavaş salımlı bir N kaynağı olarak uygulanabilir olduğunu bildirmişlerdir.

Mikhak vd. (2017) tarafından yürütölen çalışmada sentetik nanozeolit ve nHAP'ın tıbbi papatya bitkisi için fosforlu gübre olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Bitkinin agro-morfolojik özellikleri, aromatik bileşenler içeriği ve fosfor alımı üzerindeki gübreleme etkisi bir sera çalışması ile test edilmiştir. Sera denemesinde konular; kontrol, amonyum sülfat ile doymuş nano zeolit, kaya fosfat, amonyum sülfat ile doymuş nano zeolit+kaya fosfat, nHAP, amonyum sülfat ile doymuş nano zeolit+nHAP, TSP ve amonyum sülfat ile doymuş nano zeolit+TSP olmak üzere uygulanmıştır. Çalışmada TSP ve kaya fosfat ile nHAP'ı fosfor özünörlüğü bakımından karşılaştırmak amacıyla ortalama 25-50 nm çapındaki nHAP parçacıkları ıslak kimyasal proses ile elde edilmiştir. Sonuçlar, hem nano zeolit ve nHAP parçacıklarının hem de TSP'nin bitkinin gelişimini artırabileceğini ortaya koymuştur. Amonyum sülfat ile doymuş nano zeolit+nHAP ve amonyum sülfat ile doymuş nano zeolit+TSP uygulamaları, bitki boyu, dal sayısı, alt dal sayısı, iek sayısı, toprak, kök ve bitki fosfor içeriği, yaş ve kuru ağırlık olmak üzere ölçölen özelliklerin çoğu için en yüksek değerleri göstermiştir. Buna karşılık toplam azot ve kükört içerikleri bakımından uygulamalar arasında önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Amonyum sülfat ile doymuş nano zeolit+nHAP uygulamasında, diğer tüm uygulamalardan önemli bir farkla toprakta en yüksek fosfor içeriği belirlenmiştir. Bitki yaş ve kuru ağırlık parametresinde de amonyum sülfat ile doymuş nano zeolit+nHAP uygulaması istatistiksel olarak anlamlı bir farkla en yüksek olmuştur. Araştırmanın sonuçları, amonyum sülfat ile doymuş nano zeolit+nHAP'ın yeni bir P'lu gübre kaynağı olarak kullanılmasının, potansiyel olarak verimi artırabileceğini ve su ötrofikasyonu riskini de azaltabileceğini göstermektedir.

Xiong vd. (2018a) hidroksiapatit NP'lerinin P kaynağı olarak uygunluğunu değerlendirmek amacıyla yürüttükleri çalışmalarında farklı yüzey yüklerine sahip

(negatif, nötr ve pozitif) nHAP'ın çözünürlüğünü ve pH'nın NP'lerin yüzey özellikleri üzerindeki etkisini 2 inkübasyon denemesi ile incelemişlerdir. Çalışmada üç nHAP formu ile birlikte TSP, HAP ve kontrol uygulaması da yer almıştır. İlk inkübasyon çalışması, fosfor eksikliği görülen asidik Ultisol (pH 4.7) ve alkalın Vertisol (pH 8.2) topraklarda nHAP'ın yüzey yüklerinin toprakla etkileşimlerini belirlemek için yapılmıştır. Bu amaçla 150 g toprak alan saksılarda bulunan iki toprak örneğine, yüzey yükleri farklı olan üç tip nHAP, TSP ve HAP olmak üzere beş farklı P bileşiği, 150 mg P kg⁻¹ olacak şekilde uygulanmış ve 240 gün inkübasyona bırakılmıştır. Ultisol toprakta, nHAP'ın P yarayırlılığındaki daha yavaş ve daha kontrollü artışları sayesinde TSP ve HAP'a göre bir avantaj sağladığı belirlenmiştir. Ultisol'deki negatif yüklü nHAP'ın, pozitif yüklü nHAP ve nötr nHAP ile karşılaştırıldığında 45 günlük inkübasyondan sonra daha yüksek P değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ultisol'ün aksine, alkalın Vertisol toprakta, nHAP ve HAP uygulamalarında P'nin çoğu kalsiyum fosfat bileşikler olarak bağlanmıştır. İkinci inkübasyon çalışmasında, toprak pH'sının nHAP'ın P yarayırlılığı üzerine etkisini değerlendirmek amacıyla, Ultisol toprağın pH'sı 0.5 M sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak 4.7'den 5.6, 6.7 ve 8.1'e yükseltilmiştir. Bu topraklar; TSP, nHAP ve HAP olmak üzere üç farklı P kaynağı ile 21 gün süreyle inkübe edilmiştir. Deneme sonucunda pH'daki artış, HAP'ın çözünürlüğünün azalması nedeniyle yarayırlı P konsantrasyonunu azaltmıştır. Çalışma sonucunda araştırmacılar, farklı yüzey yüklerine sahip nHAP'ın asit reaksiyonlu topraklarda kontrollü P salımı için potansiyel bir kaynak olabileceğini bildirmişlerdir.

Rop vd. (2018) tarafından yürütülen çalışmada, yavaş salımlı gübre kompozitlerinin formülasyonunda poliakrilamid (PAM) polimer hidrojel kullanılmış ve besin maddelerinin salımı laboratuvar inkübasyon deneyi ve sera çalışması ile değerlendirilmiştir. Yavaş salımlı gübre kompozitleri, nHAP ve suda çözünür gübreler (üre ve K₂SO₄) selüloz-graft-poliakrilamid polimer hidrojeline dahil edilerek formüle edilmiştir. Fourier Dönüşümü Kızılötesi spektrumları, monomer, selüloz, üre ve nHAP arasında kimyasal etkileşimin varlığını ortaya koymuştur. Çalışmada kontrol (gübresiz), farklı oranlarda N, P₂O₅ ve K₂O içeren 5 adet (S1, S2, S3, S4, S5) yavaş salımlı gübre ve 2 adet konvansiyonel gübrenin etkisi mısır bitkisinde sera denemesi ile değerlendirilmiştir. Sera denemesi sonuçlarına göre YSG kompozitleri ve konvansiyonel

gübre uygulamaları arasında gelişim parametreleri bakımından önemli bir fark gözlenmezken, YSG kompozitlerinde benzer uygulama oranlarıyla konvansiyonel gübreye göre daha yüksek kuru madde ve verim değerleri elde edilmiş, ancak bu farklar istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır. En düşük YSG uygulaması olan S1 (N-P₂O₅-K₂O:45-57-17 kg ha⁻¹) ile mısırdaki P noksanlığı görüldüğü tespit edilmiştir. Konvansiyonel gübrelerde N eksikliği 8. haftada gözlenirken, aynı dönemde benzer uygulama oranları ile YSG kompozitlerinde eksiklik görülmemiştir. Hasat sonrasında en yüksek YSG kompoziti olan S5 (N-P₂O₅-K₂O: 223:285:83 kg ha⁻¹) uygulanan toprakta, daha düşük oranlarda uygulanan YSG kompozitlerine ve kontrole göre önemli ölçüde daha yüksek P içeriği belirlenmiştir.

Taskin vd. (2018) yürüttükleri bir sera denemesinde iki farklı kireç içeriğine (70.9 ve 347 g kg⁻¹) sahip alkalik karakterli toprakta nHAP ve H₃PO₄'ün marul bitkisinin gelişimi ve P konsantrasyonu üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışmada 200 mg P kg⁻¹ olacak şekilde P kaynakları uygulanmıştır. Uygulamaların bakiye etkisini izlemek amacıyla ilk marul hasatından sonra aynı saksılarda gübreleme yapılmadan yine marul bitkisi yetiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kireç miktarından bağımsız olarak P uygulamaları neticesinde birinci ve ikinci üründe belirlenen kuru ağırlık miktarları kontrole göre önemli düzeyde artmıştır. Nano HAP uygulamaları H₃PO₄ uygulamasına göre bitkinin kuru ağırlığını artırmış, ancak bu artış istatistiksel olarak önemsiz olmuştur. Fosfor uygulamaları bitkinin P içeriği bakımından kontrol ile karşılaştırıldığında artış sağlamıştır. Yürütülen çalışmada kireç miktarı düşük olan toprakta, ilk ürün hasatında bitkinin P içeriği, P uygulamalarından etkilenmezken ikinci ürün hasatında H₃PO₄ daha yüksek P içeriği sağlamıştır. Kireç içeriği yüksek olan toprakta ise ilk üründe P kaynakları arasında fark belirlenmemiş iken, nHAP uygulaması bitki P içeriğini H₃PO₄ uygulamasına göre daha fazla artırmıştır. Araştırmacılar nHAP'ın kireçli topraklarda kullanılabilir bir P kaynağı olduğunu ifade etmişlerdir.

Mohamed vd. (2019), balık omurgası ve yumurta kabuğundan elde ettikleri HAP nanopartiküllerinin soya fasulyesinin gelişimi üzerindeki etkinliklerini konvansiyonel gübre (TSP) ile karşılaştırmışlardır. Sera koşullarında killi toprakla doldurulmuş saksılara soya fasulyesi tohumları ekilmiş ve 4 gübreleme konusu 3 tekerrürlü olarak

uygulanmıştır. Çalışma, 1) kontrol, 2) TSP, 3) balık omurgasından elde edilen nHAP ve 4) yumurta kabuğundan elde edilen nHAP konularından oluşmuştur. Denemede gübre materyalleri P için saksılara ekimle birlikte ve ekimden sonra 17. ve 40. günde olmak üzere 35 kg da⁻¹ olarak 3 eşit dozda verilmiştir. Azotlu gübreleme ekimde ve ekimden 17, 36 ve 50 gün sonra eşit dozlara bölünerek amonyum nitrat şeklinde uygulanmıştır. Hasat sonrası elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde balık omurgası ve yumurta kabuğundan elde edilen nHAP gübreleri arasında bitkinin gelişimi bakımından önemli bir farklılık belirlenmemiştir. Ancak, nHAP gübreleri uygulanan bitkilerin gelişme hızının, TSP uygulanan bitkilerden 1.88 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bitki analiz sonuçlarına göre, nHAP uygulanan bitkilerde N, P ve K konsantrasyonunun, sırasıyla %1.21, %1.32, %1.17 oranında olmak üzere TSP uygulanan bitkilerden önemli ölçüde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Araştırmacılar biyo-atık olan balık omurgası ve yumurta kabuğunun, nano fosforlu gübre olarak yüksek kaliteli HAP sentezlemek için kullanılabileceğini ve geleneksel fosforlu gübreyle kıyasla soya fasulyesi verimini artırabildiğini bildirmişlerdir.

Elhassani vd. (2019) tarafından yavaş salımlı gübre olarak kullanılmak üzere ağaç yongası türleriyle kaplanmış üreye dayalı yeni kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Kaplama materyali olarak şeker kamışı küspesi ile lignin ve selüloz gibi türevleri kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin suda çözünürlüğü 60 gün süreyle laboratuvar testleri ile değerlendirilmiştir. Üretilen kompozit gübreler sırasıyla şeker kamışı küspesi (ŞKK), selüloz mikrofibrilleri (SMF) ve lignin ile kaplanmış olan üre modifiyeli HAP gübreleri; 1) üre/HAP-ŞKK, 2) üre/HAP-SMF ve 3) üre/HAP-lignin olarak adlandırılmıştır. Karşılaştırma için, yalnızca üre/HAP hazırlanmıştır. Üre/HAP gübresinin üre salım hızı, çözünmenin hızlı bir şekilde (<1 gün) meydana geldiği saf üre ile karşılaştırıldığında, önemli ölçüde azalmıştır. Ayrıca, üretilen tüm gübrelerin, üre ile karşılaştırıldığında, N salımında yavaş salım gösterdiği gözlemlenmiştir. Kaplanmış üre/HAP, üre/HAP'a göre üreyi daha kontrollü bir şekilde serbest bırakmıştır. Şeker kamışı küspesi ile kaplanmış üre/HAP, ilk 30 gün boyunca yavaş salım göstermiş olup, Üre/HAP'ın N salımı (%78.8) ile karşılaştırıldığında ürenin yalnızca %59'unun salım gösterdiği belirlenmiştir. Üre/HAP-SMF uygulamasında, üre salım hızının, üre/HAP-ŞKK uygulamasından önemli ölçüde daha yavaş olduğu tespit edilmiştir. Üre/HAP-lignin, incelenen materyaller

arasında en yavaş üre salımını göstermiştir. Salım testleri, kaplanmış üre/HAP uygulamalarının tümünde, üre/HAP'a göre 60 günlük süre boyunca yavaş ve sürekli bir N salımı sergilendiğini göstermiştir. Üre salım hızındaki farklılıklar, kaplama malzemesi olarak kullanılan materyallerin gözenekli yapısıyla ilişkilendirilmiştir. Araştırmacılar, ürenin amin grupları ile HAP yüzeyinde bulunan karbonil grupları arasında kurulan güçlü arayüzey etkileşimleri nedeniyle gübrenin yavaş salım gösterdiğini ve kaplı üre/HAP gübrelere daha etkili olduğunu bildirmişlerdir.

Abdel-Aziz vd. (2019), fasulye bitkisinde nano kitosan (nK) ve karbon nanotüplerin (KNT) tek başına veya NPK ile zenginleştirilerek gübreleme amaçlı kullanılmasını tohumdan ve yapraktan uygulama olmak üzere iki farklı yöntem ile araştırmışlardır. Saksı denemesi; kontrol (K), tek başına nano kitosan (nK), NPK yüklü nano kitosan (nK-NPK), tek başına karbon nanotüpler (KNT) ve NPK yüklü karbon nanotüpler (KNT-NPK) olmak üzere beş konudan oluşmuştur. Tohumlar, ekimden önce 30 dakika boyunca ilgili çözeltiler ile ıslatılmıştır. Nano çözeltiler, ekimden sonraki 16. günde yapraklara püskürtülmüştür. Yapraktan uygulama sırasında, nanomalzemelerin toprağa karışmasını önlemek için toprağın yüzeyi kaplanmıştır. Hem tohumdan hem de yapraktan uygulama işlemlerinde her iki nano malzemenin de düşük konsantrasyonları (nK ve nK-NPK için %10 ve KNT ve KNT-NPK için $20 \mu\text{g L}^{-1}$) kullanılmıştır. Her iki nanomalzemenin tek başına ya da NPK ile yüklü halde tohumdan uygulanması fasulye tohumlarının tüm gelişim parametrelerinde kontrole göre önemli düşüşe neden olmuştur. Yapraktan uygulama ise gelişim parametrelerini kontrole göre daha fazla iyileştirmiştir. Her iki nano malzeme ile yapraktan uygulama, $nK > KNT > nK-NPK > KNT-NPK$ olmak üzere kontrolün üzerinde verim artışı göstermiştir. Tohumdan uygulamada belirlenen gelişimdeki gerileme, uygulanan nanomalzemenin tohumlar üzerindeki sitotoksik etkilerine bağlanmıştır. Sonuç olarak araştırmacılar, ürün verimini artırmak için büyük bir potansiyele sahip olması bakımından nano gübrelere yapraktan uygulanmasını önermişlerdir.

Marchiol vd. (2019) tarafından yürütülen çalışmada karboksimetilselüloz (KMS) ile stabilize edilmiş farklı konsantrasyonlarda nHAP'ın domates bitkisinin çimlenmesi, fide gelişimi ve metabolizması üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Domates tohumları 2, 20,

200, 500, 1000 ve 2000 mg L⁻¹ nanopartikül içeren solüsyonlarda 12 saat boyunca bekletilmiştir. Her bir uygulama dozu için 30 adet tohum petri kaplarına alınarak inkübe edilmiştir. Dokuz gün sonra çimlenen tohumlar kontrollü koşullarda havalandırılmalı hidroponik sisteme aktarılmıştır. Hoagland besin çözeltisi içerisinde yetiştirilen bitkiler 3 yapraklı döneme geldiklerinde 48 saat boyunca 0, 20, 200, 500 ve 2000 mg L⁻¹ KMS-nHAP ve 2000 mg L⁻¹ nHAP uygulamalarına tabi tutulmuşlardır. Her uygulama altı tekrarlı olacak şekilde planlanmıştır. Yürütülen çalışmanın sonuçlarına göre çimlenme yüzdesi üzerine artan KMS-nHAP uygulamalarının etkisi önemsiz olurken, fidelerin kök uzaması üzerine etkisi önemli olarak belirlenmiştir. Kontrole göre kök uzunluğu artışı, 200 ve 500 mg L⁻¹ için sırasıyla %64 ve %97 daha fazla olmuştur. Araştırmacılar hidroponik sistemde nHAP varlığında yetiştirilen domates bitkisinde kök uzamasının güçlü bir şekilde uyarıldığını ve bitkilerin fitotoksik etkilere maruz kalmadığını bildirmişlerdir. Yürütülen çalışma ile nHAP'ın hem P kaynağı hem de diğer element ve moleküllerin taşıyıcısı olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır.

Pradhan vd. (2021) üre katkılı nHAP'ın çeltik bitkisinde tohumun çimlenmesi ile fizyolojik ve biyokimyasal aktivitelerine etkisini değerlendirmek üzere bir çalışma yürütmüşlerdir. Sol-jel tekniği kullanılarak sentezlenen nHAP üre ile zenginleştirilmiş ve çimlenme testinde kullanılmıştır. Uygulama konuları kontrol (saf su), üre, kalsiyum dihidrojen fosfat, nHAP ve Üre-nHAP çözeltilerinden oluşmuştur. Seçilen 20 adet çeltik tohumu sterilizasyon işleminin ardından, 4-6 saat süreyle uygulama çözeltileri içerisinde bekletilmiştir. Kontrol dışındaki tüm uygulamalar 10 mg kg⁻¹, 50 mg kg⁻¹ ve 100 mg kg⁻¹ P olmak üzere üç farklı konsantrasyonda uygulanmıştır. Çimlenme testi sonuçları değerlendirildiğinde, nHAP uygulamalarının diğer konulara göre çimlenme üzerine daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Fide boyu, yaş ve kuru ağırlık parametreleri bakımından da nHAP uygulamaları kontrole göre önemli ölçüde yüksek olarak belirlenmiştir. Çalışma sonucunda en etkili konsantrasyonun 10 mg kg⁻¹ üre-nHAP olduğu belirlenirken, daha yüksek konsantrasyonlarda uygulanan nHAP gübrelere toksik bir etkisinin görülmediği belirtilmiştir. Araştırmacılar, bitki gelişimi bakımından üre-nHAP'ın, geleneksel P ve N gübrelere göre neredeyse iki kat daha fazla etkinlik gösterdiğini ve N ve P gübrelere için çevre dostu uygun bir alternatif olabileceğini rapor etmişlerdir.

Szameitat vd (2020) yürüttükleri çalışmada nHAP'ın fosforlu gübre olarak kullanılabilme potansiyelini ve bu tür nano partiküllerin bitkide taşınımı sırasındaki mekanizmalarını araştırmışlardır. Çalışmada, bitkinin metabolizmasında P işlevselliğini test etmek amacıyla sitratla stabilize edilmiş nHAP, P eksikliği olan arpa bitkilerine uygulanmıştır. Arpa bitkileri besin çözeltisi içerisinde yeterli (+P) veya kısıtlayıcı (-P) fosfor koşullarında hidroponik ortamda yetiştirilmiş ve 7 gün sonra fideler saksılara nakledilmiştir. Tüm saksılar, saf su ve temel bitki besin maddelerini içeren hidroponik bir besin çözeltisi ile doldurulmuştur. Kontrol bitkilerine (+P) besin solüsyonu verilmiş, P eksikliği olan bitkilere P hariç olmak üzere aynı besin solüsyonu verilmiştir. Bitkiler 21 gün boyunca hidroponik ortamda yetiştirilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, nHAP parçacıklarının ilk 24 saat içerisinde kök epidermisi üzerinde toplandığını ve takip eden 24 saat içerisinde epidermal ve kortikal hücrelerin apoplastından köklere nüfuz ettiğini ve hücre duvarı matrisinin asidik ortamı nedeniyle burada çözündüğünü doğrulamıştır. Çözünmüş nanoparçacıklardan salınan P'nin ortofosfat iyonları biçiminde toprak üstü dokulara doğru yer değiştirdiği bildirilmiştir. Fosfor eksikliği olan arpa bitkilerinin, sitratla stabilize edilmiş nHAP'a maruz kaldıktan sonra 48 saat içinde nHAP'ı P kaynağı olarak kullandığı ve yaprak fotosentetik işlevselliğini yeniden kazandığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, özellikle epidermis boyunca net bir Ca ve P zenginleşmesi de gözlenmiştir. Araştırmacılar bitkilere uygulanan nHAP'ın etkinliğinin, toprak tipine ve çevre koşullarına bağlı olarak önemli ölçüde değişebileceğini, bununla birlikte P alımını en üst seviyeye çıkarabilmek için güçlü bir araç olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Yoon vd. 2020, hümik maddelerin polifenolik grupları ile nHAP yüzeyi arasındaki etkileşimden yararlanarak, doğal veya sentetik hümik maddeleri nHAP ile bir araya getirerek yeni bir P kaynağı elde etmişlerdir. Hazırlanan materyallerin ticari süperfosfat ile karşılaştırılması amacıyla mısır bitkisi ile bir sera denemesi yürütülmüştür. Erken bitki gelişimi ve mısır verimi üzerine, hümik maddelerle birleştirilmiş nHAP'ın etkisi değerlendirilmiştir. Yürütülen çalışmanın konuları A) kontrol (NPK), B) Nano hidroksiapatit (nHAP), C) 0.01 g ml⁻¹ hümik asit ile kaplanmış nHAP, D) 0.1 g ml hümik asit ile kaplanmış nHAP, E) 0.05 g ml⁻¹ hümik asit ile kaplanmış nHAP, F) kateşol/gallik asit ile kaplanmış nHAP, G) kateşol/ferulik asit ile kaplanmış nHAP olarak belirlenmiştir. Mısır bitkisi için erken gelişim döneminde değerlendirme yapıldığında,

E ve G uygulamaları çözünebilir P konsantrasyonu bakımından ticari süperfosfattan daha iyi bulunmuştur. Öne çıkan bu iki uygulamanın mısır bitkisine etkisini daha iyi ortaya koymak amacıyla çalışma, mısır tamamen büyüene ve tane verim değerlerine ulaşıncaya kadar sürdürülmüştür. Tane ağırlığı, E ve G uygulamalarında, nHAP ve ticari süperfosfat gübresi uygulamalarından daha yüksek olarak belirlenmiştir. Dikkat çekici bir şekilde, bu iki uygulamada fosfor kullanım etkinliğinin mısırın gelişim döngüsü boyunca çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yürütülen bu çalışma ile hümik asit kaplı nHAP'ın P kullanım etkinliğini artırarak mısır verimine önemli ölçüde katkı sağladığı rapor edilmiştir.

Taşkın (2021), tarafından yürütülen bir çalışmada buğday yetiştiriciliğinde DAP gübresine alternatif olması beklenen nano boyutlu P'li gübrenin (nHAP) etkileri incelenmiştir. Çalışma tarla koşullarında 2 yıl süre ile yürütülmüştür. Sentetik olarak elde edilen nHAP azalan dozlarda (8, 6, 4 kg P₂O₅ da⁻¹) uygulanmış ve etkileri referans olarak kabul edilen DAP uygulaması (8 kg P₂O₅ da⁻¹) ile karşılaştırılmıştır. İkinci ve ayrı bir deneme olarak nHAP ve fosforik asit (H₃PO₄) başaklanma başlangıcında ve sonunda 2 defa olmak üzere (%0.2 P H₃PO₄ ve %0.2 P nHAP) yapraktan uygulanmıştır. Yapraktan uygulamaların öncesinde ve sonrasında bitki örnekleri alınarak makro ve mikro element içerikleri belirlenmek üzere analiz edilmiş ve uygulamaların etkinliği değerlendirilmiştir. Ayrıca uygulamaların verim ve verim öğeleri üzerine etkisi de belirlenmiştir. Araştırmadan elde edilen sonuçlara göre; nano-P uygulaması ile bitki P, N ve K konsantrasyonları ile tane Fe, Zn konsantrasyonları referans uygulamaya göre genellikle artmıştır. Yapraktan P uygulamaları ile incelenen parametrelerden yalnızca tane protein oranı kontrole göre artmış ve kaynaklar arasında H₃PO₄ uygulaması daha etkili olmuştur. Sonuç olarak geliştirilen yeni nesil gübrelerin P tüketimini azaltarak konvansiyonel gübrelere alternatif olabileceği fakat bu konuda farklı özellikteki bitki ve topraklarda daha fazla çalışma yapılmasının gerekli olduğu ifade edilmiştir.

Madanayake vd. (2021), yüksek konsantrasyonlarda katı inert ortamda yetiştirilen turp bitkisinin fide gelişimi ve metabolit içerikleri açısından nHAP'ın etkilerini araştırmışlardır. Bu amaçla, ıslak kimyasal çöktürme yöntemi ile nHAP sentezlenmiştir. Saksı denemesi olarak yürütülen çalışmada konular; kontrol (saf su) ve sırasıyla farklı

konsantrasyonlarda (10, 100, 1000 ve 10000 mg kg⁻¹ P) nHAP solüsyonları olarak uygulanmıştır. Sentezlenen nHAP'ın etkisi, fide gelişimi ve turp bitkisinin iki metabolit içeriği temel alınarak değerlendirilmiştir. Nano HAP içeren kum ve coco peat ortamında yetiştirilen bitkiler, 10000 mg kg⁻¹ konsantrasyona kadar protein ve indol asetik asit içeriği üzerinde önemli bir etkiye sahip olmaksızın sürgün uzaması, kök uzaması ve kuru biyokütle açısından önemli bir gelişme göstermiştir. En yüksek konsantrasyonda nHAP ile muamele edilen bitkilerin sürgün kuru ağırlığı artışına ek olarak sürgün ve kök uzunlukları kontrole kıyasla %58.3 oranında artmıştır. Çalışmada, nHAP konsantrasyonunun artırılmasının, kök/sürgün uzaması ve sürgün biyokütlesi açısından değerlendirildiğinde turp fideleri üzerinde herhangi bir toksik etki göstermediği gözlemlenmiştir. Nano HAP'ın çözünür protein içeriği üzerinde önemli bir etki göstermediği ve bununla birlikte yüksek konsantrasyonda bile toksik etkisinin olmadığı bildirilmiştir. Araştırmacılar, Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) analizi ile nHAP'ın kök hücrelerinden içeri geçtiğini doğrulamış ve kökler içinde trikalsiyum ve tetrakalsiyum fosfatlara dönüştürüldüğünü bildirmişlerdir. Bitkide farklı bölgelerdeki hem Ca hem de P içeriğinde kontrol uygulamasına göre önemli ölçüde belirlenen artışlar, nHAP'ın başarılı bir şekilde hücreden içeri geçtiğini göstermiştir. Araştırma, 10000 mg kg⁻¹ düzeyine kadar uygulanan nHAP'ın turp için toksik olmayan potansiyel bir P kaynağı olarak kullanılabileceğini kanıtlamıştır.

Lin vd. (2021), tohumlarından yağ elde edilen kamelya bitkisinde (*Camellia oleifera*) farklı partikül boyutlarındaki HAP'ın (20 nm, 200 nm ve 80 µm) topraktaki taşınımı ve bitki çeliklerinin fide büyümesi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Bu amaçla, iç çapı 10 cm ve yüksekliği 30 cm olan sütunlarda sızma deneyleri yürütülmüştür. Sızma deneyleri, 20 nm uygulamasında toprakta toplam P ve yarayışlı P içeriğinin, 200 nm ve 80 µm uygulamalarından önemli ölçüde daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Toprak kolonlarının 0-10 cm'sinde yarayışlı P içeriğinin, HAP birikimi nedeniyle önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Toprağın 10-20 cm'sinde P içeriği ise nHAP uygulaması ile artmıştır, bu durum nHAP'ın hareket yeteneklerinin daha iyi olması ile açıklanmıştır. Rizosferdeki ve rizosfer dışı topraklardaki yarayışlı P içerikleri, HAP partikül boyutlarının artışı ile negatif korelasyon göstermiştir. Araştırmanın sonuçları, 20 nm n-HAP'ın mobilitesinin en yüksek olduğunu, bunu 200 nm HAP uygulamasının takip

ettiğini, 80 µm HAP'ın ise toprak sütununa zorlukla nüfuz ettiğini göstermiştir. Sera denemesi, 20 nm, 200 nm, 80 µm ve kontrol olmak üzere dört uygulama ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada fidelerin dikiminden beş gün sonra, Hoagland'ın P içermeyen besin çözeltisi uygulanmış, P uygulamaları ise, her 14 günde bir 0 mg kg⁻¹ (kontrol) ve 150 mg kg⁻¹ oranında HAP süspansiyonları şeklinde uygulanmıştır. 20 nm HAP ve 200 nm HAP uygulamalarının fide yükseklikleri, 80 µm HAP uygulaması ve kontrole göre önemli ölçüde daha yüksek bulunmuştur. En yüksek gövde çapı 200 nm HAP uygulamasında belirlenmiştir. 200 nm HAP uygulamasının kök-gövde oranı, 20 nm HAP uygulamasından daha yüksek olarak belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, üç parçacık boyutu arasında 200 nm HAP'ın, kamelya fideleri için en iyi P kaynağı olarak öne çıktığı vurgulanmıştır.

Taskin ve Gunes (2023), yürüttükleri çalışmada nHAP'ın buğday gelişimi ve P alımı üzerine etkilerini geleneksel fosfor gübresi (DAP) ile karşılaştırmışlardır. Çalışma arazi koşullarında ve iki yıl süre ile yürütülmüştür. Nano HAP laboratuvar koşullarında sentezlenmiş ve FTIR, EDX ve SEM ile karakterizasyonu yapılmıştır. Buğdaya ekimle beraber azalan miktarlarda (80, 60, 40 kg P₂O₅ ha⁻¹) nHAP uygulaması gerçekleştirilmiş, 80 kg P₂O₅ ha⁻¹ DAP uygulaması ise referans olarak kabul edilmiştir. Başaklanma başlangıcında alınan tüm bitki örneklerinde ve hasat sonrası alınan tane örneklerinde P ve diğer mineral element analizleri yapılmıştır. Araştırma sonuçları değerlendirildiğinde, DAP uygulamasına göre nHAP uygulamasında bitkilerin P, N ve K konsantrasyonlarının sırasıyla yaklaşık olarak %25, %17 ve %10 oranında artış gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca tanedeki demir ve çinko konsantrasyonlarının da DAP'a göre sırasıyla %46 ve %15 arttığı belirlenmiştir. Çalışmadan elde edilen veriler ışığında, nHAP'ın fosforlu gübre tüketimini azaltarak konvansiyonel gübrelere alternatif bir kaynak olabileceği araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir.

2.2.2 Biyokömür kaplı gübreler ile ilgili çalışmalar

Gunes vd. (2014) fosfor ile zenginleştirilmiş tavuk gübresi (TG) ve biyokömürün marul bitkisinin başta P olmak üzere, K, Ca, Mg, ile Fe, Zn, Cu ve Mn konsantrasyonları üzerine etkisini belirlemek amacıyla bir çalışma yürütmüşlerdir. Deneme konuları

kontrol, 20 g kg⁻¹ tavuk gübresi, 20 g kg⁻¹ P ile zenginleştirilmiş tavuk gübresi (TG+P), 10 g kg⁻¹ BK ve 10 g kg⁻¹ BK+P olacak şekilde uygulanmıştır. Zenginleştirme işlemi için 20 g kg⁻¹ TG'ye %10 oranında TSP ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Biyokömür ve TG uygulamaları, marulun gelişimini önemli ölçüde artırmış ve TG+P uygulaması ile daha yüksek gelişim sağlanmıştır. Marul bitkisinin N konsantrasyonu üzerine tavuk gübresi uygulamasının etkisi önemli olmazken, biyokömür ve P ile zenginleştirilmiş biyokömür uygulamalarının bitkinin N konsantrasyonunda önemli artışlar sağladığı belirtilmiştir. Bitkilerin P ve K konsantrasyonlarının TG ve BK uygulamaları ve bunların P ile zenginleştirilmiş uygulamalarında artış gösterdiği bildirilmiştir.

Şahin vd. (2016) tavuk gübresinden elde edilmiş BK ve P ile zenginleştirilmiş BK'nın (BK+P) marul bitkisinin birinci ve ikinci ürün verimi ile mineral element konsantrasyonlarına etkisini belirlemek amacıyla bir çalışma yürütmüşlerdir. Çalışmada kontrol ile P konsantrasyonu 200 mg kg⁻¹ olacak şekilde P (H₃PO₄), BK ve BK+P uygulamışlardır. Hasat edilen bitkilerin yaş ağırlıkları ile N, P, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu ve Mn konsantrasyonları belirlenmiştir. Bitkilerin ilk hasatının ardından aynı saksılara uygulamaların bakiye etkisini belirlemek amacıyla tekrar marul fidesi dikilmiş ve ilk hasattaki parametreler üzerine etkisi belirlenmiştir. Araştırma sonucunda en yüksek yaş ağırlık her iki denemede de P ve BK+P uygulamasından elde edilmiştir. Birinci denemeden elde edilen ürünün N konsantrasyonları üzerine uygulamaların etkisi istatistiki olarak önemli bir fark yaratmazken, ikinci üründe en yüksek N konsantrasyonu BK ve BK+P uygulamalarında belirlenmiştir. Her iki üründe de en yüksek P, K, Ca ve Mg konsantrasyonları BK+P uygulamasında belirlenmiştir. Araştırma sonucuna göre tükenmekte olan P kaynaklarının daha etkin kullanılabilmesi için biyokömür ile fosforun karıştırılarak uygulanmasının etkili bir strateji olabileceği bildirilmiştir.

Chen vd. (2018), polivinil alkol (PVA) kaplı gübrelerin etkinliğini arttırmak için, kaplama malzemeleri olarak biyokömür ve su bazlı PVA kopolimeri ve polivinilpirolidon (PVP) kullanarak yeni bir yavaş salımlı gübre geliştirmiş ve besin salım davranışlarını değerlendirmişlerdir. Bu amaçla biyokömür üretimi için mısır ve çeltik sapı ile orman atıkları kullanılmıştır. Çalışmada su direnci açısından en uygun kaplama filmlerini elde

edebilmek amacıyla karışımlar yapılmış ve kopolimer filmler için optimal kombinasyonlar belirlenmiştir. Piroliz işlemi 500 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Kopolimer filmlerin sentezi için PVA, PVP ve bütanol 2 saat boyunca sürekli karıştırılmıştır. Karışıma daha sonra biyokömür eklenmiş ve 60 °C'de 1 saat daha iyice karıştırılmıştır. Üre granülleri (1 kg), kaplama makinesinde biyokömür bazlı kopolimer film:üre oranı 1:20 olacak şekilde basınç altında biyokömür ve kopolimer karışım çözeltisi ile kaplanmıştır. Biyokömür bazlı kopolimer kaplı ürenin, kaplanmamış üre gübresine göre salım potansiyeli, bozulmuş toprak kolonu deneyleri ile araştırılmıştır. Kolon deneyleri, 3 tekrarlı olarak her bir biyokömür kaynağı için 9 uygulama ve biyokömür ilavesi olmayan 3 kontrol uygulaması olacak şekilde yürütülmüştür. Çalışma sonuçlarına göre biyokömür, su direnci ve toprakta parçalanabilirlik dahil olmak üzere kopolimer özelliklerini iyileştirmiştir. Bu iyileşme, farklı partikül boyutlarına sahip biyokömürün kopolimer konsantrasyonları, bitkisel kökenleri ve içeriklerinden etkilenmiştir. Genel olarak, biyokömür kopolimerin su emiciliğini azaltmış ve kaplanmış ürenin yavaş salım özelliğinin geliştirilmesine katkıda bulunmuştur. Özellikle, çeltik sapı biyokömürü bazlı kopolimerin daha az hidrofilik OH bağına sahip olduğu ve üre granüllerinin daha kompakt ve yoğun bir şekilde kaplandığı tespit edilmiştir. Çeltik samanı biyokömürü bazlı kopolimer ile kaplanmış üre partiküllerinin, 22. günde %65.3'lük bir N salım davranışı sergilediği bildirilmiştir. Araştırma sonucunda, biyokömürün kopolimer filmlerin su emiciliğini azalttığını ve bu nedenle besin maddelerinin yavaş salım özelliğinin geliştirilmesine katkıda bulunabileceği bildirilmiştir.

Ahmad vd. (2018) BK ve P yüklü BK'nın (BK-P) ağır metal kontaminasyonu bulunan maden toprağında yetiştirilen mısır bitkisinin gelişimi ve P yarayışlılığı üzerindeki etkilerini araştırmak için bir saksı denemesi yürütmüşlerdir. Çalışmada biyokömür materyali olarak tercih edilen hurma yaprağı, 600 °C'de 3 saat piroliz edilmiş ve sonrasında P yüklemesi yapılmıştır. Bu işlem için içerisinde 200 mg P L⁻¹ bulunan çözeltiye 10 g L⁻¹ biyokömür ilave edilerek 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Biyokömür tarafından emilmeyen fazla fosforu uzaklaştırmak için üç kez saf su ile yıkama ve sonrasında kurutma işlemi yapılmıştır. Denemede 5, 10, 20 ve 30 g kg⁻¹ (% 0.5, 1, 2 ve 3) uygulama oranlarında BK ve BK-P toprak ile iyice karıştırılmış, ayrıca optimum NK

(60-0-45 kg ha⁻¹) ve optimum NPK (60-60-45 kg ha⁻¹) ve kontrol uygulaması da konular arasında yer almıştır. Uygulama yapılan topraklar oda sıcaklığında 45 gün inkübasyona bırakılmıştır. Bu süre sonunda saksılara 10 adet olacak şekilde mısır tohumu ekilmiştir. Bitkiler hasat edildikten sonra sonuçlar değerlendirildiğinde, BK-P uygulamasının (%0.5 hariç) toprakta yarıyıllık P konsantrasyonlarını artırırken, BK ve BK-P uygulamalarının toprakta mevcut ağır metal konsantrasyonlarını önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir. Ek olarak, BK-P uygulaması kök ve sürgün uzunluklarını ve bitki kuru maddesini kontrole göre artırarak bitki gelişimini önemli ölçüde iyileştirmiştir. BK-P uygulamaları arasında en yüksek bitki ve kök P birikimine %3 BK-P uygulaması ile ulaşılmıştır. Ayrıca bu uygulama ile bitki köklerindeki Cu, Mn ve Pb miktarları azalırken Fe, Zn ve Cd miktarları bakımından uygulamalara bağlı değişiklik belirlenmemiştir. Bu nedenle çalışmada ağır metal kirliliği bulunan topraklarda P yüklü biyokömürün P gübresi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Dong vd. (2020), farklı yapıştırıcı materyaller yardımıyla çeltik sapı biyokömürü (ÇSB) ile kapladıkları gübrelerin yavaş salım etkinliklerini belirlemek amacıyla çeltik bitkisinde tarla denemesi yürütmüşlerdir. Biyokömür üretiminden önce çeltik sapı 1 cm'den kısa parçalar halinde kesilmiştir. Daha sonra, sınırlı oksijen koşulları altında 400-500 °C arasında 1 saat süre ile yavaş piroliz işlemi ile ÇSB üretilmiştir. Kaplama malzemesini bağlamak için yapıştırıcı olarak üç farklı nişasta (patates, mısır ve manyok nişastası) kullanılmıştır. Biyokömür, hümik asit ve bentonit bir karıştırıcıda farklı oranlarda karıştırılmıştır. Nişasta solüsyonları, karıştırma işlemi sırasında tekrar tekrar püskürtülerek gübre granülleri (%15 N, %15 P₂O₅, %15 K₂O) toza ilave edilmiş ve düzgün bir kaplama elde etmek için karıştırılmıştır. Kaplanmış granüller 90 °C'de 30 dakika kurutulmuştur. Biyokömür, hümik asit, bentonit ve yapıştırıcı tipinin optimum bir karışımını elde etmek için hazırlanan dokuz adet biyokömür kaplı gübrenin sudaki N salımı test edilmiştir. Gübrelerin kümülatif N salım hızının iyileştirilmesi için en uygun karışımın %25 BK, %4 bentonit, %10 hümik asit ve yapıştırıcı olarak mısır nişastası olduğu belirlenmiştir. Optimize edilmiş gübre formülasyonunun salım davranışını kimyasal bir gübre (%15 N, %15 P₂O₅, %15 K₂O) ile karşılaştırmak amacıyla tarla koşullarında bir çeltik denemesi yürütülmüştür. Araştırma sonuçlarına göre elde edilen organomineral gübrenin uygulanması, çeltik gelişiminin kritik aşamaları olan sapa

kalkma ve başaklanma dönemindeki yaprak klorofil miktarını kimyasal gübreye göre önemli ölçüde artırmıştır. Biyokömür bazlı yavaş salınan gübre ile kimyasal gübre karşılaştırıldığında, kardeşlenme ve sapa kalkma aşamalarında çeltik boyunda önemli artışlar gözlenmiştir. Bununla birlikte, gübre uygulamaları arasında çeltik tane verimi ve toprak üstü biyokütle açısından fark belirlenmemiştir. Yürütülen çalışma ile gübreden N salımının, kalınlık ve gözeneklilik gibi kaplamanın yapısal özellikleri tarafından kontrol edilebileceği bildirilmiştir. Araştırmacılar, biyokömür bazlı yavaş salınan gübrenin yalnızca N kaybını azaltmakla kalmayıp, aynı zamanda sonraki çeltik üretim döngüsüne daha fazla N sağladığını belirlemişlerdir.

Lustosa Filho vd. (2019) tarafından yürütülen çalışmada, BK kaynaklı gübreler elde edilmiş ve etkinliği mısır bitkisinde TSP gübresi ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla magnezyum oksit (MgO), TSP, fosforik asit ve kanatlı altlığı (PL) ile karıştırılarak biyokömür elde edilmiştir. Biyokömür kaynaklı gübreler, P:Mg molar oranı 1:1, PL:P molar oranı 1:0.5 olacak şekilde karıştırılmıştır. Biyokömür, 2 saat boyunca 500 °C'de piroliz işlemi ile elde edilmiştir. Elde edilen materyallerin etkinliği sera koşullarında, 3 tekerrürlü olarak Oksisol bir toprakta denenmiştir. Gübre materyalleri 3 P kaynağı (PL+ MgO+ H₃PO₄, PL+TSP+MgO ve TSP) ve 2 P dozu (150 ve 300 mg kg⁻¹ P) olmak üzere içerisinde 1.5 kg toprak bulunan saksılara granül ve toz formda uygulanmış ve 30 gün süreyle inkübasyona bırakılan saksılarda suda çözünür P içerikleri belirlenmiştir. İnkübasyon sonrası saksılara mısır tohumu ekilmiş ve 35 gün boyunca yetiştirilmiştir. Yürütülen çalışmanın sonuçlarına göre biyokömür bazlı gübrelerde suda çözünür P içeriğinin oldukça düşük olduğu ancak TSP'nin ise %86'ya ulaşan yüksek çözünürlük oranına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar biyokömür bazlı gübrelerin yavaş salımlı olduğunu doğrulamıştır. Çalışmada toz halinde toprağa karıştırılarak uygulanan biyokömürün TSP'ye benzer şekilde bitkilere P sağladığı belirlenmiştir. Fosfor ve Mg katkılı biyokömürün granül halinde uygulanması ile P salımı mısır bitkisinin gelişim döneminde TSP'ye benzer etki gösterirken, hasada doğru daha fazla P salımına neden olduğu belirlenmiştir. Mısır bitkisinde agronomik etkinlik bakımından biyokömür bazlı gübreler karşılaştırıldığında; toz haldeki gübrelerde farklılık olmadığı belirlenirken, granül haldeki gübrelerde H₃PO₄ katkısının daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Araştırmacılar, çalışmada kullanıldığı şekliyle biyokömür bazlı gübrelerin P ve Mg ile

pirolizinin, fosfor kullanım etkinliği bakımından fosforlu gübre teknolojilerinin gelişimini desteklemek için yeni bir strateji olabileceğini bildirmişlerdir.

Mikos-Szymańska vd. (2019), yürüttükleri çalışmada, organik katkı maddeleri olarak kahverengi kömür ve çeşitli biyokömürlerin kullanımıyla yeni organomineral gübrelerin hazırlanması için bir yöntem geliştirmeyi ve buğday bitkisinde test etmeyi amaçlamışlardır. Çalışmada re süperfosfat (SP) retiminde kullanılan inorganik hammaddelerle birlikte kahverengi kömür eř zamanlı olarak laboratuvar ölçeğinde harmanlanmış ve granül hale getirilmiştir. Ayrıca, üç tip biyokömür ve bağlayıcı madde olarak da su kullanılarak üre süperfosfat granüllerinin kaplama işlemi yapılmıştır. Elde edilen materyaller: B₁ kaplı SP (B₁- tıbbi bitki materyalinden üretilen biyokömür), B₂ kaplı SP (B₂- sğtten üretilen biyokömür), B₃ kaplı SP (B₃- ađaç talaşından üretilen biyokömür) olarak adlandırılmıştır. Gübre materyallerinin buğday bitkisinin verim bileşenleri üzerindeki etkilerinin araştırılması amacıyla bir sera denemesi yürütülmüştür. Gübreler toprakla karıştırılarak ekim ile birlikte uygulanmıştır. Gübre uygulamaları: T₀-kontrol, T₁ -SP, T₂-konvansiyonel gübre N-P-K-(S):6-12-34-(10), T₃-amonyak içeren kahverengi kömür bazlı gübre (BK+SP+NH₃), T₄-magnezitli kahverengi kömür bazlı gübre (BK + SP + M), T₅-tıbbi bitki biyokömürü kaplı SP, T₆-söğüt biyokömürü kaplı SP, T₇- ađaç talaşı biyokömürü kaplı SP şeklinde yapılmıştır. Ticari gübre (T₂) ve tıbbi bitki biyokömürü kaplı SP gübresini (T₅) ile karşılaştırıldığında, odun talaşı biyokömürü kaplı SP gübresini (T₇) ile bitki başına en yüksek tane verimine ulaşılmıştır. Bitki başına başak sayısı ve bitki boyu üzerine gübre türünün önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, buğdayın, kahverengi kömür bazlı gübreler ve biyokömür kaplı gübrelerin toprağa uygulanmasına olumlu yanıt verdiğini ve bunların gübre üretimi için hammadde olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Dietrich vd. (2020) tarafından yürütülen çalışmanın amağı, BK ve modifiye edilmiş formlarının besin elementleri bakımından yetersiz, kumlu bir toprakta yetiştirilen mısırın gelişimi üzerine etkilerinin araştırılmasıdır. Biyokömürler, kl uzaklaştırmak için hidroklorik asit ile veya organik bileşikleri uzaklaştırmak için etanol ile yıkanmış ve mısır biyogaz atığı ile zenginleştirilmiştir. Çalışma; BK, HCl ile yıkanmış BK (HCl-BK),

etanol ile yıkanmış BK (EtOH-BK) ve biyogaz atığı (digestat) yüklü BK (Dig-BK) olmak üzere dört uygulamadan oluşmuştur. Uygulama yapılmayan toprak negatif kontrol olarak, BK uygulaması ise pozitif kontrol olarak kabul edilmiştir. Biyokömür, mısır koçanlarının 450 °C sıcaklıkta ve 1 saat süre ile pirolizinden elde edilmiştir. Etanol ve HCl ile modifiye edilmiş biyokömürlerin üretilmesi için biyokömür, 0.1 M etanol veya 0.1 M HCl ile 1:9 oranında yıkanmıştır. Her iki biyokömür türü daha sonra çözeltiden vakumla ayrılarak sabit ağırlığa gelinceye kadar 80 °C'de kurutulmuştur. Biyogaz atığı yüklü biyokömür üretimi için mısır silajı digestatına batırılan BK sıvı fraksiyonunun içerisinde 7 gün boyunca bekletilmiştir. Elde edilen zenginleştirilmiş BK kullanılmadan önce kurutulmuştur. Sera koşullarında yürütülen çalışmada 6 günlük bir çimlenme evresinin ardından, bitkiler saksılara nakledilmiştir. Saksılar toprak ve biyokömür ile 19:1 karışım oranında doldurulmuştur. Mısır bitkisinin 35 gün süre ile yetiştirilmesinden sonra farklı BK uygulamalarının bitki verimliliği üzerindeki etkileri en çok Dig-BK'de belirgin olurken, bitki biyokütlesi, negatif kontrole göre iki kattan fazla artmıştır. Benzer şekilde, Dig-BK uygulamasında bitkilerin yaprak alanı değerleri önemli ölçüde artmıştır. Dig-BK uygulamasında kök/sürgün oranının önemli ölçüde daha düşük olması toprak altından toprak üstü biyokütle üretimine bir kayma olduğu yönünde yorumlanırken, genel toprak altı üretkenliği diğer uygulamalardan daha yüksek olmuştur. Dig-BK modifiye edilmiş üç biyokömürden en verimli olanı olarak ön plana çıkmıştır. Buna karşılık, BK uygulamasının aksine, HCl-BK ve EtOH-BK genel bitki verimliliği üzerinde etkisiz olmuştur. Bitkinin N alımı, Dig-BK tarafından önemli ölçüde artırılırken, diğer biyokömürler negatif kontrole göre N konsantrasyonunu azaltmış veya muhafaza etmiştir. Araştırma sonuçları değerlendirildiğinde, zenginleştirilmiş BK, artan bitki besin alımı nedeniyle verimde önemli bir artışa neden olmuş ve besin maddesi açısından fakir kumlu topraklarda bitkisel üretim için umut verici bir strateji olabileceği sonucuna varılmıştır.

Jia vd. 2020, yavaş salımlı gübre elde etmek amacıyla üreyi kaplama malzemesi olarak farklı biyokömürler kullanmış ve N salım özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. Bu amaçla dört piroliz sıcaklığında (400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C) altı farklı atıktan (çeltik samanı, tavuk gübresi, şilempe, bambu, kargı kamışı ve şeker kamışı küspesi) 24 adet biyokömür hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Biyokömür malzemeleri ile kaplanmak üzere üre gübresi kaplama makinesine eklenmiş üzerine

nişasta püskürtülmüştür. Daha sonra biyokömür eklenmiş ve bu işlem 2-3 kez tekrarlanmıştır. Hazırlanan biyokömür kaplı gübrelerin N salma özellikleri hidrostatik çözünme testi ve toprak kolonunda sızma deneyi ile değerlendirilmiştir. Düşük piroliz sıcaklığında hazırlanan biyokömürün düşük spesifik yüzey alanı nedeniyle kaplama malzemesi olarak uygun olmadığı belirlenmiştir. Değerlendirme sonuçlarına göre bambu, şilempe ve çeltik samanının 600°C'de pirolizinden elde edilen biyokömürler kaplama bakımından uygun malzemeler olarak seçilmiştir. Çalışma sonucunda araştırmacılar tarafından bu üç materyal arasından yüksek yüzey alanına, hidrofilik oksijen içeren fonksiyonel gruplara ve düşük pH'a sahip olması nedeniyle şilempe biyokömürünün ürenin kaplanması için en uygun malzeme olduğu belirlenmiştir.

Petrus vd. (2020), yürüttükleri bir çalışmada kaplama ve karıştırma olmak üzere iki yöntemle çeltik kavuzu biyokömürünü (ÇKB) azot salımını kontrol etmek amacıyla kullanmışlardır. Karışım granül gübreler; ÇKB, üre ve bağlayıcı olarak kil kullanılan çeşitli bileşimlerden oluşurken, kaplı gübreler ise; üre, biyogaz atık çamuru ve kil materyallerinin çeşitli BK bileşimleri ile kaplanması ile elde edilmiştir. Biyokömür 300 °C sıcaklıkta 24 saat yavaş piroliz yöntemiyle üretilmiştir. Azot kaynağı olarak üre gübresi kullanılmıştır. Çeltik kavuzu biyokömürü ve kil öğütülüp elendikten sonra üre ile farklı bileşimlerde granülatör yardımıyla karıştırılmıştır. Çalışmada, karışım olarak elde edilen gübreler; 1) %20 BK + %60 üre + %20 kil, 2) %40 BK + %40 üre + % 20 kil, 3) %50 BK + %30 üre + %20 kil, kaplama olarak elde edilen gübreler; 4) %20 BK + %80 kil, 5) %50 BK + % 50 kil ve 6) %60BK + %40 kil olmak üzere 6 konudan oluşmuştur. Kaplı gübrelerin üretilmesi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak üre, çamur ve kil %70: %20: %10 oranı ile karıştırılmıştır. Daha sonra bağlama işlemini kolaylaştırmak için karışıma su ilave edilmiş ve karışım granül hale getirilmiştir. İkinci aşamada bu granüller, BK ve kil karışımı ile kaplanmıştır. Hazırlanan materyallerin tümü her üç günde bir 100 mL su ile süzülüş ve N içeriği bakımından analiz edilmiştir. Tüm gübreler arasında, %20 BK+ %80 kil bileşimine sahip kaplanmış gübre, en yavaş besin difüzyonunu göstermiştir. Sonuçlar, her iki yöntemin de N'yi uzun süre tutma kabiliyetini artırdığını göstermiştir. Çalışma sonuçlarına karışım olarak elde edilen gübrelerde optimum miktar %40 BK+%40 üre+%20 kil uygulaması ile elde edilmiştir. Daha fazla BK ilavesi, ilk salım dışında salım oranını etkilememiştir. Kaplamalı gübre ile yapılan

testler, kaplamadaki BK içeriğinin azalmasının azot salımını yavaşlattığını göstermiştir. Bu durumun yüksek biyokömür içeriklerinde, kaplamayı azot sızdıracak şekilde daha kırılabilir hale getiren hidrofobiklik özelliğinden ileri geldiği bildirilmiştir. En yavaş azot salımı %80 kil + %20 BK içeriği ile elde edilmiştir. Yüksek kil içeriğinin ayrıca azotun toprağa hızlı salımını önlemek için bir bağlayıcı görevi gördüğü tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda araştırmacılar tarafından gübre kullanım etkinliğini artırmak için BK'nin olası bir yavaş salımlı materyal olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.

Pogorzelski vd. (2020), tarafından yürütülen çalışmanın amacı, BK bazlı bir organomineral fosforlu gübre üretmek ve etkisini TSP ile karşılaştırmaktır. Bu amaçla BK'nin TSP ile iki formda (harman ve kaplama) ve ağırlıkça üç oranda (%5, %15 ve %25) granüle edilmesinin P salım kinetiği ve bitki gelişimi üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Zıt P tamponlama kapasitesine sahip iki toprak (killi ve kumlu tınlı) ve 5 P dozu (0, 20, 40, 80 ve 120 mg kg⁻¹) ile yavaş P salma kinetiği sunan organomineral gübrenin etkinliğini araştırmak için bir sera denemesi yürütülmüştür. Biyokömür içerikli gübreler, TSP'nin BK ile üç oranda (BK'nin %5, %15 ve %25'i) karıştırılması veya kaplanması ile elde edilmiş olup, harmanlanmış olanlar B5, B15 ve B25, kaplamalı olanlar C5, C15 ve C25 olarak adlandırılmıştır. Kinetik salım mekanizmasının bir sonucu olarak, C15 ve C25 kaplı gübreler aynı kinetik profilleri göstermiştir ki bu da P salımını kontrol etmek için %15 BK oranının yeterli olduğunu düşündürmüştür. Sera denemesi için C15 organomineral gübresi seçilmiştir. Kısa ve orta vadede TSP ve BK kaplı gübrenin agronomik performansını değerlendirmek amacıyla iki ürün ardışık ekilmiştir. Sera koşullarında 60 gün süreyle darı, ardından 30 gün süreyle mısır yetiştirilmiştir. Darıda C15, özellikle yüksek P tamponlama kapasitesine sahip toprakla, TSP ile karşılaştırıldığında bitkinin P alımını ve geri kazanılan P'yi sırasıyla %10 ve %20 artırmıştır. Kumlu toprakta, C15 ve TSP gübreleri verim, P alımı ve P geri kazanım oranı açısından aynı performansı göstermiştir. Mısır bitkisinde, yeşil aksam kuru maddesi ve P birikimi, artan P dozları ile artış göstermiştir. Çalışma sonucunda fosfor geri kazanımının P dozlarından etkilenmezken toprak tipinden etkilendiği ve BK'nin çözünür P gübreleri ile birleştirilmesinin killi toprakta P kullanım etkinliğini artırdığı bildirilmiştir.

Xiang vd. 2020 tarafından yürütülen çalışmada, biyokömür bazlı üre gübresi infiltrasyon yöntemi ile hazırlanmış ve morfolojisi, biyokömür yüzeyindeki fonksiyonel grupları, termal stabilitesi ve elementel bileşimi karakterize edilmiştir. Biyokömür hammaddesi olarak çeltik kavuzu kullanılmıştır. Kurutulan çeltik kavuzu öğütülerek toz haline getirilmiş daha sonra, 60 dakika boyunca 400 °C sıcaklıkta piroliz edilmiştir. Biyokömür bazlı üre gübresi üre:biyokömür kütle oranı 2:1 olacak şekilde hazırlanmıştır. 140 °C'de eritilen üre, 135 °C, 140 °C, 145 °C, 150 °C ve 155 °C'de olmak üzere kurutma fırınında tüplere dökülmüştür. Erimiş üre, BK'nın gözeneklerine sızarak ve BK yüzeyinde küçük homojen boyutlu parçacıklar oluşturarak gübre içinde eşit olarak dağıldığı belirlenmiştir. İnfiltrasyon sıcaklığının 150 °C'yi aştığı durumlarda erimiş ürenin BK yüzeyinde deaminasyon reaksiyonuna geçerek, farklı türde amidlerin oluşumuna neden olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen gübrenin kızılötesi spektrumu, yeni kimyasal bağın ilk kimyasal bağla örtüşmesi nedeniyle 155 °C'nin altında önemli bir farklılık göstermemiştir. Biyokömür bazlı gübredeki maksimum N içeriğinin, %29.2'ye ulaştığı belirlenmiştir. Araştırmacılar BK bazlı yavaş salımlı gübrenin tarımsal üretimde bitkilerin N ihtiyacını karşılamak için uygun bir materyal olduğunu bildirmişlerdir.

Sepúlveda-Cadavid vd. (2021) tarafından mısır sapı biyokömüründen (MSB) üretilen yavaş salımlı P gübresinin mineral gübrelemeye göre toprakta P yararlanımı ve ıspanak bitkisinde yaprak N, P, K, protein ve askorbik asit üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla bir çalışma yürütülmüştür. Mısır sapsarı, 500 °C'de 30 dakika süreyle piroliz edilmiştir. Yavaş salımlı gübreyi üretmek için, mısır sapsarı biyokömürü 48 saat boyunca 1:40 katı:çözelti oranında doymuş KH_2PO_4 çözeltisine (400 mg P L^{-1}) daldırılmıştır. Ispanak bitkisi ile 70 gün boyunca serada yürütülen çalışmada konular; 1) optimum NPK (kontrol), 2) MSB+optimum NPK ve 3) üretilen YSG+NK olmak üzere belirlenmiştir. Fosfor kaynağı olarak TSP ve K kaynağı olarak potasyum klorür uygulanmıştır. İnkübasyondan sonra, başlangıçtaki yarayışlı P konsantrasyonunu belirlemek için her uygulamadan toprak örneği alınmıştır. Saksılara 5 kg toprak doldurulmuş ve her saksıya bir adet ıspanak fidesi dikilmiştir. Deneme boyunca her 10 günde bir toprak örnekleri alınarak toprakta yarayışlı P belirlenmiştir. Bu sürenin ardından ıspanak bitkilerinin yaprakları hasat edilmiştir ve yine hasat sonrası toprak örnekleri alınmıştır. Uygulamaların, sera denemesinin başlangıcında toprak P yarayışlılığını benzer bir

seviyeye yükselttiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, 10. günden sonra P yarayırlılığı optimum NPK ve MSB+NPK uygulamaları için önemli ölçüde azalmıştır. Buna karşılık, YSG+NK uygulamasında, yüksek bir P yarayırlılığının devam ettiği tespit edilmiştir. Hasat sonrası kontrol uygulaması ile karşılaştırıldığında, YSG+NK uygulamasında yarayırlı P konsantrasyonunun %52 oranında önemli ölçüde arttığı belirlenirken, MSB+NPK uygulamasının P yarayırlılığını önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir. MSB+NPK uygulaması ile karşılaştırıldığında, YSG+NK uygulamasında yarayırlı P konsantrasyonunun %91 oranında önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Deneme sonunda bitki gelişimi ve verim sonuçları değerlendirildiğinde YSG+NK uygulamasının, ıspanak bitkilerinin kuru ağırlılığını, MSB+NPK ve kontrol uygulamalarına göre sırasıyla %21 ve %59 oranında önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir. Ek olarak, YSG+NK uygulaması, kontrol ve MSB+NPK uygulamalarına göre ürün verimini ($t\ ha^{-1}$) %34 ve %17 oranında artırmıştır. Yaprak P konsantrasyonu bakımından kontrol ve MSB+NPK uygulamaları arasında önemli farklılıklar gözlenmezken, YSG+NK uygulamasında %283 ve %138'lik önemli bir artış gözlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen BK bazlı yavaş salımlı gübrenin P konsantrasyonunu ve alımını artırmadaki performansı, toprakta P yarayırlılığının artmasıyla ilişkilendirilmiş olup tropikal topraklarda ıspanak bitkisinin P kullanım etkinliğini artırmada P'nin biyokömür matrisine dahil edilmesinin etkili bir strateji olduğu bildirilmiştir.

Gamage vd. (2021), çeltik kavuzu biyokömürü (ÇKB) kaplı üre ve çeltik samanı kompostunun (ÇSK) TSP ve potasyum muriatı (MOP) ile birlikte uygulanmasının toprak verimliliği üzerindeki etkilerini çeltik bitkisi ile değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Çeltik kavuzu pirolizi 550 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Öğütölen ve elenmiş ince bir toz halindeki BK üre için bir kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır. Üre gübresinin BK ile kaplanması nişasta yardımıyla gerçekleştirilmiş ve 1.0 cm çapında granüller manuel olarak elde edilmiştir. Yavaş salımlı kaplı gübreler BK:üre oranı 2:1 olacak şekilde hazırlanmıştır. Sera denemesi için alınan toprak örnekleri 15 kg toprak alan saksılara yerleştirilmiş ve topraklar suyla doğgun hale getirilerek bir hafta dengeye gelmesi beklenmiştir. Petri kaplarında bir hafta süreyle büyütölen çeltik fideleri her saksıya üç bitki olacak şekilde dikilmiştir. Sera denemesinde uygulamalar 4 tekerrür ve 5 konudan oluşmuştur: 1) İnorganik gübre (üre+TSP+MOP), 2) ÇKB kaplı üre+TSP+MOP, 3)

ÇSK+üre+TSP+MOP, 4) ÇKB kaplı üre+TSP+MOP+ÇSK, 5) kontrol (gübresiz). Gübreler, kontrol hariç tüm saksılara üre (46 g N/100 g), TSP (20 g P/100 g) ve MOP (60 g K/100 g) olacak şekilde toprak yüzeyine uygulanmıştır. Biyokömür kaplı üre 2 ve 4 numaralı uygulamalara, saksı başına önerilen miktarın üçte biri kadar uygulanmıştır. Çeltik samanı kompostu yetiştirme dönemi boyunca 3 ve 4 numaralı uygulamalara 2 ton ha⁻¹ oranında 2 kez uygulanmıştır. Çeltik tane verimi 4 numaralı (ÇKB kaplı üre+TSP+MOP+ÇSK) uygulamada önemli ölçüde daha yüksek olarak belirlenirken 2, 3 ve 1 numaralı uygulamalarda önemli bir fark belirlenmemiştir. En düşük verim, kontrol uygulamasından elde edilmiştir. Uygulama 4 için ortalama toplam kuru biyokütle, diğer tüm uygulamaların ortalamalarından önemli ölçüde daha yüksek olmuştur. Uygulama 2 (ÇKB kaplı üre+TSP+MOP) için ortalama toplam kuru biyokütlenin, kontrolden önemli ölçüde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca gübre materyallerinden N kayıpları da bir sızma deneyi ile test edilmiştir. Sızma testi sonuçlarına göre uygulamalar birbirinden önemli ölçüde farklılık göstermiştir. İnorganik gübrenin en yüksek NO₃-N sızma değerine sahip olduğu ve bunu sırasıyla ÇKB kaplı üre ve ÇSK'nın izlediği belirlenmiştir. Araştırmacılar tarafından inorganik gübreye göre BK kaplı gübrenin sızma nedeniyle yeraltı suyu NO₃ kirliliğini azaltma potansiyeline sahip yavaş salımlı bir azotlu gübre olarak kullanılabilceği bildirilmiştir.

Mounirou vd. (2023) marul bitkisinde yürüttükleri çalışmada, organik kaynakların (keçi gübresi ve keçi gübresinden elde edilen BK) tek başına ve inorganik gübreler ile kombine uygulamalarının bitki gelişimi ve mineral element konsantrasyonları üzerine etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada keçi gübresi ve BK, marul fidelerinin dikiminden 2 gün önce sırasıyla 5 ton ha⁻¹ ve 10 ton ha⁻¹ dozlarında ayrı ayrı ve birlikte uygulanmıştır. Bu uygulamalarla birlikte %100 gübre NPK (100 kg N ha⁻¹, 100 kg P₂O₅ ha⁻¹ ve 100 kg K₂O ha⁻¹), %50 NPK ve %0 NPK (kontrol) konuları da uygulanmış ve homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Marul dikiminden 60 gün sonra bitkiler hasat edilmiş, verim, bitki ağırlığı, bitki çapı, yaş ve kuru ağırlık parametreleri ile bitki yapraklarının toplam besin elementi konsantrasyonları (N, P, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn) belirlenmiştir. Çalışma sonucuna göre keçi gübresi ve BK uygulamaları ile NPK'nın kombinasyonlarının, marul bitkisinin verim, baş ağırlığı ve çapını önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. En yüksek verim ve baş ağırlığı %100 NPK+keçi gübresi+BK kombinasyonu ile belirlenmiştir. Bitki analiz

sonuçlarına göre organik gübre uygulamaları, toplam N konsantrasyonunu kontrole göre artırmıştır. Organik gübre ve NPK uygulamaları toplam P konsantrasyonunu önemli ölçüde etkilemiş, kontrol ile karşılaştırıldığında, marul bitkisinin toplam P konsantrasyonunu artırmıştır. Bitkinin toplam K konsantrasyonunun organik gübre uygulanan bitkilerde kontrole göre önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Araştırma bulguları, keçi gübresi ve BK'nın tek başına uygulanmasının marulun gelişim parametrelerini, bitkilerin N, P ve K içeriğini önemli ölçüde artırdığını göstermiştir.

Sahin vd. (2023) buğday ve mısırın gelişimi bakımından fosforla zenginleştirilmiş çeltik kavuzu biyokömürünü (ÇKB) değerlendirmek ve diğer P kaynakları (TSP ve H₃PO₄) ile karşılaştırmak amacıyla bir çalışma yürütmüşlerdir. Çeltik kavuzu biyokömürü 300 °C'de 3 saat piroliz işlemi ile elde edilmiştir. Fosforla zenginleştirme işlemi için 500 g ÇKB'ne 84 ml H₃PO₄ ilave edilmiş, sonrasında 50 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Sera koşullarında yürütülen çalışmanın konuları; kontrol, TSP, H₃PO₄ ve fosforla zenginleştirilmiş ÇKB olarak belirlenmiş ve tüm kaynaklardan 200 mg P kg⁻¹ olacak şekilde saksılara uygulanmıştır. Sera denemesinde saksılarda öncelikle buğday yetiştirilmiş, hasattan sonra uygulamaların bakiye etkisini belirlemek amacıyla aynı saksılara mısır tohumu ekilmiştir. Buğdayda saksılara 100 mg N kg⁻¹ amonyum nitrattan, 100 mg N kg⁻¹ potasyum nitrattan uygulanmıştır. Mısırdaki amonyum nitrat ve potasyum nitrat sırasıyla 200 ve 100 mg N kg⁻¹ olacak şekilde uygulanmıştır. Hasattan sonra bitkilerin yaş ve kuru ağırlıkları belirlenmiştir. Denemeden elde edilen sonuçlara göre fosforla zenginleştirilmiş ÇKB'nin her iki üründe de bitki kuru ağırlığını önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir. Buğdayda kontrol ile karşılaştırıldığında en yüksek P konsantrasyonu fosforla zenginleştirilmiş ÇKB uygulamasından elde edilirken (6.38 g kg⁻¹), benzer şekilde bakiye etkiler mısırdaki da görülmüştür (3.18 g kg⁻¹). Her iki bitkide de uygulamalar N ve K konsantrasyonlarını önemli ölçüde etkilememiştir. Buğdayda P kaynakları, kalsiyum konsantrasyonunu önemli ölçüde artırırken, mısırdaki önemli bir etki belirlenmemiştir. Farklı P kaynaklarının bitkinin Fe konsantrasyonuna etkisi bakımından değerlendirme yapıldığında, buğdayda önemli bir fark belirlenmemiş, mısırdaki ise H₃PO₄ ve TSP uygulanan bitkilerde Fe konsantrasyonu azaldığı tespit edilmiştir. Fosfor uygulamalarının hem buğdayın hem de mısırın Zn konsantrasyonunu azalttığı belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, fosforla zenginleştirilmiş ÇKB'nin, toprak pH'sını düşürerek toprakta ve bitkide P

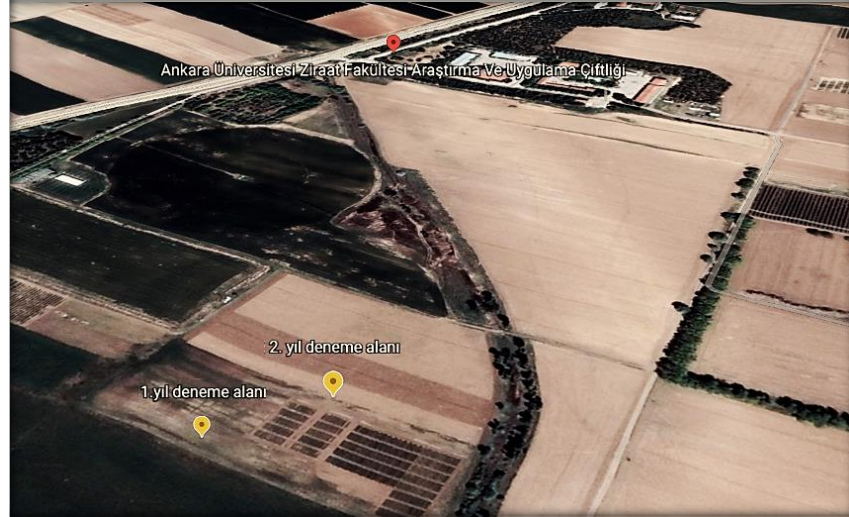
konsantrasyonunu artırması nedeniyle alternatif ve evre dostu bir P kaynağı olabileceği araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Deneme alanı

Denemeler 2018-2019 ile 2019-2020 yıllarında denizden ortalama yüksekliği 1055 metre olan ve Ankara Haymana karayolunun 45. kilometresinde yer alan Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Haymana Araştırma ve Uygulama Çiftliğinde kuru koşullarda iki yıl süreyle yürütülmüştür (Şekil 3.1)



Şekil 3.1 Denemelerin yürütüldüğü yere ait uydu görüntüsü (25.05.2020 Google Haritalar)

3.1.2 Deneme alanı toprak özellikleri

Deneme alanını temsil edecek şekilde ekim öncesinde alınan toprak örneklerinin bazı fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Toprak analizi sonuçlarına göre birinci yıl deneme toprağı kil bünyeli, hafif alkalın, tuzsuz, orta kireçli, organik madde, azot, fosfor, demir, çinko ve mangan bakımından yetersizken; bakır, potasyum, kalsiyum ve magnezyum konsantrasyonları ise fazla bulunmuştur. İkinci yıl deneme toprağı killi tın bünyeli, tuzsuz, hafif alkalın, fazla kireçli, organik madde, azot, fosfor, demir ve mangan konsantrasyonu az, çinko konsantrasyonu çok az, bakır

konsantrasyonu yeterli, potasyum, kalsiyum ve magnezyum konsantrasyonları ise fazla bulunmuştur.

Çizelge 3.1 Deneme alanı topraklarının fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Toprak Özelliği	Birim	1.Yıl	2.Yıl	
Tekstür	% Kil	45.6	32.6	
	% Silt	29.2	27.0	
	% Kum	25.2	40.4	
pH		7.91	7.84	
Elektriksel İletkenlik (EC)	dS m ⁻¹	0.67	0.72	
Kireç (CaCO ₃)	g kg ⁻¹	111	194	
Organik Madde	g kg ⁻¹	14.0	14.4	
Toplam Azot (N)	g kg ⁻¹	0.80	0.70	
	Fosfor (P)	mg kg ⁻¹	5.08	4.52
Bitkiye Yarayışlı	Demir (Fe)	mg kg ⁻¹	2.55	3.23
	Çinko (Zn)	mg kg ⁻¹	0.46	0.03
	Mangan (Mn)	mg kg ⁻¹	7.27	5.61
	Bakır (Cu)	mg kg ⁻¹	2.46	1.22
	Potasyum (K)	mg kg ⁻¹	1172	432
	Değişebilir	Kalsiyum (Ca)	mg kg ⁻¹	5777
Magnezyum (Mg)		mg kg ⁻¹	2049	1065

3.1.3 Deneme alanına ait meteorolojik veriler

Denemelerin kurulduğu Ankara İli Haymana İlçesi karasal iklime sahiptir. Denemelerin yürütüldüğü yörede buğday yetiştirme dönemine ait yağış ve sıcaklık verileri ile uzun yıllar ortalamaları çizelge 3.2’de verilmiştir. Denemenin yürütüldüğü birinci yılda en düşük ortalama sıcaklık Ocak ayında -0.8 °C olurken, en yüksek ortalama sıcaklık Ağustos ayında 20.7 °C olmuştur. İkinci yılda en düşük ortalama sıcaklık Ocak ayında (-2.1 °C) belirlenirken, en yüksek ortalama sıcaklık Temmuz ayında (23.1 °C) belirlenmiştir.

Uzun yıllar yağış ortalamasına göre en yüksek yağış Mayıs ayında (43.7 mm), en düşük yağış Ağustos (7.8 mm) ayında ölçülmüş ve toplam yıllık yağış miktarı 296.2 mm olmuştur. Denemenin yürütüldüğü birinci yıl en yüksek yağış Aralık ayında (54.4 mm), en düşük yağış Mayıs ayında (3.8 mm) ölçülmüştür. Uzun yıllar yağış ortalaması ile karşılaştırıldığında, birinci yılda ölçülen 315 mm yıllık yağış miktarının uzun yıllar ortalamasından 18.8 mm daha yüksek (%6.35) olduğu belirlenmiştir. İkinci yılda en

düşük yağış Temmuz-Ağustos aylarında (0.6-0 mm) en yüksek yağış Mayıs ayında (47.2 mm) ölçülmüştür. Yıllık toplam yağış miktarı 248.9 mm ile uzun yıllar ortalamasından 47.3 mm daha düşük (% 15.96) olmuştur.

Çizelge 3.2 Deneme alanına ait meteorolojik veriler

Aylar	1.yıl (2018-2019)		2.yıl (2019-2020)		Uzun Yıllar Ortalaması (2005-2020)	
	Ort. Sıcaklık °C	Yağış mm	Ort. Sıcaklık °C	Yağış mm	Ort. Sıcaklık °C	Yağış mm
Ekim	12.1	70.2	11.5	9.2	11.8	29.7
Kasım	6.5	14.0	6.8	34.4	5.6	18.9
Aralık	1.0	54.4	1.0	22.0	0.9	27.3
Ocak	-0.8	35.8	-2.1	17.6	-1.1	32.3
Şubat	2.2	36.8	0.6	41.4	1.1	21.8
Mart	4.6	20.6	5.5	15.6	5.0	41.6
Nisan	7.8	23.4	8.2	32.4	9.7	26.1
Mayıs	15.0	3.8	13.2	47.2	14.4	43.7
Haziran	18.7	15.0	17.2	33.0	18.4	37.4
Temmuz	19.2	31.8	23.1	0.6	22.3	9.6
Ağustos	20.7	9.2	22.7	0.0	22.6	7.8
Toplam		315		248.9		296.2

3.1.4 Denemede kullanılan bitki materyali

Çalışmada Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü tarafından tescil ettirilen Tosunbey ekmeklik buğday çeşidi kullanılmıştır. Çeşidin genel özellikleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Tosunbey ekmeklik buğday çeşidinin bazı özellikleri

Çeşit Sahibi Kuruluş	: Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü
Tescil Yılı	: 2004
Morfolojik Özellikleri	: Kılçıklı ve beyaz kavuzlu, beyaz ve sert taneli orta boyludur.
Tarımsal Özellikleri	: Soğuğa, kurağa ve yatmaya dayanıklılığı ile gübreye reaksiyonu iyidir.
Verim Durumu	: Kuru şartlarda 350-450 kg da ⁻¹ , sulu şartlarda 350-700 kg da ⁻¹ verim alınır.
Hastalık Zararlı Durumu	: Sarı ve kara pasa orta dayanıklı, kahverengi pasa hassastır.
Teknolojik Özellikleri	: Bin tane ağırlığı 30-35 g, hektolitre ağırlığı 79-80 kg ve protein oranı %13-14'tür.
Tavsiye Edilen Bölgeler	: İç Anadolu ve Geçit Bölgelerinin yarı taban, taban ve sulama yapılabilen alanlarına tavsiye edilmektedir.

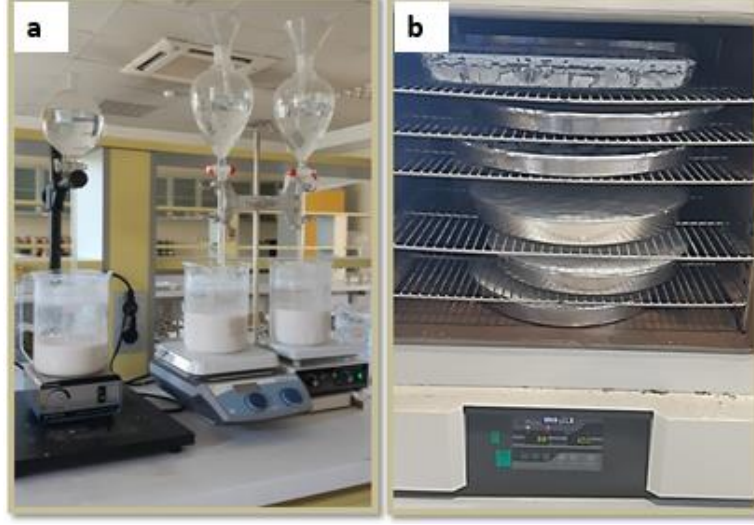
3.1.5 Tarla denemelerinde kullanılan gübre materyalleri

Bu çalışmada taban gübresi olarak Ü-nHAP, BK-DAP ve DAP, üst gübrelemede ise BK-üre ve üre gübrelere deneme planında belirtildiği gibi buğday bitkisine uygulanmıştır.

3.2 Yöntem

3.2.1 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatitin (Ü-nHAP) hazırlanması

Nano hidroksiapatit, Liu ve Lal (2014) tarafından bildirildiği şekilde elde edilmiştir. İlk olarak 0.6 M 500 ml H₃PO₄ ile 1 M 500 ml Ca(OH)₂ çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra H₃PO₄ çözeltisi ayırma hunisine konulmuş ve saniyede 1 damla olacak şekilde kalsiyum hidroksit çözeltisinin üzerine damlatılmıştır. Oda sıcaklığındaki bu çözeltiler manyetik bir karıştırıcı ile 700 rpm hızında karıştırılmıştır (Şekil 3.2a). Birbirine karışan iki çözeltinin pH değeri 10 N sodyum hidroksit (NaOH) ile 12'ye ayarlanmıştır. Çözelti silindire aktarılıp katı kısmın çökmesi beklenmiştir. Üstte kalan berrak kısım dökülerek katı kısım saf su ile yıkanmış ve bu işlem 5 defa tekrar edilerek çökmeden kalan maddelerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Temiz bir tepsiye yayılan hidroksiapatit 100 °C'de 12 saat kurutulmuş (Şekil 3.2b) ve daha sonra 0.5 mm incelikte öğütülerek sonraki işlemlerde kullanılmak üzere cam kavanozlarda muhafaza edilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.2 Çöktürme yöntemi ile nHAP sentezlenmesi (a) ve kurutma işlemi (b)



Şekil 3.3 Toz haldeki nHAP'ın görüntüsü

Elde edilen toz haldeki nano hidroksiapatit, DAP gübresindeki azot ve fosfor (N ve P_2O_5) miktarına yakın orantıyı sağlayacak şekilde üre çözeltisiyle zenginleştirilmiştir. Bu amaçla, 100 g HAP'a 24 g üre gübresi ilave edilmiş ve granül stabilitesini sağlamak amacıyla da 10 g öğütülmüş çeltik kavuzu eklenmiştir. Kullanılan tüm materyaller homojen bir şekilde mekanik olarak hamur kıvamı alıncaya kadar karıştırılmıştır. Hamur kıvamındaki karışımın basınçlı bir sistemden geçirilmesi ile elde edilen 3-5 cm boyundaki peletler parsel mibzeri ile uygulamayı kolaylaştırabilmek için granül hale getirilmiştir (Şekil 3.4). Granül hale getirilen Ü-nHAP gübresinde fosfor ve azot analizleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 3.4'te verilmiştir. Çizelge incelendiğinde elde edilen sonuçların DAP gübresindeki P/N oranına (2.55) yakın olduğu (2.47) belirlenmiştir.



Şekil 3.4 Üre ile zenginleştirilmiş ve granül hale getirilmiş nano hidroksiapatitin görüntüsü

Çizelge 3.4 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatite ilişkin analiz sonuçları

Besin Elementi	Birim	Miktar
Toplam Azot (N)	%	8.10
Toplam Fosfor (P ₂ O ₅)	%	20.01

3.2.2 Biyokömürün hazırlanması ve gübrelerin kaplanması

3.2.2.1 Biyokömürün hazırlanması

Çeltik kavuzu öncelikle çelik iç aksama sahip değirmende öğütülmüş ve 0.5 mm'lik elekten elenmiştir. Elenen çeltik kavuzundan biyokömür, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü laboratuvarında yavaş piroliz yöntemi ile (300 °C, 3 saat) Gunes vd. (2014) tarafından belirtildiği şekilde elde edilmiştir.

3.2.2.2 Biyokömür ile kaplanmış DAP (BK-DAP) gübresinin hazırlanması

DAP gübresinin çeltik kavuzundan elde edilen biyokömür ile kaplanması işleminde suda çözünebilen, kıvamlaştırıcı ve bağlayıcı özellik gösteren dekstrin kullanılmıştır. Biyokömürün %0.3'lük dekstrin çözeltisi ile DAP gübresine yapışması sağlanmıştır. Bu işlem için 100 g DAP gübresi tartılmış ve üzerine 25 g BK ilave edilmiştir. Kaplamanın homojen bir şekilde yapılabilmesi için dekstrin çözeltisi (10 ml) püskürtülürken gübrenin içerisinde bulunduğu kap sürekli elle çalkalanmıştır. Bu işlem sonucunda DAP gübresi

biyokömür ile kaplanmıştır. Kaplanan gübreler laboratuvar koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan kaplı gübreler 2 mm'lik elekten elenerek gübreye yapışmadan kalan biyokömür uzaklaştırılmıştır. Gübrenin kaplanmasında kullanılan biyokömür miktarı ağırlık artışı esasına göre %10 olarak belirlenmiştir. Biyokömür ile kaplanan DAP gübresi Şekil 3.5'te, analiz sonuçları ise Çizelge 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5 Biyokömür ile kaplanmış DAP gübresi

Çizelge 3.5 Biyokömür kaplı DAP gübresine ilişkin analiz sonuçları

Besin Elementi	Birim	Miktar
Toplam Azot (N)	%	16.5
Toplam Fosfor (P ₂ O ₅)	%	41.5
Suda Çözünebilir Fosfor (P ₂ O ₅)	%	39.7

3.2.2.3 Biyokömür ile kaplanmış üre (BK-üre) gübresinin hazırlanması

Çeltik kavuzu biyokömürünün %0.3'lük dekstrin çözeltisi ile üre gübresine yapışması sağlanmış ve laboratuvar koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Bu işlem için 100 g üre gübresi tartılmış ve üzerine 25 g BK ilave edilmiştir. Kaplamanın homojen bir şekilde yapılabilmesi için dekstrin çözeltisi (10 ml) püskürtülürken gübrenin içerisinde bulunduğu kap sürekli elle çalkalanmıştır. Bu işlem sonucunda biyokömür ile kaplanan üre gübresi Şekil 3.6'da görülmektedir. Kurutulan kaplı gübreler 2 mm'lik elekten elenerek gübreye tutunmadan kalan biyokömür uzaklaştırılmıştır. Elde edilen biyokömür kaplı üre gübresinde toplam azot %42.2 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.6 Biyokömür ile kaplanmış üre gübresi ve kurutma işlemi

3.2.3 Tarla denemeleri

Denemeler tesadüf blokları deneme deseninde 5 tekerrürlü olarak ve iki ayrı deneme olacak şekilde kurulmuştur. Deneme 1’de Ü-nHAP gübresi ve Deneme 2’de BK-DAP gübreleri taban gübresi olarak deneme planında belirtilen miktarlarda uygulanmıştır (Çizelge 3.6 ve 3.7). Tosunbey ekmeklik buğday çeşidi, 5.00 m uzunluğundaki ve 1.20 m genişliğindeki parsellere 15 cm sıra aralığında ve her parselde 6 sıra olacak şekilde, parsel ekim mibzeri ile 22 kg da⁻¹ ekim sıklığında ekilmiştir (Şekil 3.7). Denemelerde yapılan tüm işlemlere ait tarihler Çizelge 3.8’de verilmiştir.

Toprak analiz sonuçları baz alınmakla beraber İç Anadolu şartlarında kuru koşullarda buğday yetiştiriciliğinde fosforlu gübre uygulaması dekara 6-8 kg P₂O₅ verilmesi şeklindedir. Denemelerde fosfor için dekara 8 kg P₂O₅ miktarı baz alınarak DAP gübresi ekimle birlikte uygulanmış ve bu uygulama aynı zamanda referans uygulama olarak kabul edilmiştir. Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatit ve biyokömür kaplı DAP gübreleri ise hem referans uygulamaya eşit hem de azalan miktarlarda ekimle birlikte uygulanmıştır. Her iki denemeye de karşılaştırma yapmak amacıyla kontrol uygulaması (gübresiz) dahil edilmiştir.

Çizelge 3.6 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatite ilişkin deneme konuları (Deneme 1)

Fosfor Dozu (P ₂ O ₅ da ⁻¹)	Taban Gübreleme	Üst Gübreleme (15 kg da ⁻¹)
Kontrol	Uygulama yok	Uygulama yok
8	DAP*	Üre
8	Ü-nHAP	Üre
6	Ü-nHAP	Üre
4	Ü-nHAP	Üre
8	DAP	BK-üre
8	Ü-nHAP	BK-üre
6	Ü-nHAP	BK-üre
4	Ü-nHAP	BK-üre

*Referans Uygulama

Çizelge 3.7 Biyokömür kaplı DAP gübresine ilişkin deneme konuları (Deneme 2)

Fosfor Dozu (P ₂ O ₅ da ⁻¹)	Taban Gübreleme	Üst Gübreleme (15 kg da ⁻¹)
Kontrol	Uygulama yok	Uygulama yok
8	DAP*	Üre
8	BK-DAP	Üre
6	BK-DAP	Üre
4	BK-DAP	Üre
8	DAP	BK-üre
8	BK-DAP	BK-üre
6	BK-DAP	BK-üre
4	BK-DAP	BK-üre

*Referans Uygulama



Şekil 3.7 Tarla denemelerinin kurulması ve buğday ekimi

Üst gübrelemede kontrol hariç tüm parsellere deneme planlarına uygun olarak 15 kg da⁻¹ üre ve 15 kg da⁻¹ BK-üre kardeşlenme döneminde elle serpilerek uygulanmıştır (Şekil

3.8). İkinci yıl üst gübreleme döneminde deneme alanında belirlenen yarıyışlı çinko içeriğinin oldukça düşük (0.03 mg kg^{-1}) olması nedeniyle tüm parsellere 500 g da^{-1} düzeyinde çinko, çinko sülfat gübresinden (%22 Zn) uygulanmıştır.

Deneme parselleri, yabancı ota karşı 80 ml da^{-1} olacak şekilde Resital Duo ile ilaçlanmıştır.



Şekil 3.8 Üst gübreleme döneminde deneme alanına ait görüntü ve üst gübre uygulaması

Çizelge 3.8 Tarla denemesinde yapılan işlemler ve tarihleri

Uygulamalar	1.Yıl	2.Yıl
Ekim	07.11.2018	28.10.2019
Üst Gübreleme	22.03.2019	23.03.2020
İlaçlama	05.04.2019	10.04.2020
Bitki Örneklerinin Alınması	22.05.2019	20.05.2020
Verim Ögeleri için Örnek Alınması	08.07.2019	20.07.2020
Hasat	06.08.2019	08.08.2020

3.2.4 Bitki örneklerinin alınması ve analize hazırlanması

Bitki örnekleri, başaklanma başlangıcında tüm bitki olarak her deneme parselini temsil edecek şekilde 10'ar adet alınmıştır (Şekil 3.9). Örnekler kese kağıtları içerisinde laboratuvara nakledilmiş, iki kez çeşme suyu ve iki kez saf sudan geçirilerek $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de havalı kurutma dolabında sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Kurutulan bitki örnekleri çelik iç aksama sahip öğütücü ile öğütülerek analize hazır hale getirilmiştir.

Bitki örneklerinde yapılan analizlerin sonuç değerleri, Çizelge 3.9'da verilmiş olan sınır değerler (Jones vd. 1991) ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.9 Başaklanma başlangıcında bitki örneklerinin alınması ve deneme alanının genel görünümü

Çizelge 3.9 Buğday bitkisi bitki besin elementlerinin yeterlilik sınır değerleri (Jones vd. 1991)

Element	Noksan	Yeterli	Fazla
Bitki	: Buğday (<i>Triticum aestivum</i>)		
Bitki Kısım	: Vejetatif aksam		
Örnekleme Zamanı	: Başaklanma		
N g kg⁻¹	10-19.9	20-30	>30
P g kg⁻¹	1.5-1.9	2-5	>5
K g kg⁻¹	12.5-14.9	15-30	>30
Ca g kg⁻¹	<2	2-5	>5
Mg g kg⁻¹	<1.5	1.5-5	>5
Cu mg kg⁻¹	<5	5-25	>25
Fe mg kg⁻¹	<25	25-100	>100
Mn mg kg⁻¹	5-24	25-100	>100
Zn mg kg⁻¹	<15	15-70	>70

3.2.5 Verim ölçeleri için örnek alınması ve hasat

Verim ölçelerinin belirlenebilmesi amacıyla örnekleme işlemi parsellere tesadüfi olarak konulan 0.25 m²'lik çerçevelerin içinde kalan (Şekil 3.10) bitkilerin toprak yüzeyinden budama makası ile biçilip alınması suretiyle yapılmıştır. Demet haline getirilen örnekler laboratuvara nakledilmiş ve daha sonra hassas terazide tartılarak sap+tane ağırlıkları

(biyolojik verim) belirlenmiştir. Harman makinası ile saptan ayrılan taneler hassas terazide tartılmıştır.

Tüm parsellerin hasat işlemi parsel biçerdöveri ile gerçekleştirilmiş (Şekil 3.11) ve tane örnekleri laboratuvara nakledilmiştir. Laboratuvara getirilen örnekler tane veriminin belirlenmesi amacıyla hassas terazide tartılmıştır. Toplam tane verimi belirlendikten sonra bir miktar tane örneği analizler için ayrılmıştır.



Şekil 3.10 Verim ölçerleri için örnek alınması



Şekil 3.11 Deneme parsellerinin hasadı

3.2.6 Toprak örneklerinin analizinde kullanılan yöntemler

Ekim öncesinde Alpaslan vd. (2013) tarafından belirtilen esaslara göre deneme alanından alınan toprak örnekleri, laboratuvarında hava kuru duruma getirilip 2 mm'lik elekten geçirildikten sonra aşağıda belirtilen fiziksel ve kimyasal analiz işlemlerine tabi

tutulmuştur.

Tekstür (Bünye): Toprak örneklerinin kum, silt ve kil fraksiyonları Bouyoucos (1951) tarafından bildirildiği şekilde Hidrometre yöntemine göre, tekstür sınıfları ise “Soil Survey Manual” (Anonymous 1951)’e göre belirlenmiştir.

Toprak reaksiyonu (pH): Suyla doymun toprakta cam elektrotlu pH metre ile belirlenmiştir (Richards 1954).

Elektriksel iletkenlik (EC): Suyla doymun toprakta elektriksel geçirgenliğin ölçülmesi suretiyle belirlenmiştir (Richards 1954).

Organik madde: Modifiye edilmiş Walkley-Black metoduna göre belirlenmiştir (Jackson 1958).

Kireç: Hızalan ve Ünal (1966) tarafından açıklandığı şekilde Scheibler kalsimetresiyle belirlenmiştir.

Toplam azot: Dumas (1831) kuru yakma metoduna göre LECO cihazında belirlenmiştir (Rutherford vd. 2008).

Yarayışlı fosfor: Toprak örneklerinde fosfor Olsen (1954) tarafından bildirildiği şekilde, 0.5 M sodyum bikarbonat (pH: 8.5) ile ekstrakte edilmiş ve çözeltiye geçen fosfor, molibdofosforik mavi renk yöntemine göre spektrofotometre ile belirlenmiştir.

Değişebilir potasyum: Nötr 1 N amonyum asetat çözeltisiyle elde edilen toprak ekstraktında fleymfotometre ile belirlenmiştir (Pratt 1965).

Değişebilir kalsiyum ve magnezyum: Pratt (1965) tarafından bildirildiği şekilde, toprak

örnekleri 1.0 N nötr (pH: 7.0) amonyum asetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) ile ekstrakte edilerek süzükteki Ca ve Mg miktarları Varian 720-ES ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir.

Yarayışlı demir, çinko, bakır ve mangan: Lindsay ve Norvell (1978) tarafından açıklandığı gibi, toprak-çözelti oranı 1:2 olacak şekilde 0.005 M DTPA (dietilen triamin penta asetik asit) + 0.01 M CaCl_2 + 0.1 M TEA (trietanolamin) karışım çözeltisi (pH 7.3) ile 2 saat çalkalanarak ekstrakte edilen süzükte ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir.

3.2.7 Bitki örneklerinin analiz ve ölçümlerinde kullanılan yöntemler

Toplam azot: Dumas (1831) kuru yakma metoduna göre LECO cihazında belirlenmiştir (Rutherford vd. 2008).

Toplam fosfor: Bitki örneklerinin nitrik asit ile yaş yakma yöntemine göre mikrodalga cihazında yakılmasıyla elde edilen çözeltideki toplam fosfor spektrofotometre ile belirlenmiştir (Barton 1948).

Toplam demir, bakır, çinko ve mangan: Bitki örneklerinin nitrik asit ile yaş yakma yöntemine göre mikrodalga cihazında yakılmasıyla elde edilen çözeltide Varian 720-ES ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir (Boss ve Freeden 2004).

Biyolojik verim: Parsellere konulan 0.25 m²'lik çerçevelerin içinde kalan bitkilerin toprak yüzeyinden biçilip hassas terazide tartılması ile elde edilen sonuç kg da⁻¹ olarak ifade edilmiştir (Loffer vd. 1985).

Birim alan tane verimi: Her parseldeki 0.25 m² 'lik çerçevelerin içinde kalan taneler hassas terazide tartılarak elde edilen sonuç kg da⁻¹ olarak ifade edilmiştir (Loffer vd. 1985).

Hasat indeksi (%): 0.25 m²'lik çerçeve içerisinden alınan örnekleme ile belirlenen birim

alan tane veriminin biyolojik verime bölünüp elde edilen değerin 100 ile çarpılması sonucunda belirlenmiştir (Loffer vd. 1985).

Bin tane ağırlığı (g): Her parselden alınan tane ürününden 4 adet 100 tane sayılmış ve bu taneler hassas terazide tartılıp 4 değerin ortalaması 10 ile çarpılarak belirlenmiştir (Loffer vd. 1985).

Tanede protein oranı: Her parselden alınan tane örneklerinde toplam N analizi yapıp 6.25 faktörü ile çarpılarak belirlenmiştir (Tkachuk 1966).

3.2.8 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatit ve biyokömür kaplı DAP gübresi analizlerinde kullanılan yöntemler

Toplam fosfor: Gübre materyalinin mikrodalga cihazında yaş yakılması ile elde edilen çözeltideki toplam fosfor spektrofotometre ile belirlenmiştir (Barton 1948).

Suda çözünebilir fosfor: Ekstrakt çözeltisi olarak uygulanan arı suda çözünen fosforun asit ortamda kinolin fosfomolibdat şeklinde çöktürülmesi ve çöktürülenin yıkandıktan sonra kurutulup tartılması yoluyla belirlenmiştir (TSE 2012).

Toplam azot: Kjeldahl yöntemine göre belirlenmiştir (Nelson ve Sommers 1980).

3.2.9 Nano hidroksiapatitin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler

FTIR spektrumu: Analiz, Bruker Vertex 70 FTIR cihazının elmas uçlu ATR modülü ile 4 cm^{-1} çözünürlük, $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı ve 256 tarama ile alınmıştır.

Yüzey morfolojisi (SEM): Sentezlenen hidroksiapatitin yüzey morfolojisi çok yönlü yüksek performanslı düşük vakumlu tungsten elektron kaynaklı ve üç görüntüleme moduna sahip (yüksek vakum, düşük vakum, ESEM) 20 mm Hg basınca kadar ölçüm

yapabilen, hızlanma voltajı 200 V–30 kV arasında olan Quanta 250 FEG Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi laboratuvarında belirlenmiştir.

Yapısal analiz (XRD): Analiz X-Işını Difraktometresi (XRD-MPD) cihazı ile yapılmıştır. X-ışını difraktogramları, 45kV-40mA'da Cu-K α anotu ($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) ile çalışan dikey bir teta-teta açılı ölçüme sahip (240 mm yarıçaplı) Malvern Panalytical X'Pert Pro Multi Purpose Difraktometresi ile elde edilmiştir. XRD verileri oda sıcaklığında 20-80 (2θ) aralığında Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi laboratuvarında alınmıştır.

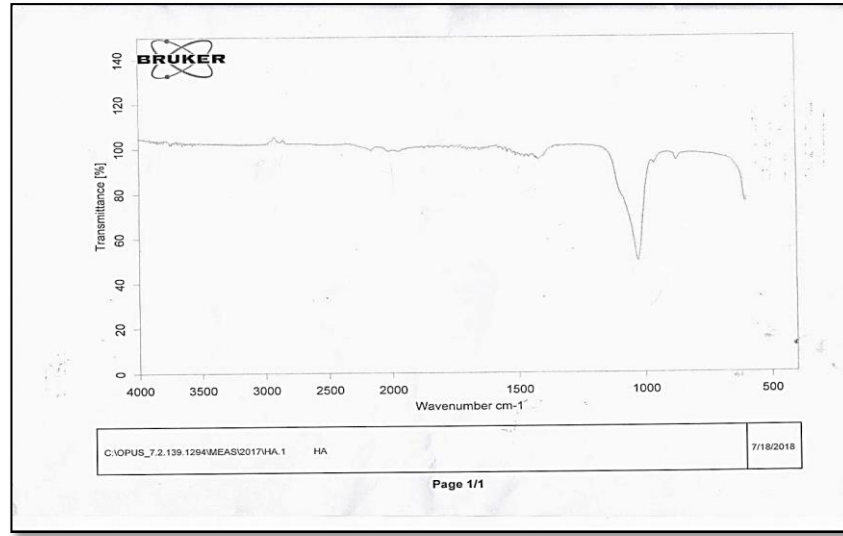
3.2.10 İstatistik analizler

Denemede elde edilen tüm bulguların tesadüf blokları deneme desenine göre basit varyans analizleri yapıldıktan sonra, ortalamalar arasındaki farklılıkların önemliliği Duncan çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir (Yurtsever 2011).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Üre ile Zenginleştirilmiş Nano Hidroksiapatitin Karakterizasyonu

Çöktürme yöntemi ile sentezlenen nHAP'ın kimyasal bağlarını belirlemek amacıyla FTIR cihazı ile analizi yapılmıştır. Toz haldeki hidroksiapatitin FTIR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir.

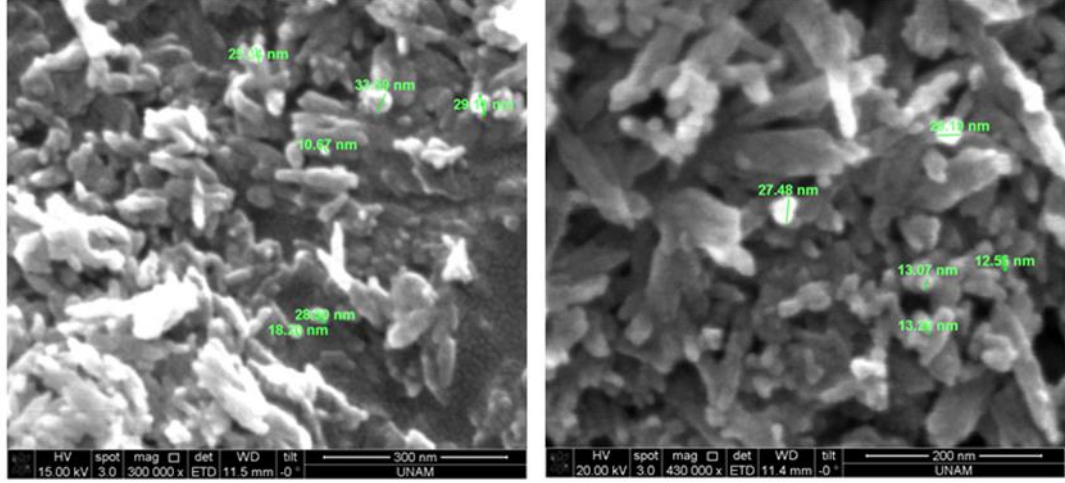


Şekil 4.1 Sentezlenen nano hidroksiapatitin FTIR spektrumu

Hidroksiapatitin FTIR spektrumu beklenenden farklı bir eğilme veya bükülme piki göstermediğinden başarılı bir şekilde sentezlendiği doğrulanmıştır. Bu spektrumun 1000 cm^{-1} civarında bulunan en belirgin piki fosfattan (PO_4) kaynaklanan P-O gerilme titreşimleridir. Spektrumun 3500 cm^{-1} dalga boyu civarında hidroksil grupları (O-H) görülmektedir. 1500 cm^{-1} civarındaki pikler H-O-H bükülme pikleridir. Bu pikler yapıda kalan az miktardaki sudan kaynaklanmaktadır.

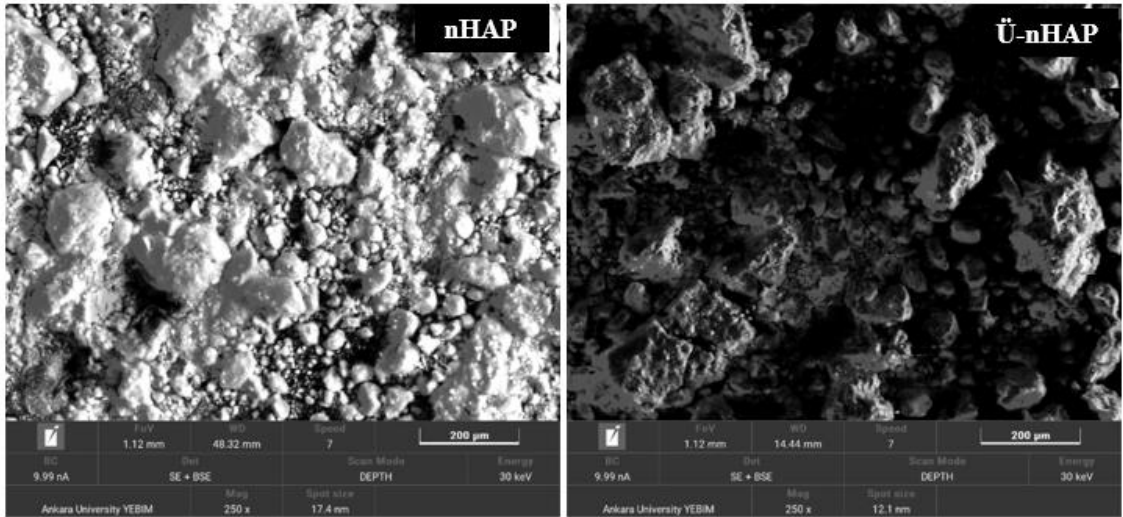
Sentezlenen hidroksiapatitin boyut ve yüzey morfolojisi SEM cihazı ile belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2 'de görüldüğü üzere hidroksiapatitin parçacık büyüklüğü 10-35 nm arasında değişiklik göstermiştir. Boyutları ve şekilleri

incelendiğinde hidroksiapatitin büyük oranda bir arada bulunma eğiliminde olan çubuk şekilli nanometrik parçacıklardan oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.2 Sentezlenen nano hidroksiapatitin SEM görüntüsü

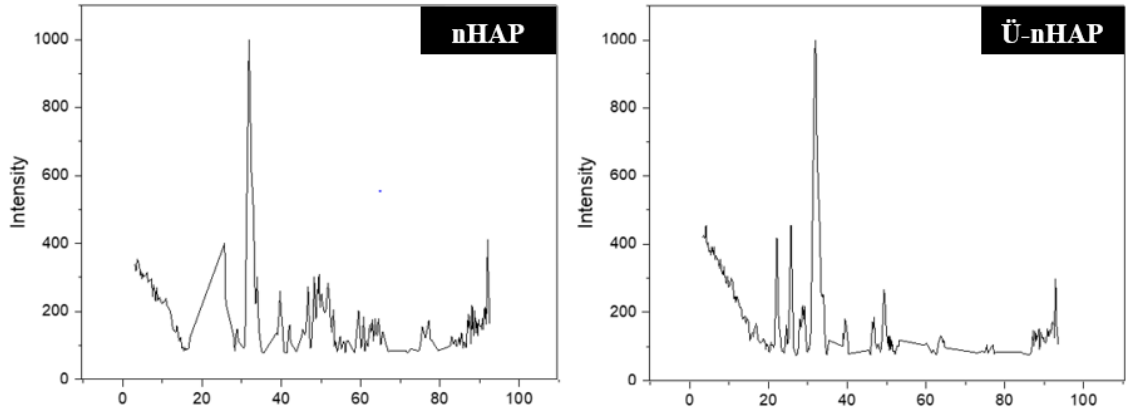
Hidroksiapatitin üre ile zenginleştirilme işlemi sonrasında da SEM analizi ile yüzeyleri morfolojik olarak incelenmiştir. Nano HAP ve Ü-nHAP'ın 200 μm ölçeğinde alınan SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Nano HAP'ın SEM görüntülerine dayalı olarak morfolojileri değerlendirildiğinde parçacık boyutlarının farklı ve düzensiz olduğu görülürken, Ü-nHAP görüntülerinde ise parçacık boyutlarının birbirine yakın ve düzenli olduğu görülmektedir. Bu iki görüntü, nHAP'ın gözeneklerine ürenin yerleştiğini işaret etmektedir.



Şekil 4.3 Nano HAP ve Ü-nHAP'ın SEM görüntüsü

Sentezlenen nHAP ve Ü-nHAP'ın XRD desenleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Nano hidroksiapatitin XRD modeli incelendiğinde HAP oluşumuna işaret eden pikler gözlenmektedir. Grafikte belirlenen pikler, veritabanında bulunan (Inorganic Crystal Structure Database ICSD–171549) hidroksiapatite ait karakteristik pikler (25.9 - 31.8 - 32.2- 32.9) ile uyumlu bulunmuştur.

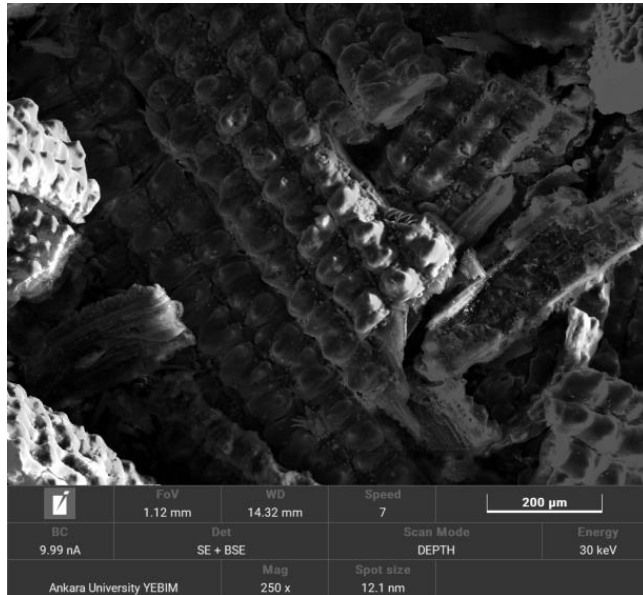
Üre ile zenginleştirilmiş nHAP'ın XRD deseni incelendiğinde belirlenen piklerin, nHAP'ın XRD desenindeki piklerin büyük çoğunluğu ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bununla birlikte nHAP'a ait olan grafikte bir tepe noktası görülürken Ü-nHAP'a ait olan grafikte iki tepe noktasının varlığı tespit edilmiştir. Ürenin HAP nanoparçacıkları ile etkileşimlerinden dolayı, yaklaşık 22°'lik 2θ değerinde görülen pikin farklılığı, ürenin HAP yapısına dahil olduğuna işaret etmektedir (Kottegoda vd. 2011, Giroto vd. 2015). Üre ile zenginleştirilmiş nHAP'ın XRD grafiğinde belirlenen 25.9 - 31.8 - 32.2- 32.9°'lik 2θ değerlerinde gözlemlenen tepe noktalarının, nHAP'ın XRD grafiğindeki yansıma düzlemi yapısına karşılık geldiği belirlenmiştir.



Şekil 4.4 Nano HAP ve Ü-nHAP'ın XRD desenleri

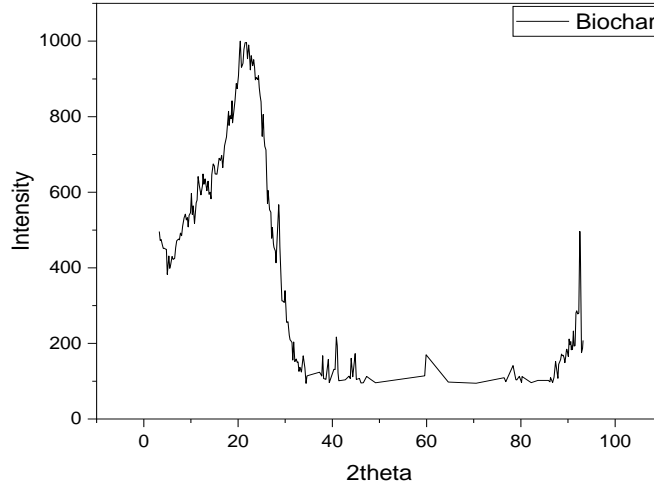
4.2 Çeltik Kavuzu Biyokömürünün Karakterizasyonu

Çeltik kavuzu biyokömürünün parçacık morfolojisi ve yüzey gözenekliliği Şekil 1'de verilen SEM görüntüleri ile ortaya konulmuştur. Şekil 4.5'te çeltik kavuzunun fiziksel yapısından ileri gelen ve termal ayrışma sırasında uçucu maddelerin salımıyla oluşan BK'nın yüzeyinde düzensiz gözeneklerin mevcut olduğu görülmektedir. Bununla birlikte çeltik kavuzundan üretilen biyokömür, pürüzlü ve farklı şekiller içeren bir yapıya sahiptir.



Şekil 4.5 Çeltik kavuzu biyokömürünün SEM görüntüsü

Çeltik kavuzu biyokömürünün XRD grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir. Yapının grafiksel değerlendirmesi yapıldığında, 22° 2θ civarında belirlenen tepe noktalarının karakteristik ve literatürde verilen çeltik kavuzu biyokömürü XRD grafikleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu kırınım açısında görülen geniş tepe noktası BK örneklerinde amorf silika ve karbon varlığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.6 Çeltik kavuzu biyokömürünün XRD deseni

4.3 Üre ile Zenginleştirilmiş Nano Hidroksiapatit Gübresi (Deneme I)

4.3.1 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatit gübresi ve üst gübre uygulamalarının verim ve verim ögeleri üzerine etkisi

Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatit gübresi ve üst gübre uygulamalarının ekmeklik buğday bitkisinin verim ve verim ögeleri üzerine etkisi denemenin yürütüldüğü 2018-2019 ve 2019-2020 üretim yılları için varyans analizleri ile değerlendirilmiş ve sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Gübre uygulamalarının tane verimi üzerine etkisi her iki üretim yılında da önemli olmuştur ($p < 0.01$). Birinci yıla ait ortalama tane verimi 380 kg da^{-1} olarak gerçekleşirken, ikinci yıl ortalama tane verimi 252 kg da^{-1} olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 4.1). Ankara-Haymana ilçesi koşullarında 2019 ve 2020 yılları için belirlenen ortalama verim değerleri (Anonim 2022c) ile karşılaştırıldığında (sırasıyla 279 kg da^{-1} ve 274 kg da^{-1}), denemeden

elde edilen verimin birinci yıl daha fazla ikinci yıl ise daha az olduğu tespit edilmiştir. Çalışmanın birinci yılında deneme alanının meteorolojik verileri incelendiğinde düşen toplam yağış miktarı 315 mm ile uzun yıllar yağış ortalamasından 18.8 mm daha yüksek (%6.35) gerçekleşmiştir (Çizelge 3.2). Denemenin ikinci yılında düşen toplam yağış miktarı 248.9 mm ile uzun yıllar yağış ortalamasından %16.0 ve önceki deneme yılına göre % 21.0 daha düşük olarak gerçekleşmiştir. Denemenin ikinci yılında görülen yağışlardaki bu düşüşün, ikinci yıl ortalama tane veriminin (252 kg da^{-1}) birinci yıl ortalama tane veriminden (380 kg da^{-1}) düşük olmasına neden olduğu düşünülmektedir. Bitki gelişimi üzerinde büyük bir etkiye sahip olan su kıtlığı, kuru tarım sistemlerinde buğday dahil olmak üzere tarımsal üretimi kısıtlayan ana faktörlerden biridir (Karimzadeh vd. 2021). Su eksikliğinin bitkide yarattığı stresin, ikincil stresler (ozmotik ve oksidatif) yoluyla hücre metabolizmasını bozarak ve birçok fizyolojik ve biyokimyasal süreci etkileyerek bitki büyüme hızını azalttığı belirtilmiştir (Etesami ve Maheshwari 2018). Bu stresin buğdayın tane doldurma aşamalarında meydana gelmesi, buğday veriminde önemli oranda düşüslere neden olmaktadır.

Çizelge 4.1 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatit gübresi ve üst gübre uygulamalarının ekmeçlik buğday bitkisinin verim ve verim ögeleri üzerine etkisi

Fosfor kg da ⁻¹ P ₂ O ₅	Taban Gübre	Üst Gübre	Tane Verimi (kg da ⁻¹)	Biyolojik Verim (kg da ⁻¹)	Hasat İndeksi (%)	Bin Tane Ağırlığı (g)	Protein Oranı (%)
I. YIL (2018-2019)							
Kontrol	-	-	348±4.02 d	842±23.5 c	37.4±0.99	30.3±0.36 c	14.0±0.36 d
8	DAP	Üre	423±6.01 b	958±12.7 a	38.7±0.80	32.4±0.81 ab	15.5±0.16 ab
8	Ü-nHAP	Üre	357±6.90 d	900±14.8 b	38.2±0.83	33.9±0.49 a	15.1±0.17 abc
6	Ü-nHAP	Üre	351±5.64 d	897±20.3 b	39.6±0.90	31.7±0.58 bc	14.9±0.18 bc
4	Ü-nHAP	Üre	401±5.82 c	943±19.7 ab	38.6±0.80	33.2±0.64 ab	14.8±0.08 c
8	DAP	BK-üre	446±3.67 a	985±16.1 a	37.5±0.79	32.6±0.57 ab	15.7±0.32 a
8	Ü-nHAP	BK-üre	344±9.25 d	888±9.47 bc	37.2±0.43	31.6±0.88 bc	15.0±0.17 bc
6	Ü-nHAP	BK-üre	360±7.34 d	933±10.6 ab	40.6±0.52	33.8±0.53 a	14.8±0.11 bc
4	Ü-nHAP	BK-üre	387±8.14 c	898±19.3 b	38.9±1.95	32.5±0.55 ab	14.8±0.19 bc
F değeri			34.1**	6.17**	1.38 ^{bd}	5.41**	4.91**
LSD değeri			18.1	49.7	-	1.61	0.62
II. YIL (2019-2020)							
Kontrol	-	-	180±6.45 c	620±14.7 c	33.6±0.43 d	29.8±0.72 c	14.1±0.13 b
8	DAP	Üre	325±4.68 a	835±43.3 a	34.6±0.40 cd	32.4±0.78 ab	16.0±0.30 a
8	Ü-nHAP	Üre	229±5.32 b	772±42.4 ab	36.3±0.51 ab	32.1±0.41 ab	15.6±0.33 a
6	Ü-nHAP	Üre	242±7.83 b	754±27.5 ab	33.9±0.55 d	31.8±0.15 b	16.1±0.28 a
4	Ü-nHAP	Üre	245±5.69 b	795±36.2 ab	34.9±0.65 bcd	32.3±0.27 ab	15.7±0.19 a
8	DAP	BK-üre	324±5.79 a	844±30.6 a	35.9±0.47 abc	33.4±0.24 a	15.7±0.35 a
8	Ü-nHAP	BK-üre	236±7.51 b	785±32.2 ab	34.2±0.35 d	32.2±0.33 ab	15.7±0.25 a
6	Ü-nHAP	BK-üre	237±6.35 b	758±31.0 ab	34.6±0.61 cd	33.2±0.33 ab	16.1±0.34 a
4	Ü-nHAP	BK-üre	249±5.77 b	712±30.4 b	37.3±0.19 a	32.4±0.22 ab	15.6±0.31 a
F değeri			48.9**	4.59**	6.14**	4.83**	4.20**
LSD değeri			18.9	90.9	1.47	1.33	0.85

Elde edilen sonuçlara göre, uygulamaların tane verimi üzerine etkisi her iki yılda da önemli bulunmuş ve denemenin birinci yılında en yüksek tane verimi 8 kg P₂O₅ da⁻¹ DAP+BK-üre uygulamasından (446 kg da⁻¹) elde edilmiştir. Tane verimi bakımından Ü-nHAP gübresi uygulamaları referans uygulama (8 kg P₂O₅ da⁻¹ DAP+üre) ile karşılaştırıldığında (423 kg da⁻¹) daha düşük verim değerleri belirlenmiştir. Diğer taraftan Ü-nHAP uygulamaları kendi arasında değerlendirildiğinde en yüksek verim değerlerinin referans uygulamanın %50'si oranında uygulanan 4 kg P₂O₅ da⁻¹ Ü-nHAP +üre ve 4 kg P₂O₅ da⁻¹ Ü-nHAP +BK-üre uygulamalarından (401 kg da⁻¹ ve 387 kg da⁻¹) elde edilmiştir.

Denemenin ikinci yılında ise DAP uygulamaları istatistiki bakımdan aynı sınıfta yer almış ve bu uygulamalar ile en yüksek verim ortalamalarına (325 kg da⁻¹ ve 324 kg da⁻¹) ulaşılmıştır. Üre ile zenginleştirilmiş nano HAP gübresinin tüm uygulama düzeylerinde elde edilen tane verimi değerleri referans uygulama ile elde edilen tane verimi değerinden düşük olurken, nano ÜHA gübresi uygulamaları arasında tane verimi bakımından ikinci yılda önemli fark belirlenmemiştir. Çalışmada ikinci yıl elde edilen verim sonuçlarına benzer şekilde, Taskin ve Gunes (2023) tarafından yürütülen çalışmada nHAP uygulamalarında tane veriminin referans olarak belirlenen uygulamadan (8 kg P₂O₅ da⁻¹ DAP +üre) daha düşük olduğu ancak HAP'ın uygulama dozları arasında istatistiksel bir fark olmadığı bildirilmiştir. Montalvo vd. (2015) nHAP, HAP ve TSP ile buğday bitkisinde yürüttükleri çalışmada gübrelerin P alımına katkısının, TSP uygulamasında, nHAP ve HAP uygulamalarından önemli ölçüde daha yüksek olduğu ve TSP'nin büyük olasılıkla yüksek çözünürlük nedeniyle bitki gelişiminin artırılmasında daha etkili olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar nano bileşiklerle gübrelemenin dezavantajını, yavaş çözünme oranları nedeniyle erken büyüme aşamalarında P ihtiyacı yüksek olan bitkiler için etkisiz olabilme ve kullanımının esas olarak çok yıllık bitkilerle sınırlı kalabilmesi olarak bildirmişlerdir. Benzer şekilde tez çalışmasında kullanılan Ü-nHAP'a göre DAP daha hızlı çözünen bir P kaynağı olduğundan, denemenin her iki yılında da P kaynakları arasında verim farklılığı meydana gelmiştir.

Bu bulgulardan farklı olarak, Liu ve Lal (2014), sentetik apatit nano parçacıklarının soya fasulyesi üzerindeki gübreleme etkisini, geleneksel P kaynağı (monokalsiyum fosfat) ile

karşılaştırdıklarında, nano parçacıkların soya fasulyesinin büyüme oranını, verimini, kök ve yeşil aksam olmak üzere biyokütle üretimini artırdığını belirlemişlerdir. Benzon vd. (2015), nano NPK gübresi uygulamalarının çeltik bitkisinin büyüme, gelişme, toplam fenol içeriği ve antioksidan aktivitesini desteklediğini ve bitki verimini artırma potansiyelinin olduğunu bildirmişlerdir. Mikhak vd. (2017) tarafından tıbbi amaçla yetiştirilen papatya bitkisinde TSP gübresine alternatif olarak değerlendirilen nHAP uygulaması ile yaş ve kuru ağırlık parametreleri istatistiksel olarak anlamlı bir farkla yüksek olarak belirlenmiştir.

Hidroksiapatitin çözünürlüğünün toprak pH'sı ile ilişkili olduğu ve pH'nın azalmasıyla çözünürlüğün arttığı bildirilmektedir (Liang vd. 2019). Nötr ve alkali topraklarda nHAP'ın düşük çözünürlük nedeniyle yarayışlılığının azaldığı, bitkiler tarafından alımını sınırlayan kümeleşme eğiliminin arttığı belirlenmiştir (Borm vd. 2006, Yoon vd. 2020). Montalvo vd. (2015), asit toprak pH'sının nHAP çözünürlüğünü artırması sonucu bitkilerin P alımının da arttığını belirtmişlerdir. Nasrollahzadeh vd. (2019) düşük pH'da nano partiküllerin dağılması ile kümeleşme boyutunun birincil partikül boyutuyla hemen hemen aynı olduğunu, nötr pH'da birincil nano parçacıkların büyük kümeler oluşturma eğiliminde olduğunu, alkali pH' da ise birincil parçacıkların görülmesinin beklenebileceğini ancak, çözeltinin artan tuz içeriğinden dolayı parçacıkların bir şekilde kümeleştiğini ifade etmişlerdir. Li vd. (2021) nano parçacıkların kümeleşmesinde topraktaki nem koşullarının da etkili olduğunu ve nano üre-HAP gübresinin yeterli nem koşullarında daha az kümeleşme eğilimi gösterdiğini bildirmişlerdir. Çeşitli araştırmacıların elde ettikleri bu bulgular ışığında, çalışmada denemenin yürütüldüğü toprakların alkalın özellik (pH 7.91 ve 7.84) göstermesi nedeniyle HAP'ın çözünürlüğünün olumsuz yönde etkilenerek kümeleşme eğiliminin artış göstermiş olabileceği tarafımızdan düşünülmektedir. Bununla birlikte özellikle denemenin ikinci yılında düşen yağışın az olması nedeniyle oluşan kuru toprak şartları da Ü-nHAP'ın kümeleşme eğilimini artırmış olabilir. Bahsedilen nedenlerle her iki yılda da Ü-nHAP uygulamalarında referans uygulamadan daha düşük verim değerleri elde edildiği düşünülmektedir.

Gübre uygulamalarının biyolojik verim üzerine etkisi her iki deneme yılında da önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Denemenin birinci yılında Haymana ilçesi meteorolojik verilerine göre düşen toplam yağış miktarı 315 mm ile uzun yıllar yağış ortalamasından daha yüksek, ikinci yılında düşen toplam yağış miktarı 248.9 mm ile uzun yıllar yağış ortalamasından ve önceki deneme yılından daha düşük olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 3.2). Denemenin ikinci yılında görülen yağışlardaki bu düşüşün, denemenin ikinci yılında biyolojik verim ortalamasının (764 kg da^{-1}) birinci yıl biyolojik verim ortalamasından (916 kg da^{-1}) düşük olmasına neden olduğu düşünülmektedir (Çizelge 4.1). Kırtok (1984) tahıllarda susuz gelişimin, düşük biyolojik verim ve tane verimine, aynı zamanda düşük hasat indeksine neden olduğunu bildirmiştir.

Çizelge 4.1 değerlendirildiğinde, denemenin birinci yılında $8 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ Ü-nHAP+BK-üre uygulaması dışındaki uygulamaların kontrole göre biyolojik verimi artırdığı belirlenmiştir. Birinci yılda elde edilen sonuçlara göre, $8 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ DAP+BK-üre, $6 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ Ü-nHAP +BK-üre ve $4 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ Ü-nHAP+üre uygulamaları referans uygulama ($8 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ DAP+üre) ile aynı sınıfta yer almıştır. İkinci yıl biyolojik verim ortalamaları değerlendirildiğinde kontrole göre tüm gübre uygulamaları ile biyolojik verim önemli düzeyde artarken, gübre uygulamaları karşılaştırıldığında $4 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ Ü-nHAP+BK üre uygulaması dışındaki uygulamaların referans uygulama ile aynı sınıfta yer aldığı saptanmıştır. El-Nagar vd. (2022) yapraktan uygulanan nHAP'ın geleneksel fosforlu gübreye göre hem buğday hem de arpanın sap ve tane verimini artırdığını bildirmiştir.

Üre ile zenginleştirilmiş nano HAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının ekmeklik buğday bitkisinin hasat indeksi üzerine etkisi denemenin birinci yılında önemsiz olurken, ikinci yılında önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Denemenin ikinci yılında, referans uygulamadan elde edilen hasat indeksine (%34.6) göre $8 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ Ü-nHAP+üre ve $4 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ Ü-nHAP+BK-üre uygulamaları ile istatistik anlamda daha yüksek hasat indeksi değerlerine (sırasıyla %36.3, %37.3) ulaşılmıştır (Çizelge 4.1).

Hasat indeksi, örnekleme şablonundan elde edilen tane veriminin şablondan elde edilen

biyolojik verime (sap+tane) bölünmesi sonucu elde edilen bir değerdir (Loffer vd. 1985). Biyokütlenin taneye daha iyi dönüştürülmesi için yüksek hasat indeksi değerleri istenilen bir özelliktir. Buğdayda hasat indeksi çevresel ve genetik faktörlerin etkisi altında bulunan bir verim parametresidir (Dai vd. 2016). Yerel buğday genotiplerinde hasat indeksinin %19.2 ile %43.0 aralığında değişim gösterdiği bildirilmiştir (Hocaoğlu ve Akçura 2014). Farklı araştırmacılar tarafından Tosunbey ekmeklik buğday çeşidi ile yürütülen çalışmalarda ise hasat indeksi parametresi için %35.5-%45.1 arasında değişim gösteren sonuçlar bildirilmektedir (Doğan vd. 2014, Naneli vd. 2015, Abbas ve Topal 2016, Kodaz vd. 2017, Soba vd. 2021). Tez çalışmasında kullanılan Tosunbey ekmeklik buğday çeşidinin hasat indeksi ortalaması birinci yıl için %38.5 olarak belirlenirken, ikinci yıl %35.0 olarak belirlenmiş olup literatürde bildirilen sonuçlar ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

İkinci yıl hasat indeksi değerlerinin birinci yıla göre daha düşük olmasının yağış azlığı nedeniyle tane veriminde meydana gelen düşüşten ileri geldiği düşünülmektedir. Sulu koşulların, kuru koşullara göre hasat indeksini artırdığı ve kuraklığın tane verimi üzerindeki olumsuz etkisinin sap verimi üzerindeki etkisinden daha fazla olması nedeniyle hasat indeksini azalttığı bildirilmiştir (Fischer vd. 1978). Ayrıca tane dolum dönemindeki kuraklığın neden olduğu stresin, yetersiz kalan asimilat ürünlerinin tane kaybına yol açarak hasat indeksini etkilediği belirtilmektedir (Öztürk 1999).

Tane doldurma ve buna bağlı olarak hasat indeksindeki artışın P ve N taşınımının artması ile ilgili olduğu belirtilmektedir (Singh vd 2005). Sajadinia vd. (2021), nHAP gübresinin geleneksel fosforlu gübrelere göre yararlılık bakımından daha etkili olduğunu ve mısır bitkisinde fotosentetik aktiviteyi teşvik ettiğini bildirmişlerdir. Denemenin yürütüldüğü ikinci yıl 8 kg P₂O₅ da⁻¹ Ü-nHAP+üre ve 4 kg P₂O₅ da⁻¹ Ü-nHAP+BK-üre uygulamaları ile hem kontrole hem de referans uygulamaya göre daha yüksek hasat indeksi değerlerine ulaşılmıştır. Benzer şekilde Seleiman ve Kheir (2018) tarafından nHAP uygulanan mısır bitkisinde optimum düzeyde NPK uygulamasına göre özellikle artan fosfor yararlılığı nedeniyle hasat indeksi bakımından daha yüksek ortalamalar elde edildiği bildirilmiştir. Taşkın (2021) buğday bitkisinde nHAP uygulamaları ile DAP uygulamasından daha yüksek hasat indeksi değerleri elde edildiğini belirtmiştir. Benzon vd. (2015) NPK

nanogübrelerin konvansiyonel gübrelerle birlikte uygulanmasının sinerjik etki nedeniyle hasat indeksini artırdığını, tek başına nanogübre uygulamasının ise kontrole göre artış sağlamakla birlikte bu artışın istatistiki olarak önemli olmadığını belirtmişlerdir.

Üre ile zenginleştirilmiş nano HAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının ekmeklik buğday bitkisinin bin tane ağırlığı üzerine etkisi denemenin iki yılında da önemli olmuştur ($p<0.01$). Birinci ve ikinci deneme yılında benzer şekilde bin tane ağırlığı bakımından tüm gübre uygulamaları referans uygulama ile aynı sınıfta yer almıştır (Çizelge 4.1).

Bin tane ağırlığı, tanenin iriliği hakkında fikir veren ve buğdayın verimini belirleyen önemli bir kalite kriteridir. Türkiye’de yetişen yumuşak buğdaylarda bin tane ağırlığı 24-51 g, sert buğdaylarda 26-58 g arasındadır (Mutlu 2020). Denemede kullanılan Tosunbey ekmeklik buğday çeşidinin bin tane ağırlığının 30-35 g olduğu bildirilmekte olup (Çizelge 3.3), çalışmanın birinci yılında bin tane ağırlığı ortalaması 32.4 g, ikinci yılında ise 32.1 g olarak belirlenmiştir.

Tane dolum döneminin özellikle yüksek sıcaklık ve nem yetersizliği tarafından sınırlandırıldığı (Hunt vd. 1991), başaklanma dönemindeki kuraklık stresinin başaktaki tane sayısının azalmasına, çiçeklenmeden sonraki kuraklık stresinin ise esas olarak yaprak alanını kısıtlamak suretiyle tane ağırlığının azalmasına neden olduğu bildirilmektedir (Steduto vd. 1986). Denemenin yürütüldüğü ilk yılın yağış miktarının (315 mm) uzun yıllar ortalamasından (296.2 mm) ve ikinci yıl düşen yağış miktarından (248.9 mm) fazla olmasına rağmen, denemenin her iki yılında da bin tane ağırlığı ortalama değerleri benzerlik göstermiştir. Ancak yağış miktarı, bitkinin gelişme dönemine göre değerlendirildiğinde, başaklanma dönemi ve çiçeklenmeyi takip eden dönemde (Mayıs ve Haziran) ilk deneme yılında ikinci deneme yılına göre daha az yağış düştüğü belirlenmiştir. Çizelge 3.2 incelendiğinde ilk yılın Mayıs ayında 3.8 mm yağış düşerken ikinci yılın Mayıs ayında 47.2 mm yağış düşmüştür. İlk yılın Haziran ayı yağış miktarı 15.0 mm iken, ikinci yıl Haziran ayı yağış miktarı 33.0 mm olarak belirlenmiştir. Kuraklığın buğdayda bin tane ağırlığına etkisi stresin meydana geldiği gelişme dönemi

ile değerlendirildiğinde, ikinci yılda belirlenen daha düşük toplam yağışın etkilerinin Mayıs-Haziran ayında düşen yağışlarla telafi edildiği söylenebilir.

Çalışmanın yürütüldüğü her iki yıl için de benzer şekilde bin tane ağırlığı bakımından azaltılarak uygulanan Ü-nHAP uygulamaları ile referans uygulama arasında istatistiki olarak fark bulunmamıştır. Özellikle ikinci yılda Ü-nHAP uygulamaları kontrole göre bin tane ağırlığı değerlerinde artış sağlamıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlara benzer şekilde Seleiman ve Kheir (2018) nHAP uygulamalarının mısırdaki 100 tane ağırlığını kontrole göre artırdığını belirlemişlerdir. Taşkın (2021), nHAP uygulamaları ile elde edilen buğday bin tane ağırlığının DAP gübresine göre birinci yıl daha düşük olarak belirlendiğini, ikinci yıl ise uygulamalar arasında bir fark tespit edilmediğini bildirmiştir. Sharma vd. (2021) üre-HAP ve katkılı nanohibrit gübrelerinin buğdayda bin tane ağırlığını kontrol ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde artırdığını belirlemişlerdir. El-Nagar vd. (2022) yapraktan uygulanan nHAP'ın süperfosfata göre hem buğday hem de arpanın bin tane ağırlığını artırdığını bildirmiştir.

Proteinler, buğday tanelerinin kalitesini belirleyen önemli bileşenlerden biridir. Hem protein içeriğindeki hem de bileşimindeki farklılıklar ekmek yapım kalitesini önemli ölçüde değiştirir (Weegels vd. 1996). Tane protein içeriği öncelikle genotipe bağlı olmakla birlikte, çevresel faktörlerden ve bunların etkileşimlerinden önemli ölçüde etkilenir (Zhu ve Khan 2001). Buğdayın ekmeklik kalitesi, azot kullanım etkinliğinin artırılması sonucu tane protein oranının artırılması ile iyileştirilebilir (Baresel vd. 2008). Tosunbey ekmeklik buğday çeşidinin protein oranı %13-14 olup (Çizelge 3.3) uygun yetiştirme koşullarında ekmeklik kalitesi birinci sınıftır ve un üretimi bakımından tatmin eden kalite özelliklerine sahiptir.

Üre ile zenginleştirilmiş nano HAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının ekmeklik buğday bitkisinin tane protein içeriğine etkisi her iki yılda da önemli olmuştur (Çizelge 4.1). Denemenin yürütüldüğü ilk yıl protein içeriği uygulamalara bağlı olarak %14.0-%15.7 arasında değişim göstermiştir. Kontrol uygulamasında en düşük protein içeriği belirlenmiş ve 4 kg P₂O₅ da⁻¹ Ü-nHAP üre uygulaması dışındaki tüm gübre

uygulamalarında tane protein içeriği referans uygulama ile aynı sınıfta yer almıştır. Üre ile zenginleştirilmiş nano HAP gübresi uygulamaları kendi arasında değerlendirildiğinde uygulamalar arasındaki farkın önemli olmadığı görülmüştür. Denemenin ikinci yılında protein içeriği %14.1-%16.1 arasında değişim göstermiş ve bu değişimin istatistiki olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.01$). Kontrol uygulamasına göre tüm gübre uygulamaları tane protein içeriğini artırmıştır. Referans uygulama ile aynı sınıf içerisinde yer alan Ü-nHAP gübresi uygulamaları kendi arasında değerlendirildiğinde, ikinci deneme yılında uygulama dozları arasında fark görülmemesi tane protein içeriği bakımından Ü-nHAP gübresinin daha düşük dozlarının yeterli ve uygulanabilir olduğunu ortaya koymuştur. Tane protein içeriği bakımından çalışma sonuçlarına benzer şekilde Taşkın (2021) tarafından nano hidroksiapatitin düşük dozlarında referans uygulama ($8 \text{ kg da}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5 \text{ DAP+üre}$) ile elde edilen değerlere yakın sonuçlar alınması, alternatif fosforlu gübrelerin geliştirilmesi bakımından olumlu olarak değerlendirilmiştir.

Taneye gelen proteinlerin yaklaşık yarısının döllenen önce sap ve yapraklarda birikmiş proteinler, ikinci yarısının ise, döllenen sonra fotosentezle oluşarak taşınan proteinler olduğu bildirilmektedir (Özberk ve Özberk 2009). Petcu vd. (2021), buğday ve mısır bitkisinde HAP'ın fotosentez sürecini olumlu yönde etkilediğini, yaprak alanının ve klorofil içeriğinin kontrole göre arttığını bildirmişlerdir. Sharma vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada üre-hidroksiapatit uygulamalarında buğdayın gövde kısmının, kontrol uygulaması ve optimum üre uygulamasına kıyasla önemli ölçüde daha yüksek seviyelerde azot biriktirdiğini, bunda tane protein içeriği ile ilişkilendirebileceğini ifade etmişlerdir.

4.3.2 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatit gübresi ve üst gübre uygulamalarının bitki N, P, Fe, Zn, Cu, Mn konsantrasyonları üzerine etkisi

Üre ile zenginleştirilmiş nano HAP gübresi uygulamalarının buğday bitkisinin N, P, Fe, Zn, Cu, Mn konsantrasyonu üzerine etkisi Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatit gübresi ve üst gübre uygulamalarının bitki N, P, Fe, Zn, Cu, Mn konsantrasyonları üzerine etkisi

Fosfor kg da ⁻¹ P ₂ O ₅	Taban Gübre	Üst Gübre	N (g kg ⁻¹)	P (g kg ⁻¹)	Fe (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)
I. YIL (2018-2019)								
Kontrol	-	-	17.9±0.06 c	1.15±0.02 b	64.8±0.28	15.6±0.23 d	8.21±0.27 b	47.7±0.23
8	DAP	Üre	18.4±0.17 c	1.30±0.02 a	65.8±0.66	16.1±0.37 d	8.62±0.46 b	48.0±0.58
8	Ü-nHAP	Üre	20.0±0.17 a	1.28±0.03 a	66.2±0.47	20.1±0.31 ab	9.96±0.32 a	48.0±2.00
6	Ü-nHAP	Üre	19.0±0.13 b	1.26±0.01 a	67.3±0.90	19.1±1.00 bc	9.95±0.16 a	47.8±0.59
4	Ü-nHAP	Üre	19.9±0.15 a	1.30±0.02 a	66.3±0.47	22.0±0.27 a	9.80±0.19 a	49.0±0.37
8	DAP	BK-üre	19.0±0.03 b	1.31±0.03 a	66.1±0.51	16.5±0.28 d	8.51±0.22 b	48.4±0.78
8	Ü-nHAP	BK-üre	19.6±0.39 a	1.26±0.02 a	65.1±0.20	20.9±0.91 ab	8.90±0.33 ab	47.1±1.05
6	Ü-nHAP	BK-üre	19.5±0.19 ab	1.29±0.01 a	66.3±0.81	21.2±1.01 a	8.93±0.61 ab	47.4±0.36
4	Ü-nHAP	BK-üre	19.6±0.15 a	1.26±0.01 a	65.3±0.22	17.4±0.32 cd	8.96±0.21 ab	46.1±0.40
F değeri			14.9**	4.87**	1.65 ^{öd}	15.33**	3.96**	0.91 ^{öd}
LSD değeri			0.51	0.06	-	1.78	0.94	-
II. YIL (2019-2020)								
Kontrol	-	-	17.8±0.16 d	1.42±0.02 d	64.3±0.40 c	15.2±0.31 d	7.91±0.11 d	43.8±0.46 c
8	DAP	Üre	18.6±0.32 c	1.70±0.03 abc	67.4±1.01ab	15.2±0.25 d	8.18±0.10 cd	45.6±0.34 ab
8	Ü-nHAP	Üre	19.4±0.27 ab	1.63±0.03 c	65.7±0.63bc	16.0±0.38 c	8.40±0.09 bc	45.8±0.56 ab
6	Ü-nHAP	Üre	19.6±0.21 ab	1.75±0.03 a	66.3±0.42bc	17.3±0.26 a	8.87±0.08 a	46.4±0.20 a
4	Ü-nHAP	Üre	19.5±0.33 ab	1.70±0.02 abc	65.4±0.44bc	16.8±0.38 ab	8.74±0.09 ab	45.4±0.59 ab
8	DAP	BK-üre	19.0±0.21 bc	1.69±0.02 abc	69.1±1.03a	15.6±0.34 cd	8.47±0.07 bc	45.3±0.42 ab
8	Ü-nHAP	BK-üre	19.7±0.29 ab	1.65±0.02 bc	69.2±1.13a	16.0±0.38 c	8.86±0.24 a	45.2±0.36 ab
6	Ü-nHAP	BK-üre	19.6±0.21 ab	1.74±0.02 ab	67.5±0.47ab	16.8±0.21 ab	8.73±0.09 ab	44.7±0.51 bc
4	Ü-nHAP	BK-üre	19.9±0.13 a	1.66±0.04 abc	66.0±0.66bc	16.3±0.33 bc	8.64±0.04 ab	44.4±0.23 bc
F değeri			6.93**	11.5**	4.65**	3.27**	7.59**	3.05*
LSD değeri			0.72	0.08	2.22	0.69	0.33	1.27

Başaklanma başlangıcında alınan bitki örneklerinde N konsantrasyonu 1. yıl 17.9-20.0 g kg⁻¹, 2. yıl 17.8-19.9 g kg⁻¹ arasında değişim göstermiştir. Elde edilen bu değerlerin Jones vd. (1991) tarafından buğdayda başaklanma döneminde bitki toplam N konsantrasyonu bakımından bildirilen yeterlilik sınır değerlerine (20-30 g kg⁻¹) göre yetersiz olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.2 değerlendirildiğinde, gübre uygulamalarının bitkinin N konsantrasyonu üzerine etkisi her iki deneme yılında da istatistiki olarak önemli bulunmuştur (p<0.01). Denemenin birinci yılında referans uygulamaya göre tüm gübre uygulamalarında bitkinin azot konsantrasyonu bakımından artış meydana gelmiştir. Denemenin ikinci yıl verileri değerlendirildiğinde; 8 kg P₂O₅ da⁻¹ DAP+BK-üre uygulaması referans uygulama ile istatistiki bakımdan aynı sınıf içerisinde yer alırken, Ü-nHAP uygulamaları ile bitkide N konsantrasyonu bakımından referans uygulamadan önemli düzeyde daha yüksek ortalamalar elde edilmiştir.

Hidroksiapatit nanopartiküllerinin, besin taşıyıcısı olarak kullanılacakları bildirilmektedir (Venkatesan vd. 2010). Kottegoda vd. (2017) HAP'ın zengin bir fosfor kaynağı olmasına ek olarak sunduğu yüksek yüzey alanının büyük miktarda üre molekülünün bağlanmasına olanak sağladığını ve ürenin amin ve karbonil grupları tarafından HAP nano partiküllerine bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Liu ve Lal (2014), HAP nano parçacıklarının üre ile zenginleştirilmesi ile ürenin çözünürlüğünün azaltılabileceğini, daha yavaş ve kontrollü bir azot salımı sağlanabileceğini bildirmişlerdir. Taskin ve Gunes (2023) buğday bitkisinde N konsantrasyonunun konvansiyonel DAP uygulamasına göre nHAP uygulamaları ile artmış olduğunu bildirmiştir. Poshna ve Mailapalli (2021) tarafından çeltikte üre ve süperfosfat uygulamasına göre nano üre-HAP uygulaması altında belirlenen yüksek azot kullanım etkinliği, nano üre-HAP 'ın yavaş salım hızına bağlı olarak nano gübrenin yararlılığına atfedilmiştir. Sharma vd. (2021) buğday yetiştiriciliğinde optimum gübre uygulamasıyla aynı miktarda nano üre-HAP uygulaması ile optimum NPK uygulamasına göre bitkinin önemli ölçüde daha yüksek seviyelerde azot konsantrasyonuna sahip olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, optimum gübre uygulamasının %50'si, ve %75'i oranında uygulanan nano üre-HAP gübrelere bitkinin azot beslenmesi bakımından optimum NPK uygulaması kadar yeterli olduğu belirlenmiştir. Mahmoud ve Swaefy (2020) adaçayı bitkisine uygulanan nano-P gübresinin ticari NPK gübresine göre bitkinin N

konsantrasyonunu yalnızca ilk yetiştirme sezonunda önemli ölçüde artırdığını, nano NPK gübresinin ise her iki sezonda da N konsantrasyonunu önemli ölçüde artırdığını belirlemişlerdir. Mohamed vd. (2019), balık omurgası kullanarak ürettikleri nHAP'ın soya fasulyesine uygulanması ile bitkinin N konsantrasyonunda TSP uygulamasına göre artış olduğunu belirlemişlerdir. Pohshna ve Mailapalli (2021), çeltik bitkisinde, üre, optimum nano üre-HAP ve optimum nano üre-HAP dozunun yarısı kadar uygulanan konular arasında en yüksek azot kullanım etkinliğinin, optimum nano üre-HAP dozunun yarısı miktarda uygulanan nano üre-HAP ile elde edildiğini bildirmişlerdir. Kottegoda vd. (2017), çeltik bitkisinde nano üre-HAP için azot kullanım etkinliğinin üreden daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir.

Bitkide toplam fosfor içeriği bakımından uygulamaların etkisi denemenin birinci ve ikinci yılında önemli bulunmuştur ($p < 0.01$). Bitkide toplam fosfor içeriği denemenin birinci yılında 1.15-1.31 g kg⁻¹, ikinci yılında 1.42-1.75 g kg⁻¹ arasında değişim gösterirken tüm gübre uygulamaları her iki deneme yılında da referans uygulama ile aynı sınıfta yer almıştır (Çizelge 4.2). Buğdayda başaklanma döneminde toplam P konsantrasyonu bakımından yeterlilik sınır değerleri 2-5 g kg⁻¹ olarak bildirilmekte (Jones vd. 1991) olup denemelerin yürütüldüğü iki yılda da belirlenen bitki toplam P konsantrasyonlarının yeterlilik aralığında olmadığı belirlenmiştir. Uygulanan ticari fosforlu gübrelerin fosforun topraktaki karmaşık kimyasal reaksiyonları nedeniyle bitkilere yararlılığının oldukça düşük olduğu (Taşkın vd. 2018) ve P kaynağı olarak nHAP'ın bileşimi nedeniyle, potansiyel olarak toprakta konvansiyonel P'lu gübrelerden daha verimli olabileceği savunulmaktadır (Fellet vd. 2021). Nanogübrelerin, yavaş salım yoluyla uzun süreler boyunca etkili olduğu ve böylece gübre uygulama miktarını azalttığı, diğer bir deyişle, gübre kullanım etkinliğinde önemli bir artış sağladığı bildirilmektedir (Kah vd. 2019). Yürütülen bu çalışmada Ü-nHAP'ın en düşük uygulama dozunda olmak üzere tüm uygulamalarda referans uygulama ile elde edilen bitki P konsantrasyonuna ulaşılması Ü-nHAP'ın daha düşük dozlarda optimum uygulama kadar yeterli olduğunu göstermektedir. Wolff vd. (2020), buğday köklerinin HAP'ın etkin noktalarına ulaşarak P'yi alabildiğini belirlemişlerdir. Araştırmacılar, bitkiye P alımının ve bitkideki dağılımının değişken olduğunu ve su stresinin P'un köklerden bitkiye taşınımını etkilediğini bildirmişlerdir.

Yoon vd. (2020) HAP nanoparçacıklarının gübre olarak potansiyellerini iki etki mekanizması ile açıklamıştır, birincisi nHAP'ın içerdiği fosforun yavaş ve kontrollü olarak suda çözünmesi, ikincisi ise nHAP'ın yapısını koruyarak doğrudan bitki dokularının içine girmesi ve fosforu serbest bırakmak üzere çözünmeleri prensibine dayanmaktadır. Szameitat vd. (2020), nHAP'ın bitki tarafından kullanılabilmesinin parçacıkların kökün yüzeyi ile temasa geçmesini gerektiren bir süreç olduğunu, nHAP'ın başlangıçta köklerin yüzeyine temas ederek tutunduğunu ve ilk hücre katmanlarına girdikten sonra çözüldüğünü bildirmişlerdir. Araştırmacılar arpa bitkisinde nHAP'ın endodermise ulaşmadan önce tamamen çözüldüğünü ve fosforun serbest ortofosfat iyonları ($H_2PO_4^-$ ve HPO_4^{2-}) olarak toprak üstü dokulara taşınmış olması nedeniyle nHAP parçacıklarının endodermis içinde yani kök korteksinin ötesinde gözlenmediğini belirlemişlerdir. Bala vd. (2014), topraktan nHAP uygulaması yapılan nohut bitkisinin köklerinden P nano partiküllerinin alınabildiğini gözlemlemişlerdir.

Hidroksiapatit nanoparçacıklarının P yarayırlılığının, alkalın topraklardaki düşük çözünürlükleri ve kümeleşme eğilimleri nedeniyle sınırlandırıldığı bildirilmektedir (Yoon vd. 2020). Apatit minerallerinin çözünürlüğü düşük pH koşulları altında arttığından genel kök ortamının daha fazla asitlenmesi nHAP çözünmesini artırmaktadır (Szameitat vd. 2020). Bitkide P eksikliğinin neden olduğu stresin köklerin solunum hızını artırarak, H^+ -ATPaz aktivitesinin artmasına ve H^+ 'nın hücre dışına pompalanmasına yol açarak kök bölgesinde daha yüksek asitliğe neden olduğu bilinmektedir (Nielsen vd. 2001). Xiong vd. (2018a) toprak reaksiyonundaki artışın, muhtemelen HAP'ın çözünürlüğünü olumsuz etkilemesi nedeniyle toprakta yarayırlı P konsantrasyonunu azalttığını, aynı koşullarda TSP'nin ise artırdığını belirlemişlerdir. Xiong vd. (2018b) asit karakterli topraklarda nHAP'ın TSP'ye göre ayçiçeği bitkisinin P konsantrasyonunu artırdığını, alkali karakterli toprakta ise TSP'nin bitki P konsantrasyonu bakımından daha iyi sonuçlar verdiğini bildirmişlerdir. Szameitat vd. (2020), nano parçacıklar ve kök arasında fiziksel temas kurulması koşuluyla, nHAP'ın yüksek pH'da bile bir P kaynağı olarak kullanılabilirliğini arpa bitkisi köklerinin hem dışında hem de içinde görülen nanoparçacıkların varlığı ile doğrulamışlardır.

Nano hidroksiapatitin parçacık boyutunun azalması ile çözünme hızının arttığı

bildirilmektedir (Borm vd. 2006). Fosforlu gübreleme amacıyla kaya fosfatının partikül boyutunun azaltılarak kullanılması ile, çözünme hızının ve köklerle temas olasılığının artması nedeniyle agronomik etkinliği geliştirdiği bildirilmiştir (Watkinson 1994). Montalvo vd. (2015) buğdayda bitkinin P alımı bakımından nHAP uygulamasının HAP uygulamasından daha iyi sonuç vermiş olmasına rağmen TSP'nin büyük olasılıkla daha hızlı çözünme nedeniyle çalışmada yer alan diğer P kaynaklarından daha etkili olduğunu bildirmişlerdir. Poshna and Mailapalli (2021) çeltikte nano üre-HAP'ın sahip olduğu küçük parçacık boyutu nedeniyle P alımının, birlikte uygulanan üre ve süperfosfat gübrelere göre daha yüksek olduğunu ve P'nin yıkanma ile kayıplarının azaldığını tespit etmişlerdir. Sharma vd. (2021) buğdayda bitkinin P konsantrasyonunun, optimum NPK uygulaması ile karşılaştırıldığında uygulanan tüm nano üre-HAP dozlarında önemli ölçüde yükseldiğini ve sentezlenen nanohibritlerin kimyasal gübre uygulamasını %50'ye kadar azaltırken, bitkinin P ihtiyacını karşıladığını bildirmişlerdir. Mohamed vd. (2019) balık omurgasından elde edilen nHAP uygulamalarının soya fasulyesinde bitki dokularındaki P konsantrasyonu üzerine etkisinin, TSP uygulamasına göre önemli ölçüde daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Sajadinia vd. (2021), nHAP gübresinin yavaş salım özelliği ile toprakta P'un fiksasyonunu azaltarak mısır bitkisinde TSP ve süperfosfata göre yararlılık bakımından daha etkili olduğunu ve topraktan fosfor kaybını önleyerek ötrofikasyon riskini azalttığını bildirmişlerdir. Taşkın vd. (2018) marul bitkisinde nHAP uygulaması ile P konsantrasyonunun arttığını ve nHAP'ın fosfor kaynağı olarak da kullanılan H_3PO_4 'e göre daha etkili olduğunu bildirmişlerdir.

Denemenin birinci yılında uygulamalara bağlı olarak bitki örneklerinde Fe içeriği 64.8-67.3 mg kg⁻¹ arasında, ikinci yılında 64.3-69.2 mg kg⁻¹ arasında değişim göstermiştir. Bu değişimler denemenin birinci yılında istatistiki olarak önemli bulunmamıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlarla benzer şekilde, Yoon vd. (2020) mısırdaki ticari süperfosfat gübresi ile nHAP ve hümitik maddeler ile kapladıkları nHAP uygulamaları arasında bitki Fe konsantrasyonu bakımından farklılık belirlenmediğini ifade etmişlerdir. Xiong vd. (2018b), alkali reaksiyona sahip toprakta yetiştirilen ayçiçeği bitkisinde nHAP uygulamaları ile TSP uygulaması arasında bitki Fe konsantrasyonu bakımından önemli fark belirlenmediğini bildirmişlerdir.

İkinci yıl Fe konsantrasyonları incelendiğinde (Çizelge 4.2); Ü-nHAP uygulamalarının referans uygulama ile aynı sınıf içerisinde yer aldığı belirlenmiştir. Sharma vd. (2022) optimum NPK dozu kadar uygulanan nano üre-HAP uygulamalarının buğdayın gövde dokularında demir alımını önemli ölçüde artırdığını ve optimum NPK'nın yarısı kadar uygulanan nano üre-HAP uygulamalarının ise demir konsantrasyonu bakımından optimum uygulama ile aynı seviyeleri koruduğunu ifade etmişlerdir. Taşkın (2021) buğdayda DAP uygulamasına göre nHAP uygulamaları ile daha yüksek bitki Fe konsantrasyonu belirlendiği bildirmiştir. Mahmoud ve Swaefy (2020) nano-P uygulaması ile ticari NPK uygulamasına göre adaçayı bitkisinde Fe konsantrasyonunun önemli oranda arttığını belirlemişlerdir.

Denemenin birinci yılında uygulamalara bağlı olarak bitki örneklerinde Zn içeriği 15.6-22.0 mg kg⁻¹ arasında, ikinci yılında 15.2-17.3 mg kg⁻¹ arasında değişim göstermiştir. Bu değişimler her iki deneme yılı için istatistiki olarak önemli bulunmuştur (p<0.01). Denemenin birinci yılında elde edilen Zn konsantrasyonları değerlendirildiğinde, 8 kg P₂O₅ da⁻¹ DAP +BK üre, 4 kg P₂O₅ da⁻¹ Ü-nHAP+BK-üre ve kontrol uygulamaları referans uygulama ile aynı sınıf içerisinde yer alırken, diğer Ü-nHAP uygulamalarından elde edilen Zn konsantrasyonları referans uygulamadan önemli düzeyde yüksek olarak belirlenmiştir. Denemenin ikinci yılında ilk yıl elde edilen sonuçlara benzer şekilde Ü-nHAP uygulamalarının referans uygulama ile karşılaştırıldığında Zn konsantrasyonunu önemli düzeyde artırdığı tespit edilmiştir. Jones vd. (1991) buğdayda başaklanma döneminde bitki Zn konsantrasyonunun 15-70 mg kg⁻¹ arasında yeterli olduğunu bildirmişlerdir. Denemenin her iki yılında da bitki Zn konsantrasyonu yeterli olarak belirlenmiştir.

Çinko tahılların, özellikle buğdayın fizyolojik gelişiminde önemli bir rol oynar. Ayrıca çinko bakımından fakir olan gıdaların tüketimi insan vücudunda çeşitli sağlık sorunlarına yol açar (Çakmak 2008). Buğdayın gübreleme yoluyla çinko bakımından zenginleştirilmesi, en uygun maliyetli ve uygulanabilir yöntemdir. Ancak buğdayın çinko ile başarılı bir şekilde biyolojik olarak zenginleştirilmesi, bitkiler tarafından çinkonun alımı, kökten taşınması ve yeniden mobilizasyonu gibi faktörlere bağlıdır (Palmgren vd. 2008). Toprakta Zn yarayışlılığını sınırlayıcı en önemli faktör aşırı P miktarıdır (Martens

ve Lindsay 1990). Fosfor-çinko antagonizminin öncelikle çökelen çinko fosfattan kaynaklanmadığı, daha çok bitki fizyolojik kökenli olduğu kanıtlanmıştır (Çakmak ve Marschner 1986). Bitkide fosforun büyük bir kısmı vakuollerde fitat olarak depolanmakta olup, fitat, tahıl tanelerindeki toplam fosforun %60-80'ini oluşturmaktadır (Schlemmer vd. 2009). Fitik asit tarafından biyoyararlanımını en çok etkilenen mikro element çinkodur. İnsanlar tarafından çinkonun emilimi, fitik asit/Zn molar oranı 5'in altında olduğunda %50'ye ulaşır; 15'ten büyük olduğunda ise %15 ve altına düşmektedir (Anonymous 1996). Nano HAP'ın bitki dokularında P'un Zn ile istenmeyen etkileşimlerini azaltmak üzere kullanılabileceği bildirilmektedir (Bindraban vd. 2020).

Hidroksiapatitin, yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı nedeniyle topraktan çinko gibi metal iyonlarını kafes yapısı içerisinde adsorbe ederek bitki alımına uygun hale getirebileceği bildirilmektedir (Moreno vd. 2010). Bu adsorbe edilmiş iyonların HAP'ın parçalanmasından sonra buğdaya yararlı olabileceği belirtilmektedir (Ren vd. 2018). Yürütülen bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlara göre Ü-nHAP uygulaması referans uygulamaya göre bitki çinko konsantrasyonu üzerine olumlu etki etmiştir. Xiong vd. (2018b) alkaline reaksiyona sahip toprakta yetiştirilen ayçiçeği bitkisinde nano üre-HAP uygulamalarının bitki Zn konsantrasyonunu TSP'ye göre artırdığını belirlemişlerdir. Taşkın (2021), buğdaya uygulanan nHAP dozlarının referans olarak uygulanan DAP gübresine göre bitkinin Zn alımını azaltmadığını bildirmiştir. Sharma vd. (2022) nano üre-HAP uygulamalarının %75 dozunda buğdayın çinko konsantrasyonunu optimum NPK uygulamasına göre artırdığını, %50 ve %100 nano üre-HAP uygulamalarında ise buğdayın gövde dokularında belirlenen çinko artışının önemli olmadığını ifade etmişlerdir.

Bitkide Cu içeriği bakımından ortalama değerler incelendiğinde, birinci yılda uygulamalara bağlı olarak bitki örneklerinde Cu içeriği 8.21-9.96 mg kg⁻¹ arasında, ikinci yılda 7.91-8.87 mg kg⁻¹ arasında değişim göstermiş ve uygulamaların etkisi her iki deneme yılında da önemli olmuştur (Çizelge 4.2). Denemenin ilk yılında uygulamalara bağlı olarak bitkide belirlenen Cu konsantrasyonları değerlendirildiğinde; 4, 6 ve 8 kg P₂O₅ da⁻¹ Ü-nHAP+üre uygulamaları ile referans uygulamadan daha yüksek Cu konsantrasyonu değerlerine ulaşılırken, 4, 6 ve 8 kg P₂O₅ da⁻¹ Ü-nHAP+BK-üre

uygulamaları referans uygulama ile aynı sınıfta yer almıştır. Denemenin ikinci yılında 4 ve 6 kg P₂O₅ da⁻¹ Ü-nHAP+üre uygulamaları ile 4, 6 ve 8 kg P₂O₅ da⁻¹ Ü-nHAP+ BK-üre uygulamalarında referans uygulamaya göre istatistik olarak daha yüksek Cu konsantrasyonları elde edilmiştir. Jones vd. (1991) buğdayda başaklanma döneminde bitki Cu konsantrasyonunun 5-25 mg kg⁻¹ arasında yeterli olduğunu bildirmişlerdir. Buna göre denemenin her iki yılında da bitki Cu konsantrasyonu yeterli olarak belirlenmiştir. Sharma vd. (2022) HAP nanopartiküllerinin, topraktan bakır iyonlarını adsorbe edebilen yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapıya sahip olduğunu, adsorbe edilen iyonların hidroksiapatit bitki bünyesine alındıktan sonra parçalanması ile buğday için kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar buğday bitkisinde nano üre-HAP uygulamalarının %100 ve %75 dozunda optimum NPK uygulamasına göre önemli ölçüde daha yüksek bakır konsantrasyonları belirlendiğini ifade etmişlerdir. Taşkın (2021), nHAP uygulamalarının bitki Cu konsantrasyonu üzerine etkisinin çalışmanın yürütüldüğü ilk yıl önemli olmadığını, ikinci yıl ise Cu konsantrasyonunun düşük dozda uygulanan nHA uygulamalarında DAP uygulamasına göre önemli ölçüde daha yüksek olduğunu bildirmiştir.

Bitkide Mn konsantrasyonu bakımından denemenin birinci yılında uygulamalara bağlı olarak bitki örneklerinde Mn içeriği 46.1-49.0 mg kg⁻¹ arasında değişim göstermiş ancak istatistiki olarak önemli bir fark belirlenmemiştir. Sharma vd. (2022) optimum NPK uygulamasına göre nHAP uygulamalarında buğday gövde dokularında mangan konsantrasyonundaki değişimin önemli bulunmadığını rapor etmişlerdir. Taşkın (2021), buğday bitkisinde bitki Mn konsantrasyonuna DAP ve nHAP uygulamalarının etkisinin iki yılda da önemli bulunmadığını bildirmiştir. Denemenin ikinci yılında Mn konsantrasyonları 43.8-46.4 mg kg⁻¹ arasında değişim göstermiş ve bu değişim istatistiki olarak önemli bulunmuştur (p<0.05). İkinci yıl için değerlendirme yapıldığında, nÜHA uygulamaları ve referans uygulamanın istatistiki bakımdan aynı sınıfta yer aldığı belirlenmiştir. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlara benzer şekilde, Mahmoud ve Swaefy (2020) adaçayı bitkisinde ilk yetiştirme periyodunda Mn konsantrasyonu bakımından konvansiyonel NPK gübresi ve nano-P uygulaması arasında önemli fark bulunmadığını bildirmiştir.

4.3.3 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatit gübresi ve üst gübre uygulamalarının tane Fe ve Zn konsantrasyonlarına etkisi

Üre ile zenginleştirilmiş nano HAP uygulamalarının tane Fe ve Zn konsantrasyonuna etkisi Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Birinci yıl uygulamalara bağlı olarak 41.1-44.1 mg kg⁻¹, ikinci yıl 36.9-40.7 mg kg⁻¹ arasında değişen tane Fe konsantrasyonları belirlenmiş olup uygulamaların etkisi her iki yılda da önemsiz olmuştur. Fosforun Fe ile etkileşimi sonucu bitkiye yarıyışlılığının azaldığı, bu nedenle P uygulamalarının buğdaydaki tane Fe konsantrasyonunu azaltabileceği bildirilmektedir (Zhang vd. 2012). Nano hidroksiapatitin ise yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı ile topraktan demir iyonlarını adsorbe edebileceği (Le vd. 2019) ve böylece bitki bünyesine alınabileceği ifade edilmiştir (Sharma vd. 2022). Besin elementlerinin floem yoluyla taneye taşınması, büyük ölçüde her bir elementin floem hareketliliğine bağlıdır. Demirin orta derecede floem hareketliliğine sahip olmasının yanı sıra (Kochian, 1991) buğday bitkisinde remobilizasyonunun sınırlı olduğu bildirilmektedir. Yürütülen tez çalışmasında Ü-nHAP uygulamalarının tane Fe konsantrasyonu bakımından etkisi önemli bulunmamıştır. Çalışmanın iki yılında elde edilen bu verilerin aksine Sharma vd. (2022) buğday bitkisinde nHAP uygulamaları ile tane Fe konsantrasyonun arttığını, Abdel-Salam (2018) baklada nHAP uygulamalarının tane Fe konsantrasyonunu artırdığını belirlemişlerdir. Taşkın (2021) buğday bitkisinde ilk yıl farklı dozlarda nHAP uygulamaları ile DAP uygulamasından daha yüksek tane Fe konsantrasyonları belirlendiğini ancak ikinci yıl ise uygulamaların etkisinin önemli olmadığını ifade etmiştir.

İnsan vücudunun Zn ihtiyacını karşılamak için buğday tanelerinin Zn içeriğinin 45 mg·kg⁻¹ olması gerektiği bildirilmektedir (Liu 2017b). Ancak istatistikler, dünya genelinde buğday tanelerindeki ortalama Zn içeriğinin yalnızca 28.5 mg·kg⁻¹ ile tavsiye edilen miktardan daha düşük olduğunu göstermektedir (Wang vd. 2020). Tane Zn konsantrasyonu birinci yıl 16.8-19.4 mg kg⁻¹ arasında, ikinci yıl 16.2-18.9 mg kg⁻¹ arasında değişim göstermiştir. Üre ile zenginleştirilmiş nano HAP uygulamalarının tane Zn konsantrasyonuna etkisi birinci yıl önemli (p<0.05) olmuştur. Tane Zn konsantrasyonu

8 kg P₂O₅ da⁻¹ Ü-nHAP+üre, 8 kg P₂O₅ da⁻¹ Ü-nHAP+BK-üre ve 4 kg P₂O₅ da⁻¹ Ü-nHAP+BK-üre uygulamalarında referans uygulamadan daha yüksek olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde Sharma vd. (2022) nano hidroksiapatit uygulanan buğday tanelerinde Zn konsantrasyonunun artmış olduğunu tespit etmişlerdir. Taskin ve Gunes (2023) nHAP uygulamasının, buğdayın tane Zn konsantrasyonunu geleneksel fosforlu gübreye göre %15 oranında artırdığını bildirmişlerdir. Tez çalışmasının ikinci yılında ise uygulamaların Zn konsantrasyonuna etkisi önemli olmamıştır.

Çizelge 4.3 Üre ile zenginleştirilmiş nano hidroksiapatit gübresi ve üst gübre uygulamalarının tane Fe ve Zn konsantrasyonuna etkisi

Fosfor kg da ⁻¹ P ₂ O ₅	Taban Gübre	Üst Gübre	I. YIL		II. YIL	
			Fe mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹	Fe mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹
Kontrol	-	-	41.1±1.04	16.8±0.83 b	36.9±1.38	16.2±0.78
8	DAP	Üre	43.7±1.48	16.6±0.41 b	40.0±1.03	17.9±0.41
8	Ü-nHAP	Üre	43.4±0.64	19.3±0.72 a	40.7±1.29	18.2±1.25
6	Ü-nHAP	Üre	44.1±0.60	18.4±0.64 ab	39.1±1.88	18.8±1.05
4	Ü-nHAP	Üre	42.5±1.25	18.4±0.49 ab	37.7±1.26	18.9±0.58
8	DAP	BK-üre	42.9±1.09	16.0±0.44 b	39.8±0.95	17.1±0.47
8	Ü-nHAP	BK-üre	43.8±0.66	19.4±1.35 a	39.3±1.03	18.1±0.52
6	Ü-nHAP	BK-üre	41.8±0.89	18.2±0.82 ab	39.7±1.34	17.6±0.36
4	Ü-nHAP	BK-üre	42.5±0.85	19.3±0.58 a	38.7±1.48	18.0±0.60
F değeri			0.94 ^{öd}	2.79 [*]	0.78 ^{öd}	1.34 ^{öd}
LSD değeri			-	2.19	-	-

4.4 Biyokömür Kaplı DAP (BK-DAP) Gübresi (Deneme II)

4.4.1 Biyokömür kaplı DAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının verim ve verim ögeleri üzerine etkisi

Biyokömür kaplı DAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının ekmeklik buğday bitkisinin verim ve verim ögeleri üzerine etkileri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Biyokömür kaplı DAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının buğdayın verim ve verim öğeleri üzerine etkisi

Fosfor kg da ⁻¹ P ₂ O ₅	Taban Gübre	Üst Gübre	Tane Verimi kg da ⁻¹	Biyolojik Verim kg da ⁻¹	Hasat İndeksi %	Bin Tane Ağırlığı g	Protein İçeriği %
I.YIL							
Kontrol	-	-	354±5.97 c	826±16.0 e	37.2±0.76 abc	30.9±0.38	14.1±0.22 b
8	DAP	Üre	427±10.5 a	931±8.52 cd	38.3±0.95 ab	31.5±0.60	16.0±0.27 a
8	BK-DAP	Üre	416±8.21 ab	924±14.3 cd	39.5±1.51 a	32.0±0.88	16.2±0.29 a
6	BK-DAP	Üre	388±7.92 b	928±11.9 cd	38.6±0.90 ab	32.2±0.47	15.8±0.33 a
4	BK-DAP	Üre	426±9.91 a	1048±11.0 a	34.2±0.58 c	31.3±0.18	15.6±0.46 a
8	DAP	BK-üre	423±4.47 a	973±23.5 bc	37.3±0.81 abc	31.8±0.63	16.0±0.26 a
8	BK-DAP	BK-üre	408±13.3 ab	900±10.9 d	40.5±1.42 a	31.3±0.54	16.0±0.39 a
6	BK-DAP	BK-üre	421±12.7 a	998±23.4 b	35.9±1.08 bc	31.4±0.39	16.1±0.36 a
4	BK-DAP	BK-üre	416±9.05 ab	931±10.9 cd	35.8±0.60 bc	32.2±0.63	15.5±0.34 a
F değeri			5.67**	15.3**	3.72**	0.64 ^{öd}	3.54**
LSD değeri			28.5	45.9	2.95	-	1.00
II.YIL							
Kontrol	-	-	182±5.52 d	630±11.9 c	33.7±0.39 abc	30.7±0.20 c	14.0±0.09 b
8	DAP	Üre	324±5.48 a	828±49.0 ab	34.4±0.27 a	32.8±0.37 ab	16.0±0.08 a
8	BK-DAP	Üre	312±7.22 ab	819±36.3 ab	33.9±0.50 abc	31.9±0.18 b	15.9±0.22 a
6	BK-DAP	Üre	281±11.5 c	785±23.1 ab	34.2±0.53 ab	32.8±0.27 ab	15.8±0.22 a
4	BK-DAP	Üre	291±7.34 bc	735±16.0 b	33.1±0.38 bcd	32.7±0.39 ab	15.8±0.18 a
8	DAP	BK-üre	319±8.06 a	839±34.1 a	34.5±0.35 a	33.0±0.38 a	15.8±0.27 a
8	BK-DAP	BK-üre	326±7.42 a	757±27.3 ab	32.9±0.26 cd	32.5±0.39 ab	16.1±0.17 a
6	BK-DAP	BK-üre	270±3.37 c	770±33.8 ab	32.8±0.41 cd	32.3±0.32 ab	15.8±0.15 a
4	BK-DAP	BK-üre	285±11.3 c	743±38.0 ab	32.0±0.44 d	31.8±0.21 b	15.6±0.23 a
F değeri			29.5**	4.29**	4.77**	0.93**	9.84**
LSD değeri			23.6	88.7	1.11	-	0.56

Gübre uygulamalarının tane verimi üzerine etkisi her iki deneme yılında da önemli olmuştur ($p < 0.01$). Gübre uygulamaları denemelerin yürütüldüğü iki yılda da tane verimini kontrol uygulamasına göre artırmıştır. Birinci yılda $6 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ BK-DAP+üre uygulaması dışındaki tüm gübre uygulamaları referans uygulama ile aynı sınıf içerisinde yer almıştır. İkinci yılda ise $8 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ BK-DAP +üre, $8 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ BK-DAP +BK-üre ve $8 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ DAP +BK-üre uygulamaları referans uygulama ile istatistiki olarak aynı sınıfta yer almıştır. Denemenin birinci yılında elde edilen ortalama tane verimi 409 kg da^{-1} , ikinci yılında 288 kg da^{-1} olarak belirlenmiştir. Denemenin birinci yılında Haymana İlçesi meteorolojik verilerine göre düşen toplam yağış miktarı 315 mm ile uzun yıllar yağış ortalamasından 18.8 mm daha yüksek ($\%6.35$) olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 3.2). Denemenin ikinci yılında düşen toplam yağış miktarı 248.9 mm ile uzun yıllar yağış ortalamasından $\%16.0$ daha düşük ve önceki deneme yılına göre $\%21.0$ daha düşük olarak gerçekleşmiştir. Denemenin ikinci yılında görülen yağışlardaki bu düşüşün, ikinci yıl ortalama tane veriminin (288 kg da^{-1}) birinci yıl ortalama tane veriminden (409 kg da^{-1}) düşük olmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

İkinci yıl denemenin yürütüldüğü alanın toprak özellikleri (killi tın) denemenin ilk yılında yürütülen alandan (kil) fiziksel ve kimyasal farklı özellikler göstermektedir. Denemenin ikinci yıl yürütüldüğü alanın kil değeri yaklaşık $\%29$ daha düşük iken, kum değeri $\%60$ daha fazla olarak belirlenmiştir (Çizelge 3.1). Yüksek kil kapsamı toprak kolloidleri tarafından daha fazla adsorbe olması nedeniyle fosforun yarayırlılığını sınırlandırmaktadır (Gallet vd. 2003, Fransson vd. 2003). Kimyasal gübrelerden fosforun hızlı salımı, toprak çözeltisinde hızlı bir doygunluğa neden olur ve P, zamanla bitkiler tarafından kullanılamaz hale gelen toprak katı fazı tarafından tutulur (Benício vd. 2017). Gübrenin BK ile kaplanması, fosforun toprakla doğrudan temasını önler ve yavaş salım özelliği göstererek fosforu zaman içinde kullanılabilir hale getirir ve bitki alımını kolaylaştırır (Geng vd. 2015). Denemenin ilk yılında kaplı gübreler fosforun toprakla değinimini azaltarak gübrenin yarayırlılığına katkıda bulunmuş ve $6 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ BK-DAP+üre uygulaması dışındaki tüm BK kaplı gübre uygulamalarında elde edilen verimin optimum uygulama ile istatistik olarak aynı sınıfta olmasına neden olmuştur. Pogorzelski vd. (2020), BK kaplı gübrenin, P'nin killerle temas süresini azaltarak ve ayrıca çökmesini engelleyerek yüksek P adsorbsiyon-kapasitesine sahip killi toprakta, TSP

gübresine göre P geri kazanımını ve dolayısıyla P kullanım verimliliğini artırdığını bildirmişlerdir. Kumlu tın bünyeli toprakta ise, BK kaplı gübre ve TSP gübreleri verim, P alımı ve P geri kazanım oranı açısından aynı performansı göstermiştir. Araştırmacılar P geri kazanımı üzerine toprak tipinin P dozlarına göre daha etkili olduğunu bildirmişlerdir.

İkinci yıl denemenin yürütüldüğü kil-tın bünyeli toprakta ise ilk yıla göre artan kum kapsamı ve azalan yağış nedeniyle hem DAP hem de BK-DAP gübresinin etkinliğinin azalmış olabileceği ve bunun da buğday verimine yansımış olduğu düşünülmektedir. Denemenin ilk yılında, referans uygulamadan %50 oranda daha az uygulanan ve tane verimi bakımından referansla aynı grupta yer alan 4 kg P₂O₅ da⁻¹ BK-DAP+üre ve 4 kg P₂O₅ da⁻¹ BK-DAP+BKüre uygulamaları ikinci yıl yağış yetersizliği ve muhtemelen gübre etkinliğinin düşük olması nedeniyle optimum uygulama ile aynı grupta yer almamıştır. Kamau vd. (2019) yetiştirme süresi içinde düşen yağış miktarının bitkinin biyokömüre olan tepkisini etkilediğini, düşen yağışların uzun yıllar ortalamasına yakın veya daha yüksek olmasının, mısır bitkisinin BK+gübre uygulamasına olumlu tepkisine katkıda bulunduğunu ancak verim artışının sürdürülebilmesi için düzenli olarak BK uygulanması gerektiğini bildirmişlerdir.

Biyokömür bazlı yavaş salımlı gübreler konusunda yürütülen birçok çalışma, BK bazlı fosfatlı gübrelerin etkinliğinin çözünür fosfatlı gübrelere benzer veya onlardan daha iyi olduğunu göstermektedir (Lustosa Filho vd. 2017, Santos vd. 2019). Mikos-Szymańska vd. (2019), BK kaplı gübrenin yazlık buğdayın tane verimini olumlu etkilemesi sonucu BK'nin yavaş salımlı gübre üretimi için hammadde olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Steiner vd. (2009), belirli bir oranda kimyasal gübre ve BK karıştırarak elde ettikleri BK bazlı kimyasal gübrenin, besinlerin toprağa salım süresini uzatabileceğini ve bitkiler tarafından azot ve fosfor alımının artabileceğini bildirmişlerdir. Lustosa Filho vd. (2019), P ve Mg katkılı biyokömürün granül halinde uygulanmasının, P salımı ve mısır bitkisinin gelişimi bakımından TSP'ye benzer etki gösterdiğini ve hasada doğru daha fazla P salımına neden olduğunu belirlemişlerdir. Lustosa Filho vd. (2020), BK bazlı gübreler ve TSP gübresi ile yem bitkisi olan darı otunda kuru madde veriminin, tüm biçim döngüleri için P dozları ve kaynakları arasındaki etkileşimden önemli ölçüde etkilendiğini ve BK bazlı gübrelerin, üç biçim sonrası toplam ot verimini artırdığını

bildirmişlerdir. Sepúlveda-Cadavid vd. (2021), mısır sapları biyokömüründen üretilen yavaş salımlı P gübresinin mineral gübrelemeye kıyasla toprakta P yarayışlılığını artırdığını ve ıspanak bitkisinin veriminde artış sağladığını belirlemişlerdir.

Gübre uygulamalarının biyolojik verime etkisi her iki deneme yılında da önemli olmuştur ($p<0.01$). Denemenin ikinci yılında görülen yağışlardaki düşüşün, ilk yıla göre (940 kg da^{-1}) ikinci yıl biyolojik verim ortalamasını (767 kg da^{-1}) azalttığı düşünülmektedir. Kırtok (1984) tahıllarda susuz gelişimin, düşük biyolojik verim ve tane verimine, aynı zamanda düşük hasat indeksine neden olduğunu bildirmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, birinci yılda en yüksek biyolojik verim değeri $4 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ BK-DAP+üre uygulamasından (1048 kg da^{-1}) elde edilmiştir (Çizelge 4.4). Referans ile karşılaştırıldığında $4 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ BK-DAP+üre ve $6 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ BK-DAP+BK-üre uygulamaları biyolojik verimi önemli düzeyde artırmıştır. Bu uygulamalar dışındaki diğer gübre uygulamaları referans uygulama ile aynı sınıfta yer almıştır. İkinci yıl biyolojik verim değerleri incelendiğinde ise tüm gübre uygulamalarının referans uygulama ile istatistiki bakımdan aynı sınıf içerisinde yer aldığı belirlenmiştir. Pogorzelski vd. (2020), ardışık ekim sisteminde P kaynağı ve ürün döngüsünden bağımsız olarak, killi ve kumlu olmak üzere her iki toprakta da kontrol ile karşılaştırıldığında TSP ve BK kaplı gübreler ile gübrelenmiş mısır ve darının biyokütle veriminin daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte BK kaplı gübreler ile killi toprakta yetiştirilen bitkilerde toprak üstü kuru maddenin kumlu toprakta yetiştirilenlere göre daha fazla olduğunu belirlemişlerdir.

Gübre uygulamalarının hasat indeksine etkisi her iki deneme yılında da önemli olmuştur ($p<0.01$). Denemenin birinci yılında $4 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ BK-DAP+üre uygulaması dışındaki tüm uygulamalarda hasat indeksi değerleri referans uygulama ile istatistiki olarak aynı sınıfta yer alırken, denemenin ikinci yılında kontrol, $8 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ BK-DAP+üre, $6 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ BK-DAP+üre ve $8 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ DAP+BK-üre uygulamalarının referans uygulama ile aynı sınıf içerisinde olduğu belirlenmiştir. Buğdayda hasat indeksi çevresel ve genetik faktörlerin etkisi altında bulunan bir verim parametresidir (Dai vd. 2016). Farklı araştırmacılar tarafından Tosunbey ekmeklik buğday çeşidi ile yürütülen çalışmalarda hasat indeksi parametresi için %35.5-%45.1 arasında değişim gösteren

sonuçlar bildirilmiştir (Doğan vd. 2014, Naneli vd. 2015, Abbas ve Topal 2016, Kodaz vd. 2017, Soba vd. 2021). Denemede kullanılan Tosunbey ekmeklik buğday çeşidinin hasat indeksi ortalaması birinci yıl için %37.5, ikinci yıl %33.5 olarak belirlenmiş olup literatürde bildirilen sonuçlar ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

İkinci yıl hasat indeksi değerlerinin birinci yıla göre daha düşük olması, ikinci yıl düşen yağışın uzun yıllar ortalaması ve denemenin ilk yılında düşen yağıştan düşük olmasından kaynaklanmıştır. Tane veriminde meydana gelen düşüş hasat indeksini etkilemiştir. Denemenin ilk yılında uzun yıllar ortalamasından fazla düşen yağışın etkisi ve bununla birlikte kil bünyeli toprakta kaplı gübrelerin toprakla değiniminin azalmasının gübrenin yararlılığına katkıda bulunmuş olması BK kaplı gübrelerin azalan dozlarının (4 kg P₂O₅ da⁻¹ BK-DAP+re uygulaması hariç) referans olarak kabul edilen DAP uygulaması ile istatistiki bakımdan aynı sınıfta yer almasına olanak sağlamıştır. Denemenin ikinci yılında ise uzun yıllar ortalamasından düşük olan yağış miktarı ve toprak bünyesinde ilk yıla göre artan kum yüzdesinin (%60) genel olarak BK kaplı gübrelerin (4 ve 6 kg P₂O₅ da⁻¹ BK-DAP+re uygulamaları hariç) hasat indeksi bakımından referans uygulamadan daha düşük değerler elde edilmesine neden olduğu düşünülmektedir. Buğdayda daha yüksek hasat indeksi değerlerine ulaşılması, yüksek fotosentez oranlarını sürdürmek için yeterli miktarda fosforun sağlanması ve yaşlanan yapraklardan fosforun yeniden taşınma oranları ile ilişkilidir (Aerts 1996). Tane doldurma ve buna bağlı olarak hasat indeksindeki artışın, fosforun yanısıra N taşınımının da artması ile ilgili olduğu belirtilmektedir (Singh vd 2005). Dong vd. (2020), eltik samanı biyokömürü kaplı gübre uygulanmasının, eltik bitkisinde gelişmenin kritik aşamaları olan sapa kalkma ve başaklanma dönemlerindeki yaprak klorofil miktarını kimyasal gübreye göre önemli ölçüde artırdığını belirlemişlerdir. Bununla birlikte, gübre uygulamaları arasında eltik tane verimi ve toprak üstü biyokütle açısından bir fark olmadığını bildirmişlerdir. Çalışmada elde edilen sonuçlarla benzer Şekilde Hadiawati ve Sugianti (2021), eltik kavuzu biyokömürü ile kaplanmış üre gübresinin, geleneksel üre gübresi ile karşılaştırıldığında eltik verimi ve hasat indeksini önemli ölçüde artırmadığını bildirmişlerdir.

Denemede kullanılan Tosunbey ekmeklik buğday çeşidinin bin tane ağırlığının 30-35 g

olduğu bildirilmekte olup (Çizelge 3.3), çalışmanın birinci yılında bin tane ağırlığı ortalaması 31.6 g, ikinci yılında ise 32.2 g olarak belirlenmiştir. Denemenin yürütüldüğü ilk yılın yağış miktarının (315 mm) uzun yıllar ortalamasından (296.2 mm) ve ikinci yıl düşen yağış miktarından (248.9 mm) fazla olmasına rağmen denemenin her iki yılında da bin tane ağırlığı ortalama değerleri benzerlik göstermiştir (Çizelge 4.4). Ancak yağış miktarı, bitkinin gelişme dönemine göre değerlendirildiğinde, başaklanma dönemi ve çiçeklenmeyi takip eden dönemde (Mayıs ve Haziran) ilk deneme yılında ikinci deneme yılına göre daha az yağış düştüğü belirlenmiştir. Çizelge 3.2 incelendiğinde ilk yılın Mayıs ayında 3.8 mm yağış düşerken, ikinci yılın Mayıs ayında 47.2 mm yağış belirlenmiştir. İlk yılın Haziran ayı yağış miktarı 15.0 mm iken, ikinci yıl Haziran ayı yağış miktarı 33.0 mm olarak belirlenmiştir. Kuraklığın buğdayda bin tane ağırlığı üzerindeki etkisi stresin meydana geldiği gelişme dönemi ile değerlendirildiğinde; ikinci yılda belirlenen daha düşük toplam yağışın etkilerinin Mayıs-Haziran ayında düşen yağışlarla telafi edildiği söylenebilir.

Gübre uygulamalarının bin tane ağırlığı üzerine etkisi değerlendirildiğinde denemenin ilk yılında bin tane ağırlığı istatistiki olarak önemli bulunmamıştır (Çizelge 4.4). Bu sonuca benzer şekilde Taşkın (2021) tarafından buğday bitkisinin bin tane ağırlığının DAP ve azalan miktarlarda BK kaplı DAP uygulamalarından önemli düzeyde etkilenmediği bildirilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci yılında ise, kontrol uygulamasına göre tüm gübre uygulamaları bin tane ağırlığını önemli düzeyde artırırken, BK kaplı DAP uygulamalarının tümü referans uygulama (8 kg P₂O₅ da⁻¹ DAP+üre) ile aynı sınıfta yer aldığı belirlenmiştir. Hadiawati ve Sugianti (2021), çeltik kavuzu biyokömürü ile kaplanmış üre gübresinin, geleneksel üre gübresi ile karşılaştırıldığında çeltikte bin tane ağırlığını önemli ölçüde artırmadığını belirlemişlerdir. Yang (2020), biyokömür+üre uygulamasında çeltikte bin tane ağırlığı bakımından önemli bir fark gözlenmediğini rapor etmişlerdir. Shi vd. (2022) tarafından buğdayda düşük ve yüksek dozlarda uygulanan mısırdan elde edilen biyokömür bazlı yavaş salımlı gübre ve üre gübresi uygulamaları arasında bin tane ağırlığı bakımından fark bulunmadığını bildirmişlerdir.

Tane protein içeriğine uygulamaların etkisi denemenin birinci ve ikinci yılında önemli bulunmuştur ($p < 0.01$). Tane protein içeriği öncelikle genotipe bağlı olmakla birlikte, çevresel faktörlerden ve bunların etkileşimlerinden önemli ölçüde etkilenmektedir (Zhu ve Khan 2001). Buğdayın ekmeklik kalitesi, azot kullanım etkinliğinin artırılması sonucu tane protein oranının artırılmasını da sağlamaktadır (Baresel vd. 2008). Yüksek sıcaklık ve özellikle çiçeklenme döneminden sonraki kuraklık gibi koşulların tane dolumunu kısaltarak protein fraksiyonlarının dengesini etkilediği bildirilmektedir (Jamieson ve Cloughley 2001).

Tosunbey ekmeklik buğday çeşidinin protein oranı %13-14 olup uygun yetiştirme koşullarında ekmeklik kalitesi birinci sınıftır ve un üretimi bakımından tatmin eden kalite özelliklerine sahiptir. Denemenin yürütüldüğü ilk yıl protein içeriği %14.1-%16.2 arasında ikinci yıl %14.0-%16.1 arasında değişim göstermiş ve her iki yılda da tüm gübre uygulamaları ile kontrole göre protein içeriğinde artış meydana gelmiştir (Çizelge 4.4). Denemenin her iki yılında benzer şekilde kontrol uygulaması ile en düşük protein içeriği değerleri elde edilirken, azalan dozlarda uygulanan BK kaplı DAP konuları referans uygulama ile aynı sınıfta yer almıştır. Elde edilen sonuçlara benzer şekilde Taşkın (2021), buğdayda tane protein oranında DAP ve azalan miktarlarda BK kaplı DAP uygulamaları arasında önemli fark olmadığını bildirmiştir. Biyokömür kaplı DAP uygulamaları, referans uygulamaya göre daha yüksek protein içeriği oluşturmasa da %50 ve %75 oranında azaltılmış BK-DAP uygulamalarının referans uygulama ile aynı sınıfta yer alması tanede protein içeriği bakımından BK-DAP gübresinin daha düşük dozlarının yeterli olabileceğini göstermektedir. Samreen vd. (2022), buğday samanı biyokömürü+bor ile kaplanan DAP gübresinin ayçiçeğinde protein oranını DAP uygulamasına göre artırdığını bildirmişlerdir. Sepúlveda-Cadavid vd. (2021), mısır sapsarı biyokömüründen üretilen yavaş salımlı P gübresinin mineral gübrelemeye kıyasla ıspanak bitkisinde yaprakta protein oranını artırdığını belirlemişlerdir. Shi vd. (2022) tarafından mısırdan elde edilen biyokömür bazlı yavaş salımlı gübrenin buğdaya uygulanmasıyla artan N kullanım etkinliğinin, N'nin tanelere taşınmasını sağlayarak buğday tanelerinde protein sentezine katkıda bulunduğunu bildirmişlerdir.

4.4.2 Biyokömür kaplı DAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının bitki N, P, Fe, Zn, Cu, Mn konsantrasyonları üzerine etkisi

Biyokömür kaplı DAP gübresi uygulamalarının buğday bitkisinin N, P, Fe, Zn, Cu, Mn konsantrasyonlarına etkisi Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Buğdayda başaklanma döneminde alınan örneklerde birinci yıl 17.7-18.6 g kg⁻¹, ikinci yıl 17.7- 18.9 g kg⁻¹ arasında değişim gösterdiği belirlenen bitki N konsantrasyonunun, Jones vd. (1991) tarafından bildirilen yeterlilik sınır değerlerinin (20-30 g kg⁻¹) altında olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.5 toplam azot bakımından değerlendirildiğinde denemenin ilk yılında uygulamaların bitkide toplam N içeriğine etkisi önemli olurken (p<0.05), ikinci yıl uygulamaların etkisi istatistiki olarak önemli olmamıştır. Denemenin birinci yılında referans uygulama ile karşılaştırıldığında 8 kg P₂O₅ da⁻¹ BK-DAP+BK-üre uygulaması dışındaki tüm gübre uygulamaları referans uygulama ile aynı sınıfta yer almıştır.

Çizelge 4.5 Biyokömür kaplı DAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının bitkinin N, P, Fe, Zn, Cu, Mn konsantrasyonları üzerine etkisi

Fosfor kg da ⁻¹ P ₂ O ₅	Taban Gübre	Üst Gübre	N (g kg ⁻¹)	P (g kg ⁻¹)	Fe (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)
I. YIL (2018-2019)								
Kontrol	-	-	17.7±0.14 bc	1.12±0.02 c	65.1±0.26 c	15.0±0.13 c	8.67±0.17 c	47.8±0.39
8	DAP	Üre	18.3±0.11 ab	1.34±0.01 a	66.8±0.54 abc	16.0±0.15 b	8.96±0.15 bc	49.2±0.73
8	BK-DAP	Üre	17.8±0.25 bc	1.24±0.04 b	65.2±0.34 c	15.0±0.18 c	8.94±0.07 bc	48.5±0.89
6	BK-DAP	Üre	18.1±0.19 abc	1.29±0.01 ab	67.2±2.21 abc	15.1±0.13 c	9.23±0.12 b	49.6±1.03
4	BK-DAP	Üre	18.1±0.24 abc	1.30±0.01 a	65.9±0.70 bc	16.2±0.16 b	9.86±0.07 a	49.4±0.62
8	DAP	BK-üre	18.6±0.18 a	1.32±0.01 a	65.7±0.22 c	16.2±0.12 b	9.04±0.11 bc	48.2±0.46
8	BK-DAP	BK-üre	17.5±0.14 c	1.33±0.02 a	67.6±0.98 abc	15.4±0.13 c	9.83±0.13 a	50.9±0.69
6	BK-DAP	BK-üre	18.2±0.21 ab	1.29±0.02 ab	68.6±0.68 ab	17.4±0.08 a	9.65±0.15 a	48.7±0.93
4	BK-DAP	BK-üre	18.2±0.29 ab	1.34±0.01 a	68.8±0.26 a	15.2±0.09 c	9.95±0.12 a	50.4±0.63
F değeri			2.85*	13.2**	2.68*	37.0**	13.72**	2.00 ^{öd}
LSD değeri			0.58	0.05	2.46	0.38	0.37	-
II. YIL (2019-2020)								
Kontrol	-	-	17.7±0.09	1.44±0.04 c	64.0±0.38 c	15.6±0.25 b	8.00±0.08 c	45.4±0.35
8	DAP	Üre	18.7±0.15	1.71±0.03 a	67.8±0.67 ab	15.9±0.21 ab	8.44±0.09 ab	45.5±0.30
8	BK-DAP	Üre	18.9±0.17	1.66±0.03 ab	66.5±0.48 ab	16.1±0.08 ab	8.50±0.13 ab	45.6±0.25
6	BK-DAP	Üre	18.3±0.27	1.72±0.02 a	66.2±0.71 b	15.9±0.34 ab	8.35±0.06 ab	45.8±0.12
4	BK-DAP	Üre	18.5±0.36	1.67±0.02 ab	66.1±0.63 b	16.4±0.24 ab	8.56±0.10 a	45.5±0.32
8	DAP	BK-üre	18.9±0.42	1.67±0.02 ab	68.4±0.81 a	15.7±0.25 b	8.54±0.12 ab	46.0±0.18
8	BK-DAP	BK-üre	18.9±0.38	1.74±0.02 a	67.2±0.69 ab	15.9±0.33 ab	8.39±0.08 ab	46.1±0.26
6	BK-DAP	BK-üre	18.6±0.42	1.73±0.02 a	66.6±0.62 ab	16.6±0.18 a	8.29±0.02 ab	45.7±0.28
4	BK-DAP	BK-üre	18.6±0.38	1.59±0.03 b	67.9±0.51 ab	16.1±0.44 ab	8.27±0.06 b	45.4±0.15
F değeri			0.42 ^{öd}	9.67**	4.30**	3.27**	3.91**	0.95 ^{öd}
LSD değeri			-	0.08	1.79	0.69	0.25	-

Kaplama malzemesi aktif azot salımını kontrol etmek için bir difüzyon bariyeri görevi gördüğünden, azotun yavaş salımı için önemli bir rol oynadığı bildirilmektedir (Naz ve Sulaiman, 2016). Biyokömürün hazırlandığı materyale göre biyokömür kaplı gübreler arasında farklılıklar gözlemlenmiştir (Wang vd. 2015, Chen vd. 2018, Puga vd. 2020), Biyokömürün kimyasal yapısının kaplama özelliğini etkileyebileceği ve kaplama malzemesinin gübreye tutunma durumunun fonksiyonel grupları (-COOH, -OH, vb.) ile ilgili olduğu bildirilmektedir (León vd. 2019). Biyokömür kaplı gübrenin yavaş salım özelliği göstermesi, biyokömürün gübre yüzeyine yapışma derecesi, biyokömürün türü ve kaplanmış gübre içindeki biyokömürün oranı ile ilgilidir. Petrus vd. (2020), gübreye eklenen çeltik kavuzu biyokömürünün N salımını yavaşlattığını ancak bu durumun biyokömür miktarı ile ilişkili olduğunu ifade etmişlerdir. Kaplamalı gübre ile yapılan testler, kaplamadaki biyokömür içeriğinin azalmasının N salımını yavaşlattığını göstermiştir. Bu durumun, biyokömürün hidrofobiklik özelliğinden ileri geldiği bildirilmiştir. Azot salımını kontrol etmek için kaplama materyali olarak kullanılan biyokömürlerin yüksek yüzey alanı ve nispeten düşük pH değerine sahip olmasının N kaybını azalttığı bildirilmektedir (Sha vd. 2019). Temel fonksiyonel grupların, karbonatların ve diğer alkali inorganik tuzların varlığının, çoğu biyokömürü alkali yaptığı; bu özelliğin de buharlaşma yoluyla amonyak kaybını artırdığı bildirilmiştir (Fidel vd. 2017).

Noor vd. (2017) buğday bitkisinde optimum DAP uygulaması ile azaltılmış oranlarda uygulanan kaplı DAP uygulamalarından elde edilen N konsantrasyonları arasında istatistiki bakımdan fark belirlenmediğini bildirmişlerdir. Jia vd. (2021) kanola bitkisinde optimum üre uygulaması ile %20 oranında azaltılarak uygulanan biyokömür kaplı üre uygulaması arasında istatistiki olarak fark belirlenmemiş olmasını, biyokömür kaplı üre uygulamasının, üre uygulamasına kıyasla azot kullanım etkinliğini önemli ölçüde artırmış olması şeklinde yorumlamışlardır. Sepúlveda-Cadavid vd. (2021), konvansiyonel optimum NPK uygulamasına göre biyokömür bazlı gübre uygulamasının ıspanak bitkisinin N alımını önemli ölçüde artırdığını bildirmişlerdir. Dietrich vd. (2020) BK bazlı gübrenin mısır bitkisinin N konsantrasyonunu yalnızca biyokömür uygulanan kontrole göre önemli ölçüde artırdığını ve besin maddesi açısından fakir kumlu topraklarda bitkisel üretim için umut verici bir strateji olabileceğini ifade etmişlerdir.

BK-DAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının bitkinin toplam P konsantrasyonuna etkisi denemenin birinci ve ikinci yılında önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Birinci yıl bitkide toplam P konsantrasyonunun $1.12-1.34 \text{ g kg}^{-1}$, ikinci yıl $1.44-1.74 \text{ g kg}^{-1}$ arasında değişim göstermiş olduğu ve bu değerlerin Jones vd. (1991) tarafından bitkide P konsantrasyonu için bildirilen yeterlilik sınır değerlerinin ($2.0-5.0 \text{ g kg}^{-1}$) altında olduğu belirlenmiştir. Denemelerin yürütüldüğü her iki yılda da gübre uygulamaları ile bitkinin P konsantrasyonu kontrol uygulamasına göre önemli ölçüde artarken, birinci yıl $8 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ BK-DAP+üre uygulaması, ikinci yıl $4 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ da}^{-1}$ BK-DAP+BK üre uygulaması dışındaki gübre uygulamaları referans uygulama ile aynı sınıfta yer almıştır. Benzer şekilde her iki yılda da referans uygulama ile elde edilen P konsantrasyonlarının BK-DAP'ın azalan uygulamalarında belirlenen değerler ile istatistiki olarak aynı sınıf içerisinde yer alması kaplı gübrelerin DAP'a göre artan kullanım etkinliğini göstermektedir.

Biyokömürün özelliklerinin ham madde ve piroliz sıcaklığına göre değiştiği bildirilmektedir (Li vd. 2018). Biyokömürün fosfatlı bir gübre bileşiminde kullanımını için, anyonik fonksiyonel gruplarla rekabet ederek toprak yüzeyindeki fosfat adsorpsiyonunu azaltabilecek yüksek katyon değişim kapasitesinin önemli olduğu ifade edilmektedir (Jiang vd. 2015).

Çözünür fosforlu gübrelerden fosforun hızlı salımının toprak çözeltisinde hızlı bir doygunluğa neden olduğu ve fosforun zamanla bitkiler tarafından kullanılamaz hale gelen toprak katı fazı tarafından tutulduğu bildirilmektedir (Benício vd. 2017). Gübrelerin biyokömür ile kaplanması, BK'nin sahip olduğu spesifik yüzey alanı ve küçük gözenek boyutları gibi özellikleri sayesinde su ve çözünür gübreler arasındaki etkileşimi azaltabileceği ifade edilmektedir (Kim vd. 2014). Ayrıca kaplı gübreler, fosforun toprakla doğrudan temasını önler ve yavaş salım özelliği göstererek fosforu zaman içinde kullanılabilir hale getirir ve bitki alımını kolaylaştırır. Biyokömür bazlı gübreler için fosforun topraktaki difüzyonunun yavaş ve istikrarlı olduğu, TSP'nin ise suda yüksek çözünürlük ve hızlı salım nedeniyle zamanla P difüzyonunu artırmadığı bildirilmiştir (Lustosa Filho vd. 2019). Steiner vd. (2009) biyokömür bazlı kimyasal gübrenin sürekli ve yavaş salım sonucu bitkinin fosfor alımını artırabileceğini göstermiştir. Pogorzelski

vd. (2020), darı bitkisinde BK kaplı organomineral gübrenin TSP ile karşılaştırıldığında, özellikle yüksek P tamponlama kapasitesine sahip toprakta, bitkinin P alımını artırdığını, kumlu toprakta ise BK kaplı gübre ve TSP gübrelerinin bitkinin P alımı bakımından aynı performansı gösterdiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar, biyokömür kaplı gübrenin, fosforun killere temas süresini azalttığını ve ayrıca katyonların P ile çökmesini engelleyerek toprakta P kullanım verimliliğini artırdığını ifade etmişlerdir. Santos vd. (2019) birbirini izleyen iki mısır döngüsünde biyokömür bazlı gübreler ile uygulanan fosfor kaynakları arasında, ilk üründe P alımı bakımından fark görülmediğini, ikinci üründe ise, BK bazlı gübreler ile gübrelenen bitkilerde TSP'ye göre daha yüksek P alımı gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Araştırmacılar tarafından mısır bitkilerinin P geri kazanım oranının, BK bazlı gübre uygulamalarında daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Lustosa Filho vd. (2019) biyokömür bazlı gübrelerde suda çözünür P içeriğinin oldukça düşük olduğunu, P ve Mg katkılı biyokömürün granül halinde uygulanması ile mısır bitkisinin gelişim döneminde P salımının TSP'ye benzer etki gösterirken hasada doğru daha fazla P salımına neden olduğunu belirlemişlerdir. Sepúlveda-Cadavid vd. (2021), konvansiyonel optimum NPK uygulamasına göre biyokömür bazlı gübre uygulamasında ıspanak bitkisinin P alımında artış belirlemiş ve bu durumu toprakta P yarayırlılığının artmasıyla ilişkilendirmişlerdir. Noor vd. (2017) buğday bitkisinde %100 ve %75 oranlarında uygulanan kaplı DAP uygulamaları ile optimum DAP uygulamasına göre önemli ölçüde daha yüksek bitki fosfor konsantrasyonlarına ulaşıldığını, %50 oranında uygulanan kaplı DAP uygulamasında ise optimum uygulamaya göre fark belirlenmediğini bildirmişlerdir. Chew vd. (2022), zenginleştirilmiş biyokömür bazlı gübrenin çeltik bitkisinin P konsantrasyonunu artırdığını bildirmişlerdir.

Denemenin birinci yılında uygulamalara bağlı olarak bitki örneklerinde Fe içeriği 65.1-68.8 mg kg⁻¹ arasında, ikinci yılında 64.0-68.4 mg kg⁻¹ arasında değişim göstermiş ve istatistiki olarak önemli bulunmuştur (Çizelge 4.5). Bitkide belirlenen Fe konsantrasyonlarının Jones vd. (1991) tarafından buğdayda başaklanma döneminde bildirilen sınır değerlere göre yeterli olduğu belirlenmiştir. Birinci yıl ve ikinci yıl tüm gübre uygulamalarının referans uygulama ile aynı sınıfta olduğu belirlenmiştir. Blackwell vd. (2015), biyokömür bazlı gübre uygulaması ile çözünür fosforlu konvansiyonel gübreye göre tınlı toprakta yetiştirilen sorgum bitkisinde Fe konsantrasyonu bakımından

önemli bir fark belirlenmediğini ifade etmişlerdir. Ahmad vd. (2018) BK ve P ile zenginleştirilmiş BK uygulamalarının mısır bitkisinin Fe konsantrasyonu bakımından etkisinin önemli olmadığını belirlemişlerdir. Taşkın (2021), buğday bitkisinde BK kaplı DAP ile DAP uygulamaları arasında Fe konsantrasyonu bakımından önemli fark belirlenmediğini bildirmiştir. Bu bulgulardan farklı olarak Sorrenti vd. (2016) biyokömür uygulanmış topraklarda biyokömür tarafından demirin daha etkili bir şekilde tutulduğunu ifade etmişlerdir. Araştırmacılar biyokömürün bitki Fe alımı üzerindeki olumsuz etkisinden potansiyel olarak sorumlu olan mekanizmanın demirin biyokömür yüzeyinde oksitlenmiş gruplara iyonik bağlanması ve biyokömür parçacıklarının yüzeyindeki demir oksitlerin redoks kaynaklı çökeltme reaksiyonları olduğunu bildirmişlerdir. Benzer şekilde Gunes vd. (2014) tavuk gübresi biyokömürü ve P ile zenginleştirilmiş BK uygulamalarının marul bitkisinde Fe konsantrasyonunu azalttığını ifade etmişlerdir.

Bitkide Zn içeriği birinci yılda uygulamalara bağlı olarak 15.0-17.4 mg kg⁻¹, ikinci yılda 15.6-16.6 mg kg⁻¹ arasında değişim göstermiş ve bu değişimler iki yılda da istatistiki olarak önemli bulunmuştur. Birinci yılda 6 kg P₂O₅ da⁻¹ BK-DAP+BK üre uygulaması ile referans uygulamaya göre daha yüksek Zn konsantrasyonu belirlenirken 4 kg P₂O₅ da⁻¹ BK-DAP+üre ve 8 kg P₂O₅ da⁻¹ DAP+BK üre uygulamalarının referans uygulama ile aynı sınıfta olduğu ve diğer uygulamaların ise kontrol uygulaması ile aynı sınıf içerisinde yer aldığı belirlenmiştir. İkinci yılda referans uygulamaya göre değerlendirme yapıldığında kontrol uygulaması ve tüm gübre uygulamalarının aynı sınıfta yer aldığı tespit edilmiştir.

Biyokömürün yüzeyindeki reaktif fonksiyonel gruplar aracılığıyla çözeltildeki çinkoyu adsorbe etmek için yüksek bir potansiyel gösterdiği bildirilmektedir (Sorrenti vd. 2016). Gunes vd. (2014) fosfor ile zenginleştirilmiş BK uygulamalarının toprakta çinkonun hareketliliğini ve alınabilirliğini azalttığını ifade etmişlerdir. Yürütülen bu tez çalışmasında biyokömürün yalnızca yavaş salım sağlamak amacıyla kaplama materyali olarak kullanıldığı düşünüldüğünde, kullanılan BK miktarı sebebiyle bahsedilen bu olumsuz özelliklerin daha az meydana geldiği düşünülmektedir.

Ahmad vd. (2018) mısır bitkisinde farklı oranlarda uyguladıkları P ile zenginleştirilmiş BK'nın %0.5, 1 ve 2 uygulama oranlarında NPK uygulamasına göre bitkinin Zn konsantrasyonunu etkilemediğini ancak %3 uygulama oranının bitki Zn konsantrasyonunu artırdığını bildirmişlerdir. Kumar vd. (2018), biyokömür uygulamasının biber bitkisinin yapraklarında Zn konsantrasyonu üzerine herhangi bir etki göstermediğini bildirmiştir. Taşkın (2021), buğday bitkisinde BK kaplı DAP uygulamalarının bitki Zn konsantrasyonu üzerine etkisinin birinci yıl önemli olmadığını, ikinci yıl ise referans uygulamaya göre bitki Zn konsantrasyonunu azalttığını ifade etmiştir.

Denemenin birinci yılında uygulamalara bağlı olarak bitki örneklerinde Cu içeriği 8.67-9.95 mg kg⁻¹, ikinci yılında 8.00-8.56 mg kg⁻¹ arasında değişim göstermiştir (Çizelge 4.5). Belirlenen bitki Cu konsantrasyon değerlerinin, Jones vd. (1991) tarafından buğday için bildirilen sınır değerlere göre yeterli olduğu belirlenmiştir. Gübre uygulamalarının bitkinin Cu konsantrasyonu üzerine etkisi her iki yılda da anlamlı bulunmuştur. Birinci yılda 4, 6 ve 8 kg P₂O₅ da⁻¹ BK-DAP+BK-üre uygulamaları ile 4 kg P₂O₅ da⁻¹ BK-DAP+üre uygulamasından elde edilen Cu konsantrasyonu değerleri referans uygulama ile elde edilen değerden daha yüksek olmuştur. İkinci yıl ise tüm gübre uygulamalarının referans uygulama ile aynı sınıfta olduğu belirlenmiştir.

Şahin vd. (2016) fosforla zenginleştirilmiş BK uygulamalarının marul bitkisinin Cu konsantrasyonu üzerine etkisinin ilk üründe önemli bulunmadığını, ikinci üründe ise bitki Cu konsantrasyonunu artırdığını belirlemişlerdir. Ahmad vd. (2018) mısır bitkisinde farklı oranlarda uyguladıkları P ile zenginleştirilmiş BK gübresinin %3 uygulama oranının NPK uygulamasına göre bitki Cu konsantrasyonunu artırdığını, daha düşük uygulama oranlarında ise bitkinin Cu konsantrasyonunu etkilemediğini bildirmişlerdir. Taşkın (2021), buğday bitkisinde BK kaplı DAP uygulamalarının, bitki Cu konsantrasyonu üzerine etkisinin önemsiz olduğunu bildirmiştir.

Bitki Mn konsantrasyonu üzerine iki yılda da uygulamaların etkisi önemsiz olurken (p>0.05), ilk yıl Mn konsantrasyonları 47.8-50.9 mg kg⁻¹ ile ikinci yıl 45.4-46.1 mg kg⁻¹ arasında değişim göstermiştir. Sahin vd. (2023), mısır bitkisine uygulanan TSP gübresi

ile P ile zenginleştirilmiş çeltik kavuzu biyokömürünün ilk üründe bitki Mn konsantrasyonuna etkisinin önemsiz olduğunu, ikinci üründe ise P ile zenginleştirilmiş çeltik kavuzu biyokömürünün bitki Mn konsantrasyonunu TSP'ye göre önemli düzeyde artırdığını bildirmişlerdir.

4.4.3 Biyokömür kaplı DAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının tane Fe ve Zn konsantrasyonlarına etkisi

Biyokömür kaplı DAP uygulamalarının tane Fe ve Zn konsantrasyonuna etkisi Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Birinci yıl uygulamalara bağlı olarak 40.2-44.0 mg kg⁻¹ arasında, ikinci yıl 37.1-39.9 mg kg⁻¹ arasında değişen tane Fe konsantrasyonları belirlenmiş olup uygulamaların etkisi her iki yılda da önemsiz olmuştur. Taşkın (2021), buğday yetiştiriciliğinde yoğun olarak kullanılan DAP gübresini, BK kaplı DAP gübresi ile tane Fe konsantrasyonu bakımından karşılaştırmış ve ilk yıl elde edilen sonuçların istatistiksel açıdan önemli olduğunu, ikinci yıl ise meydana gelen değişimlerin önemsiz olduğunu belirlemiştir.

İnsan vücudunun Zn ihtiyacını karşılamak için buğday tanelerinin Zn içeriğinin 45 mg·kg⁻¹ olması gerektiği bildirilmektedir (Liu vd. 2017b). Ancak istatistikler, dünya genelinde buğday tanelerindeki ortalama Zn içeriğinin yalnızca 28.5 mg·kg⁻¹ ile tavsiye edilen miktardan daha düşük olduğunu göstermektedir (Wang vd. 2020). Tane Zn konsantrasyonu birinci yıl 15.4-16.4 mg kg⁻¹ arasında, ikinci yıl 16.1-17.3 mg kg⁻¹ arasında değişim göstermiştir. Biyokömür kaplı DAP uygulamalarının tane Zn konsantrasyonuna etkisi her iki yılda da önemsiz olmuştur (p>0.05).

Çizelge 4.6 Biyokömür kaplı DAP gübresi ve üst gübre uygulamalarının tane Fe ve Zn konsantrasyonuna etkisi

Fosfor kg da ⁻¹ P ₂ O ₅	Taban Gübre	Üst Gübre	Fe	Zn	Fe	Zn
			mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
			I. YIL		II. YIL	
Kontrol	-	-	40.2±1.04	15.4±0.25	38.1±0.94	16.2±0.78
8	DAP	Üre	43.7±0.66	15.9±0.34	38.8±1.02	16.9±0.68
8	BK-DAP	Üre	43.8±1.05	16.3±0.31	37.8±0.88	16.1±0.33
6	BK-DAP	Üre	42.6±0.96	15.9±0.43	38.8±1.32	17.3±0.47
4	BK-DAP	Üre	42.0±1.32	16.4±0.29	38.9±1.12	16.6±0.80
8	DAP	BK-üre	41.7±0.84	15.9±0.49	38.6±1.45	16.6±0.78
8	BK-DAP	BK-üre	44.0±0.75	16.3±0.40	37.1±1.85	16.8±0.77
6	BK-DAP	BK-üre	42.9±0.73	16.3±0.36	38.8±1.76	16.1±0.23
4	BK-DAP	BK-üre	41.6±0.75	15.8±0.35	39.9±0.84	17.3±0.84
F değeri			1.96 ^ö	0.81 ^ö	0.38 ^ö	0.46 ^ö
LSD değeri			-	-	-	-

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Konvansiyonel gübrelerin düşük kullanım etkinliği nedeniyle, küçük bir kısmı bitkiler tarafından kullanılırken, bu durum, sadece ekonomik olarak kayıplara değil, aynı zamanda çevre kirliliğine de neden olmaktadır. Bu olumsuz durumların en aza indirilmesi için “akıllı” gübreler olarak adlandırılan yeni nesil gübrelerin geliştirilmesi için çalışmalar yürütülmektedir. Bunların arasında, standart gübrelere göre bitkiye daha uzun bir süre için besin maddelerini sunan yavaş veya kontrollü salımlı gübreler bulunmaktadır.

Hidroksiapatit nano partikülleri, tarımsal üretimde potansiyel gübre kaynağı olarak dikkat çekmekle birlikte malzeme bilimi, biyoloji ve tıp alanında kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Ancak potansiyel tarımsal uygulamaları bakımından arazi ölçeğinde yapılmış yeterli ve kapsamlı çalışmalar bulunmamaktadır. Yürütülen bu çalışmada üre ile zenginleştirilen nano boyuttaki HAP gübresi, yavaş salım özelliği göstermesi ve nano boyutlu parçacıkların potansiyel olarak toprakta hareket edebileceği hipotezine dayanarak P verimliliğini artırmak için potansiyel bir gübre olarak değerlendirilmiştir.

Deneme sonuçlarına göre Ü-nHAP uygulamaları DAP uygulamasından daha düşük tane verimine neden olmakla birlikte, ilk yıl Ü-nHAP gübresinin en düşük uygulama dozunun DAP ile elde edilen verime yakın sonuçlar vermesi ve ikinci yıl ise Ü-nHAP uygulama dozları arasında fark görülmemesi bu gübrenin kullanımı ile fosfor bakımından tasarruf edilebileceğini göstermektedir. Bununla birlikte denemelerin yürütüldüğü yılların yağış ve toprak özelliklerinin farklılık göstermesinin de Ü-nHAP yayarışlılığı üzerine etkide bulunduğu düşünülmekte olup, büyük olasılıkla deneme toprağının alkalın özellik göstermesi nedeniyle hidroksiapatitin çözünürlüğünün olumsuz yönde etkilendiği ve kuru toprak şartlarında kümeleşme eğiliminin artış gösterdiği, bu nedenle Ü-nHAP uygulamalarında referans uygulamadan daha düşük verim değerleri elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde nano fosforlu gübrelerin toprakta uzun süre etkili olması nedeniyle bu materyallerin daha uzun yetiştirme periyotlarında denenmesi, ayrıca nano gübreleme programları oluşturulurken toprak özelliklerinin dikkate alınması gerektiği düşünülmektedir. Gelecekte kullanılacak nano gübrelerin formları ve yeni tasarım kriterlerinin şu anda yürütülen çalışmaların sonuçlarına dayalı olarak geliştirileceği göz önüne alındığında uygulama pratiği kazanmak bakımından tarla koşullarında daha fazla çalışma yürütülmesi gerekliliği bulunmaktadır.

Çalışmada DAP gübresine alternatif yavaş salımlı ikinci bir materyal olarak BK kaplı DAP gübresi fosforun salım hızını ve toprak katı fazıyla doğrudan temasını azaltarak gübrelemenin etkinliğini artırmak amacıyla kullanılmıştır. Bitki türevli biyokömürün sınırlı besin elementi konsantrasyonuna sahip olması nedeniyle gübreleme amaçlı kullanımı sınırlı olmakla birlikte kaplama materyali olarak kullanılması ile ilgili olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Kaplama veya karışım olarak üretilen biyokömür bazlı gübre çalışmalarında, biyokömürün geleneksel fosforlu gübrelerle karşılaştırıldığında bir matris olarak P ve diğer besinleri çözünür kaynaklardan daha verimli bir şekilde sağlama potansiyeli ortaya konulmuştur. Mevcut çalışmada DAP gübresinin BK ile kaplanmasının P salım kinetiklerini azaltan bir bariyer oluşturması ve toprakla P temasını azaltması nedeniyle DAP gübresine göre yararlılığının artacağı varsayımı ile BK-DAP yavaş salımlı bir gübre olarak ele alınmıştır.

Denemenin birinci yılında tane veriminin BK-DAP gübresinin en düşük uygulama dozunda DAP uygulaması ile istatistiki olarak aynı sınıfta yer alması, gübreden %50 oranında tasarruf edildiği anlamına gelmektedir. Aynı şekilde denemenin birinci yılında biyolojik verim bakımından 4 kg P₂O₅ da⁻¹ BK-DAP+üre uygulamasının referans uygulamadan yüksek olarak ön plana çıktığı belirlenirken, hasat indeksi, bin tane ağırlığı ve tanenin protein içeriği bakımından BK-DAP gübrelerinin DAP ile benzer etkileri daha düşük dozlarda göstermiş olması çalışmanın amaçları bakımından umut verici olarak görülmektedir. Bu parametreler üzerindeki etkiler denemenin ikinci yılında düşen yağış ve değişen toprak özelliklerine bağlı olarak farklılık göstermiş ancak yine de biyolojik verim, bin tane ağırlığı ve protein içeriği bakımından düşük dozlar DAP ile benzer değerleri vermiştir.

Biyokömür bazlı gübreler farklı hammaddelerden, farklı piroliz sıcaklığında üretildiğinden ve farklı yetiştirme ortamlarında farklı bitkilere uygulandıklarından doğrudan bir karşılaştırma yapılması mümkün değildir. Bu konuda yapılacak çalışmalar, kaplama materyallerinin üretim yöntemleri ve kompozisyonları bakımından geliştirilecek yeni yavaş salımlı gübre uygulamalarına yol gösterici olması bakımından gereklidir. Kaplama malzemesi olarak kullanılan sentetik materyallerin çoğunun toprakta parçalanamaz özellikte olmasının, toprak yapısını ve mikrobiyal aktiviteyi olumsuz etkileyebilmesi nedeniyle son yıllarda çevresel açıdan daha kabul edilebilir doğal materyallerin kullanımı benimsenmeye başlamıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre çeltik kavuzu biyokömürünün potansiyel olarak yavaş salımlı gübre üretimi için kaplama malzemesi olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir. Böylelikle tarımsal verimliliğin artırılması ve çevrenin korunması için katma değerli bir ürün elde edilirken büyük önem taşıyan tarımsal atıkların yönetilmesi bakımından da çevre dostu olan alternatif bir çözüm yolu sunulmuştur.

KAYNAKLAR

- Abbas, B., Topal, A., (2016). Farklı kaynaklardan temin edilen ekmeklik buğday genotiplerinin verim ve verim unsurları yönünden değerlendirilmesi. Bahri Dağdaş Bitkisel Araştırma Dergisi, 5(2), 89-98.
- Abdel-Aziz, H. M. M., Hasaneen, M. N. A., Omer, A. M. 2019. Impact of engineered nanomaterials either alone or loaded with NPK on growth and productivity of French bean plants: Seed priming vs foliar application. South African Journal of Botany, 125, 102-108.
- Abdel-Salam, M. 2018. Implications of applying nano-hydroxyapatite and nano-iron oxide on faba bean (*Vicia faba* L.) productivity. Journal of Soil Sciences and Agricultural Engineering, 9(11), 543-548
- Aerts, R. 1996. Nutrient resorption from senescing leaves of perennials: are there general patterns. Journal of Ecology, 597-608.
- Agrawal, S., Rathore, P. 2014. Nanotechnology pros and cons to agriculture: a review. Int J Curr Microbiol App Sci, 3(3), 43-55.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Ok, Y. S. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. Chemosphere, 99, 19-33.
- Ahmad, M., Usman, A. R., Al-Faraj, A. S., Ahmad, M., Sallam, A., Al-Wabel, M. I. 2018. Phosphorus-loaded biochar changes soil heavy metals availability and uptake potential of maize (*Zea mays* L.) plants. Chemosphere, 194, 327-339.
- Akkaya, A. 2022. Buğday ve Azot. İksad Yayınları, 3-36. Ankara.
- Aktaş, M. 1995. Bitki Besleme ve Toprak Verimliliği.3. Baskı. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü, Yayın, 1429. Ders kitabı:416.
- Alpaslan, M., Güneş, A. ve İnal, A. 2013. Deneme Tekniği. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları 455, Ankara.
- Anonim. 2022a. Türkiye İstatistik Kurumu Bitkisel Üretim İstatistikleri Erişim Tarihi: 03.05.2022 <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?locale=tr>
- Anonim. 2022b. Ulusal Hububat Konseyi. 2022 Yılı Hububat Değerlendirme Paneli Sonuç Bildirgesi.
- Anonim. 2022c. Türkiye İstatistik Kurumu Bitkisel Üretim İstatistikleri Erişim Tarihi: 10.10.2022 <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?locale=tr>
- Anonymous. 1996. Trace elements in human nutrition and health. World Health Organisation, Geneva.
- Anonymous. 1951. Soil Survey Staff. Soil Survey Manual. Agric. Res. Administration. USDA Handbook. 18, 340-377.

- Anonymous. 2014. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions on the Review of the List of Critical Raw Materials for the EU and the Implementation of the Raw Materials Initiative.
- Anonymous. 2019. Agricultural Outlook for Markets and Income, 2019–2030; European Commission, DG Agriculture and Rural Development: Brussels, Belgium,
- Anonymous. 2020. USGS. Mineral commodity summaries 2020). Web sitesi: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>. Erişim Tarihi: 12.05.2021
- Ashraf, M.A., Peng, W., Zare, Y., & Rhee, K.Y. 2018. Effects of size and aggregation/agglomeration of nanoparticles on the interfacial/interphase properties and tensile strength of polymer nanocomposites. *Nanoscale research letters*, 13, 1-7.
- Bala N., Dey A., Das S., Basu R., Nandy P. 2014. Effect of hydroxyapatite nanorod on chickpea (*Cicerarietinum*) plant growth and its possible use as nano-fertilizer. *Iranian J. Plant Physiology.*, 4 (3): 1061-1069.
- Balemi, T., Negisho, K. 2012. Management of soil phosphorus and plant adaptation mechanisms to phosphorus stress for sustainable crop production: a review. *Journal of soil science and plant nutrition*, 12(3), 547-562.
- Banik, C., Lawrinenko, M., Bakshi, S., Laird, D. A. 2018. Impact of pyrolysis temperature and feedstock on surface charge and functional group chemistry of biochars. *Journal of environmental quality*, 47(3), 452-461.
- Baresel, J. P., Zimmermann, G., & Reents, H. J. 2008. Effects of genotype and environment on N uptake and N partition in organically grown winter wheat (*Triticum aestivum* L.) in Germany. *Euphytica*, 163, 347-354.
- Barton, C. J. 1948. Photometric analysis of phosphate rock. *Analytical Chemistry*, 20(11), 1068-1073.
- Benício, L. P. F., Constantino, V. R. L., Pinto, F. G., Vergütz, L., Tronto, J., Costa, L. M. 2017. Layered double hydroxides: new technology in phosphate fertilizers based on nanostructured materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1), 399-409.
- Benzon, H.R.L., Rubenecia, M.R.U., Ultra, JR.V.U., Lee, S.C. 2015. Nano-fertilizer affects the growth, development, and chemical properties of rice. *International Journal of Agronomy and Agricultural Research*, 7(1): 105-117.
- Bindraban, P. S., Dimkpa, C. O., Pandey, R. 2020. Exploring phosphorus fertilizers and fertilization strategies for improved human and environmental health. *Biology and Fertility of Soils*, 56(3), 299-317.
- Bindraban, P. S., Dimkpa, C., Nagarajan, L., Roy, A., Rabbinge, R. 2015. Revisiting fertilisers and fertilisation strategies for improved nutrient uptake by plants. *Biology and Fertility of Soils*, 51(8), 897-911.

- Blackburn, G. M. (Ed.). 2006. Nucleic acids in chemistry and biology. Royal Society of Chemistry.
- Blackwell, M. S. A., Darch, T., Haslam, R. P. 2019. Phosphorus use efficiency and fertilizers: future opportunities for improvements. *Frontiers of Agricultural Science and Engineering-FASE*, 6(4), 332-340.
- Blackwell, P., Joseph, S., Munroe, P., Anawar, H. M., Storer, P., Gilkes, R. J., Solaiman, Z. M. 2015. Influences of biochar and biochar-mineral complex on mycorrhizal colonisation and nutrition of wheat and sorghum. *Pedosphere*, 25(5), 686-695.
- Borges, B. M., Strauss, M., Camelo, P. A., Sohi, S. P., Franco, H. C. 2020. Re-use of sugarcane residue as a novel biochar fertiliser-increased phosphorus use efficiency and plant yield. *Journal of Cleaner Production*, 262, 121406.
- Borm, P., Klaessig, F. C., Landry, T. D., Moudgil, B., Pauluhn, J., Thomas, K., ... & Wood, S. 2006. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part V: role of dissolution in biological fate and effects of nanoscale particles. *Toxicological sciences*, 90(1), 23-32.
- Boss, C.B. ve Fredeen, K.J. 2004. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. PerkinElmer Life and Analytical Sciences, 710 Bridgeport Avenue Shelton, CT 06484-4794 USA.
- Bouyoucos, G. J. 1951. A recalibration of the hydrometer method for making mechanical analysis of soils 1. *Agronomy Journal*, 43(9), 434-438.
- Cakmak, I. 2008. Zinc deficiency in wheat in Turkey. In *Micronutrient deficiencies in global crop production* (pp. 181-200). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Cakmak, I., Marschner, H. 1986. Mechanism of phosphorus-induced zinc deficiency in cotton. I. Zinc deficiency-enhanced uptake rate of phosphorus. *Physiologia Plantarum*, 68(3), 483-490.
- Carpenter, S.R. 2005. Eutrophication of aquatic ecosystems: bistability and soil phosphorus. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(29), 10002-10005.
- Castellano-Hinojosa, A., Charteris, A. F., Müller, C., Jansen-Willems, A., González-López, J., Bedmar, E. J., Cárdenas, L. M. 2020. Occurrence and ¹⁵N-quantification of simultaneous nitrification and denitrification in N-fertilised soils incubated under oxygen-limiting conditions. *Soil Biology and Biochemistry*, 143, 107757.
- Chen, S., Yang, M., Ba, C., Yu, S., Jiang, Y., Zou, H., Zhang, Y. 2018. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by biochar-based waterborne copolymers. *Science of the total environment*, 615, 431-437.
- Cheng, Z. H., Yasukawa, A., Kandori, K., Ishikawa, T. 1998. FTIR study on incorporation of CO₂ into calcium hydroxyapatite. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94(10), 1501-1505.

- Chew, J., Joseph, S., Chen, G., Zhang, Y., Zhu, L., Liu, M., Fan, X. 2022. Biochar-based fertiliser enhances nutrient uptake and transport in rice seedlings. *Science of The Total Environment*, 826, 154174.
- Conley, D. J., Paerl, H. W., Howarth, R. W., Boesch, D. F., Seitzinger, S. P., Havens, K. E., Likens, G.E. 2009. Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus. *Science*, 323(5917), 1014-1015.
- Cordell, D., and White, S. 2011. Peak phosphorus: clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. *Sustainability*, 3(10), 2027-2049.
- Cormier, F., Foulkes, J., Hirel, B., Gouache, D., Loccoz, Y.M., Gouis, J.L. 2016. Breeding for increased nitrogen-use efficiency: a review for wheat (*T. aestivum* L.). *Plant Breeding*, 135: 255–278.
- Dai, J., Bean, B., Brown, B., Bruening, W., Edwards, J., Flowers, M., Wiersma, J. 2016. Harvest index and straw yield of five classes of wheat. *Biomass and Bioenergy*, 85, 223-227.
- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., Meesschaert, B. 2015. Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(4), 336-384.
- Dietrich, C. C., Rahaman, M. A., Robles-Aguilar, A. A., Latif, S., Intani, K., Müller, J., Jablonowski, N. D. 2020. Nutrient loaded biochar doubled biomass production in juvenile maize plants (*Zea mays* L.). *Agronomy*, 10(4), 567.
- Ding, W., Xu, X., He, P., Ullah, S., Zhang, J., Cui, Z., Zhou, W. 2018. Improving yield and nitrogen use efficiency through alternative fertilization options for rice in China: A meta-analysis. *Field Crops Research*, 227, 11-18.
- Doğan, Y., Toğay, Y., Toğay, N. 2014. Türkiye’de tescil edilmiş bazı ekmeklik buğday (*Triticum aestivum* L.) çeşitlerinin Mardin-Kızıltepe koşullarında verim ve bazı verim özelliklerinin belirlenmesi. *Yuzuncu Yıl University Journal of Agricultural Sciences*, 24(3), 241-247.
- Dong, D., Wang, C., Van Zwieten, L., Wang, H., Jiang, P., Zhou, M., Wu, W. 2020. An effective biochar-based slow-release fertilizer for reducing nitrogen loss in paddy fields. *Journal of soils and sediments*, 20, 3027-3040.
- Dumas JBA. 1831. *Procedes de l’analyse organic*, Ann. Chim.Phys., 247;198-213.
- Edixhoven, J. D., Gupta, J., Savenije, H. H. G. 2013. Recent revisions of phosphate rock reserves and resources: reassuring or misleading? An in-depth literature review of global estimates of phosphate rock reserves and resources. *Earth System Dynamics Discussions*, 4(2).
- Elhassani, C. E., Essamlali, Y., Aqlil, M., Nzengue, A. M., Ganetri, I., Zahouily, M. 2019. Urea-impregnated HAP encapsulated by lignocellulosic biomass-extruded

- composites: A novel slow-release fertilizer. *Environmental Technology & Innovation*, 15, 100403.
- El-Nagar, D. A., Zein El-Abdeen, H. A., Sary, D. H. 2022. Effect of Compost and Nano-Hydroxyapatite on Phosphorus Nutrition and some Properties of Calcareous Soil. *Journal of Soil Sciences and Agricultural Engineering*, 13(9), 317-324.
- Etesami, H., Maheshwari, D. K. 2018. Use of plant growth promoting rhizobacteria (PGPRs) with multiple plant growth promoting traits in stress agriculture: Action mechanisms and future prospects. *Ecotoxicology and environmental safety*, 156, 225-246.
- Fellet, G., Pilotto, L., Marchiol, L., Braidot, E. 2021. Tools for nano-enabled agriculture: Fertilizers based on calcium phosphate, silicon, and chitosan nanostructures. *Agronomy*, 11(6), 1239.
- Feng H, Yan M, Fan X, Li B, Shen Q, Miller AJ, Xu G. 2011. Spatial expression and regulation of rice high-affinity nitrate transporters by nitrogen and carbon status. *Journal of Experimental Botany* 62, 2319–2332.
- Fidel, R. B., Laird, D. A., Thompson, M. L., Lawrinenko, M. 2017. Characterization and quantification of biochar alkalinity. *Chemosphere*, 167, 367-373.
- Fischer, R. A., Maurer, R., 1978. Drought resistance in spring wheat cultivars. I. Grain yield responses. *Australian Journal of Agricultural Research*, 29(5), 897-912.
- Fleischer, A., O'Neill, M. A., Ehwald, R. 1999. The pore size of non-graminaceous plant cell walls is rapidly decreased by borate ester cross-linking of the pectic polysaccharide rhamnogalacturonan II. *Plant Physiology*, 121(3), 829-838.
- Fox, K., Tran, P. A., Tran, N. 2012. Recent advances in research applications of nanophase hydroxyapatite. *ChemPhysChem*, 13(10), 2495-2506.
- Fransson, A. M., van Aarle, I. M., Olsson, P. A., Tyler, G. 2003. *Plantago lanceolata* L. and *Rumex acetosella* L. differ in their utilisation of soil phosphorus fractions. *Plant and Soil*, 248, 285-295.
- Gallet, A., Flisch, R., Ryser, J. P., Frossard, E., Sinaj, S. 2003. Effect of phosphate fertilization on crop yield and soil phosphorus status. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(5), 568-578.
- Gamage, A., Basnayake, B., De Costa, J., Merah, O. 2021. Effects of rice husk biochar coated urea and anaerobically digested rice straw compost on the soil fertility, and cyclic effect of phosphorus. *Plants*, 11(1), 75.
- Geng, J., Sun, Y., Zhang, M., Li, C., Yang, Y., Liu, Z., Li, S. 2015. Long-term effects of controlled release urea application on crop yields and soil fertility under rice-oilseed rape rotation system. *Field Crops Research*, 184, 65-73.
- Giroto, A. S., Fidélis, S.C., Ribeiro, C. 2015. Controlled release from hydroxyapatite nanoparticles incorporated into biodegradable, soluble host matrixes. *RSC advances*, 5(126), 104179-104186.

- González-Cencerrado, A., Ranz, J. P., Jiménez, M. T. L. F., Gajardo, B. R. 2020. Assessing the environmental benefit of a new fertilizer based on activated biochar applied to cereal crops. *Science of The Total Environment*, 711, 134668.
- Gunes, A., Inal, A., Taskin, M.B., Sahin, O., Kaya, E.C., Atakol, A. 2014. Effect of phosphorus-enriched biochar and poultry manure on growth and mineral composition of lettuce (*Lactuca sativa* L. cv.) grown in alkaline soil. *Soil Use and Management*, 30, 182–188.
- Güneş, A., Alpaslan, M. ve İnal, A. 2010. Bitki Besleme ve Gübreleme. Ankara Üniversitesi Z.F. Yayını, No:1581, 533, 5. Baskı, Ankara.
- Hadiawati, L., Sugianti, T. 2021. Rice (*Oryza sativa* L.) response to application of rice husk biochar-coated urea fertilizer. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 752, No. 1, p. 012028). IOP Publishing.
- Hızalan, E. ve Ünal, H. 1966. Topraklarda Önemli Kimyasal Analizler. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları 278, Ankara.
- Hocaoğlu, O., Akçura, M. 2014. Evaluating yield and yield components of pure lines selected from bread wheat landraces comparatively along with registered wheat cultivars in Canakkale ecological conditions. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 1(Özel Sayı-2), 1528-1539.
- Hu, C., Sadras, V. O., Lu, G., Zhang, P., Han, Y., Liu, L., Zhang, S. 2021. A global meta-analysis of split nitrogen application for improved wheat yield and grain protein content. *Soil and Tillage Research*, 213, 105111.
- Hunt, L. A., Van Der Poorten, G., Pararajasingham, S., 1991. Postanthesis temperature effects on duration and rate of grain filling in some winter and spring wheats. *Canadian J. of Plant Sci.*, 71: 609-617.
- Hyland, C., Ketterings, Q., Dewing, D., Stockin, K., Czymmek, K., Albrecht, G., Geohring, L. 2005. Phosphorus basics—the phosphorus cycle. *Agronomy Fact Sheet Series*, 12, 1-2.
- Iannone, M.F., Groppa, M.D., de Sousa, M.E., van Raap, M. B. F., Benavides, M.P. 2016. Impact of magnetite iron oxide nanoparticles on wheat (*Triticum aestivum* L.) development: evaluation of oxidative damage. *Environmental and Experimental Botany*, 131, 77-88.
- Iwańska, M., Paderewski, J., Stępień, M., Rodrigues, P. C. 2020. Adaptation of winter wheat cultivars to different environments: A case study in Poland. *Agronomy*, 10(5), 632.
- Jackson, M. L. 1958. Soil chemical analysis. p.1-498. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- Jamieson, P. D., & Cloughley, C. G. 2001. Impacts of climate change on wheat production. *The Effects of Climate Change and Variation in New Zealand*, 57.

- Janke, C. K., Fujinuma, R., Moody, P., Bell, M. J. 2018. Biochemical effects of banding limit the benefits of nitrification inhibition and controlled-release technology in the fertosphere of high N-input systems. *Soil Research*, 57(1), 28-40.
- Jia, Y., Hu, Z., Mu, J., Zhang, W., Xie, Z., Wang, G. 2020. Preparation of biochar as a coating material for biochar-coated urea. *Science of the Total Environment*, 731, 139063.
- Jia, Y., Hu, Z., Ba, Y., & Qi, W. 2021. Application of biochar-coated urea controlled loss of fertilizer nitrogen and increased nitrogen use efficiency. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 8, 1-11.
- Jiang, D., Chu, B., Amano, Y., & Machida, M. 2018. Removal and recovery of phosphate from water by Mg-laden biochar: Batch and column studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 558, 429-437.
- Jiang, J., Yuan, M., Xu, R., Bish, D. L. 2015. Mobilization of phosphate in variable-charge soils amended with biochars derived from crop straws. *Soil and Tillage Research*, 146, 139-147.
- Jones J. B., Jr. Wolf, B. Mills, H. A. 1991. *Plant analysis handbook. A practical sampling, preparation, analysis, and interpretation guide.* Micro-Macro Publishing, Inc.
- Kah, M., Kookana, R. S., Gogos, A., Bucheli, T. D. 2018. A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues. *Nature nanotechnology*, 13(8), 677-684.
- Kah, M., Tufenkji, N., White, J. C. 2019. Nano-enabled strategies to enhance crop nutrition and protection. *Nature nanotechnology*, 14(6), 532-540.
- Kalita, S. J., Bhardwaj, A., Bhatt, H. A. 2007. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. *Materials Science and Engineering: C*, 27(3), 441-449.
- Kamau, S., Karanja, N. K., Ayuke, F. O. Lehmann, J. 2019. Short-term influence of biochar and fertilizer-biochar blends on soil nutrients, fauna and maize growth. *Biology and Fertility of Soils*, 55(7), 661-673.
- Karimzadeh, J., Alikhani, H. A., Etesami, H., Pourbabaei, A. A. 2021. Improved phosphorus uptake by wheat plant (*Triticum aestivum* L.) with rhizosphere fluorescent Pseudomonads strains under water-deficit stress. *Journal of Plant Growth Regulation*, 40, 162-178.
- Khan A., Jilani G., Akhtar M.S., Naqvi S.M.S., Rasheed M. 2009. Phosphorus solubilizing bacteria: occurrence, mechanisms and their role in crop production. *Journal of Agricultural and Biological Sciences* 1(1):48-58.
- Khan, M. A., Kim, K. W., Mingzhi, W., Lim, B. K., Lee, W. H., Lee, J. Y. 2008. Nutrient-impregnated charcoal: an environmentally friendly slow-release fertilizer. *The Environmentalist*, 28, 231-235.

- Khodakovskaya, M., Dervishi, E., Mahmood, M., Xu, Y., Li, Z., Watanabe, F., Biris, A. S. 2009. Carbon nanotubes are able to penetrate plant seed coat and dramatically affect seed germination and plant growth. *ACS nano*, 3(10), 3221-3227.
- Kılıç, İ. 2017. Buğday ve Arpa Yetiştiriciliği. Tarım ve Orman Bakanlığı, Yayın Dairesi Başkanlığı. Çiftçi Eğitim Serisi Yayın No: 2017/3.
- Kırtok, Y. 1984. Tahıllarda biyolojik verim, hasat indeksi ve tane verimi, II. Birbirleriyle olan ilişkiler ve bunların seçim kriteri olarak kullanımları. *Doğa Bilim Dergisi*, D2, 8, 3:375-386.
- Kim, P., Hensley, D., Labbé, N. 2014. Nutrient release from switchgrass-derived biochar pellets embedded with fertilizers. *Geoderma*, 232, 341-351.
- Kochian L.V. 1991. Mechanisms of micronutrient uptake and translocation in plants. In: Mortvedt JJ, Cox FR, Shuman LM, Welch RM, eds. *Micronutrients in agriculture*. Madison: Soil Science Society of America, 229–296.
- Kodaz, S., Aydın, M., Öztürk, A., 2017. Ekmeklik Buğday Çeşitlerinin Erzurum Kuru Tarım Koşullarına Adaptasyonu. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 20, 278-282.
- Kottegoda, N., Munaweera, I., Madusanka, N., Karunaratne, V. 2011. A green slow-release fertilizer composition based on urea-modified hydroxyapatite nanoparticles encapsulated wood. *Current science*, 73-78.
- Kottegoda, N., Sandaruwan, C., Priyadarshana, G., Siriwardhana, A., Rathnayake, U. A., Berugoda Arachchige, D. M., Amaratunga, G. A. 2017. Urea-hydroxyapatite nanohybrids for slow release of nitrogen. *ACS nano*, 11(2), 1214-1221.
- Kumar, A., Elad, Y., Tsechansky, L., Abrol, V., Lew, B., Offenbach, R., Graber, E. R. 2018. Biochar potential in intensive cultivation of *Capsicum annuum* L.(sweet pepper): crop yield and plant protection. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(2), 495-503.
- Kurepa, J., Paunesku, T., Vogt, S., Arora, H., Rabatic, B. M., Lu, J., Smalle, J. A. 2010. Uptake and distribution of ultrasmall anatase TiO₂ Alizarin red S nanoconjugates in *Arabidopsis thaliana*. *Nano letters*, 10(7), 2296-2302.
- Kuzyakov, Y., Subbotina, I., Chen, H., Bogomolova, I., Xu, X. 2009. Black Carbon Decomposition and Incorporation into Soil Microbial Biomass Estimated by ¹⁴C Labeling. *Soil Biol. Biochem*, 41; 210- 219.
- Lamb, J. A., Fernandez, F. G., Kaiser, D. E. 2014. Understanding nitrogen in soils. University of Minnesota Extension,(Revised), 1-5.
- Lambers, H., Plaxton, W. C. 2015. Phosphorus: back to the roots. *Annual plant reviews volume 48: phosphorus metabolism in plants*, 48, 1-22.
- Lambers, H., Shane, M.W., Cramer, M.D., Pearse, S.J., Veneklaas, E.J. 2006. Root structure and functioning for efficient acquisition of phosphorus: matching morphological and physiological traits. *Annals of Botany* 98,693-713.

- Le D.T., Le T.P.T, Do H.T., Vo H.T., Pham N.T., Nguyen T.T., Cao H.T., Nguyen P.T., Dinh T.M.T, Le H.V. 2019. Fabrication of Porous Hydroxyapatite Granules as an Effective Adsorbent for the Removal of Aqueous Pb(II) Ions. *Journal of Chemistry*. 2019:8620181.
- Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.). 2015. *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*. Routledge.
- León, O., Soto, D., Antúnez, A., Fernández, R., González, J., Piña, C., ... & Fernandez-García, M. 2019. Hydrogels based on oxidized starches from different botanical sources for release of fertilizers. *International journal of biological macromolecules*, 136, 813-822.
- Li, Q., Ma, C., White, J. C., Xing, B. 2021. Effects of phosphorus ensembled nanomaterials on nutrient uptake and distribution in *Glycine Max L.* under simulated precipitation. *Agronomy*, 11(6), 1086.
- Li, S., Barreto, V., Li, R., Chen, G., Hsieh, Y. P. 2018. Nitrogen retention of biochar derived from different feedstocks at variable pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 133, 136-146.
- Li, Y. 2002. Experimental study on synthesis of hydroxyapatite in aqueous solution [J]. *Journal of Panzhihua University*, 1:77-81.
- Li, Y., Cao, L., Huang, J., 2008. Properties and preparation of biomedical nanometer hydroxyapatite [J]. *Tissue Engineering Research and Clinical Rehabilitation in China*, 41: 8143-8146.
- Liang, S. X., Xi, X., Ding, L., Chen, Q., Liu, W. 2019. Immobilization mechanism of nano-hydroxyapatite on lead in the ryegrass rhizosphere soil under root confinement. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 103, 330-335.
- Lin, C., Fugetsu, B., Su, Y., Watari, F. 2009. Studies on toxicity of multi-walled carbon nanotubes on *Arabidopsis T87* suspension cells. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), 578-583.
- Lin, M., Liu, P., Jun, L., Zhou, W., Yuan, J. 2021. Phosphorus bioavailability and migration of hydroxyapatite in different sizes as phosphorus fertilizer in *camellia oleifera* seedlings. *HortScience*, 56(9), 1112-1118.
- Lindsay, W. L. Norvell, W. A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal* 42(3), 421– 428.
- Liu, H., Yang, X., Liu, G., Liang, C., Xue, S., Chen, H., Geissen, V. 2017a. Response of soil dissolved organic matter to microplastic addition in Chinese loess soil. *Chemosphere*, 185, 907-917.
- Liu, D. Y., Zhang, W., Pang, L. L., Zhang, Y. Q., Wang, X. Z., Liu, Y. M., Zou, C. Q. 2017b. Effects of zinc application rate and zinc distribution relative to root

- distribution on grain yield and grain Zn concentration in wheat. *Plant and Soil*, 411, 167-178.
- Liu, J., Yang, Y., Gao, B., Li, Y. C., Xie, J. 2019. Bio-based elastic polyurethane for controlled-release urea fertilizer: Fabrication, properties, swelling and nitrogen release characteristics. *Journal of Cleaner Production*, 209, 528-537.
- Liu, R. Lal, R. 2014. Synthetic apatite nanoparticles as a phosphorus fertilizer for soybean (*Glycine max*). *Scientific reports*, 4(1), 1-6.
- Loffer, C. M., Rauch, T. L., Busch, R. H. 1985. Grain and Plant Protein Relationships in Hard Red Spring Wheat 1. *Crop science*, 25(3), 521-524.
- Lustosa Filho, J. F., Penido, E. S., Castro, P. P., Silva, C. A. and Melo, L. C. 2017. Copyrolysis of poultry litter and phosphate and magnesium generates alternative slow-release fertilizer suitable for tropical soils. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(10), 9043-9052.
- Lustosa Filho, J. F., Barbosa, C. F., da Silva Carneiro, J. S. and Melo, L. C. A. 2019. Diffusion and phosphorus solubility of biochar-based fertilizer: Visualization, 175 chemical assessment and availability to plants. *Soil and Tillage Research*, 194, 104298.
- Lustosa Filho, J. F., da Silva Carneiro, J. S., Barbosa, C. F., de Lima, K. P., do Amaral Leite, A., Melo, L. C. A. 2020. Aging of biochar-based fertilizers in soil: effects on phosphorus pools and availability to *Urochloa brizantha* grass. *Science of the Total Environment*, 709, 136028.
- Madanayake, N. H., Adassooriya, N. M. and Salim, N. 2021. The effect of hydroxyapatite nanoparticles on *Raphanus sativus* with respect to seedling growth and two plant metabolites. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 15, 100404.
- Mahmoud, M. A. and Swaefy, H. M. 2020. Comparison between effect of commercial and nano NPK in presence of nano zeolite on sage plant yield and components under drought stress. *Zagazig Journal of Agricultural Research*, 47(2), 435-457.
- Marchiol, L., Filippi, A., Adamiano, A., Degli Esposti, L., Iafisco, M., Mattiello, A., Braidot, E. 2019. Influence of hydroxyapatite nanoparticles on germination and plant metabolism of tomato (*Solanum lycopersicum* L.): Preliminary evidence. *Agronomy*, 9(4), 161.
- Marchiol, L., Iafisco, M., Fellet, G., Adamiano, A. 2020. Nanotechnology support the next agricultural revolution: Perspectives to enhancement of nutrient use efficiency. *Advances in agronomy*, 161, 27-116.
- Marschner, P. 2012. Mineral nutrition of higher plants. 3rd Ed. San Diego. CA: Elsevier.
- Martens D.C., Lindsay W.L 1990: Testing soils for copper, iron, manganese, and zinc. In: Westerman R.L. (ed.): *Soil Testing and Plant Analysis*. 3rd Ed. Madison, Soil Science Society of America.

- Mengel, M. and Kirkby, E.A. 1987. Principles of Plant Nutrition. , 4th Edition, Bern, Switzerland: International Potash Institute.
- Mikhak, A., Sohrabi, A., Kassae, M. Z. and Feizian, M. 2017. Synthetic nanozeolite/nanohydroxyapatite as a phosphorus fertilizer for German chamomile (*Matricaria chamomilla* L.). *Industrial crops and products*, 95, 444- 452.
- Mikos-Szymańska, M., Schab, S., Rusek, P., Borowik, K., Bogusz, P., Wyzńska, M. 2019. Preliminary study of a method for obtaining Brown coal and biochar based granular compound fertilizer. *Waste and Biomass Valorization*, 10, 3673-3685.
- Miralles, P., Church, T. L., Harris, A. T. 2012. Toxicity, uptake, and translocation of engineered nanomaterials in vascular plants. *Environmental science & technology*, 46(17), 9224-9239.
- Mobasherpour, I., Heshajin, M.S., Kazemzadeh, A., Zakeri, M. 2007. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 430(1-2), 330-333.
- Mohamed, S.E., Mohamed, H. I., Mubarak, M. and Sallam, M. A. 2019. “Efficacy of natural hydroxyapatite nano-particles as a phosphorus fertilizer for soybean” *Bioscience Research*, 16(2):1094-1103.
- Montalvo, D., McLaughlin, M. J. and Degryse, F. 2015. Efficacy of hydroxyapatite nanoparticles as phosphorus fertilizer in andisols and oxisols. *Soil Science Society of America Journal*, 79(2), 551-558.
- Moreno J.C., Gómez R., Giraldo L. 2010. Removal of Mn, Fe, Ni and Cu Ions from Wastewater Using Cow Bone Charcoal. *Materials*. 3(1):452–66.
- Moreno-Vega, A. I., Gomez-Quintero, T., Nunez-Anita, R. E., Acosta-Torres, L. S., Castaño, V. 2012. Polymeric and ceramic nanoparticles in biomedical applications. *Journal of Nanotechnology*, 2012.
- Mounirou, M. M., Kaya, E. C., Taşkın, M. B., İnal, A., Abdoul-azize, H. T. 2023. Effects of Goat Manure, Biochar, and NPK Applications on Growth and Nutrient Concentrations of Lettuce. *Journal of Agricultural Sciences*, 29(1), 149-160.
- Mukherjee, A., Zimmerman, A. R., Harris, W. 2011. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163(3-4), 247-255.
- Mutlu, A. 2020. Buğdayda Kalite Krtiterleri. *Ziraat Orman Ve Su Ürünleri Alanında Teori Ve Araştırmalar*. ISBN • 978-625-7243-66-7 (pp.231-257).
- Naderi, M. R., Danesh-Shahraki, A. 2013. Nanofertilizers and their roles in sustainable agriculture. *International Journal of Agriculture and Crop Sciences (IJACS)*, 5(19), 2229-2232.
- Naneli, İ., Sakin, M. A., Kırıl, A. S., 2015. Tokat-Kazova şartlarında bazı ekmeklik buğday (*Triticum aestivum* L.) çeşitlerinin verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 32(1), 91-103.

- Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S. M., & Iqbal, M. 2019. Basic chemistry and biomedical significance of nanomaterials. *Nanomaterials and plant potential*, 31-70.
- Navarro, E., Baun, A., Behra, R., Hartmann, N. B., Filser, J., Miao, A. J., Sigg, L. 2008. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. *Ecotoxicology*, 17, 372-386.
- Naz, M. Y., Sulaiman, S. A. 2016. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review. *Journal of Controlled Release*, 225, 109-120.
- Nedelciu, C. E., Ragnarsdóttir, K. V., Stjernquist, I. 2019. From waste to resource: A systems dynamics and stakeholder analysis of phosphorus recycling from municipal wastewater in Europe. *Ambio*, 48, 741-751.
- Nelson, D. W. and Sommers, L. E. 1980. Total nitrogen analysis of soil and plant tissues. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 63(4), 770- 778.
- Nielsen, K. L., Eshel, A., Lynch, J. P. 2001. The effect of phosphorus availability on the carbon economy of contrasting common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) genotypes. *Journal of experimental botany*, 52(355), 329-339.
- Noor S, Yaseen M, Naveed M, Ahmad R. 2017. Use of controlled release phosphatic fertilizer to improve growth, yield and phosphorus use efficiency of wheat crop. *Pak. J. Agri. Sci.* 54: 541–547
- Novak, J. M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J. W., Steiner, C., Das, K. C., Schomberg, H. 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of environmental science*.
- Olsen, S. R. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate (No. 939). US Department of Agriculture.
- Özberk, İ., Özberk, F., 2009. Serin iklim Tahılları (Buğday ve Arpa) Ders Notları. Yayın No: 2010-1. Harran Üniv. Zir. Fak. Şanlıurfa,
- Öztürk, A. 1999. Kuraklığın kışlık buğdayın gelişmesi ve verimine etkisi. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 23(1), 531-540.
- Pal, A., Adhikary, R., Barman, S., Maitra, S. 2020. Nitrogen transformation and losses in soil: A cost-effective review study for farmer. *International Journal of Chemical Studies*, 8(3), 2623-2626.
- Palmgren M.G., Clemens S., Williams L.E., Krämer U., Borg S., Schjørring J.K., Sanders D. 2008. Zinc biofortification of cereals: problems and solutions. *Trends Plant Sci*;13(9):464–73.
- Pavlou, G. C., Ehalotis, C. D., Kavvadias, V. A. 2007. Effect of organic and inorganic fertilizers applied during successive crop seasons on growth and nitrate accumulation in lettuce. *Scientia Horticulturae*, 111(4), 319-325.

- Petcu, E., Lazăr, C., Predoi, D., Cîmpeanu, C., Predoi, G., Bartha, S., Partal, E. 2021. The Effect Of Hydroxyapatite And Iron Oxide Nanoparticles On Maize And Winter Wheat Plants. *Scientific Papers. Series A. Agronomy*, 64(1).
- Petrus, H. T. B. M., Putera, A. D. P., Wangi, I. P., Ramadhian, M. A., Setiawan, H., Prasetya, A. 2020. Characterization of nitrogen release in modified controlled-release-fertilizer using rice husk biochar. *International Journal of Technology*, 11(4), 774-783.
- Pogorzelski, D., Lustosa Filho, J. F., Matias, P. C., Santos, W. O., Vergütz, L., Melo, L. C. A. 2020. Biochar as composite of phosphate fertilizer: Characterization and agronomic effectiveness. *Science of The Total Environment*, 743, 140604.
- Pohshna, C., Mailapalli, D.R. 2021. Engineered urea-doped hydroxyapatite nanomaterials as nitrogen and phosphorus fertilizers for rice. *ACS Agricultural Science & Technology*, 2(1), 100-112.
- Powers, K., Brown, S., Krishna, V., Wasdo, S., Moudgil, B., Roberts, S. 2006. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, Part VI: Characterization of nanoscale particles for toxicological evaluation. *Toxicol. Sci.* 90:296–303.
- Pradhan, S., Durgam, M., Mailapalli, D. R. 2021. Urea loaded hydroxyapatite nanocarrier for efficient delivery of plant nutrients in rice. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 67(3), 371-382.
- Pratt, J., Boisson, A. M., Gout, E., Bligny, R., Douce, R., Aubert, S. 2009. Phosphate (Pi) starvation effect on the cytosolic Pi concentration and Pi exchanges across the tonoplast in plant cells: an in vivo ³¹P-nuclear magnetic resonance study using methylphosphonate as a Pi analog. *Plant Physiology*, 151(3), 1646-1657.
- Pratt, P. F. 1965. *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties.* Ed. C.A. Black. Amer. Soc. of Agron. Inc. Pub. Agron. Series No. 9.
- Puga, A. P., Grutzmacher, P., Cerri, C. E. P., Ribeirinho, V. S., Andrade, C. A. 2020. Biochar-based nitrogen fertilizers: Greenhouse gas emissions, use efficiency, and maize yield in tropical soils. *Science of the Total Environment*, 704, 135375.
- Qiao, D., Liu, H., Yu, L., Bao, X., Simon, G. P., Petinakis, E., Chen, L. 2016. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. *Carbohydrate polymers*, 147, 146-154.
- Quievreux, D. 1997. Réseau d'observation de parcelles de céréales. Résultats de la Récolte 1997, Chambre d'Agriculture de la Somme, Amiens, France.
- Raghothama, K.G. 1999. Phosphate, Acquisition. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 50; 665-93.
- Ragnarsdóttir, K. V., Sverdrup, H. U., Koca, D. 2011. Challenging the planetary boundaries I: Basic principles of an integrated model for phosphorous supply dynamics and global population size. *Applied Geochemistry*, 26, S303-S306.

- Ren X, Zeng G, Tang L, Wang J, Wan J, Liu Y, Yu J, Yi H, Ye S, Deng R. 2018. Sorption, transport and biodegradation—an insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. *Science of The Total Environment*. 610:1154–63.
- Richards, L. A. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkaline soils. US Government Printing Office. Handbook No:60.
- Rico, C. M., Majumdar, S., Duarte-Gardea, M., Peralta-Videa, J. R., Gardea-Torresdey, J. L. 2011. Interaction of nanoparticles with edible plants and their possible implications in the food chain. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(8), 3485-3498.
- Rico, C. M., Morales, M. I., Barrios, A. C., McCreary, R., Hong, J., Lee, W. Y., Gardea-Torresdey, J. L. 2013. Effect of cerium oxide nanoparticles on the quality of rice (*Oryza sativa* L.) grains. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(47), 11278-11285.
- Rop, K., Karuku, G. N., Mbui, D., Njomo, N., Michira, I. 2019. Evaluating the effects of formulated nano-NPK slow release fertilizer composite on the performance and yield of maize, kale and capsicum. *Annals of Agricultural Sciences*, 64(1), 9-19.
- Rutherford, P. M., McGill, W. B., Arocena, J. M., Figueiredo, C. T. 2008. Total nitrogen. *Soil sampling and methods of analysis*, 2, 239-250.
- Sahin, O., Gunes, A., Babar, S. K., Deniz, K., Kadioglu, Y. K., Ozturk, S., Inal, A. 2023. Phosphorus-Enriched Rice Husk Biochar Affected Growth and Mineral Nutrition of Wheat and Its Residual Effects on Maize Production. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 1-10.
- Sajadinia, H., Ghazanfari, D., Naghavii, K., Naghavi, H. Tahamipur, B. 2021. A comparison of microwave and ultrasound routes to prepare nano-hydroxyapatite fertilizer improving morphological and physiological properties of maize (*Zea mays* L.). *Heliyon*, 7(3).
- Saleem, H., Zaidi, S. J. 2020. Recent developments in the application of nanomaterials in agroecosystems. *Nanomaterials*, 10(12), 2411.
- Samreen, T., Kanwal, N., Nadeem, F., Farooq, M., Noreen, S., Nazir, M. Z., Zahir, Z. A. 2022. Effectiveness of biochar-and boron-coated diammonium phosphate for improving boron availability to sunflower (*Helianthus annuus*). *Crop and Pasture Science*.
- Santos, S. R. D., Lustosa, J. F., Vergütz, L., Melo, L. C. A. 2019. Biochar association with phosphate fertilizer and its influence on phosphorus use efficiency by maize. *Ciência e Agrotecnologia*, 43.
- Sasson, Y., Levy-Ruso, G., Toledano, O., Ishaaya, I. 2007. Nanosuspensions: Emerging novel agrochemical formulations. In: I. Ishaaya et al., editors, *Insecticides design using advanced technologies*. Springer, Berlin. p. 1–39.

- Schlemmer, U., Frølich, W., Prieto, R. M. Grases, F. 2009. Phytate in foods and significance for humans: food sources, intake, processing, bioavailability, protective role and analysis. *Molecular nutrition and food research*, 53(S2), S330-S375.
- Schmidt, M. W. I., Skjemstad, J., O., Gehrt, E., Kogel Knabner, I. 1999. Charred Organic Carbon in German Chernozemic Soils, *Eur. J. Soil Sci.*, 50; 351-365.
- Schwab, F., Zhai, G., Kern, M., Turner, A., Schnoor, J. L., Wiesner, M. R. 2016. Barriers, pathways and processes for uptake, translocation and accumulation of nanomaterials in plants—Critical review. *Nanotoxicology*, 10(3), 257-278.
- Seleiman, M. F., Kheir, A. M. 2018. Maize productivity, heavy metals uptake and their availability in contaminated clay and sandy alkaline soils as affected by inorganic and organic amendments. *Chemosphere*, 204, 514-522.
- Sepúlveda-Cadavid, C., Romero, J. H., Torres, M., Becerra-Agudelo, E., López, J. E. 2021. Evaluation of a biochar-based slow-release P fertilizer to improve *Spinacia oleracea* P use, yield, and nutritional quality. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 21(4), 2980-2992.
- Sha, Z., Li, Q., Lv, T., Misselbrook, T., Liu, X. 2019. Response of ammonia volatilization to biochar addition: a meta-analysis. *Science of the Total Environment*, 655, 1387-1396.
- Shackley, S., Carter, S., Knowles, T., Middelink, E., Haefele, S., Sohi, S., Haszeldine, S. 2012. Sustainable gasification—biochar systems. A case-study of rice-husk gasification in Cambodia, Part I: Context, chemical properties, environmental and health and safety issues. *Energy Policy*, 42, 49-58.
- Sharma, B., Shrivastava, M., Afonso, L. O., Soni, U., Cahill, D. M. 2021. Slow-Nitrogen Releasing Urea-Coated Zinc and Magnesium Doped Hydroxyapatite Nanohybrids for the Wheat Crop Biofortification.
- Sharma, B., Shrivastava, M., Afonso, L. O., Soni, U., Cahill, D. M. 2022. Zinc-and magnesium-doped hydroxyapatite nanoparticles modified with urea as smart nitrogen fertilizers. *ACS Applied Nano Materials*, 5(5), 7288-7299.
- Shi, W., Bian, R., Li, L., Lian, W., Liu, X., Zheng, J., Pan, G. 2022. Assessing the impacts of biochar-blended urea on nitrogen use efficiency and soil retention in wheat production. *GCB Bioenergy*, 14(1), 65-83.
- Shiferaw, B., Smale, M., Braun, H. J., Duveiller, E., Reynolds, M., Muricho, G. 2013. Crops that feed the world 10. Past successes and future challenges to the role played by wheat in global food security. *Food Security*, 5, 291-317.
- Sigurdarson, J. J., Svane, S., & Karring, H. 2018. The molecular processes of urea hydrolysis in relation to ammonia emissions from agriculture. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 17(2), 241-258.

- Singh, B. 2018. Rice husk ash. In Waste and supplementary cementitious materials in concrete (pp. 417-460). Woodhead Publishing.
- Singh, D., Singh, S., Sahu, J., Srivastava, S., Singh, M. R. 2016. Ceramic nanoparticles: Recompense, cellular uptake and toxicity concerns. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 44(1), 401-409.
- Singh, K. K., Srinivasarao, C., Ali, M., 2005. Root growth, nodulation, grain yield, and phosphorus use efficiency of lentil as influenced by phosphorus, irrigation, and inoculation. *Communications in soil science and plant analysis*, 36(13-14), 1919-1929.
- Singh, N. B., Kalra, M., and Saxena, S. K. 2017. Nanoscience of cement and concrete. *Materials today: proceedings*, 4(4), 5478-5487.
- Soba, M.R., Bay, U., Kardeş, T.A., Kayaalp, F., Demir, Y., Keçeci, M., 2021. Humik Asit ile Azaltılmış Fosforlu Gübrelemenin Ekmeklik Buğdayın Verim ve Kalitesi Üzerine Etkisi. Proje No: TAGEM/TSKAD/15/A13/P04/05.
- Solangi, F., Zhu, X., Khan, S., Rais, N., Majeed, A., Sabir, M. A., Kayabasi, E. T. 2023. The Global Dilemma of Soil Legacy Phosphorus and Its Improvement Strategies under Recent Changes in Agro-Ecosystem Sustainability. *ACS omega*.
- Sorrenti, G., Masiello, C. A., Toselli, M. 2016. Biochar interferes with kiwifruit Fe-nutrition in calcareous soil. *Geoderma*, 272, 10-19.
- Steduto, P., Alvino, A., Magliulo, V., Sisto, L., Monti, L., Porceddu, E. 1986. Analysis of the physiological and reproductive responses of five wheat varieties under rainfed and irrigated conditions in Southern Italy. Drought resistance in plants: physiological and genetic aspects. EEC Mtg, Amalfi, 19-23.
- Steiner, C., Garcia, M., Zech, W. 2009. Effects of charcoal as slow release nutrient carrier on NPK dynamics and soil microbial population: pot experiments with ferralsol substrate. *Amazonian dark earths: Wim Sombroek's vision*, 325-338.
- Szameitat, A. E., Sharma, A., Minutello, F., Pinna, A., Er-Rafik, M., Hansen, T. H., Husted, S. 2021. Unravelling the interactions between nano-hydroxyapatite and the roots of phosphorus deficient barley plants. *Environmental Science: Nano*, 8(2), 444-459.
- Şahin, Ö., Taşkın, M.B., Kaya, E.C., Taşkın, H. 2016. Fosfor ile Zenginleştirilmiş Biyokömürün Marul Bitkisinin (*Lactuca sativa* L.) Gelişimi ve Mineral Element Konsantrasyonu Üzerine Etkisi. *Çukurova Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 31 (3), 101-107.
- Taskin, H., Gunes, A. 2023. Synthetic nano-hydroxyapatite as an alternative phosphorus source for wheat grown under field conditions. *Journal of Plant Nutrition*, 1-14.
- Taskin, M. B., Sahin, Ö., Taskin, H., Atakol, O., Inal, A. and Gunes, A. 2018. Effect of synthetic nano-hydroxyapatite as an alternative phosphorus source on growth and

- phosphorus nutrition of lettuce (*Lactuca sativa* L.) plant. Journal of Plant Nutrition, 41(9), 1148-1154.
- Taşkın, H. 2021. Buğday Yetiştiriciliğinde Fosforlu Gübrelerden Yararlanma Oranının Artırılma Stratejileri; I-Nano Fosforlu Gübre; II-Biyokömür ile Kaplı Fosforlu Gübre; III-Geç Dönemde Yapraktan Fosforlu Gübreleme, (Doktora tezi), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tkachuk, R. 1966. Amino acid composition of wheat flours. Cereal Chemistry, 43, 207-223.
- Trotta, F., Mele, A. 2019. Nanomaterials: classification and properties. Nanosponges Synth. Appl, 1-26.
- TSE. 2012. Özütlemiş Fosfor Tayini. TS EN 15959 Nisan-2012 Standardı. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Turan M., Horuz A. 2012. Bitki Beslemenin Temel İlkeleri. 170-193.
- Tweeten, L. 2019. Agricultural Policy Analysis Tools for Economic Development; Westview Press: Boulder, CO, USA, 1989; ISBN: 0813377463.
- Venkatesan, J., Kim, S. K. (2010). Effect of temperature on isolation and characterization of hydroxyapatite from tuna (*Thunnus obesus*) bone. Materials, 3(10), 4761-4772.
- Wang M.Y., Glass A., Shaff J.E., Kochian L.V.. 1994. Ammonium uptake by rice roots (III. Electrophysiology). Plant Physiology 104, 899–906.
- Wang, Z., Xie, X., Zhao, J., Liu, X., Feng, W., White, J. C., Xing, B. 2012. Xylem-and phloem-based transport of CuO nanoparticles in maize (*Zea mays* L.). Environmental science & technology, 46(8), 4434-4441.
- Wang, H., Hu, Z., Zhu, X., Zhou, G. 2015. A comparative study of nitrogen loss after application of biochar coated urea and common urea in vegetable soil at chaihe catchment of Dianchi Lake. Agricultural Science & Technology, 16(12), 2688.
- Wang, J., Lv, S., Zhang, M., Chen, G., Zhu, T., Zhang, S., Luo, Y. 2016. Effects of plastic film residues on occurrence of phthalates and microbial activity in soils. Chemosphere, 151, 171-177.
- Wang, X., Tang, C. 2018. The role of rhizosphere pH in regulating the rhizosphere priming effect and implications for the availability of soil-derived nitrogen to plants. Annals of Botany, 121(1), 143-151.
- Wang, M., Kong, F., Liu, R., Fan, Q., Zhang, X. 2020. Zinc in wheat grain, processing, and food. Frontiers in nutrition, 7, 124.
- Watkinson, J. H. 1994. Modeling the dissolution rate of reactive phosphate rock in New Zealand pastoral soils. Soil Research, 32(4), 739-753.
- Weegels, P.L., Van De Pijpekamp, A.M., Graveland, A., Hamer, R.J., & Schofield, J.D. 1996. Depolymerisation and re-polymerisation of wheat glutenin during dough

- processing. I. Relationships between glutenin macropolymer content and quality parameters. *Journal of Cereal Science*, 23(2), 103-111.
- Wolff, J., Hofmann, D., Koch, M., Bol, R., Schnepf, A., Amelung, W., 2020. Bioavailability and-accessibility of subsoil allocated ³³P-labelled hydroxyapatite to wheat under different moisture supply. *Scientific reports*, 10(1), 1-11.
- Xiang, A., Qi, R., Wang, M., Zhang, K., Jiang, E., Ren, Y., Hu, Z. 2020. Study on the infiltration mechanism of molten urea and biochar for a novel fertilizer preparation. *Industrial crops and products*, 153, 112558.
- Xiong, L., Wang, P., & Kopittke, P. M. 2018a. Tailoring hydroxyapatite nanoparticles to increase their efficiency as phosphorus fertilisers in soils. *Geoderma*, 323, 116-125.
- Xiong, L., Wang, P., Hunter, M. N., & Kopittke, P. M. 2018b. Bioavailability and movement of hydroxyapatite nanoparticles (HA-NPs) applied as a phosphorus fertiliser in soils. *Environmental Science: Nano*, 5(12), 2888-2898.
- Xu G, Fan X, Miller AJ. 2012. Plant nitrogen assimilation and use efficiency. *Annual Review of Plant Biology* 63, 153–182
- Yoon, H. Y., Lee, J. G., Esposti, L. D., Iafisco, M., Kim, P. J., Shin, S. G., Adamiano, A. 2020. Synergistic release of crop nutrients and stimulants from hydroxyapatite nanoparticles functionalized with humic substances: toward a multifunctional nanofertilizer. *ACS omega*, 5(12), 6598-6610.
- Yurtsever, N. 2011. Deneysel İstatistik Metotları. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar Genel Md. Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü, Genel Yayın No 121, Teknik Yayın No: 56.
- Zhang, K., Liu, H., Tao, P., Chen, H. 2014. Comparative proteomic analyses provide new insights into low phosphorus stress responses in maize leaves. *PLoS One*, 9(5), e98215.
- Zhang, X., You, S., Tian, Y., Li, J. 2019. Comparison of plastic film, biodegradable paper and bio-based film mulching for summer tomato production: Soil properties, plant growth, fruit yield and fruit quality. *Scientia Horticulturae*, 249, 38-48.
- Zhang, Y.Q., Deng, Y., Chen, R.Y., Cui, Z.L., Chen, X.P., Yost, R. 2012. The reduction in zinc concentration of wheat grain upon increased phosphorus-fertilization and its mitigation by foliar zinc application. *Plant Soil* 361:143–152. doi: 10.1007/s11104-012-1238-z.
- Zhao, L., Cao, X., Zheng, W., Scott, J. W., Sharma, B. K., Chen, X. 2016. Copyrolysis of biomass with phosphate fertilizers to improve biochar carbon retention, slow nutrient release, and stabilize heavy metals in soil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(3), 1630-1636.
- Zhao, Z., Shi, H. J., Wang, M. L., Cui, L., Zhao, H., Zhao, Y. 2015. Effect of nitrogen and phosphorus deficiency on transcriptional regulation of genes encoding key enzymes

of starch metabolism in duckweed (*Landoltia punctata*). *Plant physiology and biochemistry*, 86, 72-81.

Zhu, J., Khan, K., 2001. Effects of genotype and environment on glutenin polymers and breadmaking quality. *Cereal Chemistry*, 78(2), 125-130.

Zörb, C., Ludewig, U., Hawkesford, M.J. 2018. Perspective on wheat yield and quality with reduced nitrogen supply. *Trends in plant science*, 23(11), 1029-1037.