T.C.
ISPARTA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TOPRAK BİLİMİ VE BİTKİ BESLEME ANABİLİM DALI

KİREÇLEMENİN ASİT TOPRAKLARDA İNORGANİK FOSFOR FRAKSİYONLARI ÜZERİNE ETKİSİ

Jean Claude TUYISENGE

Danışman
Prof. Dr. Veli UYGUR

ISPARTA - 2021

© 2021 [Jean Claude TUYISENGE]

ETİK BEYANI

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak ve bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın hazırladığım bu tez çalışmasında;

Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde ve ortaya çıkan sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

20/05/2021
Jean Claude TUYISENGE

…….

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Arka Planı	1
1.2. Çalışmanın Önemi	5
1.3. Çalışma Amacı ve Hipotezi	6
2. KAYNAK ÖZETLERİ	8
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Materyal	21
3.1.1. Toprak örnekleme yerleri ve tanımlayıcı bilgiler	21
3.1.2. Araştırmada kullanılan toprakların genel özellikleri	21
3.1.3. Araştırma sahasının iklimi	24
3.2. Yöntem	25
3.2.1. Toprak örneklerinin alınması ve ön hazırlıklar	25
3.2.2. Toprakların kimyasal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi	25
3.2.3. İnkubasyon denemesinin kurulması ve yönetilmesi	29
3.2.4. İstatistiksel değerlendirmeler	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1. Toprakların Tanımlayıcı Özellikleri ve Aralarındaki İlişkiler	31
4.2. Toprakların Titrasyon Eğrileri ve Kireç İhtiyacı (LR)	39
4.3. Inkübasyondaki Toprakların pH' sı	40
4.4. Fosfor Fraksiyonları	44
4.4.1. NH_4Cl ile ekstrakte edilebilen yarayışlılığı yüksek fraksiyon	44
4.4.2. NH_4F ile ekstrakte edilebilen adsorbe edilmiş fraksiyon (Al-P)	50
4.4.3. NaOH ile ekstrakte edilebilen adsorbe edilmiş fraksiyon (Fe-P)	57
4.4.4. Sitrat-bikarbonat-ditionit ile ekstrakte edilebilen Fe-P fraksiyonu	69
4.4.5. H_2SO_4 ile ekstrakte edilebilen karbonatlara bağlı fraksiyon (Ca-P)	75
4.4.6. Bakiye fraksiyon	81
4.4.7. Toplam fosfor	86
4.4.8. Fraksiyonlar arası korelasyonlar	87
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ	103

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİREÇLEMENİN ASİT TOPRAKLARDA İNORGANİK FOSFOR FRAKSİYONLARI ÜZERİNE ETKİSİ

Jean Claude TUYISENGE

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Veli UYGUR

Fosfor bitkiler için mutlak gerekli aynı zamanda mutlak noksanlığı olan elementlerden birisidir. Türkiye'nin Karadeniz Bölgesi'nde tarımsal üretimde kullanılan asidik azotlu gübreler sonucunda topraklar giderek asitlenmekte ve verimleri düşmektedir. Bu tip topraklar kireçlenerek tekrar verimliliğini kazanabilmektedir. Topraklarda pH fosforun yarayışlılığını ve jeokimyasal fraksiyonlar arasındaki dağılımını önemli derecede değiştirmektedir. Bu bağlamda bu çalışmada, inkübasyon çalışması ile değişen oranlarda yapılan kireçlemenin fosfor fraksiyonları üzerine 6 aylık zaman içeresindeki etkisi incelenmiştir. Denemede toplam 11 adet asit karakterli toprak kullanılmıştır. Toprakların kireç ihtiyacı belirlendikten sonra 150 g toprak üzerine kireç ihtiyacının %0 (kontrol), %50, %75 ve %100 olacak şekilde topraklara üç tekerrürlü olarak analitik $CaCO_3$ uygulanmıştır. Denemeden kireçleme sonrası toprakların pH' sında 6 aylık sürede fosforun yarayışlılığı ve fraksiyonlar arasındaki geçişler kademeli ekstraksiyon ile inkübasyonun 7, 15, 30, 60, 120, 150 ve 180. günlerinden sonra incelenmiştir. Kireçleme ile özellikle yarayışlılığı yüksek olan fraksiyonlar arasında önemli geçişler meydana gelmiştir. Bu geçişler toprakların fiziko-kimyasal özellikleri, uygulanan kireç miktarı ve zamanın bir fonksiyonu olarak farklılık göstermiştir. Fraksiyonlar arası ilişkilerde uzun dönemde yapılan gübreleme uygulamalarının ilişkileri belirleyen en önemli unsur olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar kireçleme uygulamaları ile asit topraklarda P nin yarayışlılığı ve hareketliliğinin kısmen de olsa kontrol edilebileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Asit topraklar, Fosfor, Kireç ihtiyacı, Kademeli ekstraksiyon, İnorganik fosfor

2021, 104 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

THE EFFECT OF LIMING ON THE INORGANIC PHOSPHORUS FRACTIONS IN ACID SOILS

Jean Claude TUYISENGE

Isparta University of Applied Sciences
The Institute of Graduate Education
Department of Soil Science and Plant Nutrition

Supervisor: Prof. Dr. Veli UYGUR

Phosphorus is an essential element for plants. It is also one of elements under absolute deficiency. As a result of the acidic nitrogenous fertilizers used in agricultural production in the Black Sea Region of Turkey, soils gradually become acidified and their productivity decreases. The fertility of this type of soils can be reclaimed by liming practices. Soil pH changes the availability of soil phosphorus and its distribution among the geochemical fractions. It is in such context that this study examined the effect of liming on phosphorus fractions over a period of 6 months by an incubation study. A total of 11 acidic soils was used in the experiment. After determining the lime requirement of the soils, analytical $CaCO_3$ was applied to 150 g of soil at 0% (control), 50%, 75% and 100% of the lime requirement. Each application was done in 3 replications. The trial was established in a 11 x 4 factorial design in random plots. The avalability of phosphorus and the interfraction mobility were investigated by a sequential extraction procedure after 7, 15, 30, 60, 120, 150 and 180 days. An interfraction mobility was evident in relatively plant available fractions. These transformations were found to be a function of physico-chemical properties of soils, lime application rate, and incubation period. The relationships between the different fractions were largely driven by long-term fertilization. Overall, liming practices can be an efficient tool for partial control of P availability and mobility in acid soils.

Key Words: Acid soils, Phosphorus, Lime requirement, Sequential extraction, Inorganic phosphorus

2021, 104 pages

TEŞEKKÜR

Tezimin yürütülmesinde desteğini ve emeğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım sayın Prof. Dr. Veli UYGUR'a; toprak örneklerinin alınmasında yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Faruk ÖZKUTLU; Ziraat Yüksek Mühendisi İzzet GÜR ve Yüksek Kimyager Muhammet DEMİREL'e; çalışma süresince laboratuvarda analizlerin yürütülmesindeki dolayı sayın Arş. Gör. Enise SUKUŞU'na teşekkürlerimi sunarım.

Lisansüstü eğitimi hayatımda maddi ve manevi olarak destekleyen T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı, Yurtdışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimin gerçekleşmesinde 1190992 numaralı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında benden çok uzakta olmalarına rağmen beni yalnız bırakmayan, manevi desteklerini herzaman arkamda hissettiğim aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım. Son olarak önemli teşvik ve desteğini gördüğüm Toprak Kimyası Laboratuvarındaki öğrenci arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Jean Claude TUYISENGE
ISPARTA, 2021

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Toprak gelişimi ve fosfor havuzlarının nispi bolluğu..... 10
Şekil 2.2. Fosforun alüminyum / demir oksit yüzeyine adsorpsiyon mekanizması 18
Şekil 4.1. Deneme topraklarının titrasyon eğrileri 40
Şekil 4.2. Deneme toprakların inkübasyon süresince 1:2.5 toprak: $Ca(OH)_2$ süspansiyonunda ölçülen pH değerleri 42
Şekil 4.3. Toprakların inkübasyon süresince NH_4Cl-P fraksiyonundaki P konsantrasyonlarının değişimi 49
Şekil 4.4. NH_4Cl-P fraksiyonunun kireçleme oranının fonksiyonu olarak zamansal değişimi..... 50
Şekil 4.5. Toprakların inkübasyon süresince NH4F-P fraksiyonundaki P konsantrasyonlarının değişimi 55
Şekil 4.6. NH_4F-P fraksiyonunun kireçleme oranının fonksiyonu olarak zamansal değişimi..... 57
Şekil 4.7. Toprakların inkübasyon süresince NaOH-Pi fraksiyonundaki P konsantrasyonlarının değişimi 62
Şekil 4.8. NaOH-Pi fraksiyonunun kireçleme oranının fonksiyonu olarak zamansal değişimi..... 63
Şekil 4.9. Toprakların inkübasyon süresince NaOH-Po fraksiyonundaki P konsantrasyonlarının değişimi 67
Şekil 4.10. NaOH-Po fraksiyonunun kireçleme oranının fonksiyonu olarak zamansal değişimi..... 68
Şekil 4.11. Toprakların inkübasyon süresince CBD-P fraksiyonundaki P konsantrasyonlarının değişimi 74
Şekil 4.12. CBD-P fraksiyonunun kireçleme oranının fonksiyonu olarak zamansal değişimi..... 75
Şekil 4.13. Toprakların inkübasyon süresince H_2SO_4-P fraksiyonundaki P konsantrasyonlarının değişimi 80
Şekil 4.14. H_2SO_4-P fraksiyonunun kireçleme oranının fonksiyonu olarak zamansal değişimi..... 81
Şekil 4.15. Toprakların inkübasyon süresince bakiye-P fraksiyonundaki P konsantrasyonlarının değişimi 85
Şekil 4.16. Bakiye-P fraksiyonunun kireçleme oranının fonksiyonu olarak zamansal değişimi..... 86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1. Toprak numuneleri ile ilgili bilgiler..... 21
Çizelge 4.1. Deneme topraklarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 33
Çizelge 4.2. Deneme topraklarının bazı kimyasal özellikleri 34
Çizelge 4.3. Toprak özellikleri arasındaki Spearman korelasyon katsayıları..... 35
Çizelge 4.4. İnkübasyon başlangıcında ve sonunda kireçleme uygulamasının fonksiyonu olarak toprak pH sında meydana gelen değişimler 41
Çizelge 4.5. Toprakların farklı kireçleme oranlarında NH_4Cl ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ait varyansanalizi..... 44
Çizelge 4.6. Toprak örneklerinin NH_4Cl ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ana etkisinin Bonferroni testi ile çoklu karşılaştırması ile oluşan gruplar. 45
Çizelge 4.7. Kireçleme oranının NH_4Cl-P konsantrasyonuna etkisinin Bonferroni testi ile ikili karşılaştırması..... 46
Çizelge 4.8. Farklı topraklarda kireçleme oranının fonksiyonu olarak NH_4Cl ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ait örnek içi varyans testi 48
Çizelge 4.9. NH_4Cl-P fraksiyonunun topraklarda zaman bağlı değişimi..... 48
Çizelge 4.10. NH_4Cl-P fraksiyonuna kireçleme oranının (LR) zamana bağlı etkisi..... 50
Çizelge 4.11. Toprakların farklı kireçleme oranlarında NH_4F ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ait varyansanalizi..... 51
Çizelge 4.12. Toprak örneklerinin NH_4F ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ana etkisinin Bonferroni testi ile oluşan gruplar..... 52
Çizelge 4.13. Kireçleme oranının NH_4F-P konsantrasyonuna etkisinin Bonferroni testi ile ikili karşılaştırması..... 53
Çizelge 4.14. Farklı topraklarda kireçleme oranının fonksiyonu olarak NH_4F ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ait örnek içi varyans testi 54
Çizelge 4.15. NH_4F-P fraksiyonunun topraklarda zamana bağlı değişimi 56
Çizelge 4.16. NH_4F-P fraksiyonuna kireçleme oranının (LR) zamana bağlı etkisi 56
Çizelge 4.17. Toprakların farklı kireçleme oranlarında NaOH ile ekstrakte edilen inorganik P fraksiyonuna (Pi) ait varyans analizi 58
Çizelge 4.18. Toprak örneklerinin NaOH ile ekstrakte edilen inorganik P fraksiyonuna ana etkisinin Bonferroni testi ile çoklu karşılaştırması ile oluşan gruplar..... 59
Çizelge 4.19. Kireçleme oranının NaOH ile ekstrakte edilen inorganik P konsantrasyonuna etkisinin Bonferroni testi ile ikili karşılaştırması... 59
Çizelge 4.20. Farklı topraklarda kireçleme oranının fonksiyonu olarak NaOH ile ekstrakte edilen inorganik P fraksiyonuna ait örnek içi varyans testi 60
Çizelge 4.21. NaOH-Pi fraksiyonunun topraklarda zamana bağlı değişimi 61
Çizelge 4.22. NaOH-Pi fraksiyonuna kireçleme oranının (LR) zamana bağlı etkisi 62
Çizelge 4.23. Toprakların farklı kireçleme oranlarında NaOH ile ekstrakte edilen organik P fraksiyonuna (Po) ait varyansanalizi..... 64
Çizelge 4.24. Toprak örneklerinin NaOH ile ekstrakte edilen organik P fraksiyonuna ana etkisinin Bonferroni testi ile çoklu karşılaştırması ile oluşan gruplar..... 65
Çizelge 4.25. Kireçleme oranının NaOH ile ekstrakte edilen organik P konsantrasyonuna etkisinin Bonferroni testi ile ikili karşılaştırması .. 65

Çizelge 4.26. Farklı topraklarda kireçleme oranının fonksiyonu olarak NaOH ile ekstrakte edilen organik P fraksiyonuna ait örnek içi varyans testi 66
Çizelge 4.27. NaOH-Po fraksiyonunun topraklarda zamana bağlı değişimi..... 67
Çizelge 4.28. NaOH-Po fraksiyonuna kireçleme oranının (LR) zamana bağlı etkisi 68
Çizelge 4.29. Toprakların farklı kireçleme oranlarında CBD ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna (CBD-P) ait varyans analizi 70
Çizelge 4.30. Toprak örneklerinin sitrat-bikarbonat-dithionit ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ana etkinin Bonferroni testi ile çoklu karşılaştırması. 70
Çizelge 4.31. Kireçleme oranının sitrat-bikarbonat-dithionit ile ekstrakte edilen P konsantrasyonuna etkisinin Bonferroni testi ile ikili karşılaştırması 71
Çizelge 4.32. Farklı topraklarda kireçleme oranının fonksiyonu olarak CBD ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ait örnek içi varyans testi 73
Çizelge 4.33. CBD-P fraksiyonunun topraklarda zamana bağlı değişimi 73
Çizelge 4.34. CBD-P fraksiyonuna kireçleme oranının (LR) zamana bağlı etkisi 75
Çizelge 4.35. Toprakların farklı kireçleme oranlarında H_2SO_4 ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna (Ca-P) ait varyans analizi 76
Çizelge 4.36. Toprak örneklerinin H_2SO_4 ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ana etkisinin Bonferroni testi ile çoklu karşılaştırması ile oluşan gruplar. 77
Çizelge 4.37. Kireçleme oranının H_2SO_4 ile ekstrakte edilen P konsantrasyonuna etkisinin Bonferroni testi ile ikili karşılaştırması 78
Çizelge 4.38. Farklı topraklarda kireçleme oranının fonksiyonu olarak H_2SO_4 ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ait örnek içi varyans testi 79
Çizelge 4.39. H_2SO_4-P fraksiyonunun topraklarda zamana bağlı değişimi 80
Çizelge 4.40. H_2SO_4-P fraksiyonuna kireçleme oranının (LR) zamana bağlı etkisi 81
Çizelge 4.41. Toprakların farklı kireçleme oranlarında kuvvetli asitler ile ekstrakte edilen bakiye-P fraksiyonuna (Ca-P) ait varyans analizi..... 82
Çizelge 4.42. Toprak örneklerinin kuvvetli asitler ile ekstrakte edilen bakiye-P fraksiyonuna ana etkisinin Bonferroni testi ile çoklu karşılaştırması ile oluşan gruplar..... 83
Çizelge 4.43. Kireçleme oranının kuvvetli asitler ile ekstrakte edilen bakiye-P konsantrasyonuna etkisinin Bonferroni testi ile ikili karşılaştırması .. 83
Çizelge 4.44. Farklı topraklarda kireçleme oranının fonksiyonu olarak kuvvetli asitler ile ekstrakte edilen bakiye-P fraksiyonuna ait örnek içi varyans testi..... 84
Çizelge 4.45. Bakiye-P fraksiyonunun topraklarda zamana bağlı değişimi 85
Çizelge 4.46. Bakiye-P fraksiyonuna kireçleme oranının (LR) zamana bağlı etkisi..... 86
Çizelge 4.47. Toprakların toplam fosfor konsantrasyonları..... 87
Çizelge 4.48. Fosfor fraksiyonları arasındaki Spearman korelasyon katsayıları... 89

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Al-P	Alüminyum fosfat
Bakiye-P	Toprakta mineral yapılarda bulunan fosfor fraksiyonu
Ca-P	Kalsiyum fosfat
CBD-P	İndirgenebilir demire bağlı fosfor fraksiyonu
CCE	Kalsiyum karbonat eşdeğeri
E	Toprak örneği
Fe-P	Demir fosfat
NaOH-Pi	Sodyum hidroksit ile ekstrakte edilebilen inorganik/molibdat reaktif fosfor fraksiyonu
NaOH-Po	Sodyum hidroksit ile ekstrakte edilebilen organik fosfor fraksiyonu
NaOH-Pt	Sodyum hidroksit ile ekstrakte edilebilen organik fosfor fraksiyonu
NH_4Cl-P	Amonyum klorür ile ekstrakte edilebilen fosfor fraksiyonu
NH_4F-P	Amonyum florür ile ekstrakte edilebilen fosfor fraksiyonu

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Arka Planı

Asit topraklar yeryüzünde yaklaşık %30'luk bir dağılıma sahiptir. Bu tür topraklar küresel olarak iki farklı kuşakta yoğunlaşmaktadır. Alfisoller, Inceptisoller, Spodosoller ve Histosoller, ılıman ve soğuk iklimiyle karakterize edilen kuzey kuşağının büyük bir bölümünde bulunurken (Uexküll ve Mutert, 1995) diğer taraftan asidik anamateryallerden, asidik gübrelerin aşırı kullanımından ve yağış miktarının fazlalığına bağlı olarak oluşan baz yıkanması neticesinde oluşan asit topraklar da bulunmaktadır (Kisinyo vd., 2014). Fosfor (P), karasal ekosistemlerin verimliliğini ve direncini korumak için önemli bir sınırlayıcı besin maddesi olarak kabul edilmektedir (Poeplau vd., 2016; Vásconez vd., 2018) ve topraktaki yarayışlılığı ve kimyasal formları, topraktaki pH değişimlerine karşı son derece hassastır. Fosfor çoğu asit toprakta eksikliği gözlenen bir besin elementi olduğu bilinmektedir (Kisinyo vd, 2014; Fedaku vd., 2018). Bu eksiklik, asidik topraklarda Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonları ile fosfat anyonunun türleri (H_2PO_4 ve HPO_4^{-2}) çözünmeyen Al ve Fe fosfat bileşikleri oluşturmak üzere (Ro ve Cho, 2000; Verma vd., 2005; Redel vd. 2016) yoğun şekilde reaksiyona girmesi neticesinde ortaya çıkmaktadır. Buna karşılık nötr ve alkali topraklarda ya da kireçlenen asit topraklarda Ca^{+2} ve kısmen Mg^{+2} iyonu ile çökelme reaksiyonları ile çok düşük çözünürlüğe sahip Ca/Mg-P bileşikleri oluşabilmektedir (Lindsay, 1979; Pan ve Darwell, 2009). Bununla birlikte, bazı araştırmalar Ca-P bileşiklerinin termodinamik stabilitesinin artmasıyla daha da çözünmeyen bileşiklere dönüşüm olasılığını da öne sürmektedir (Mahdi vd., 2012). Bu nedenle asit topraklarda fosfor, toprakların verimsizliğinde en önemli ve idaresi en zor olan besin elementlerindendir (Uexküll ve Mutert, 1995). Asit toprakların çoğu için, özellikle pH değeri 5.0-5.5'ten düşük olanlar için, alüminyum toksisitesi şüphesiz bitki büyümesini sınırlayan en önemli bir diğer faktördür. Değişebilir ve çözelti Al^{3+}'deki artışı, toprak pH'sının düşmesi ile ilişkilidir. Topraktaki Al fazlalığı bir bitkinin köklerinde hücre bölünmesini engeller; daha az formda P fiksasyonuna, kök solunumunda azalmaya ve nodül oluşumunun engellenmesine yol açar; hücre duvarlarında şeker birikimini yöneten enzimlere müdahale eder; su ve besin maddelerinin bitkilerin alım, taşıma ve kullanımında parazite yol açar ve hücre duvarlarının sertliğini arttırır. Toprak pH'sı $\leq$ 4.5'te faydalı olan çoğu bakteri için, büyüme sınırlıdır ve bitki kök zarları H^+ tarafından

zarar görür (Havlin vd., 1999). Dolayısıyla bu tip topraklarda sürdürülebilir bir tarımın gerçekleştirilebilmesi için kireçleme yapılması kaçınılmaz bir zorunluluktur.
Kireçleme, organik madde ve fosforlu gübrelerin etkinliğinin artması, asit topraklarda düşük fosfor yarayışlılığı ve yüksek Al konsantrasyonunun getirdiği zararlı etkileri ortadan kaldırabilmektedir (Kisinyo vd., 2014; Tuyisenge, 2020). Bu gibi topraklarda pH yönetimi için farklı kireçleme materyallerinin kullanılabileceğini vurgulanmıştır. En yaygın kullanılan kireçleme maddeleri kalsit ve dolomit içerir ancak kireçleme materyalleri bunlarla sınırlı değildir (Prasad ve Power, 1997; USDA/NRCS, 1999). Sims (1996)'e göre, kireçleme daha iyi bitki gelişimi sağlamak gibi çeşitli amaçlar için yapılabilir ve bu işlemde birincil amaç, yetiştirilmek istenen bitki için uygun olan pH değerini ya da istenen bir pH aralığının elde edilmesidir. Zira toprak pH'sı kendi başına bitki besin elementlerinin yarayışlılığını belirleyen anahtar toprak özelliklerindendir.

Kireçlemenin faydaları konusundaki bilgi eksikliği, bazı ülkelerde asit topraklarda tarımsal üretimi sınırlayan ana konulardan biridir (Kisinyo vd., 2014). Bu nedenle, kireçleme maddelerinin, bitkisel üretim için gerekli olan P gibi besin elementlerinin dinamikleri üzerindeki etkisinin araştırılması, asit toprakların nasıl yönetilmesi gerektiği ve özellikle asit topraklarda kireçleme yapıldığı durumda bitki besin elementlerinin yönetimi hususunda önemli bir katkısı olabilir.

pH'nın P formlarını nasıl etkilediği hakkında farklı çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan bazıları dolomitik kireçtaşı gibi maddelerin düşük pH'lı topraklara uygulanmasını vurgulayan araştırmalardır. Araştırma sonuçlarına göre toprak pH'sı yaklaşık nötr bir pH'da olduğunda P'nin bitkiye yarayışlı formlara transformasyonunda bir artış gözlenmiştir (Singh vd., 1970). Diğer taraftan kireçleme genelde topraktaki organik P fraksiyonlarının mineralizasyonunu tetikleyerek asit topraklarda P'nin yarayışlılığını arttırdığı bilinmektedir (Haynes, 1982; Sharma vd., 2013). Bununla birlikte, başka bir araştırmada, kireçlemenin, pH'ın yaklaşık 6.5'e ulaşana kadar çözünebilir-P ve kararsız-P'yi azalttığını göstermektedir (Delgado ve Torrent, 2000). Bu nedenle, kireçlemenin ilk aşamasında fosfor fraksiyonları arasında kimyasal geçişlerin bitki yetiştiriciliği ve tarımsal ekosistemlerde P döngüsü açısından önemli olacağı değerlendirilmektedir. Kireçlemenin bu pH da oluşturduğu kısa zamanlı etkileri neticesinde topraktaki P bileşiklerinin karşılıklı etkileşimleri P'nin yarayışlılığını ve kimyasal fraksiyonların miktarını değiştirdiği bildirilmektedir (Haynes, 1982; Mahdi

vd., 2012; Saleem vd., 2017). Asit toprakların $CaCO_3$ ile ya da diğer kireçleme materyalleri ile kireçlenmesi bir taraftan toprağa fazla miktarda Ca ilavesini sağlarken diğer taraftan toprağın kimyasal bileşimini önemli ölçüde değiştirmektedir (Fransson vd., 1999). Sonuç olarak kireçleme, P'nin Ca^{+2}, Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonlarıyla (Machado ve Silva, 2001) yoğun etkileşimi nedeniyle topraklardaki P'nin yarayışlılığını azaltabilir ve böylece iyonik kompozisyonda bir kaymaya neden olabilir. Toprak pH'sındaki değişikliklere bağlı olarak iyonik bileşimdeki değişiklikler, çözünmüş Ca^{2+} ve yer değiştirmiş hidrolitik Fe ve Al türlerinin konsantrasyonlarını artırarak kimyasal dengede toprak çözeltisindeki P'nin yarayışlılığını etkileyecek şekilde bir kaymaya yol açabilir (Ro ve Cho, 2000). Bu reaksiyonlar zamana bağlı olarak ortamda bulunan, topraklarda P'nin çok sayıdaki kimyasal fraksiyonlarının -labil P, indirgenebilir P ve metallere bağlı P gibi- farklı P iyon türlerinin etkileşimlerini içermektedir. Bu P türlerinin dağılımı ya da P-fraksiyonları olarak adlandırılan farklı jeokimyasal fraksiyonlar ardışık ekstraksiyon şemaları ile ayrılabilir (Chang ve Jackson, 1957; Hedley vd., 1982; Kuo, 1996; Kaiserli vd., 2002).

Kireçtaşı ile toprak asitliğinin nötralizasyon oranının partikül büyüklüğü, uygulama oranı, kimyasal bileşim, karışım derecesi ve toprak özellikleri gibi faktörlere bağlı olduğu belirtilmiştir (Hoyert ve Axley, 1952; Meyer ve Volk, 1952; Haby vd., 1979). Kireçleme, mineralize olan organik P formlarıyla veya Al ve Fe fosfatların daha yarayışlı formlara dönüşmesini tetikleyerek toprakların yarayışlı P durumu iyileştirmesi gibi asit topraklarda farklı etkilere sahip olduğu da belirtilmiştir (Kaila, 1961). Dahası, asit topraklara eklenen kireç gibi toprak pH'sını artıran uygulamalar, Al toksisitesinde azalma ve yarayışlı fosforda artışa neden olduğu vurgulanmıştır (Kisinyo vd., 2014). Bununla birlikte, daha önce toprakta var olan yarayışsız formlardaki inorganik P formlarını belirli kireçleme maddelerinin nasıl etkilediğini göstermemişlerdir. Üstelik, (yani daha fazla veya daha az) kirecin, asit topraklardaki P'nin inorganik fraksiyonlarını spesifik olarak etkilediği hakkında yeterli bilgi bulunmamaktadır.

Tarım kirecinin toprak asitliği nötralizasyonu için etkinliğini belirleyen faktörler dikkate alınarak ve asit topraklara kireçleme maddelerinin eklenmesinden sonraki inorganik P'nin her bir fraksiyonunun davranışının, kireçleme ile toprakların asitliği ve nötralizasyon oranını yönlendiren faktörlerden etkilenebileceği düşünülmektedir.

Bu bağlamda Al-P; Fe-P; Ca-P; ve oklude olan P (indirgeyici çözünür P) dahil olmak üzere inorganik P fraksiyonlarının, asit topraklara spesifik kireçleme maddelerinin uygulanmasının ardından yarayışlı formlara ya da diğer formalara dönüşüm kinetiğini anlamak sürdürülebilir ve çevreye duyarlı karlı bir tarımsal üretim için bir gerekliliktir. Bununla birlikte, kireçlenmeden dolayı topraklardaki P kimyasal fraksiyonları arasındaki değişikliklerden sorumlu olan mekanizma (lar) halen tam olarak anlaşılmamıştır. Her ne kadar çabaların büyük bir kısmı, kimyasal P fraksiyonları üzerindeki kireçlenmenin uzun vadeli etkilerine yönelik olsa da (Patzold ve ark., 2013; Jokubauskaite vd., 2015), kireçlenmeden sonra denge koşullarının oluşmasına kadar geçen süreçteki etkilere çok az dikkat gösterilmiştir. Bu bağlamda 40 güne kadar olan değişimler asit bir orman toprağında incelenmiştir (Park ve Ro, 2018). Ancak bu çalışma toprak özelliklerinin bu süreçteki etkisini ortaya koymakta yetersiz kalmaktadır. Ayrıca zamana bağlı nispi termodinamik stabilite ve çeşitli P bileşiklerinden dönüşümün kinetiği de bu dönem içerisinde toprakların P yönetimi açısından gereklidir. Ayrıca, kireçlemenin neden olduğu kimyasal etki, P bileşikleri arasında çok sayıda kimyasal dönüşümlerin meydana geldiği bir seri karmaşık kimyasal reaksiyonları tetikler. Bu döngülerde toprakların sahip olduğu diğer fiziko-kimyasal özelliklerde önemli bir paya sahiptir.

Hoyert ve Axley (1952)'ye göre, belirli bir kireçleme maddesinin kullanımını teşvik etmek ve arttırmak için, çiftçilere kireçlemenin toprak yönetiminde ve bitkisel üretim için faydalarının öğretilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla, bu çalışmanın bulguları, P'nin özellikle inorganik formlarının uygun yönetimi için ve yeterli P yönetimi için standart tarım kirecinin yanı sıra diğer kireçleme maddelerinin kullanılmasını önermek için ziraat mühendisleri, ziraat uzmanları, tarımdaki karar vericiler ve zirai liderler tarafından referans olarak kullanılabilir. Kalsiyum (Ca) ve magnezyum (Mg) gibi diğer besin maddelerinin yanı sıra asit toprakların uygun pH yönetimini de sağlayabilir. Bu sebeple, topraklarının %28’i pH<6.5 olan Karadeniz bölgesinde (Güçdemir, 2006) giderek artan asitleşme probleminin (Sürücü vd., 2013) aşılabilmesi ve bu toprakların sürdürülebilir P yönetimi için bu çalışmada kireçlemenin inorganik fosfor fraksiyonlarının davranışı üzerindeki etkisi Türkiye'nin Karadeniz Bölgesi'ndeki farklı asit topraklarda kireçleme sonrası P fraksiyonlarındaki değişim 6 aylık bir süreçte inkübasyon çalışması ile incelenmiştir.

1.2. Çalışmanın Önemi

Bu çalışma, kalsiyum (Ca) karbonatın asit topraklarına uygulanmasından sonra inorganik P fraksiyonlarının dönüşümü, dinamikleri ve hareketliliğinin karakterizasyonu üzerine odaklanmaktadır. Bu amaçla öncelikle Karadeniz bölgesinden alınmış olan 11 adet farklı özelliklerdeki toprakların fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu, bu toprak örnekleriyle kurulmuş olan kireçleme seviyesi inkübasyon çalışması ve inkübasyon sırasında topraktan alınmış alt örneklerde P fraksiyonlarının belirlenmesi çalışmanın kapsamını oluşturmaktadır.

Asit topraklar yeryüzünde yaklaşık %30'luk bir dağılıma sahiptir. Bu tür topraklar küresel olarak iki farklı kuşakta yoğunlaşmaktadır. Bu oran Türkiye'de daha düşük olmakla beraber özellikle Doğu Karadeniz bölgesinde yüksektir. Yapılan hatalı gübreleme neticesinde asitliği giderek artan topraklar bölgede yaygın olarak bulunmaktadır ve bu durum önemli bir toprak bozunma sürecidir. Bu toprakların restorasyonu ancak kireçleme çalışmalarıyla mümkün olabilmektedir. Kireçleme toprakta pH nın önemli derecede ve kısa süreçte yükselmesine neden olmaktadır. Bu ise yarayışlılığı büyük ölçüde pH'ya bağlı olan P'nin dinamiğini, fraksiyonlar arasındaki geçişi tetiklemekte ve bu durumda özel P'li gübreleme yapılması gerekli olmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda, dünya genelinde kireçleme sonrası toprak dengeye gelinceye kadar geçen süreçte P dinamiği incelenmemiştir. Ya da sınırlı sayıda toprak örneği ile çalışıldığından genel davranış hakkında yeterli bir veri ortaya konulmamıştır. Bu çalışma diğer taraftan kireçlemenin dozuna bağlı olarak toprakta P dinamiğini göreceli olarak fazla sayıda toprak örneği kullanılarak incelenmiş ilk çalışmalardan birisi olmuştur. Bu nedenlerden dolayı çalışmanın asit toprakların ıslahı ve bu topraklarda P yönetimi açısından önemli olduğu değerlendirilmektedir.

Asit topraklarda pH-fosfor yönetimi için referans olabilecek bilgiler üretilmiştir. Diğer taraftan özellikle Karadeniz bölgesinde önemli miktarda asit ya da asitleşmekte olan topraklar söz konusudur. Bu topraklarda yapılmış kireçleme ile topraktaki mevcut P'nin davranışı ve bitkiye yarayışlılığı ortaya konmuş olmuştur, pH'daki artışa bağlı olarak bu topraklarda P'li gübreleme planlamalarında nasıl değişikliklerin yapılması gerektiği daha iyi anlaşılabilmiştir.

Asit ve/veya asitleşmekte olan topraklarda verimlilik düşmesi ve çevreye duyarlı gübreleme en önemli problemlerden birisidir. Bu tip toprakların verimliliğinin tekrar inşa edilebilmesi için kireçleme bir zorunluluktur. Bu bağlamda farklı seviyelerde yapılan kireçleme neticesinde artan pH'ya bağlı olarak önemli miktarda Fe ve Al oksitlere bağlı P'nin bitkiye yarayışlı hale dönüşeceği değerlendirilmektedir. Bu çalışma ile toprak özelliklerine bağlı olarak değişen kireçleme oranlarında zamana bağlı olarak açığa çıkabilecek P miktarı tespit edileceğinden daha ekonomik gübreleme programlarının geliştirilmesi mümkün olabilecektir. Ayrıca bu dönüşüm sırasında zamana bağlı olarak hangi fraksiyonlardan yarayışlı fraksiyona geçişler olduğu belirlenmiştir. Bu da asit topraklarda kireçleme sonrasında ekonomik anlamda nasıl bir P'li gübreleme planlaması yapılması gerektiği hakkında bilgi vermiştir. Çalışma sonuçlarının bilimsel etkinliklerde sunulacak olması özellikle Doğu Karadeniz bölgesi tarım resmi ve tüzel kuruluşlarında çalışan bitki besleme ve gübreleme tavsiyesinde bulunan uzmanlar açısından önemlidir. Çalışma sonuçları çerçevesinde yapılacak uygulamalar toprakta uzun yıllar yapılan P'li gübreleme sonucu birikmiş olan P'nin kullanılmasına imkan sağlayabileceğinden ekonomik açıdan asit topraklarda P'li gübreden kaynaklanan girdi ve üretim maliyetlerinde azalma olacağı düşünülmektedir. Diğer taraftan değişen duruma göre yapılacak programlarla fazladan mutat olarak uygulanan gübrelemeden kaynaklanan P kirliliğinin önüne geçilebilecektir.

1.3. Çalışma Amacı ve Hipotezi

Bu araştırmanın amacı, inorganik P fraksiyonlarının her birinin, standart kalsitik kireçten nasıl etkilendiğini değerlendirmek ve bu kireçleme maddelerinin asit topraklarda inorganik P formları üzerindeki etkisini ölçmektir. Genel olarak, bu çalışma, Türkiye'nin Karadeniz Bölgesindeki asit topraklardaki inorganik P fraksiyonları üzerine kireçlemenin farklı dozlarının etkisini ve bu etkinin kapsamını belirlemeyi amaçlamaktadır.

Bu çalışmanın özel hedefleri:

1) Asit topraklarda inorganik P fraksiyonlarında (Al-P, Fe-P, Ca-P, indirgenebilir-P/oklude olmuş P ve bakiye P) kireçleme ile meydana gelen değişimlerin miktarını ve derecesini değerlendirmek.

2) Kireçlemenin asit topraklarda, yüksek miktarda bulunan ve mutat gübreleme ile topraklarda biriken bitkiye yarayışlı olmayan inorganik fosforun inkübasyon süresince bitkiye yarayışlı formlara dönüşüm kinetiğini ve dinamiğini belirlemek.
3) İnorganik P fraksiyonları (Al-P, Fe-P, Ca-P, oklude olan P ve bakiye P)'nın her biri için bitkiye yarayışlı olan formlarına dönüştürülmesi için etkili kireçleme oranını belirlemek.
4) Asit topraklara kireç eklenmesinden sonra çok erken veya geç yanıt veren inorganik P formlarını belirlemek.
5) Fosfor fraksiyonları arasındaki geçişlerde kireçleme oranının toprak özelliklerine bağlı olarak etkisini ortaya koymak.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Toprakta mineral P genellikle Al, Fe ve Ca bileşikleri olarak bulunmaktadır. Nötrden alkalin topraklara kadar, Ca fosfatlar en baskın fraksiyon haline gelirken, asit topraklarda Al ve Fe fosfatlar büyük miktarlarda ortaya çıkmaktadır (Prasad vd., 2017, Tuyisenge, 2020). Herhangi bir zamanda katı mineral fazı ile dengede olan bir toprak çözeltisinde çok düşük bir P miktarı bulunur. Toprak çözeltisindeki P konsantrasyonu, genellikle yaklaşık 0.05 mg L^{-1} ve gübre ile muamele edilmiş topraklarda neredeyse 0.3 mg L^{-1}'den fazladır (Prasad vd., 2017).

Doğal topraklarda, P'nin büyük çaplı bitki üretimine sürekli olarak izin verilebilen çözünür formlarda meydana gelmesi nadirdir. Genel olarak, yoğun bitki üretimi altındaki topraklarda, toprakta fosfat rezervlerinin birikmesi ve daha sonra doğal topraklarda meydana gelenlerden önemli ölçüde daha büyük olan fosfat miktarlarının bakımı vardır. Bu nedenle, modern tarım teknikleri genellikle toprak fosfatına yatırım için önemli giderler içermektedir (Cooke, 1981).

Mineral P'nin iyonik türleri toprak pH'sına bağlıdır. 4.0 ila 6.0 arasında değişen pH seviyeleri için, toprak çözeltisinde, P çoğunlukla bu tür iyonik türlerin suda yüksek çözünürlüğü nedeniyle bitki kökleri tarafından kolayca adsorbe edilebilen $H_2P0_4^-$ şeklinde bulunur. Toprak çözeltisinde P'nin 6.5 ila 7.5 arasında kısmen HPO_4^{-2} ve kısmen $H_2PO_4^-$ şeklinde bulunur. $H_2PO_4^-$ için olduğu kadar kolay olmasa da, HPO_4^{-2} bitki kökleri tarafından da alınabilir. 8.0 ila 10.0 arasında değişen ve daha yüksek toprak pH'ları için P çoğunlukla HPO_4^- iyonik formunda bulunur ve kısmen çözünürlüğünde bir artış ortaya çıkar (Prasad vd., 2017; Lindsay, 1979).

Araştırma sonuçlarının çoğu, 7 ila 8 arasında toprak pH'sı seviyesi altında Ca fosfatların minimum çözünürlüğünün olduğunu kanıtlamıştır. pH 7'den az olduğunda, $H_2PO_4^-$ konsantrasyonu önemli ölçüde azalır. Öte yandan, pH değeri 8'in üzerine çıktığında, karbonat (CO_3^{2-}) konsantrasyonu artar. Al ve Fe içeren inorganik P bileşikleri ile ilgili olarak, fosfat iyonlarının topraklarda Al ve Fe içeren bileşikleri kolayca oluşturduğu belirtilmiştir. Ancak, sonuçtaki bileşiklerin özellikleri zamanla, fosfat iyonlarının metal hidroksil tipine oranı ve oluşan maddelerin kristalleşme derecesi ile değişir. İyi drene olan topraklar için, Al ve Fe kristalin mineralleri,

çoğunlukla strengit ($FePO_4.2H_2O$), varisit ($AlPO_4.2H_2O$) ve oranlarına bakılmaksızın hem varisit hem de strengitin bir karışımı olan barrandit içeren minerallerin oluşumuna yol açar. Ayrıca vivianit (Fe_3 $(PO_4)_2.8H_2O$'nun kristal formunda ortaya çıkan tek Fe fosfat minerali olduğu ve çoğunlukla zayıf drene topraklarda ve su basması koşullarında topraklarda meydana geldiği belirtilmiştir (Kacar ve Katkat, 1997).

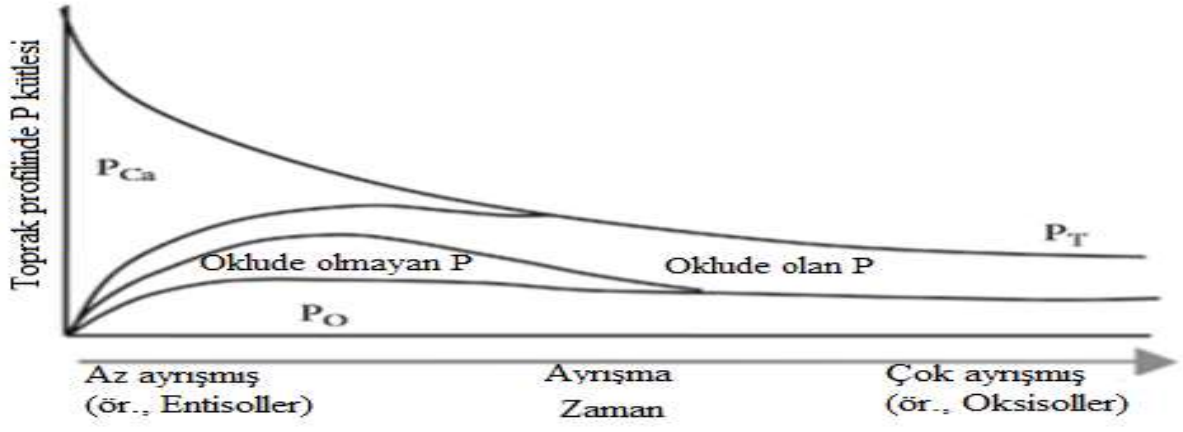
Dihidroksi alüminyum dihidrojen fosfat ($Al(OH)_2H_2PO_4$) çözünürlük dengesi sabiti ve topraklarda fosfat fiksasyon süreçleri ile ilişkisinin incelendiği bir çalışmada; bu tür varisit kristal türlerinin denge sabiti 2.8 10^{-29} olarak bulunmuş ve bu değer topraktaki Al aktivitesi ile etkileşim altında toprak çözeltisinde P mevcudiyeti ile ilişkili olarak kabul edilmiştir. Bu bulgudan, Fe aktiviteleri, varisit-barrandit-strengitin kristal serilerinde Fe-Al izomorfik ilişkilere ve dihidroksi demir dihidrojen fosfatın ($Fe(OH)_2H_2PO_4$) (yani strengit kristal türleri) kimyasal özelliklerindeki benzerliğe dayanarak düşünülebilir. Asit toprekalalra gübre uygulandığında bu tür çözünürlük denge sabitinin kimyasal reaksiyonları kontrol etmek için yeterince büyük olduğu söylenebilir. Bu bağlamda, ilave P'nin düşük pH'lı topraklarda bulunan reaktif Fe ve Al ile reaksiyonlarından kaynaklanan varisit-barrandit-strengit (Al, Fe)$(OH)_2H_2PO_4$ kristal serisi olarak bilinen fosfat türlerinin oluşumuna izin verebileceği sonucuna varılmıştır (Cole ve Jackson, 1951).

Reed ve Wood (2017)'ye göre, toprağın ayrışma derecesi toprakta bulunan P miktarını ve türünü etkiler (Şekil 2.1). Bu, toprak ayrışmasında yüksek oranda Oksisoller gibi toprakların, toprak oluşumunun daha erken aşamasında bulunan Entisoller gibi topraklara kıyasla çok az miktarda yarayışlı P, az miktarda toplam P ve daha fazla organik P ve oklude olan P fraksiyonları içerdiğini toprakların oluşum kronolojisi verileriyle kanıtlanmıştır. Toprak gelişiminde P'nin çoğunlukla birincil mineraller şeklinde meydana geldiği ve biyolojik olarak yarayışlı olan inorganik P'de bir artış olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca, tropik ormanları karakterize eden topraklar gibi asidik ve ileri düzeyde ayrışmış olan topraklar için, kristal olmayan ve kristalin Al ve Fe oksitler, temel PO_4^{3-} jeokimyasal yutaklar olarak bilinmektedir. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, Oksisoller ve Ultisoller gibi toprak oluşumunun ileri evrelerindeki topraklar için, sistemdeki toplam toprak P miktarında önemli bir azalma vardır ve P'nin büyük bir kısmı ya fikse edilmiş, çözünmez ya da oklude olan P formlarında fiziksel olarak korunmuştur.

Nedeni dikkate alınmadan, orta derecede yarayışlı P miktarlarının oklude olan formdan (yani jeokimyasal havuz) toprak çözeltisine geçişinin sağlanması, topraktaki P'nin biyoyarayışlılığının korunmasına daha çok katkıda bulunabileceği belirtilmiştir (Reed ve Wood, 2017; Chacon vd., 2006).

Mineral P gübresi ve kireç kombinasyonu (CaNPK) ve kireçsiz NPK gübresi uygulanan kumlu tekstüre sahip bir toprağın profilinde P'nin adsorpsiyon özellikleri ile ilgili P birikimi ve salınımı üzerine kireçlemenin etkisinin değerlendirildği bir çalışmada; Toprağa P'li gübre ile birlikte eklenen kirecin, özellikle doğada daha kristal formlarda bulunan, amorf Fe ve Al oksitler ve hidroksitler nedeniyle, kum tekstürlü toprak profili boyunca adsorpsiyon kabiliyetinde bir azalmaya yol açtığı bulunmuştur. Bu, kireçelenmiş toprak profilinde artan bir hareketliliğe neden olmuş, böylece toprak çözeltisinde biyoyarayışlı-P, oksitlenebilir, ekstrakte edilebilir P ve çözünmüş olan reaktif P miktarında bir artışa yol açtığı ve buna bağlı olarak da P salınımını teşvik etttiği bildirilmiştir (Szara vd., 2019).

“Coceptual model” yaklaşımı çerçevesinde, toprakların ayrışma derecesine göre toprak profilindeki P formları ve miktarı Şekil 2. 1’de gösterildiği gibi değişebileceği bildirilmiştir (Walker ve Syers, 1976).



Şekil 2.1. Toprak gelişimi ve fosfor havuzlarının nispi bolluğu

Santa Catarina'dan (Brezilya) alınan 3 asit toprakta, adsorbe edilmiş P, izotopik olarak değişebilir P ve çözelti formundaki P üzerindeki kireç ve inkübasyon süresine etkisi, kireç ve uygulanan P'nin arpa büyümesi ve besin maddesi alımı üzerindeki etkisi

değerlendirilmiştir. Çalışmada kulanılan kireçleme oranları, kısa süreli çalışmada (bir ay) 0, 4, 8 ve 12 meq Ca + Mg / 100 g ve uzun süreli çalışmada (10 ile 23 ay) 0, 4 ve 8 meq Ca + Mg / 100 g dır. Eklenen kireç ve inkübasyon süresinin uygulanan P adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin düşük olduğu belirlenmiştir. Düşük değişebilir Al içeren bir toprakta, ilave edilen kireç nedeniyle çözelti fosforunda artış rapor edilmiştir. Öte yandan, yüksek oranda değişebilir Al içeren 2 toprak için, izotopik olarak değişebilir P ve toprak çözeltisindeki P, kısa vadeli çalışmada kireçleme ile azalmıştır. Bu azalma, kireçlemeye bağşlı olarakyeni çökelen Al hidroksitlerin yüzeyinde gerçekleşen P adsorpsiyonundan kaynaklandığı düşünülmüştür. 23 aylık süreç sonunda ise uygulanan kirecin etkisiyle kirstalleşme etkisiyle azalan P adsorpsiyon yüzeyleriyle ilişkili olarak çözelti fazında bulunan P'de bir artışa neden olduğu değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, inkübasyon süresinin, değişebilir ve toprak çözeltindeki P'de hafif bir artışa yol açabileceği ve kireç uygulanmasından sonra izotopik olarak değişebilir ve çözelti fazındaki P'de sadece küçük değişiklikler gerçekleştiği bulunmuştur (Anjos ve Rowell, 1987).

Harpstead vd. (2001)'ne göre, kireçlemede kullanılan malzemeler toprakların hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerinin her ikisini bir den önemli ölçüde değiştirilebilmesine imkan sağlamaktadır.

Toprak pH’sının toprak kalitesinin önemli bir kimyasal göstergesi olduğu düşünülmektedir. Toprak asitliği çoğunlukla Mg ve Ca eksikliği gösteren topraklarda aşırı yıkanma koşullarına bağlıdır. Ayrıca, asit topraklarda birçok bitki genellikle düşük toprak pH’sıyla ilişkili olan yüksek Al doygunluğuna toleranslı değildir. Asit toprakların toprak kalitesinin iyileştirilmesi için, çiftçiler toprak pH’sını yetiştirilecek olan bitkiye göre optimum düzeylerede ayarlamak için kireç kullanabilirler. Kireçleme, toprak yapısının iyileştirilmesi, besin maddelerinin yarayışlılığının artırılması ve toprak infiltrasyon oranlarının artırılması gibi farklı mekanizmalarla toprak verimliliğine katkı yapmaktadır (USDA/NRCS, 1999).

Prasad ve Power (1997); Havlin vd. (1999) ve USDA/NRCS (1999), kireç kullanımı, asitli topraklarda toprak pH’sını iyileştirdiğini ve böylece bitkiler için uygun toprak ortamını sağladığını belirtmiştir. Kireçleme uygulamalarıyla aşırı Mn ve Al’den kaynaklanabilecek toksisiteden kaçınılabilir ve Mo ve P yarayışlılığında iyileşme

sağlanabilir. Ek olarak, N fiksasyonu ve nitrifikasyon gibi mikrobiyal süreçlerin iyileştiği; kireç uygulamalarından sonra mikrobiyal aktivitedeki artış ile beraber toprağın fiziksel koşullarının iyileşmesine de katkıda bulunduğu bildirilmiştir.

Foth ve Ellis (1997)'e göre, dünya toprakları arasında sadece %11'i tarımsal kullanıma uygunluk açısından ciddi bir kısıtlama göstermemektedir. Yaklaşık %28 inde kuraklık temel bir kısıtlama iken; yaklaşık % 23'ünde mineral stresi ana kısıtlama faktörüdür. Kuraklığa maruz kalan toprakların çoğu kuvvetli veya orta derecede alkalidir, mineral stres altındaki toprakların çoğu kuvvetli asittir.

Yaygın olarak kullanılan kireçleme malzemeleri arasında Ca ve/veya Mg karbonatlar, hidroksitler, oksitler ve silikatlar bulunmaktadır. Bu tür malzemelerin etkililiği, malzeme inceliği ve $CaCO_3$ eşdeğeri (CCE) dahil olmak üzere iki faktörle gösterilir. Birleştirildiğinde her iki faktör de etkili $CaCO_3$ (ECC) olarak bilinir (USDA/NRCS, 1999; Havlin vd., 1999). Bu kireçleme malzemelerin, (i) değişim bölgelerinden Al^+ ve H^+'nin uzaklaştırılmasına (potansiyel asitlik); (2) çözeltide H^+'nin nötralizasyonuna yol açar (aktif asitlik); ve (iii) ekonomik faydalar sağlamaları durumunda etkili olduğu vurgulanmıştır. Ekonomik faydalar getirebilmek için kireçleme maddesinin bir tuz olması gerektiğinden de bahsedilmiştir. Aslında, güçlü bir asit ve güçlü bir baz, $CaSO_4$ (alçıtaşı) veya NaCl (sodyum klorür) gibi, su molekülü (H_2O) oluşturarak H^+ nötralizasyonu için salınmayan bir hidroksil (OH^-) nedeniyle artan pH seviyelerinde etkisizdir. Bu nedenle Denklem 2.1 de gösterildiği gibi toprak pH'sını yükseltmek için zayıf bir asit ve güçlü bir baz tuzu ya da anyonu hidroliz olan daha uygundur.

$$\mathbf{CaCO_3 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^-} \qquad (2.1)$$

Çözünme reaksiyonunda oluşan kalsiyum (Ca^{2+}) iyonları, kolloidal yüzeylerdeki değişebilir yüzeyinde bulunan değişebilir Al^{3+} ve H^+'nın toprak çözeltisine geçmesine neden olur ve reaksiyondaki gerek HCO_3^- gerekse OH^- yonları oluşan protonların nötralizasyonunda kullanılır (USDA/NRCS, 1999).

Foth ve Ellis (1997) ve Havlin vd. (1999)'ne göre, $CaCO_3$ eşdeğeri (CCE) veya kireçleme maddelerin nötürleştirici değeri, $CaCO_3$ ağırlık yüzdesi olarak ifade edilen bir kireçleme malzemesinin asit nötralizasyon kapasitesini ifade eder. Ayrıca,

kireçleme maddesi değerinin, bir birim kireç ağırlığının nötralize edeceği asit miktarına dayandığını ve bunun saflığa ve bileşime göre değişkenlik gösterdiğini vurgulamışlardır. Saf $CaCO_3$, kireçleme için kullanılan diğer malzemelerin kireçleme eşdeğerinin kıyaslandığı standart olarak bilinir ve asit nötralizasyon değeri %100 olarak alınır.

Prasad ve Power (1997) ve USDA/NRCS (1999) tarafından belirtildiği gibi, en çok kullanılan kireçleme malzemesi $CaCO_3$ veya kireçtaşıdır. Genel olarak, ticari kireç kalitesi %90-98 CCE iken, kalsiyum oksit (CaO) gibi diğer kireçleme malzemeleri için %179 CCE'ye sahiptir, kalsiyum hidroksit [$Ca(OH)_2$] CCE'si %135 ve dolomit [$CaMg(CO_3)_2$] ise CCE'si %109'dur.

Kireçtaşının Ca ve bazı durumlarda Mg sağlayan bir toprak ıslahı maddesi olduğundan bahsedilmiştir (Harpstead vd., 2001). Hem $CaCO_3$ hem de $MgCO_3$ içeren dolomitik kireçtaşı ile az miktarda $MgCO_3$ içeren kalsitik kireçtaşı arasında bir ayrım yapılır. Bazı topraklarda kalsitik kireçtaşı büyük miktarlarda uygulanması durumunda Mg eksikliğine neden olabilir.

Toprakların kireç ihtiyacı, belirli bir bitki tarafından tolere edilebilen toprak asitliği seviyesine ve değişebilir Al^{3+} seviyesine bağlıdır. Bir tanımlamaya göre kireç ihtiyacı genellikle Al doygunluğunu %15'e düşürmek için gereken miktar olarak belirtilir. Kumlu toprakların zayıf tamponlama kapasitesi nedeniyle, Ca'nın sağlanması ve asitliğin düzeltilmesi için küçük miktarlarda kireç gereklidir. Öte yandan, daha büyük tamponlama kapasiteleri nedeniyle kuvvetli asit killi topraklarda Al doygunluğunu azaltmak için büyük miktarlarda kireç uygulanmasına ihtiyaç vardır (USDA/NRCS, 1999).

Sims (1996)'a göre kireç ihtiyacı, toprak pH'sını istenen toprak kullanımı için kabul edilemez bir asidik seviyeden, istenilen bir seviyeye yükseltmek için gerekli olan tarımsal kireçtaşı veya diğer bazik malzeme miktarı olarak tanımlanmıştır. Hedef toprak pH'sına ulaşmak için nötralize edilmesi gereken toplam toprak asitliği fraksiyonunun (yani değişebilir ve çözünür) temsil edilmesi nedeniyle toprak asitlik kapasite faktörü olarak kabul edilmiştir. Ayrıca kireç uygulandığında toprak pH'sı değerindeki değişime karşı durma kabiliyetini de gösterir.

Kireç ihtiyaclarının hesaplanması, toprağın değişim kompleksindeki Al doygunluğunun bir fonksiyonu olan ampirik formüller kullanılarak ta yapılabilmektedir (Fairhurst, 2012).

Organomineral gübre ve yerel kireçleme malzemelerinin tınlı kum tekstürlü ve pH_{H2O} değeri 4 olan aşırı asit Nijerya'da bir Ultisol'de *Telfairia Occidentalis* performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Uygulanan toprak değişikliklerinin, kireçleme malzemelerinin ve organomineral gübrenin tek başına veya birlikte eklenmesinin, 4.0 deneme değerinden önce ve 4.07 kontrol parsel değerinden 4.67 ile 5.87 arasındaki pH değerine kadar toprak pH'sında önemli bir artışa yol açtığı, toprak pH'sını büyük ölçüde etkilediği ve kombinasyon halinde uygulanan odun külü ve organomineral gübrenin (her ikisi de değişebilir katyonlar içeren) etkisinin en güçlü kireçleme etkisi göstrediği bulunmuştur. Ayrıca, muamele altındaki toprağın baz doygunluğunun, deneme öncesi ve kontrol parsel için sırasıyla %50 ve %26.02 ile karşılaştırıldığında %35.42'den fazla seviyeye yükseltildiği bildirilmiştir. Kül ve organomineral gübre gibi kireçleme malzemelerin kombinasyonunun toprak besinlerini geliştirebileceği ve böylece yüksek asidik Ultisol'de yetiştirilen bitki üretimini artırabileceği sonucuna varılmıştır (Iren vd., 2016).

Muindi vd. (2015) tarafından yapılan bir araştırmada, hectar başına 0, 2.2, 5.2 ve 7.4 ton ve hectar başına 0, 1.4, 3.2 ve 4.5 ton olmak üzere farklı kireç oranları, pH 4.48 ve 4.59 olan çok kuvvetli ve kuvvetli asit topraklara sırasıyla uygulanmıştır. Ayrıca, aşırı asidik ve kuvvetli asidik topraklara sırasıyla kilogram başına 0, 0.15, 0.30 ve 0.59 mg P ve kilogram başına 0, 0.13, 0.26 ve 0.51 mg P ile farklı miktarlarda P ilave edilmiştir. Son olarak, mısır bitkisindeki P konsantrasyonu, kuru madde verimi ve P alımı; kireç, Al ve P arasındaki etkileşimlerin fonksiyonu olarak önemli ölçüde arttığı bulunmuştur. Ayrıca, bu topraklara sırasıyla hektar başına 4.5 ton ve 7.4 ton kireç uygulanmasının, daha düşük kireç uygulama oranlarının etkisine göre mısır boyunda önemli bir artışa yol açtığı görülmüştür.

Doğal asitli bir toprak olan ve 62 yıl boyunca kireç uygulamasına tabi tutulan bir moren tınlı Retisol'de P fraksiyonlarının ve formlarının dağılımını belirlemek için yapılan bir çalışmada; inorganik P'nin yaklaşık %74.02 - 83.68'inin Fe ve Al fosfatlardan oluştuğu ve toprağa kireç ilavesi nedeniyle Fe ve Al fosfatların

çözünürlüğünün yükselen toprak pH'sı ile artma eğiliminde olduğu bulunmuştur. Bu, diğer bitkiye yarayışlı P havuzları arasında suda çözünür P'nin artmasına neden olmuştur. Ayrıca pH seviyesi 4.2'den 6.7'ye getirilerek toprak asitliği azaltığında, bitkiye yarayışlılığı asit koşullarda yüksek olan Ca fosfat miktarı önemli ölçüde etkilenmiştir. Toprakta Fe ve Al fosfatlar, mineral ve organik fosfor fraksyonlarının sırasıyla %74.02- 83.68 ve %88.9-93.8'ini oluşturduğu bildirilmiştir. İki kat uygulanan kireçleme topraktaki bitkiye yarayışlılığı düşük olan Fe ve Al fosfotların miktarını arttırmıştır.pH değeri nötrale yaklaştırıldığında kireçlenmemiş doğal toprağa göre suda çözünebilir ve bitkiye yarayışlı fosfor miktarında artış olduğu belirlenmiştir. Toprak pH sı 6.7 ye yükseltiğinde bitkiye yarayışlılığı düşük olan Ca fosfatların ve çözünürlüğü daha düşük olan organik fosfatların miktarı önemli oranda artmıştır. Bitkiye yarayışlı fosfor fraksiyonlarının en iyi pH 5.6 civarında kireç ihtiyacının %50 si kadar kireçlemenin her 7 yılda bir uygulanması ile elde edilebileceği bildirilmiştir (Jokubauskaite vd., 2015).

Kireçleme ve inkübasyonun topraktaki P fraksiyonları üzerindeki etkisini anlamak için, hiperfosfat ve süperfosfatın uygulandığı iki araziden toprak örneklemesi yapılmıştır. Daha sonra toprak örnekleri %1 Ca karbonat uygulanmadan veya uygulanarak 7 ay boyunca 20°C'de inkübe edilmiştir. Kireç ilavesinin organik P mineralizasyonu üzerinde hiçbir etkisi olmadığı, buna karşılık mineral fosfor fraksiyonları arasındaki geçişlere neden olduğu bildirilmiştir. Kireçleme yapılmadan inkübe edilen topraklarda mineralize olan fosforun NH_4F ve NaOH-P fraksiyonlarında birikme eğilimi gösterdiği rapor edilmiştir. Kireçleme yapıldığında ise NH_4F-P fraksiyonunda artış meydana gelmiştir. Hiperfosfat verilen topraklar kireçleme yapılmadan inkübe edidiğinde gübredeki apatit fosforunun bir kısmı Al-P ve Fe-P fraksiyonuna geçiş yapmıştır. Kireçleme yapılılarak inkübe edilen toprakta asitte çözünebilen fraksiyonda herhangi bir değişim gözlenmemiştir (Kaila, 1961).

Maksimum bitki verimi elde etmek için, toprak pH'sının, söz konusu bitki için en uygun değere yükseltilmesi gerektiği önerilmiştir. Toprak pH'sı daha yüksek seviyelere çıkartıldığında verimde azalma olduğu vurgulanmıştır. Kireçleme malzemesi ne kadar uygulanırsa uygulansın topraktaki dengeler çerçevesinde pH 8.0 veya 8.2'ye kadar bir yükselme gerçekleşmeyebilir (Bohn vd., 2001).

Toprak çözeltisindeki $H_2PO_4^-$ ve HPO_4^{2-} miktarı, toprak çözeltisinin pH'sının fonksiyonu olarak değişim göstermektedir. pH 7.2'de neredeyse eşit miktarlarda HPO_4^{2-} ve $H_2PO_4^-$ bulunurken; bu pH nın altında $H_2PO_4^-$ fromu toprak çözeltisinde baskın olarak bulunur (Havlin vd., 1999; Bohn vd., 2001).

Uzun yıllar fosforlu gübre uygulaması, fosforun bitki kullanım etkinliğinin düşük olması ve toprak bileşenleri tarafından kuvvetli bir şekilde adsorbe edilemesi nedeniyle toprakta birikme eğilimindedir. İngiltere'de, Woburn'daki tınlı kum tekstürlü toprakta yapılan çalışmada gübre eile verilen fosforun yaklaşık %80'inin toprakta biriktiği; ancak Rothamsted'teki daha ağır tekstürlü bir toprakta, 27 kg P ha^{-1}'de P'li uygulandığında fosforun 2/3 lük kısmının toprakta biriktiği bildirilmiştir. Suda çözünür fosfatların, toprağa uygulanmasını takip eden süreçte, suda çözünürlüğü son derece düşük olan mineral formlarda çökeldiği rapor edilmiştir (Cooke, 1981).

Toprağa organik ve ya inorganik kökenli fosfor uygulandığında, inorganik P; bitki kökleri tarfından alınamayan ve ya mikroorganizmalarca immobilize edilemeyen P zamanla toprakların mineral yüzeylerinde adsorbe edileirler ya da çözünürlüğü son derece az olan mineral fazlar şeklinde çökelirler. Hem çökelme hem de yüzey adsorpsiyon reaksiyonları P fiksasyonu olarak nitelendirilir. İnorganik P'nin adsorpsiyon oranı, toprak mineralojisine, toprak pH'sına, değişebilir katyonların miktar ve çeşidine, ortamda bulunan anyonların cinsine, organik madde içeriğine ve su altında kalma gibi birtakım faktörlere bağlı olarak değişim gösterebilir. Bununla birlikte, toprak pH'sı adsorpsiyonda tek başına en etkin rolü oynayan toprak özelliğidir. Asit topraklarda inorganik P'nin Fe/Al oksit ve kil minerallerinin yüzeylerine adsorbe edildiği ve/veya Fe/Al-fosfat ikincil mineralleri olarak çökeldiği vurgulanmıştır. Ayrıca, nötr ila yüksek pH seviyelerinde, inorganik P, $CaCO_3$ ve kil minerallerinin yüzeylerine adsorbe edilir ve/veya Ca-fosfat sekonder mineralleri olarak çökelir (Havlin vd., 1999).

Kuruma ve uygulanan kirecin, düşük pH seviyelerine sahip bazı topraklarda fosfat adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin değerlndirildiği bir çalışmada; 5 toprak hava-kuru halde kireç ile muamele edilmiş ve bu topraklardan biri fosfat adsorpsiyonu ile ilgili detaylı incelemelere tabi tutulmuştur. Toprağın 7, 31 ve 81 günlük bir süre boyunca ardışık kuruma-ıslanma döngüsü sonrasında toprağın hem A hem de B horizonlarının

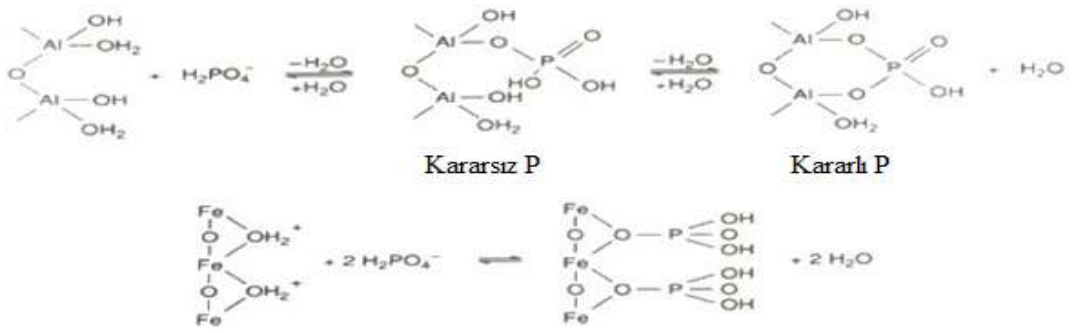
fosfor adsorpsiyon özelikleri incelenmiştir. Ayrıntılı çalışmalara tabi tutulan toprağın nemli numunelerinin hava-kuru hale getirilmesiyle fosfatın adsorpsiyon kapasitelerinde önemli bir artış olmuştur. Ancak, fosfat adsorpsiyonu yeteneğindeki bu artış, A horizon için geri dönüş derecesi B horizondan daha yüksek olsa bile, yeniden nemlendirildiğinde 7, 31 veya 81 gün sonra geri dönüş gerçekleşmiştir. Üstelik A ve B horizonlarının her ikisinin de inkübe edilmiş nemli kontrol ve kireçlenmiş topraklarda 6 hafta sonra, kireçlemenin fosfor adsorpsiyonu üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı bildirilmiştir. Bununla birlikte, kireçlenmiş toprakta inkübasyonun 36 haftası sonrasında, A horizonunun nemli toprağının adsorpsiyon kabiliyeti uygulanan kireç nedeniyle önemli ölçüde azalırken, B horizonunun nemli toprağı için önemsiz azalma kaydedilmiştir. Çalışma bulguları, kireçlemeyle indüklenen toprağın pH'sının yükselmesi durumunda, fosfatın adsorpsiyonunu azaltan, yüksek oranda negatif olmak için toprak oksitlerinin yüzeylerinde yüzey yüküne yol açtığı düşünülmüştür ve ikinci olarak hidroksil-Al polimerleri olarak değiştirilebilir Al çökelmesini indükler ve bu da adsorpsiyon için yeni, çok daha aktif adsorpsiyon yüzeylerinin üretilmesine yol açar ve bu da sonunda fosfatın adsorpsiyonunu arttırabilir. Bu nedenle, fosfatın kireç ile muamele edilmiş nemli topraklar tarafından adsorpsiyonu, her iki mekanizmanın nispi dereceleri nedeniyle arttırılabilir, azaltılabilir veya herhangi bir etki ile karşılaşılmayabilir. Kireç uygulandıktan ve/veya toprak hava-kuru hale geldikten sonra meydana gelen kristalleşmeleri nedeniyle yüzey alanında bir düşüş ve amorf maddelerin miktarındaki azalmanın sonucu olarak adsorpsiyon kapasitesinde bir azalma olduğu sonucuna varılmıştır (Haynes ve Swift, 1985).

Kuo (1996) tarafından belirtildiği gibi, P'nin yoğunluğu veya toprak çözeltisindeki P konsantrasyonu P'nin uzaklaştırılmasıyla azaldığında, daha sonra kararsız P ile yenilenir ve son olarak da kararlı P ile doldurulur. Bu P formları ve bir formdan diğerine nasıl değiştikleri denklem 2.2 de gösterilmektedir.

Topraktaki kararlı P ⇌ kararsız P ⇌ toprak çözeltisindeki P (2.2)

Havlin vd. (1999) tarafından belirtildiği gibi, kararsız inorganik P mineral yüzeylerine adsorbe edilmiş HPO_4^{2-} veya veya $H_2PO_4^-$ anlamına gelir. Asit topraklar için Fe ve Al hidroksit ve oksit mineralleri esas olarak inorganik P adsorpsiyonunda rol oynar.

Asidik toprak çözeltisi nedeniyle, bu tür minerallerin yüzeyi, hem negatif hem de pozitif bölgeler mevcut olsa bile, net bir pozitif yüke sahiptir. Ancak, baskın pozitif yükler $H_2P0_4^-$ ve diğer anyonların elektrostatik çekimine yol açar. Fosfor iyonları mineral yüzeyinde OH_2^+ ve/veya OH^- grupları ile etkileşerek Al/Fe oksit yüzeyine adsorbe olur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Fosforun Al / Fe oksit yüzeyine adsorpsiyon mekanizması

$H_2PO_4^-$, ortofosfat iyonunun bir Al-O-P bağı ile bağlanması durumunda kararsız olarak kabul edilir ve mineral yüzeyinden toprak çözeltisine kolayca desorbe olabilir. $H_2PO_4^-$ ile iki Al-O veya Fe-O bağının meydana gelmesi durumunda, sabit olan altı köşeli bir halka oluşumu meydana gelir (Şekil 2.2). Bu nedenle, desorpsiyonun meydana gelmesi daha zordur ve $H_2PO_4^-$ bu şekliyle daha karrlı bir yapıdadır.

Asit topraklar için, P'nin adsorpsiyonu, kaolinit kil minerallerinin kırık kenarlarında da gerçekleşir. Bohn vd. (2001)'ne göre, fosfatın kaolinit tarafından tutulması sonucu fosfat konsantrasyonu zamanla artar. Havlin vd. (1999) tarafından vurgulandığı gibi, kırık kenarlardaki açık OH gruplarının, görünüşte OH-Fe/Al oksit yüzeyleri üzerinde OH ile yer değiştirme olabilir. Silikat kil minerallerinin yüzeyine tutulan katyonların neden olduğu P'nin adsorpsiyonu da vardır ve bu, katyonlarla doymuş mineral yüzeylerinin yakınında küçük pozitif yük oluşumu ile gerçekleşir. $H_2PO_4^-$ gibi sınırlı sayıda anyon elektrostatik olarak çekilir ve bu şekilde oluşturulmuş pozitif yükler tarafından tutulur. Bohn vd. (2001)'ne göre, kil minerallerinin fosfatı hızlı ve yavaş seyreden adsorpsiyon mekanizmalarıyla adsorbe ettiiğini bildirmiştir.

Adsorbe P'nin desorpsiyon kinetiği incelendiğinde son derece yavaş olduğu gözlenebilir ve artan zaman ile desorpsyon miktarı giderek azalmaktadır. Ayrıca,

Fe/Al oksitlerin yüzeylerindeki adsorpsiyon kompleksinin doğasının da P'nin desorpsiyon derecesini etkilediği de göz önünde bulundruşmalıdır. Yine, Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, P desorpsiyonunun altı köşeli halkavari yapıların gelişmesiyle büyük ölçüde engellendiği belirtilmiştir. Bunlar, kararlı/karasız P'nin, nasıl bitkiye yarayışlı formlara dönüştürülebileceği ya da dönüştrülemeyeceği sorularını da gündeme getirmektedir (Havlin vd., 1999).

Uygulanan kirecin asit topraklarda P'nin bitkiye yarayışlılığı üzerindeki etkisinin P miktarının ve pH faktörlerinin bir kombinasyonuna dayandığı belirtilmiştir. Düşük pH seviyesi ve yeterli değişebilir Al koşulları altında, toprak pH'sının kireç ilavesiyle 6.0 veya 6.5'e yükseltilmesi, sonraki P'li gübre uygulamasından kaynaklanan P'nin yarayışlılığınnda bir artışa neden olabilmektedir. Bununla birlikte, kireç benzer koşullar altında ancak toprağa uygulanan P'li gübrenin reaksiyonu sonrasında, P'nin yarayışlılığında azalmaya yol açabilir (Adams, 1984; Soltanpour vd., 1974).

Düşük pH'lı topraklarına P gübresinin uygulanmasının, uygulanan P ile değişebilir Al^{3+} arasındaki çökelme reaksiyonuna ve düşük çözünürlüğe sahip Al-P fazının oluşumuna yol açtığı belirtilmiştir. Ayrıca, termodinamik prensipler, kireçlemenin bu tür çözünmeyen Al-P minerali üzerindeki etkisinin ortaya çıkması gerektiğini kanıtlasa bile, art arda kireç ilavesinin bu fraksiyondaki P mevcudiyetini etkilemediği vurgulanmıştır. Kireçleme sırasında Al-P maddesinin $Al(OH)_3$ ile yüzey kaplaması nedeniyle, Al-P bileşiğinin etkili bir şekilde oklüde olduğu ve böylece toprak çözeltisini destekleme mekanizmasını önlediği belirtilmiştir (Adams, 1984; Coleman vd., 1960).

50-70 yıldır kireç ve P li gübre uygulanan farklı pH (5 ve 6) ve tektüre sahip topraklarda P çözünürlüğünü incelemek için yapılan bir çalışmada; kireçlemenin gübre ile verilen fosforun bitki tarafından alınabilirliğini ve desorpsiyon miktarını arttırmıştır. Empirik kütle-denge modeli AL-P ile ilişkili olduğu bilinen mineral yüzeylerde adsorbe edilmiş fosfor laktat-asetat ile ektrakte edilebilir fosfor arazideki P dengesi (gübre P – kaldırılan P) ile doğrusal, toprağa verilen proton miktarı ile ters ilişkili olduğu belirlenmiştir. Üstelik, araştırma verileri, kireçlemeyle silikanın kristalize olmayan seskioksitlere karışmasıyla P'nin ferrik oksitlere difüzyonunu

engelleyerek, gübre fosforunun toprakta daha yüksek bir çözünürlüğe sahip olmasını sağlayabilmektedir (Simonsson vd., 2018).

Yüksek miktarda Al ve Fe oksit içeren topraklara kireçleme sonrası yapılan fosforlu gübreleme, P'nin yarayışlılığında artışa neden olduğu, bu oksitlerce fakir olan topraklarda ise uygulanan kirecin P yarayışlılığını arttırmadığı bildirilmiştir. Değişebilir Al^{3+} bulunmayan topraklara kireçleme materyallerinin uygulanması, apatit bileşiği olarak P'nin çökelmesi ve toprak pH'sının artmasıyla apatit çözünürlüğünün azalması nedeniyle P yarayışlılığında bir düşüşe neden olabilmektedir (Adams, 1984; Robertson vd., 1954).

Bazı durumlarda, değişebilir Al^{3+} içermeyen bir toprağa kireç eklenmesi P'nin yarayışlılığında bir artışa neden olur. Bu gibi durumlarda, P'nin artan yarayışlılığı inorganik P fraksiyonlarından kaynaklanmamakta, bu durum yüksek pH'larda organik madde ayrışma hızının artması nedeniyle ortaya çıkmaktadır (Adams, 1984).

Brezilya'daki nemli bir Ultisol'de toprak pH'sının inorganik P'nin desorpsiyonu ve sorpsiyonuna etkisini incelendiği bir çalışmada; toprak çözeltisindeki P konsantrasyonları yaklaşık 3 $\mu g\ ml^{-1}$ P'den düşük olduğunda P sorpsiyonunun pH artışı ile azaldığı bildirilmiştir. Fosforun sorpsiyonunda pH'ın 4.7'den 5.9'a yükselmesiyle % 21'e kadar bir düşüş ve toprak pH'sının 4.7'den 7.0'ye yükselmesi nedeniyle % 34' lük bir düşüş bulunmuştur. Ayrıca, P uygulamasının büyük ve orta oranlarında, P'nin desorpsiyonunun topraktaki P'de artış ile arttığı bildirilmiştir. Toprağa kireç uygulanmasının, adsorbe edilmiş P miktarındaki azalmayı ve desorbe P miktarında bir artışı içeren ikili pozitif bir etkiye yol açtığı sonucuna varılmıştır. Her iki değişiklik de toprak çözeltisindeki P konsantrasyonunun ve P'nin biyoyarayışlılığının artmasına yol açmıştır (Sato ve Comerford, 2005).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Toprak örnekleme yerleri ve tanımlayıcı bilgiler

Bu çalışmada, Çizelge 3.1'de gösterildiği gibi Türkiye'nin Karadeniz Bölgesi'nin farklı yerlerinden 11 değişen seviyelerde asitliğe sahip yüzey (0-20 cm) toprak örneği alınmıştır.

Çizelge 3.1. Toprak numuneleri ile ilgili bilgiler

Toprak etiketi	İl	İlçe	Köy/Rakım	Bahçe/Bitki
E1	Trabzon	Of	Cumapazarı, Mevkeli (Cumapazarı Mahallesi), Rakım 154 metre	45 yıllık çay bahçesi
E2	Trabzon	Of	Bölümlü Mevkeli (Bölümlü Mahallesi), Rakım 543 metre	60 yıllık çay bahçesi
E3	Trabzon	Dernek Pazarı	Rakım 697 metre	50 yıllık çay bahçesi
E4	Rize	-	-	Çay
E5	Rize	-	-	Çay
E6	Ordu	-	Hasbal	Fındık
E7	Ordu	-	Soğukluk	Fındık
E8	Ordu	Gürgentepe	Eskiköy Mahallesi	Fındık
E9	Ordu	-	Avlo	Fındık
E10	Rize	-	-	Çay
E11	Artvin	-	-	Çay

3.1.2. Araştırmada kullanılan toprakların genel özellikleri

Bu çalışmada kullanılan toprak örnekleri, alüvyon ve podzolik topraklardan çeşitli toprak tipleri ile bilinen Türkiye'nin Karadeniz Bölgesi'nden örneklenmiştir (Özey, 2002). Azalan bir düzende, Acrisoller, ülkenin Karadeniz bölgesindeki Rize, Artvin, Trabzon ve Ordu illerinin temel toprakları olarak kabul edilmektedir (Özcan vd., 2018).

Sarımsı-kırmızımsı renkleri ile bilinen podzolik toprakların yüksek organik madde içerdiği ve ayrıca asit toprakları olarak kabul edildiği belirtilmiştir (Atalay, 1983). Çay üretimi altındaki Rize topraklarının enzimlerinin faaliyetleri ve önemli toprak özellikleri ile ilişkileri incelenerek, 12 toprağın toprak pH'sı da dahil olmak üzere özellikleri araştırılmıştır. Rize topraklarının genel olarak kuvvetli asit olduğu bildirilmiştir. pH_{KCl}, 3.47 ila 4.97 arasında değişmektedir. Bu çalışmada, Rize topraklarının çoğunun 3.5 ila 4.5 arasında değişen toprak pH'sı ile karakterize edildiği ve yüzey topraklarından örneklenen topraklar için pH değerinin 3'ün altına düşebileceği vurgulanmıştır (Ünal, 1967).

Podzolik topraklar Karadeniz bölgesindeki kıyı bölgelerinde killi doğa birikintileri üzerinde oluşmuştur. Bu tür topraklar genellikle kil tın ve kil tekstürlü sınıflarına, özellikle Rize iline düşer (Atalay, 1983). Karadeniz bölgesinin doğu kesiminde yaygın olarak oluşan sarımsı Kırmızı Podzolik toprakların, Dünya Referans Üssü toprak sınıflandırması sistemine göre Alisols-Acrisol olarak kabul edildiğine dikkat çekilmiştir. Bu topraklar, kuvvetli asitlikleri ve toprak altında yüksek aktiviteli kil (yani, düşük ayrışma seviyesinde, yüzeye sahip olan, son derece etkili ve vermikülit, simektit, klorit ve illit/mika içerir) birikimi ile bilinir. Ana materyallerinde mineral içeren önemli miktarda Al nedeniyle, mineral hidrolizinden kaynaklanan Al üretimi vardır ve katyon değişim alanları bu element tarafından yarıdan fazla işgal edilebilir. Karadeniz Bölgesi'nin kuzeydoğu kesiminin yüksek ve dik dağlarında, Podzols yamaları ve Alisols-Acrisols, tarım için kullanılan tüm arazinin yaklaşık %3.25'ini oluşturan 2.498.952.52 hektarlık bir alanı kaplamaktadır. Ayrıca, toprak asiditesini tolere eden bitkiler haricinde, Alfisoller verimsizlikleri ile bilinir ve Acrisols-Alisols, bu topraklar için önemli bir engel oluşturan kök bölgesinde daha az verimlilik, düşük pH seviyesi ve toksik miktarlarda Al ile karakterize edilmektedir (Özcan vd., 2018). Genel olarak Karadeniz bölgesinde kahverengi renkli, düşük pH değerine sahip ve yüksek organik madde içeren topraklar baskındır (Atalay, 1983).

Karadeniz bölgesi ayrıca yüksek dağlar ve yüksek eğimli arazilerle bilinmektedir ve topraklarının arazi kullanım özellikleri açısından genellikle üç toprak sınıfında (yani sınıf I, sınıf II ve sınıf III topraklar) sınıflandırılmaktadır (Çolak ve Memişoğlu, 2018).

Rize topraklarında toplam fosfor içeriği 95 ile 2270 mg P_2O_5 kg^{-1} arasındadır. Çoğu toprak için P miktarı 1500 mg P_2O_5 kg^{-1}dan fazladır. Bu ilde çay üretimi altındaki topraklar için organik P, toplam toprak P'nin %70'inden fazlasını oluşturan 760-1680 mg P_2O_5 kg^{-1}'lık baskın formdur. Öte yandan, inorganik P fraksiyonu yaklaşık 200-920 P_2O_5 kg^{-1}'ye eşdeğerdir ve yarayışlı P'nin 6 mg P_2O_5 kg^{-1} ila 41 mg P_2O_5 kg^{-1} arasında değişmesine karşın, çoğu toprak için miktarı 10 mg P_2O_5 kg^{-1} ila 20 mg P_2O_5 kg^{-1} arasında bulunmaktadır (Ünal, 1967). Ancak çay topraklarına 1960 lı yıllar sonrasında yapılan yoğun gübreleme (halen 100-150 kg da^{-1} 25-5-10 gübresi) toprakların P içeriğini geçen yaklaşık 60 yıllık süreçte önemli ölçüde değiştirmiştir.

Türkiye'nin Karadeniz bölgesinin doğu kesiminde çay üretimi altındaki topraklarda organik madde durumunun araştırılması amacıyla yapılan bir araştırmada, Rize'den 1182 toprak, Artvin'den 186 toprak ve Ordu, Trabzon ve Giresun illerinden 309 toprak olmak üzere 1677 toprak örneği alınmıştır. Bölgenin çoğu toprağındaki organik madde içeriğine rağmen, bitki üretimi için iyi bir aralıkta olduğu tespit edilmiştir. Ancak daha yüksek organik madde içeren 3 ilde hem Ordu hem de Trabzon toprakları rapor edilmiştir. Genel olarak, çalışma kapsamındaki topraklar organik madde içeriğinde sırasıyla; % 47.05, % 16.76, % 9.96 ve % 4.29 olarak çok yüksek, yüksek, orta, düşük ve çok düşük olarak rapor edilmiştir (Sarımehmet ve Müftoğlu, 1993). Ünal (1967)'a göre, 0-50 cm derinlikten alınan Rize toprakları için organik madde % 1.21 ila % 6.33, 0-5 cm'lik derinlikte numuneler için yaklaşık %7'ye çıkarken ve bazı topraklar için 25-50 cm arasındaki değer yaklaşık % 0.65'e kadar düşmüştür.

İncelenen çay üretimi altında Rize'den 12 asit toprağı için, kireç ihtiyacı 300 kg / dekar ila 3567 kg / dekar arasında değişmekte olup, çoğu toprak 1167 kg / dekar'ın üzerinde bir değere sahiptir. Potansiyel ve gerçek asitlik arasında çok güçlü bir korelasyon varmıştır. Ayrıca, değişebilir bazik katyonlar ile toprak pH'sı arasında önemli bir pozitif (r = + 0.910) korelasyonu ve toprak pH'sı ile değişebilir asit katyonları arasında da önemli bir negatif korelasyon (r = - 0.905) bulunmuştur. Katyon değişim kapasitesi, 0-25 cm'lik toprak derinliği için yaklaşık 40 me/100 g'dan yaklaşık 15 me/100 g'a kadar değişmiştir ve toprak yüzeyinden derinlik azalmıştır. 0-50 cm derinlikte alınan topraklar için değişebilir asidik katyonlar (4-25 me/100 g) ve bazı topraklar yaklaşık 33 me/100 g değerine sahipmiştir. Asidik katyonlar, değişebilir katyonların yaklaşık %16.6-85.7'sini, %94.1'lik bir değere sahip bazı topraklar hariç tutmuştur. Değişebilir

bazik katyonlar 3.8 me/100 g ile yaklaşık 27 me/100 g arasında değişiyormuş, çoğu toprak 10.4 me/100 g'ın üzerinde bir değere sahipmiştir. Rize toprakları için baz doygunluğu %14 ile %83 arasında değişmekte olup, bazı topraklar %5.9'un bile altına düşmektedir. Bununla birlikte, çoğu toprak baz doygunluğu ile %50'den az bildirilmiştir. Kalsiyum doygunluğu %8.3 ila yaklaşık %62 ve bazı durumlarda 0-50 cm derinlik için yaklaşık %0.3 ila bu tür bölgedeki zayıf değiştirilebilir kalsiyum kanıtı göstermiştir (Ünal, 1967). Örnekleme yapılan diğer yerler için toprak yapan faktörlerin kombinasyonuna göre toprak özelliklerinde önemli derecede değişkenlik bulunmaktadır.

3.1.3. Araştırma sahasının iklimi

Karadeniz bölgesindeki kıyı bölgelerinde, yıllık ortalama sıcaklık değerinin özellikle Artvin ve Rize İllerinde yaklaşık 12 ila 14°C arasında değiştiği bildirilmiştir. Yağış ile ilgili olarak, yıllık ortalama yağış için 250 mm ila yaklaşık 2500 mm arasında değişen değerler rapor edilmiş ve bu dağlık bölgenin kuzey yamaçlarında Rize gibi 2000 mm'den daha büyük değerlerin rapor edildiği vurgulanmıştır (Atalay, 1983).

1985 yılı sonunda Artvin, Ordu, Rize ve Trabzon illerinde ortalama yıllık sıcaklık sırasıyla yaklaşık 12.3ºC, 13.9 ºC, 14.2ºC ve 14.2ºC imiştir. Aynı yıl Artvin, Ordu, Rize ve Trabzon'da rapor edilen yıllık ortalama sıcaklık sırasıyla yaklaşık 650,8 mm, 1177,1 mm, 2291,6 mm ve 803,1 mm'miştir (Okman ve Öztürk, 1987).

Rize ilinde mikro element gübrelerinin çay bitkisi üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesine yönelik bir çalışmada, 40 yıllık meteorolojik veriler yıllık ortalama yağış miktarı 2357 mm, ortalama toprak sıcaklığı 20 cm derinliğinde 15.2ºC, ortalama hava sıcaklığı 14.2ºC ve ortalama bağıl nem oranı %78 olarak bildirilmiştir (Kacar vd., 1987).

3.2. Yöntem

3.2.1. Toprak örneklerinin alınması ve ön hazırlıklar

Asit toprakların göreceli olarak daha yaygın bulunduğu (İnce, 1975) ve çayın ve fındığın yaygın olarak yetiştirildiği (Özkutlu vd., 2015) Karadeniz Bölgesi'nden tarımsal toprak örnekleri alınmıştır. Bu çalışmada kullanılan 11 asit toprak örneği arasında Karadeniz Bölgesindeki Trabzon ilinden 3 toprak, Rize ilinden 3 toprak, Ordu ilinden 4 toprak ve Artvin ilinden 1 toprak bulunmaktadır. Brady ve Ray (2008, 2017) tarafından önerildiği gibi kireçleme materyallerinin yalnızca yüzeydeki 15 ila 20 cm derinliğinde toprak katmanına karıştırılması nedeniyle 0-20 cm derinlikten kompozit toprak örneklemesi yapılmıştır. Toprak örnekleri hava kuru olana kadar kurutulduktan sonra 2 mm'den elenerek tanımlayıcı analizlere ve inkübasyon çalışmasına hazır hale getirilmiştir.

3.2.2. Toprakların kimyasal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Toprak pH'sı: Toprak pH'sı tayin edilmesi için 10 g toprak tartılıp toprak suya, toprak 1 N KCl çözeltisine ve toprak 0.01 M $CaCl_2$ çözeltisine 1:2.5 oranında, pH H_2O, pH KCl ve pH $CaCl_2$ sırasıyla süspansiyonda kalomel elektrot ile belirlenmiştir (Thomas, 1996).

Toprak EC'si: Toprak elektrik iletkenliği (EC) tayin edilmesi için 10 g toprak tartılıp toprak suya 1:2.5 oranında karıştırılıp çamur ve süspansiyon ayrılmış ve süspansiyonda EC metre ile belirlenmiştir (Thomas, 1996).

Kireç içeriği: Topraktaki kireç içeriği eşdeğeri belirlenmesi için 6 g ince öğütülmüş toprak ile hidroklorik asit-demir klorür karıştırılarak topraktaki karbonatlar parçalanmıştır (Allison ve Moodie, 1965; Goh vd., 1993). Açığa çıkan CO_2 hacmi kalsimetreden okunup Boyle-Mariotto'nun formülü ile standart basınç ve sıcaklıktaki kireç miktarı hesap edilmiştir (Kacar, 1966).

Potansiyel (değişebilir) asitlik: Değişebilir asitlik katyon değiştirici yüzeylerde tutulan, H, Al^{+3} ve kısmen nötralize olmuş Al-OH komplekslerini ve organik asitleri

içermektedir (Hendershot vd., 2008a). Değişebilir asitlik Hendershot vd. (2008a) tarafından bildirildiği şekilde 2.5 g toprak örneği alınarak üzerine 30 mL 0.1 M $BaCl_2$ ilave edilerek 1 saat çalkalanmış (15 rpm) sonra santrfüjlenerek 100 mL lik balona aktarılmıştır. Bu işlem 2 defa daha tekrarlandıktan sonra son hacim $BaCl_2$ ile tamamlanmıştır. Bu çözeltiden ve 0.1 M ekstraksiyon çözeltisinden 25 mL alınarak fenolftalein eşliğinde 0.05 M NaOH ile pembe renge kadar titre edilmiştir. Değişebilir asitlik miktarı cmol/kg cinsinden denklem 3.1 de gibi hesaplanmıştır.

$$\textbf{Değişebilir asitlik } \left(\frac{\textbf{cmol}}{\textbf{kg}}\right) = \frac{\textbf{(Va-Vb)}*\textbf{M(NaOH)}*\textbf{100}*\textbf{V}}{\textbf{g(örnek)}*\textbf{Vs}} \quad (3.1)$$

Yukarıdaki denklemede; Va: örneğin titrasyonunda harcanan NaOH çözeltisinin hacmi (mL), Vb: $BaCl_2$ çözeltisi için harcanan NaOH çözeltisinin hacmi (mL), M: NaOH çözeltisinin molaritesi, V: ekstraksiyon sırasında toplanan hacim (mL), g: alınan toprak örneğinin miktarı (g), Vs: ekstraksiyon çözeltisinden titrasyonda kullanılan hacimdir.

Kireç ihtiyacı: Karadeniz Bölgesinin asit topraklarının kireçlenmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda kalsiyum karbonat inkübasyon metoduna en uygun metotların Dunn ve SMT metotlarının olduğu belirlenmiştir (Özuygur vd., 1974). Uygulama kolaylığı açısından toprakların kireç ihtiyacı Dunn metoduyla (Dunn, 1943) aşağıda detayları verildiği şekilde belirlenmiştir.

Genel prensip olarak, 2 mm' lik elekten geçirilmiş 10 g toprak 5 mL' si bir dekara verilecek 250 kg kirece karşılık olan 0.04 N lik $Ca(OH)_2$ çözeltisinden değişen miktarlarda seri eklenerek son hacim 100 mL' ye saf su ile tamamlanmıştır. Bu şekilde günde iki defa çalkalanarak dört gün süre ile laboratuvar şartlarında inkübasyona bırakılmış ve süspansiyonun pH'ları belirlenmiştir.

Ancak, kireç ihtiyacının belirlenmesi sırasında bazı değişiklikler göz önüne alındığında, E2, E3, E5, E6, E7, R8, E9 ve E10 olarak etiketlenen topraklar için, 2 mm' lik elekten geçirilmiş 10 g toprak 100 mL bir balonjojeye çekilmiştir. Daha sonra 0, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ve 90 mL 0.04 N lik Ca(OH)2'ye eşdeğer olan 0, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 kg da^{-1} ve 4500 kg/da sırasıyla eklenmiştir. E1 ve

E4 toprakları için 5 g toprak tartılmış ve önceki topraklar gibi aynı $Ca(OH)_2$ oranları topraklara uygulanmıştır. E11 olarak temsil edilen topraklar için 10 g toprak 0, 2.5, 5, 10, 15, 20 ve 25 $Ca(OH)_2$'ye eşdeğer olan 0, 125, 250, 500, 750, 1000 ve 1250 ila muamele edilmiştir. Daha sonra her balonjoje, balonjoje kapasitesine deiyonize su ile doldurulmuştur. Balonjojeler sıkıca kapatılmış ve günde 2 kez toprak-kireç-su karışımı çalkalanmış ve süspansiyonun pH değeri 4 gün sonra ölçülmüştür. Elde edilen pH değerleri, çalışma kapsamında her bir toprak için toprak pH'sını nötr seviyeye (pH=7) getirmek için gereken kireç miktarını belirlemek için kullanılan doğrusal dağılım denklemleri ile birlikte titrasyon eğrileri üretmek için kullanılmıştır.

Orgnanik madde ve organik karbon içeriği: Toprak organik karbon (SOC) ve organik maddesi (SOM) belirlenmesi için, 0.5 g havada kurutulmuş ve 0.5 mm lik elekten geçirilmiş toprağa erlenmayerde 10 mL 1 N potasyum dikromat çözeltisi katılıp 20 mL konsantre H_2SO_4 eklenmiştir. Dikromat oksidasyonu sonrası $FeSO_4.7H_2O$ çözeltisi kullanarak gerititrasyon metodu (yani değiştirilmiş Walkley-Black metodu) ile (Nelson ve Sommers, 1996) belirlenmiştir.

*Ekstrakte edilebilir katyonlar (Mg, Ca, K & Na):*Toprakta değişebilir + çözünebilir bazlar 1M nötr NH_4OAc çözeltisi ile ekstrakte edilmiş ve çözeltideki Na, K, Ca ve Mg atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir (Summer ve Miller, 1996).

Katyon Değişim Kapasitesi (KDK): KDK-baz katyonlar (Ca, Mg, K & Na), $BaCl_2$ metodu ile belirlenmiştir (Hendershot vd., 2008b).

*Toplam P, Fe, Al, Mn, Ca ve Mg:*Topraktaki toplam P, Fe, Mn, Zn, Cu, Ca, Mg, K ve Na için HNO_3 + $HClO_4$ karışımıyla yakılan örneklerde toplam P hariç AAS ile belirlenmiştir (O'Halloran ve Cade-Menun, 2008). Toplam P konsantrasyonu Murphy ve Riley (1962) metoduna göre askorbik asit metoduyla renklendirilerek spektrofotometrede 880 nm dalga boyunda belirlenmiştir.

DTPA ile ekstarakte edilebilir Fe, Zn, Cu ve Mn: DTPA ile ekstrakte edilebilir Zn, Fe, Cu ve Mn AAS ile belirlenmiştir (Lindsay ve Norwell, 1978).

Yarayışlı fosfor: Yarayışlı fosfor tayin edilmesi için 1 g toprak, 7 mL NH_4-HCl çözelti ile karıştırılıp Bray-Kurtz yöntemiyle spektrofotometre ile (Kuo, 1996) belirlenmiştir.

Tarla kapasitesi: Tarla kapasitesi Karaoğlu ve Şimşek (2014) tarafından önerildiği şekilde basınçlı plaka seti ile (Klute, 1986) belirlenmiştir.

Toprak tekstürü: Toprak bünyesi hidrometre metodu ile (Sheldrick ve Wang, 1993; Gee ve Bauder, 1989) belirlenmiştir.

Fosfor fraksiyonlarının kademeli ekstraksiyonu: Topraklardaki fosfor fraksiyonları temel olarak altı aşamalı bir ekstraksiyon işlemi ile ayrılmıştır. Fraksiyonlama işleminde kullanılmış yöntemler "a" dan başlayarak "f" ye doğru sırasıyla aşağıda detayı verildiği şekilde gerçekleştirilmiştir (Kuo, 1996).

a) NH_4Cl ekstraksiyonu: 1 g toprak örneği 50 mL 1 M NH_4Cl çözeltisiyle 30 dakika çalkalandıktan sonra santrifüjlenerek sıvı faz ayrılmıştır. Bu faz çözünebilir ve toprak koloitlerine düşük önerji ile bağlanmış olan fraksiyondur.

b) NH_4F ekstraksiyonu: bir önceki aşamadan kalan toprak örneği üzerine 50 mL pH sı 8.2 ye ayarlanmış NH_4F eklenerek 1 saat çalkalanmış ve sıvı faz ayrıldıktan sonra 2 defa %40 lık NaCl çözeltisinin 25 mL si ile yıkanmış ve ekstraksiyon çözeltisiyle birleştirilmiştir. Bu aşama ile topraktaki orta derece bir enerji ile adsorbe edilmiş fosfor fraksiyonlarından $AlPO_4$ fraksiyonu ekstrakte etemektedir.

c) Örnekler 50 mL 0.1 M NaOH çözeltisi ile 17 saat çalkalandıktan sonra sıvı faz ayrılmış ve toprak örnekleri 2 defa NaCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Bu aşama ile topraktaki orta derecede bir enerji ile adsorbe edilen (Al-P'den daha kuvvetli) $FePO_4$ fraksiyonu ekstrakte edilmiştir. Bu fraksiyon inorganik ve organik olarak iki aşamada analiz edilmiştir. Toplam için elde edilen ekstrakttan bir kısım alınarak yaş yakma (HCl/HNO_3 karışımı ile) yapılmış ve P miktarı belirlenmiştir. İnorganik P için ise elde edilen ekstraktaki molibdat ile reaksiyona girebilen P miktarı belirlenmiştir. İki değer arasındaki fark ise organik P olarak değerlendirilmiştir (Hedley vd., 1982). Bu aşamada $FePO_4$

fraksiyonu ekstrakte edilmiş olup, yüksek pH nedeniyle içerisinde bir miktar organik-P fraksiyonu da bulunabilmektedir.

d) İndirgenebilir toprak bileşenlerine bağlı fosfor: Toprak örneklerinin üzerine 0.3 M $Na_3C_6H_5O_7$ (Na-sitrat), 5 mL $NaHCO_3$ ilave edilerek 85°C ye kadar su banyosunda ısıtıldıktan sonra üzerine 1 g $Na_2S_2O_4$ (Na-dithionit) eklenir ve hızlıca çalkalanır. 15 dakika daha örnekler su banyosunda bırakıldıktan sonra santrifüjlenerek sıvı faz ayrılmış ve NaCl çözeltisi ile iki defa yıkama yapılmıştır.

e) H_2SO_4 ekstraksiyonu: Toprakta Ca' ya bağlı fosforu belirlemek için önceki aşamadan kalan toprak örneklerine 0.5 M H_2SO_4 çözeltisi eklenerek 1 saat çalkalanmış ve sıvı faz ayrılmıştır. İki defa NaCl çözeltisi ile yıkama yapılarak çözeltiler 100 mL lik ölçü balonunda toplanmıştır.

f) Bakiye fosfor: Önceki aşamadan kalan numuneler üzerine HCl:HNO_3 karışımı eklenerek yaş yakma işlemi yapılmıştır (Hossner, 1996). Bu fraksiyon ağırlıklı olarak mineral fazların kristal örgüsünde bulunan P miktarının göstergesidir.

Elde edilen çözeltilerdeki fosfor konsantrasyonu Murphy ve Riley (1962) metoduna göre askorbik asit metoduyla renklendirilerek spektrofotometrede 880 nm dalga boyunda belirlenmiştir.

3.2.3. İnkubasyon denemesinin kurulması ve yönetilmesi

Denemede toplam 11 adet asit karakterli toprak kullanılmıştır. Toprakların kireç ihtiyacı belirlendikten sonra 150 g toprak üzerine kireç ihtiyacının %0 (kontrol), %50, %75 ve %100 olacak şekilde topraklara analitik $CaCO_3$ eklenmiştir. Her bir uygulama 3 tekerrürlü olarak yapılmıştır. Bu şekliyle deneme tesadüf parsellerinde 11 x 4 faktöriyel deneme deseninde kurulmuştur. Toprak örnekleri 20 ± 2 °C' de, tarla kapasitesinin %80'ninde saf su ile sulanarak inkübe edilmiştir. Su kaybı düzenli aralıklarla olarak (2-7 gün) ölçülerek eksilen su verilmiştir. Daha sonra uygulamaların yukarıda detayı verilen fosfor fraksiyonları üzerine olan etkisi zamana bağlı olarak belirlenmiştir. Topraklarda P fraksiyonları 7, 15, 30, 60, 120, 150 ve 180. günlerde

alınan toprak örnekleri hava kuru hale getirildikten ya da 40°Cde etüvde kurutulduktan sonra ve porselen havanda homojenize edildikten sonra analiz edilmiştir. Alınan örneğin bir kısmında ise 1:2.5 oranında toprak: 0.01 M $CaCl_2$ karışımında pH belirlenmiştir.

3.2.4. İstatistiksel değerlendirmeler

Elde edilen veriler SPSS 23 paket yazılımı kullanılarak, tekrar eden ölçümler deneme desenine göre varyans analizine tabi tutulmuştur. Bu şekilde hem uygulamaların ana etkileri hem de zamanın etkisi eşzamanlı olarak test edilebilmiştir. Uygulamalar arasındaki farklılıklar Bonferroni/ Duncan testine göre $P \leq 0.05$ güvenirlik seviyesinde belirlenmiştir. Toprakların tanımlayıcı özellikleri ile fosfor fraksiyonları arasındaki ilişkiler ve değişimler ayrıca korelasyon analizi ile incelenmiştir (Gomez ve Gomez, 1983; Tabachnick ve Fidell, 2007).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Toprakların Tanımlayıcı Özellikleri ve Aralarındaki İlişkiler

Deneme topraklarının bazı tanımlayıcı fiziksel ve kimyasal analizleri Çizelge 4.1 ve 4.2' de verilmiştir. Deneme topraklarının pH'sı (1: 2.5 toprak: çözelti süspansiyonunda) 3.47 ile 6.30 arasında değişmekte olup çok kuvvetli asitten hafif asite değişim göstermektedir. Asitlik dereceleri farklı ölçüm yöntemlerinde değişkenlik göstermekte genel sıralama pH-H_2O > pH-$CaCl_2$> pH-KCl şeklinde gözlenmiştir. Çok yıllık çay bahçelerinin genelde daha fazla asidik karakterde olduğu tespit edilmiştir.

Toprakların asitliğinin bir başka ölçüsü olan potansiyel asitlik ortalaması 14.65 cmol kg^{-1} olup 2.16 ile 33.07 cmol kg^{-1} arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Bu da toprakların asitleşme probleminin ne derece ciddi boyutta olduğunun göstergesidir. Özellikle pH < 4 olan topraklarda potansiyel asitliğin çok yüksek olduğu belirlenmiştir. Toprakların potansiyel asitlik miktarları, azalan sıralama ile kireç ihtiyacı (0.945**), pH-$CaCl_2$ (-0.891**), pH-H_2O (-0.864**), kum (-0.736**), pH-KCl (-0.709*) ve toplam Ca (-0.709*) özellikleri ile ilişkili bulunmuştur.

Toprakların kireç kapsamları asit toprak olması nedeniyle son derece düşüktür. Bu bağlamda topraklarda teknik anlamda analiz ölçümlerindeki hata ile açıklanabilecek rakamların dışında (<%0.05) kireç bulunmamaktadır. Topraklarda tuzluluk problemi bulunmamaktadır. Tuzluluk seviyesi 417-43.3 µS m^{-1} arasında değişim götermekte olup, ortalaması 146.2 µS m^{-1} dır. EC ilginç bir şekilde yarayışlı P konsantrasyonu ile önemli bir ilişki vermiştir ki bu da bu topraklarda çözünebilir P nin başat iyon olduğunu göstermektedir.

Toprakların organik karbon içeriği ortalama % 2.71 olup maksimum ve minimum değerler sırasıyla %5.78 ve %0.91 olarak bulunmuştur. Silt miktarı yüksek olan topraklarda organik maddenin düşük olma eğilimi sözkonudur (-0.670*). Bu durum siltin ikincil hakim tekstür fraksiyonu olmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Genelde kil mineralleri ile organik madde organo-mineral yapıları oluşturarak mineralizsayona karşı korunmaktadırlar (Usta, 1995). Silt fraksiyonu arttıkça bu

bileşenler göreceli daha düşük miktarlarda oluşmakta ve organik madde hem ayrışmaya hem de yıkanmaya duyarlı hale gelmektedir.

Çizelge 4.1. Deneme topraklarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Toprak	pH (1:2.5)			PA (cmol kg^{-1})	EC (µS m^{-1})	OC (%)	$CaCO_3$ (%)	LR (g kg^{-1})	Nem karakteristikleri (g g^{-1})		Tekstür			USDA toprak tekstür sınıfı	KDK-Baz katyonlar (cmol kg^{-1})
	H_2O	KCl	$CaCl_2$						TK	SN	Kil (%)	Silt (%)	Kum (%)		
E1	3.81	3.47	3.52	29.95	216.3	4.27	0.031	22.6	0.397	0.305	67.7	19.6	12.7	Kil	5.01
E2	4.21	3.34	3.72	25.47	167.3	1.01	0.038	15.1	0.365	0.266	37.4	34.2	28.4	Killi tın	16.97
E3	5.97	5.31	5.75	4.05	417.0	5.78	0.034	6.95	0.478	0.382	32.1	23.0	44.9	Kumlu killi tın	50.92
E4	4.02	3.62	3.78	33.07	124.0	2.42	0.002	20.5	0.377	0.307	45.7	26.9	27.4	Kil	4.53
E5	3.84	3.46	3.66	21.87	235.0	2.45	0.025	12.2	0.320	0.215	37.4	26.0	36.6	Killi tın	5.36
E6	5.12	4.08	4.77	8.96	43.3	0.91	0.009	4.59	0.400	0.314	46.1	25.7	28.2	Kil	33.14
E7	4.11	3.97	4.00	10.83	48.7	3.92	0.020	9.68	0.330	0.212	42.3	21.0	36.8	Kil	3.83
E8	4.29	3.89	4.03	10.56	52.7	1.69	0.002	7.70	0.326	0.207	40.0	26.4	33.6	Kil	5.53
E9	4.76	4.10	4.48	4.51	63.3	1.51	0.022	6.13	0.295	0.200	38.0	24.4	37.6	Killi tın	11.52
E10	4.08	3.18	3.83	9.79	157.7	3.05	0.025	8.88	0.235	0.108	27.9	22.9	49.2	Kumlu killi tın	8.45
E11	6.30	5.14	5.72	2.16	83.3	2.81	0.052	1.74	0.384	0.249	33.8	26.0	40.2	Killi tın	18.16
Ortalama	4.59	3.96	4.30	14.66	146.2	2.71	0.02	10.55	0.36	0.25	40.7	25.1	34.2	-	14.86

OC organik karbon, LR kireç ihtiyacı, TK tarla kapasitesi, SN solma noktası, PA Potansiyel asitlik

Çizelge 4.2. Deneme topraklarının bazı kimyasal özellikleri

Toprak	Yarayışlı P (mg kg^{-1})	Değişebilir bazik katyonlar (cmol kg^{-1})				DTPA-Me (mg kg^{-1})				Toplam element konsantrasyonu (mg kg^{-1})						
		Ca	Mg	K	Na	Cu	Mn	Fe	Zn	Cu	Mn	Fe	Zn	Ca	Mg	Na
E1	28.8	0.78	0.09	0.62	0.12	0.64	12.3	166	2.07	474	1559	26774	784	3567	1083	1404
E2	97.6	9.60	1.11	2.88	0.11	3.75	755	276	65.4	629	11486	26852	2161	6290	2433	1851
E3	196.8	33.12	3.68	2.55	0.17	13.9	151	236	75.1	713	13015	26888	1920	13927	3017	1980
E4	3.23	0.98	0.16	0.85	0.12	0.33	113	32.2	0.94	506	9962	26913	1097	3943	2173	1839
E5	17.2	1.46	0.15	0.68	0.12	2.11	19.5	524	5.39	171	2696	24837	366	4183	507	1789
E6	2.11	19.58	2.48	0.71	0.28	0.76	38.7	69.8	0.77	336	6829	26280	535	9097	3090	3904
E7	13.7	0.71	0.07	0.27	0.12	2.71	7.51	201	1.26	505	3231	26695	807	3050	610	2393
E8	10.9	1.72	0.10	0.26	0.16	5.48	13.5	544	2.94	310	2475	26499	737	4443	603	1382
E9	44.8	5.97	0.31	0.31	0.15	8.78	40.1	467	8.13	314	3492	26200	691	4540	557	1085
E10	102.0	4.35	0.42	0.17	0.20	3.10	118	930	5.78	63	3783	25158	393	8223	1363	1109
E11	6.67	11.28	1.63	0.88	0.19	18.1	80.8	103	19.1	766	9168	26484	1267	7160	2393	1460
Ortalama	47.6	8.14	0.93	0.92	0.16	5.42	123	323	17.0	435	6154	26326	978	6220	1621	1836

DTPA-Me, DTPA ile ekstrakte edilebilir elementler

Çizelge 4.3. Toprak özellikleri arasındaki Spearman korelasyon katsayıları

Özellik	KCl	CaCl2	PA	EC	OC	CCE	Kİ	TK	SN	Kil	Silt	Kum	YarP	Cu	Mn	Fe	Zn	Ca	Mg	Na
H2O	0.782**	0.936**	-0.864**	-0.327	-0.200	0.219	-0.891**	0.336	0.164	-0.346	0.159	0.464	-0.073	0.455	0.518	0.009	0.345	0.700*	0.491	0.182
KCl		0.855**	-0.709*	-0.273	0.109	0.041	-0.709*	0.500	0.327	0.005	-0.132	0.273	-0.200	0.509	0.273	0.164	0.309	0.309	0.255	0.227
CaCl 2	0.855**		-0.891**	-0.355	-0.018	0.037	-0.900**	0.318	0.145	-0.314	-0.036	0.545	-0.091	0.345	0.445	-0.009	0.209	0.655*	0.418	0.173
PA	-0.709*	-0.891**		0.200	-0.055	-0.292	0.945**	-0.100	0.100	0.524	0.187	-0.736**	-0.118	-0.145	-0.273	0.355	0.009	-0.709*	-0.236	0.082
EC	-0.273	-0.355	0.200		0.500	0.594	0.445	0.118	0.264	-0.428	-0.041	0.118	0.655*	0.127	0.191	0.191	0.191	0.100	0.009	-0.109
OC	0.109	-0.018	-0.055	0.500		0.352	0.209	0.191	0.073	-0.237	-0.670*	0.355	0.418	0.191	-0.109	0.218	0.173	-0.155	-0.073	-0.027
CCE	0.041	0.037	-0.292	0.594	0.352		-0.078	0.233	0.146	-0.551	-0.108	0.356	0.530	0.475	0.329	0.027	0.429	0.342	0.288	-0.027
Kİ	-0.709*	-0.900**	0.945**	0.445	0.209	-0.078		-0.091	0.091	0.342	0.014	-0.564	0.164	-0.091	-0.236	0.400	0.091	-0.664*	-0.245	0.009
TK	0.500	0.318	-0.100	0.118	0.191	0.233	-0.091		0.927**	0.305	-0.050	-0.336	-0.227	0.709*	0.400	0.609*	0.545	0.255	0.736**	0.636*
SN	0.327	0.145	0.100	0.264	0.073	0.146	0.091	0.927**		0.301	0.123	-0.436	-0.200	0.627*	0.500	0.627*	0.482	0.227	0.709*	0.700*
Kil	0.005	-0.314	0.524	-0.428	-0.237	-0.551	0.342	0.305	0.301		-0.084	-0.866**	-0.606*	-0.032	-0.433	0.264	-0.091	-0.579	-0.073	0.237
Silt	-0.132	-0.036	0.187	-0.041	-0.670*	-0.108	0.014	-0.050	0.123	-0.084		-0.260	-0.333	0.187	0.387	0.173	0.264	0.100	0.132	0.077
Kum	0.273	0.545	-0.736**	0.118	0.355	0.356	-0.564	-0.336	-0.436	-0.866**	-0.260		0.509	-0.045	0.255	-0.382	-0.055	0.500	-0.045	-0.245
YarP	-0.200	-0.091	-0.118	0.655*	0.418	0.530	0.164	-0.227	-0.200	-0.606*	-0.333	0.509		-0.073	0.155	0.009	0.127	0.264	-0.064	-0.282
Cu	0.509	0.345	-0.145	0.127	0.191	0.475	-0.091	0.709*	0.627*	-0.032	0.187	-0.045	-0.073		0.645*	0.718*	0.918**	0.127	0.609*	0.482
Mn	0.273	0.445	-0.273	0.191	-0.109	0.329	-0.236	0.400	0.500	-0.433	0.387	0.255	0.155	0.645*		0.445	0.618*	0.618*	0.764**	0.436
Fe	0.164	-0.009	0.355	0.191	0.218	0.027	0.400	0.609*	0.627*	0.264	0.173	-0.382	0.009	0.718*	0.445		0.836**	-0.155	0.464	0.409
Zn	0.309	0.209	0.009	0.191	0.173	0.429	0.091	0.545	0.482	-0.091	0.264	-0.055	0.127	0.918**	0.618*	0.836**		0.064	0.527	0.355
Ca	0.309	0.655*	-0.709*	0.100	-0.155	0.342	-0.664*	0.255	0.227	-0.579	0.100	0.500	0.264	0.127	0.618*	-0.155	0.064		0.645*	0.100
Mg	0.255	0.418	-0.236	0.009	-0.073	0.288	-0.245	0.736**	0.709*	-0.073	0.132	-0.045	-0.064	0.609*	0.764**	0.464	0.527	0.645*		0.591
Na	0.227	0.173	0.082	-0.109	-0.027	-0.027	0.009	0.636*	0.700*	0.237	0.077	-0.245	-0.282	0.482	0.436	0.409	0.355	0.100	0.591	

Toprakların su tutma karakteristiklerinden tarla kapasitesi 0.360 g g^{-1} ortalamayla 0.478 ve 0.235 g g^{-1} arasında değişirken; solma noktası 0.25 g g^{-1} ortalamayla 0.382 ve 0.108 g g^{-1} arasında değişmiştir. Bu özellikler toplam Mg, Fe, Cu ve Na miktarları ile ilişkili bulunmuştur (0.627* ile 0.736** arasında). Mg, Fe ve Na ayrışmanın derecesini gösteren elementlerdendir (Usta, 1995). Artan miktarlarda Mg ve Na göreceli olarak ayrışmanın az olduğunu gösterirken; Fe ayrışmanın ileri derecede olduğunun göstergesidir. Her iki durumda da su tutma özelliklerinde bir artış sözkonusudur. Bakır ile olan ilişkinin (0.709* ve 0.627*) ise daha çok dolaylı olduğu düşünülmektedir. Zira Fe' nin yüksek olduğu durumlarda, gerek anamateryalden kaynaklanan gerekse sonradan tarımsal faaliyetlerle ilave edilen Cu, genellikle Fe oksitler tarafından güçlü bir şekilde tutulmaktadır (Uygur vd., 2017a).

Toprakların tekstür fraksiyonlarından kil % 40.7 ortalamayla % 67.7 ve % 27.9 arasında; silt % 25.1 ortalamayla % 34.2 ve % 21.0 arasında; kum ise % 34.2 ortalamayla % 49.2ve % 12.7 arasında değişim göstermektedir. Topraklar, farklı kil ve tın tekstür sınıflarında yer almaktadırlar. Bu farklılığın temel nedeni; toprak yapan faktörlerin her bir örnekleme noktası için değişkenlik göstermesidir. Kum fraksiyonu, belirlenen toprak özelliklerinden PA (-0.736**) ve kil (-0.866) ile; kil fraksiyonu, yarayışlı fosfor (-0.606*) yüksek korelasyon vermiştir. Kil - yarayışlı fosfor dışındaki ilişkiler analiz sürecindeki sistematikten kaynaklanırken; bu ilişki toprakta yarayışlı fosforun daha çok kil yüzeylerinde tutulduğunun bir işaretidir. Zira asit topraklarda P yarayışlılığı genelde Al-P ve Fe-P katı fazlarının oluşumu ile büyük ölçüde sınırlandırılmaktadır (Lindsay, 1979; Delgado ve Torrent, 2000; Uygur ve Karabatak, 2009; Ando vd., 2021).

Toprakların yarayışlı P konsantrasyonlarının 435 mg kg^{-1} ortalamayla, 63 ile 713 mg kg^{-1} arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Topraklar yarayışlı P içeriği açısından; E 4 ve E6 çok düşük, E8 ve 11 düşük, E5 ve E7 yeterli, diğerleri ise yüksek sınıfta yer almıştır (Kacar, 2013). Bu değerler yörede yapılan gübreleme nedeniyle toprakların fosfor miktarının arttığını göstermektedir. Özellikle yarayışlılığı yüksek olan fraksiyonların oranı daha hızlı artış göstermektedir (Uygur vd., 2017b).

Toprakların toplam Cu konsantrasyonlarının 435 mg kg^{-1} ortalamayla, 63 ile 713 mg kg^{-1} arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Asit topraklarda toplam Cu 5-30 mg

kg^{-1}, tipik olarak çalışma sahasında yaygın olan podzolik topraklarda ise 7-70 mg kg^{-1} olarak bildirilmiş olup (Kabata-Pendias, 2011) çalışma topraklarındaki değerler bir toprak hariç bu ortalamanın çok üzerindedir. Bu da topraklarda farklı seviyelerde kirlilik boytuna ulaşmış bir Cu problemi olduğunu göstermektedir. Cu konsantrasyonu, toprak özelliklerinden; TK (0.709*), SN (0.627*), Mn (0.645*), Fe (0.718*), Zn (0.918**) ve Mg (0.609*) ile pozitif önemli korelasyona sahiptir. Zn dışındaki korelasyonlar benzer büyüklüktedir (0.609-0.718) bu da bu ilişkilerin normal toprak oluşumu süreçlerinin bir sonucu olabileceği fikrini güçlendiren bir durumdur. TK, SN ve Mg kil mineralojisinin bir unsuru iken; Fe, Mn topraklardaki oksit fraksiyonlarının birikimini göstermektedir. Ancak Zn ile olan çok kuvvetli ilişki bu iki elementin benzer kaynaklardan, büyük ihtimalle fosforlu gübreleme ile (Uygur vd., 2018) toprağa ilave edilmiş olabileceğine işaret etmektedir.

Toprakların toplam Mn konsantrasyonlarının 6154 mg kg^{-1} ortalamayla, 1559 ile 13015 mg kg^{-1} arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Podzolik topraklarda ise 50-9200 mg kg^{-1} olarak bildirilmiş olup (Kabata-Pendias, 2011) çalışma topraklarındaki değerler üst limit civarında bir yoğunlaşma göstermiştir. Mn konsantrasyonu, toprak özelliklerinden; Cu (0.645*), Zn (0.618*), Ca (0.618*) ve Mg (0.764*) ile pozitif önemli korelasyona sahiptir. Mg dışındaki korelasyonlar benzer büyüklüktedir (0.618-0.645) bu da benzer kaynaktan bir ilave olabileceğine işaret etmektedir ki bu bağlamda süperfosfat gübreleri bu bileşenleri içermektedir. Mg ile olan ilişki ise anamateryalden kaynaklanan bir durumdur zira bölgede olivin mineralinin oluşumu oldukça sık rastlanan bir durumdur. Normal şartlarda olivine Mg ve Fe silikatler şeklinde bulunmaktadır ancak bazı özel durumlarda Ca, Mn veya Ni şeklinde de bulunabilmektedir (King, 2021). Bu durum Mg-Mn arasındaki daha güçlü ilişkiyi kısmende olsa açıklamaktadır.

Toprakların toplam Fe konsantrasyonlarının 26326 mg kg^{-1} ortalamayla, 24837 ile 26888 mg kg^{-1} arasında dar bir aralıkta değişim göstermektedir. Topraklarda Fe konsantrasyonu 7000-500000 mg kg^{-1} lik çok geniş sınırlarda değişim göstermektedir (Lindsay, 1979). Fe konsantrasyonu, toprak özelliklerinden; TK (0.609*), SN (0.627*), Zn (0.836**) ile pozitif önemli korelasyonlara sahiptir. Zn ile yüksek korelasyon Fe oksitlerin sonradan ilave edilen çinkonun ağırlıklı olarak adsorbe etmesinin bir sonucu olabilir (Uygur vd., 2017c).

Toprakların toplam Ca konsantrasyonlarının 6220 mg kg^{-1} ortalamayla, 3050 ile 13927 mg kg^{-1} arasında değişim göstermektedir. Asit topraklarda Ca göreceli olarak fazlaca yıkandığından zaman içerisinde ayrışmanın ilerlemesine bağlı olarak, anamateryalin de fonksiyonu olarak Ca miktarı azalma göstermektedir. Normal toprak ortalamalarıyla kıyaslandığında (13 700 mg kg^{-1}; Lindsay, 1979) göreceli düşük değerlerdir. Toplam Ca, pH (su 0.700* ve $CaCl_2$ 0.655*), Mn (0.618*), Mg (0.645*) ile pozitif korelasyonlar verirken LR ve PA ile negatif korelasyonlar vermiştir. Aslında tüm parametreler bir şekilde toprağın ayrışma derecesinin ve anamateyal bileşiminin fonksiyonuna işaret etmektedir.

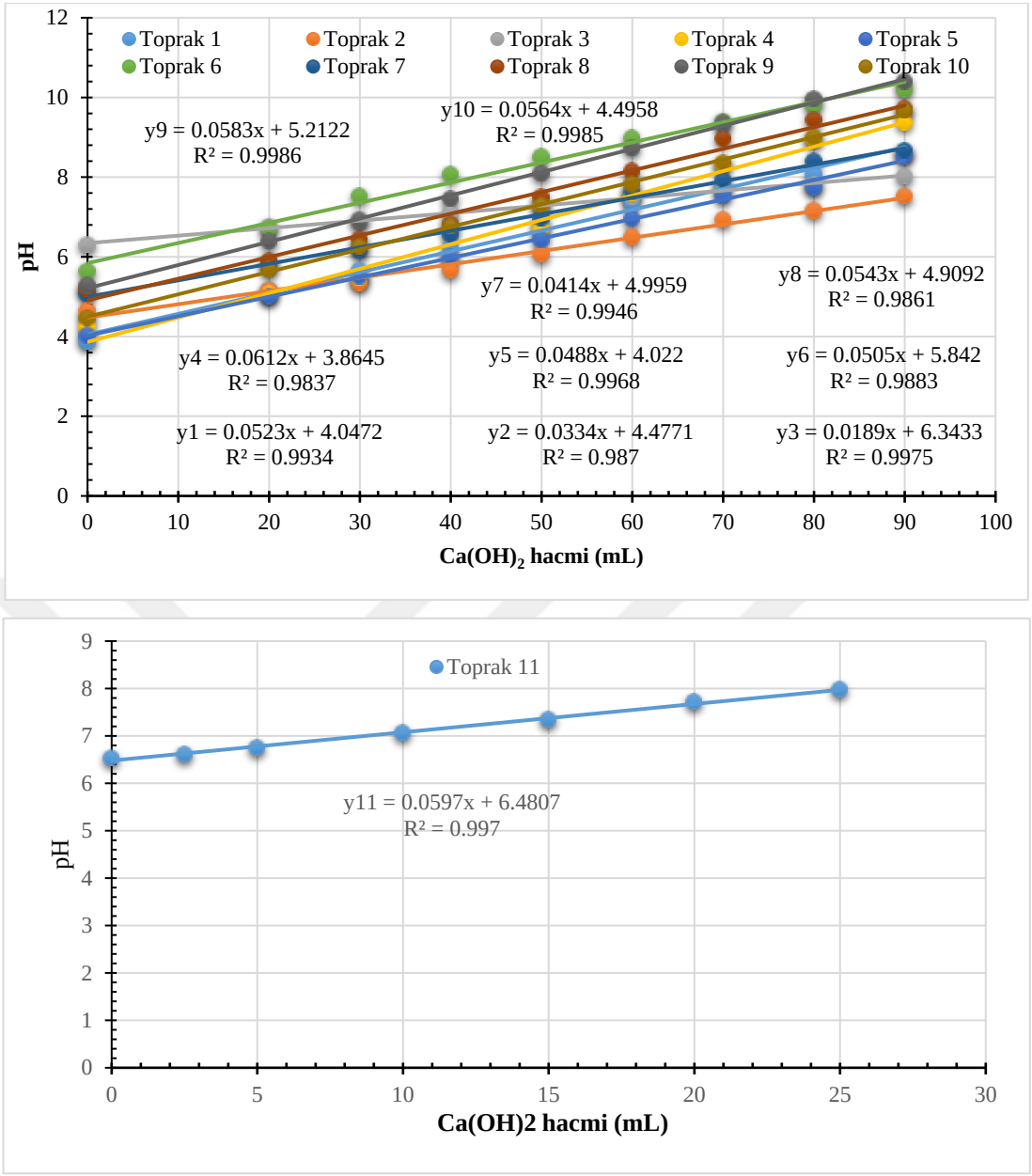
Toprakların toplam Mg konsantrasyonlarının 1621 mg kg^{-1} ortalamayla, 507 ile 3090 mg kg^{-1} arasında değişim göstermektedir. Asit topraklarda Mg gibi bazik katyonlar göreceli olarak fazlaca yıkandığından zaman içerisinde ayrışmanın ilerlemesine bağlı olarak, Mg miktarı azalma göstermektedir. Normal toprak ortalamalarıyla kıyaslandığında (5000 mg kg^{-1}; Lindsay, 1979) göreceli düşük değerlerdir. Toplam Mg, TK (0.736**), SN (0.709*), Cu (0.609*), Mn (0.764**) ve Ca (0.645*) ile yüksek pozitif korelasyon katsayısı vermiştir. TK ve SN ile olan ilişki kil mineralojisi üzerinden olduğu değerlendirilmiştir. Zira daha yüksek Mg bulunması montmorillonit tipi killerin görece daha yüksek oluşumuna neden olmaktadır (Usta, 1995; Brady ve Ray, 2017). Bu da TK ve SN'yi arttırmaktadır. Diğer elementlerle olan ilişkilerin ise anamateryalin karakteri ve kimyasal bileşiminin bir sonucu olduğu değerlendirilmiştir. Zira göreceli yıkanma eğilimi düşük olan Mn ve Cu gibi elementler (Usta, 1995) toprakta birikmektedirler.

Toprakların toplam Na konsantrasyonlarının 1826 mg kg^{-1} ortalamayla, 1085 ile 3904 mg kg^{-1} arasında değişim göstermektedir. Toprak oluşumu srasında en kolay yıkanan elementlerden olan Na, zaman içerisinde ayrışmanın ilerlemesine bağlı olarak, Na miktarı azalma göstermektedir. Normal toprak ortalamalarıyla kıyaslandığında (6300 mg kg^{-1}; Lindsay, 1979) Na konsantrasyonları son derece düşüktür. Toplam Na, TK (0.636*) ve SN (0.700*) ile yüksek pozitif korelasyon katsayısı vermiştir. Daha yüksek miktardaki Na daha yüksek miktarda 2:1 tipi killerin varlığına işaret ettiğinden TK ve SN yüksek Na içeren topraklarda dajha yüksek olduğu değerlendirilmiştir.

4.2. Toprakların Titrasyon Eğrileri ve Kireç İhtiyacı (LR)

Topraklara değişen hacimlerde $Ca(OH)_2$ çözeltisi eklenerek kireç ihtiyacı belirlenmiştir. Toprakların kireç ihtiyacı 1.74-22.6 g kg^{-1} arasında değişmekte olup 10.55 1.74-22.6 g kg^{-1} ortalamaya sahiptir. Bu açıdan değerlendirildiğinde toprakların kireç ihtiyaçlarının genelde yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Zira bu değerler 250 t da^{-1} toprak miktarı üzerinden değerlendirildiğinde ortalama 2.64 t da^{-1}, limit değerler ise 0.435-5.65 t da^{-1} saf kirece karşılık gelmektedir. Kireç ihtiyacının büyük oranda potansiyel asitlikle ilişkili olduğu düşünülmektedir zira LR ile potansiyel asitlik arasındaki korelasyon katsayısı 0.945 ($P<0.01$) son derece yüksektir (Çizelge 4.3). Bunun yanında aktif asitlik te LR ile yüksek ilişki veren özelliklerdendir. Aktif asitlik ölçüm metotlarından toprak: $CaCl_2$ karşımı -0.900** korelasyon katsayısı ile en yüksek ilişkiyi vermiştir, bunu su (-0.891**) ve KCl (-0.709*) takip etmiştir. Toprakların toplam Ca miktarının da göreceli olarak düşük olmakla beraber LR'de belirleyici (-0.664*) bir parametre olduğu gözlenmiştir.

Toprakların kireç ihtiyacının ortaya çıkmasında tirasyon eğrilerinin eğiminin önemli bir fonksiyonu bulunmaktadır. Titrasyon eğrileri birinci derece fonksiyon olarak yüksek doğrulukla tanımlanabilmiştir (Şekil 4.1). Zira titrasyon eğrilerinin determinasyon katsayıları 0.9837 ile 0.9986 arasında değişim göstermektedir. Titrayon eğrisinin eğimi yüksek olduğunda toprağın ilave edilen birim hacim baza karşılık gösterdiği pH değişimi yüksek iken; eğim düşük olduğunda pH değişimlerine karşı tamponlama eğilimi yüksek olmaktadır. Dolayısıyla toprakların pH 7' ye ulaşabilmesi için daha fazla $Ca(OH)_2$ ilavesi gerekli olmaktadır. Bu bağlamda toprakların pH değişimine karşı tamponlama gücünün bir göstergesi olan eğim değerleri 0.0189 ile 0.0612 arasında değişim göstermiştir. Yani her bir mL $Ca(OH)_2$ çözeltisi ilavesine karşılık toprak pH' sında yaklaşık 0.02 ile 0.06 pH birimlik artış meydana gelmektedir. Bu bağlamda toprakların tamponlama kabiliyetleri büyükten küçüğe doğru E3 0.0189 < E2 0.033 < E7 0.0414 < E5 0.0488 < E6 0.0505 < E1 0.052 < E8 0.0543 < E10 0.0564 < E9 0.0583 < E11 0.0597 < E4 0.0612 şeklinde bulunmuştur.

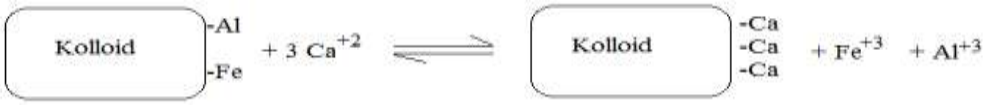


Şekil 4.1. Deneme topraklarının titrasyon eğrileri

4.3. Inkübasyondaki Toprakların pH' sı

Toprakların 1:2.5 toprak: $CaCl_2$ karışımında ölçülen pH değerleri zamanın ve kireçleme seviyesinin fonksiyonu olarak Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Toprakların pH' ları genelde inkübasyon sürecinin başlangıcında yüksek iken ilerleyen zamanla değişen miktarlarda azalma eğilimi gözlenmiştir. Ancak yüksek miktarlarda kireçleme yapılan bazı topraklarda ilave edilen kirecin etkisi 15. günde ortaya çıkmış yani en yüksek pH değeri burada gözlenmiştir, sonrasında ise zaman bağlı azalma olmuştur. Meydana gelen ortalama azalmalar sırasıyla %0, %50, %75 ve %100 LR

uygulamlarında 0.11, 0.52, 0.70 ve 0.72 pH birimi gerçekleşmiştir. Artan dozlardaki kireçleme ile daha yüksek pH değişimleri gözlenmiştir. E2, E8 ve E10 nolu topraklardaki değişimler daha yüksek gerçekleşmiştir. Altı aylık inkübasyon süresinin sonunda kireç ihtiyacının %100' ü uygulamasında 1 pH birimine yaklaşan bir azalma gözlenmiştir (Çizelge 4.4). Bu da zaman içerisinde kolloidal yüzeylerde bloke olmuş Al ve/veya Fe gibi iyonların (Brady ve Ray, 2017) Ca ile yer değiştirerek çözelti fazına geçmesi ve kireçleme ile artan pH değeri nedeniyle;



(4.1)

$$Al^{+3} + 3\,H_2O \longleftrightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ \quad (4.2)$$

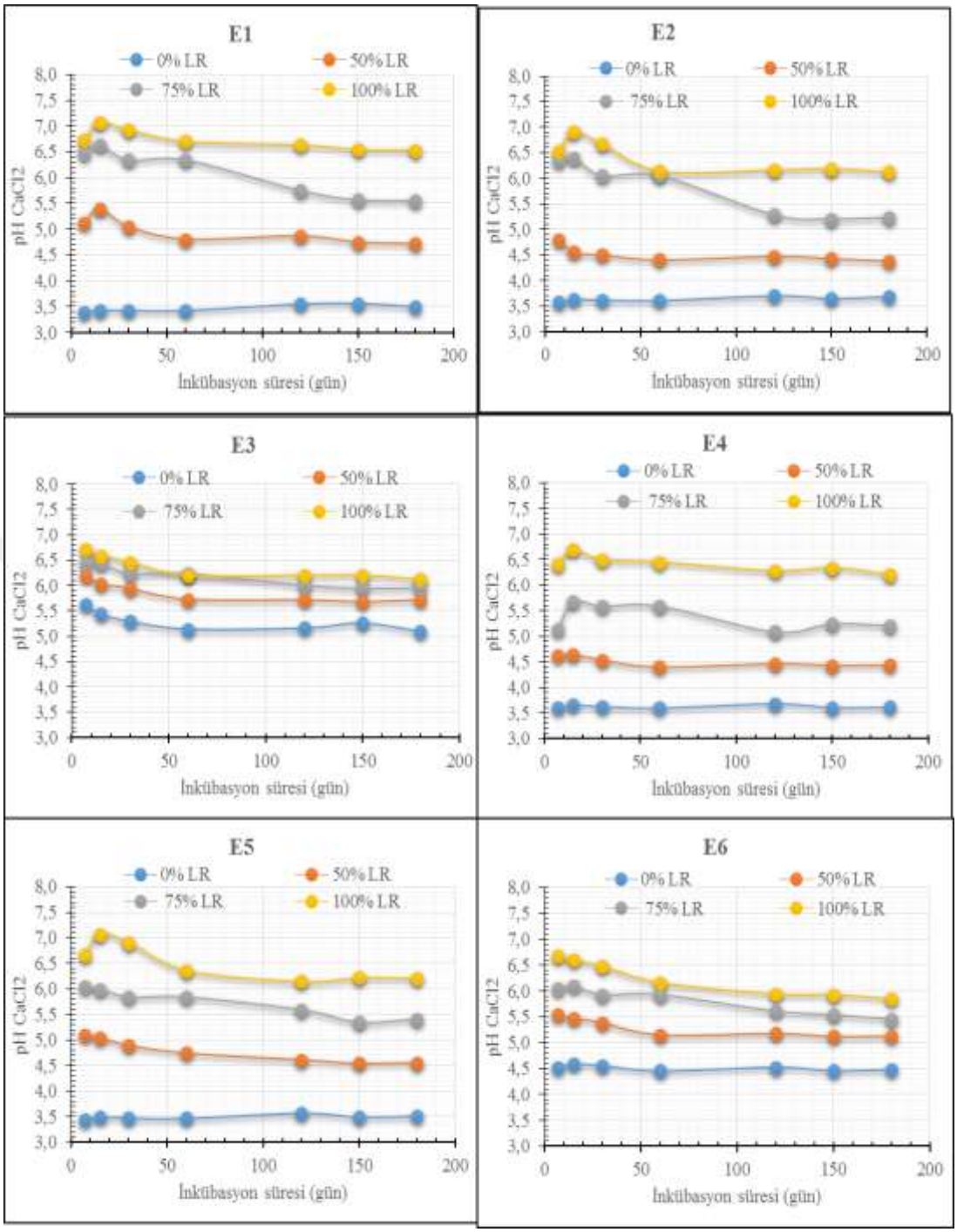
$$Fe^{+3} + 3\,H_2O \longleftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ \quad (4.3)$$

reaksiyonları çerçevesinde açığa çıkan (Lindsay, 1979) hidrojen iyonları nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Nitekim asit topraklar kireçleme sonrasında zamana bağlı reaksiyonlar, yağış, bitkilerin etkisi, gübreleme uygulamaları vb. faktörler toprakların asitliğinin artmasına neden olduğundan her birkaç yılda bir kireçlenmesi gerekmektedir (Kacar, 2013; Brady ve Ray, 2017; Uygur, 2019).

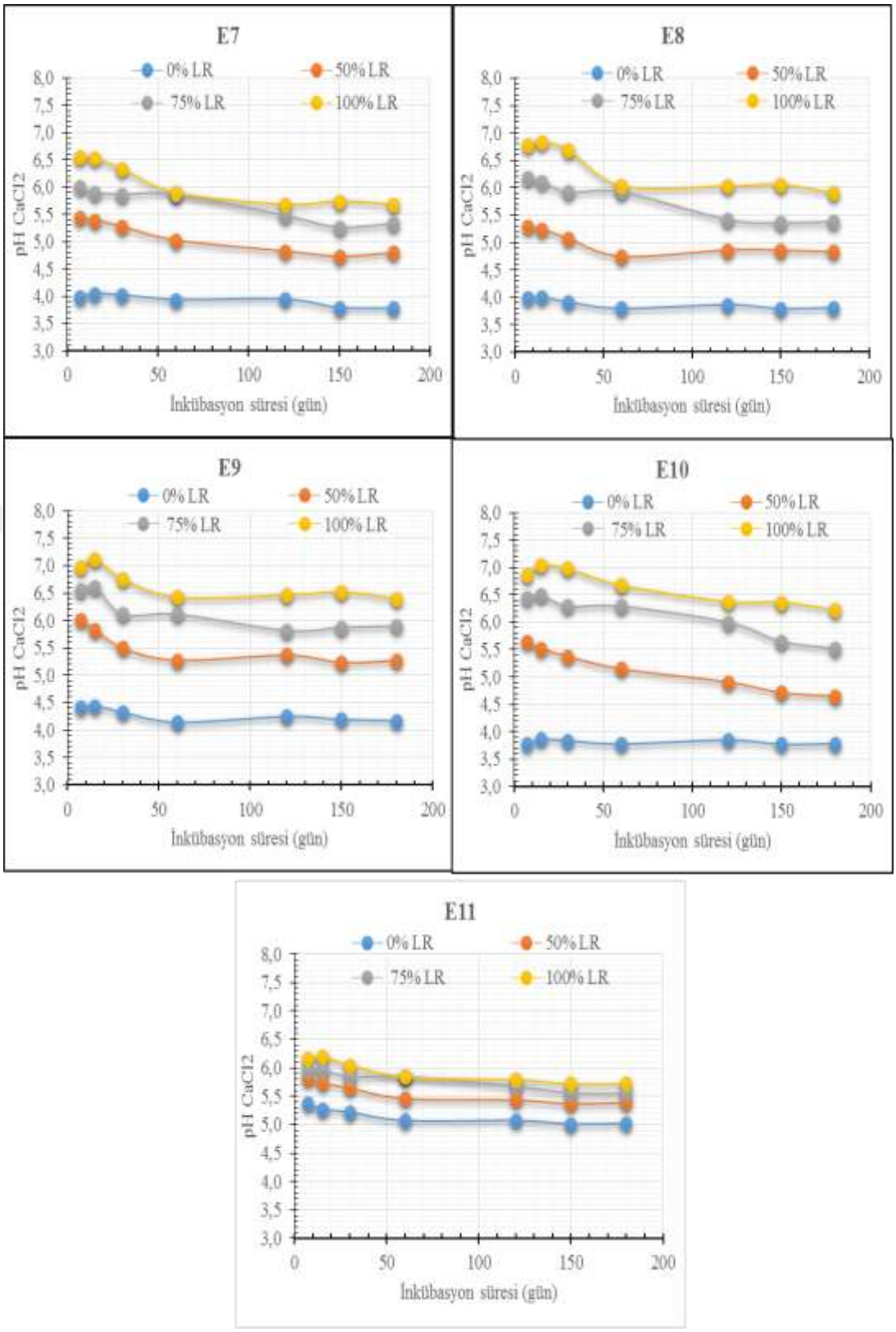
Çizelge 4.4. İnkübasyon başlangıcında ve sonunda kireçleme uygulamasının fonksiyonu olarak toprak pH sında meydana gelen değişimler

Toprak	0% LR	50% LR	75% LR	100% LR
E1	0.11	-0.40	-0.92	-0.54
E2	0.10	-0.42	-1.11	-0.78
E3	-0.54	-0.48	-0.48	-0.58
E4	0.01	-0.21	-0.47	-0.49
E5	0.07	-0.53	-0.63	-0.86
E6	-0.04	-0.40	-0.64	-0.82
E7	-0.20	-0.64	-0.67	-0.87
E8	-0.18	-0.45	-0.79	-0.93
E9	-0.25	-0.73	-0.66	-0.72
E10	0.01	-0.99	-0.94	-0.83
E11	-0.35	-0.43	-0.41	-0.46
Ortalama	-0.11	-0.52	-0.70	-0.72

LR kireç ihtiyacı



Şekil 4.2. Deneme toprakların inkübasyon süresince 1:2.5 toprak: $Ca(OH)_2$ süspansiyonunda ölçülen pH değerleri



Şekil 4.2. Deneme toprakların inkübasyon süresince 1:2.5 toprak: $Ca(OH)_2$ süspansiyonunda ölçülen pH değerleri (devam)

4.4. Fosfor Fraksiyonları

4.4.1. NH_4Cl ile ekstrakte edilebilen yarayışlılığı yüksek fraksiyon

NH_4Cl ile ekstrakte edilen yarayışlılığı en yüksek olan fosfor fraksiyonuna ait varyans analizi Çizelge 4.5' te verilmiştir. Bu fraksiyona toprağın ve kireçleme oranının ana etkisi son derece önemli bulunmuştur (P=0.000). Farklı oranlarda yapılan kireçlemenin etkisi toprak örneklerinde farklı etkiler gösterdiğinden interaksiyonun da etkisi son derece önemlidir (P=0.000). Toprakta fosforun çözünürlüğü büyük ölçüde toprak pH' sı tarafından kontrol edilmektedir (Lindsay, 2001; Kacar, 2013; Brady ve Ray, 2017). Gerek orijinal toprakların pHsı ve diğer fiziko-kimyasal özelliklerinin farklılığı gerekse kireçleme ile oluşturulan farklılıklar kolay yararlanılabilen bu fraksiyonun miktarını önemli ölçüde değiştirmiştir.

Çizelge 4.5. Toprakların farklı kireçleme oranlarında NH_4Cl ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ait varyansanalizi

Varyasyon kaynakları	Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F	P
Toprak (T)	25282.6	10	2528.2	785.55	0.000
Kireçleme oranı (KO)	774.9	3	258.3	80.253	0.000
TxKO interaksiyonu	1938.0	30	64.60	20.071	0.000
Hata	283.2	88	3.218		

Nitekim yapılan Bonferroni çoklu karşılaştırması toprak örneklerinin özelliklerinin bu fraksiyonun miktarı üzerinde etkili olduğunu ve bu bağlamda altı homojen alt grubun oluştuğunu göstermektedir. E3 (25.5 mg kg^{-1}) ve E10 (25.4 mg kg^{-1}) nolu topraklar bu fraksiyoda en yüksek fosfor içeren topraklardır. İkinci yüksek grupta E9 (21.1 mg kg^{-1}) ve E11 (20.7 mg kg^{-1}), üçüncü grupta E8 (19.2 mg kg^{-1}), E7 (19.1 mg kg^{-1}) ve E2 (18.9 mg kg^{-1}) nolu topraklar; dördüncü grupta E5 (12.3 mg kg^{-1}) ve E6 (11.9 mg kg^{-1}); beşinci grupta E6 (11.9 mg kg^{-1}) ve E4 yer almıştır. En düşük konsantrasyon ise E1 (10.4 mg kg^{-1}) toprağında tespit edilmiştir.

Çizelge 4. 7' de kireçleme dozlarının ana etkisine ait Bonferroni testiyle yapılan ikili karşılaştırmalar verilmiştir. Çizelgenin incelenmesinden %75 ve 0 uygulamalarının istatistiksel olarak aynı olduğu; diğer uygulamaların ikili karşılaştırması sonucunda birbirinden farklı olduğu görünmektedir. Toprakların gübreleme geçmişi, mevcut orijinal toprak pH sı, organik madde içeriği ve diğer tözelliklerindeki farklılıklar

fosforun yarayışlılığında önemli kriterlerdir. Değişen kireçleme ya da pH koşullarında suda çözünebilir fraksiyon ile yarayışlılığı çok yüksek fraksiyonları içeren NH_4Cl fraksiyonu önemli derecede etkilenmiştir. Aslında bu fraksiyon topraktaki mevcut P minerallerinin intensite faktörü çerçevesinde toprakta oluşturduğu P konsantrasyonunun ve toprağın değişen pH koşullarındaki adsorpsiyon özelliklerinin bir sonucu olarak değişkenlik göstermektedir. Toprakların gübreleme seviyelerindeki farklılığın sonucu maksimum adsorpsiyona yaklaşmış olması ve artan pH ile oluşan yeni yüzeylerin ilave fosfor adsorbe etmesi bu davranışta önemlidir.

Çizelge 4.6. Toprak örneklerinin NH_4Cl ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ana etkisinin Bonferroni testi ile çoklu karşılaştırması ile oluşan gruplar

Toprak	**Gruplar**					
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
E1	10.4 f					
E4		11.5 e				
E6		11.9 de	11.9 d			
E5			12.3 d			
E2				18.9 c		
E7				19.1 c		
E8				19.2 c		
E11					20.7 b	
E9					21.1 b	
E10						25.4 a
E3						25.5 a
P	1.000	0.122	0.115	0.270	0.131	0.741

Toprakların farklı kireçleme oranlarında inkubasyonu ile NH_4Cl ile ektakte edilebilen P fraksiyonunun zamana bağlı ya da denekler-içi varyans analizi Çizelge 4.8' de verilmiştir. Toplam 7 farklı zaman olduğu için lineerden başlayıp bir eksiği olacak şekilde üstel fonsiyonla zamansal değişimin ifade edilebilirliği bu analizle ortaya konulmuştur. Sonuç olarak tüm fonksiyon tipleri ile değişimin önemli derecede olduğu; ancak 1. derece ve 4. derece fonksiyonlarda daha yüksek F değeri sözkonusu olduğundan, zamansal değişimin bu fonksiyonlarla daha düşük hata ile tanımlanabileceğini göstermektedir. 4. derece fonksiyonların karmasşıklığı göz önüne alındığında birinci derece fonksiyonların bu bağlamda başarı ile kullanılabileceği değerlendirilebilir. Ancak toprakta sürekli olarak meydana gelen nem oranındaki, pH daki, toprak çözeltisindeki diğer elementlerin konsantrasyonu gibi dinamik değişimler birinci derece fonksiyonun kullanılabilirliğini sınırlandıran hususlar olarak değerlendirilebilir. Zira bu çalışma inkübasyon çalışması olması nedeniyle bazı şartlar

önemli ölçüde sabit tutulmaya çalışılmıştır. Ancak yine de özellikle inkübasyon çalışması sırasında herhangi bir toprak ve uygulama için 1 pH birimine yaklaşan değişimlerin ortaya çıkması sürekli olarak yaklaşık sabit nem koşullarında bile dinamik bir değişimin olmasını gerektirmektedir (bkz. İnkübasyonda pH değişimi).

Çizelge 4.7. Kireçleme oranının NH_4Cl-P konsantrasyonuna etkisinin Bonferroni testi ile ikili karşılaştırması

(I) LR	(J) LR	Ortalama fark (I-J)	Std. hata	P	95% Güven aralığı	
					Alt sınır	Üst sınır
0	50	1.708*	0.167	0.000	1.257	2.158
	75	0.322	0.167	0.340	-0.128	0.773
	100	-0.833*	0.167	0.000	-1.283	-0.382
50	0	-1.708*	0.167	0.000	-2.158	-1.257
	75	-1.385*	0.167	0.000	-1.836	-0.935
	100	-2.540*	0.167	0.000	-2.991	-2.090
75	0	-0.3224	0.167	0.340	-0.773	0.128
	50	1.385*	0.167	0.000	0.935	1.836
	100	-1.155*	0.167	0.000	-1.606	-0.704
100	0	0.833*	0.167	0.000	0.382	1.283
	50	2.540*	0.167	0.000	2.090	2.991
	75	1.155*	0.167	0.000	0.704	1.606

* P<0.05 te fark önemlidir. * P<0.05 te fark önemlidir. ** Parentez içindeki rakamlar uygulamanın ortalama fraksiyon konsantrasyonudur (mg kg^{-1}).

NH_4Cl-P fraksiyonunun zamansal değişimi x toprak interaksiyonu, zaman x kireçleme oranı ve zaman x toprak x kireçleme oranı intereaksiyonları da önemli bulunmuştur. Bu interaksiyonlarda da 4. derece fonksiyona kadar olan F değerleri daha yüksek bulunmuştur. Zaman toprak interaksiyonunda 4. Dereceye kadar F değeri sürekli artarken diğer interaksyonlarda 1. ve 2. derece fonksiyonlar daha önemli bulunmuştur. Topraklarda NH_4Cl-P fraksiyonunun zamana bağlı değişimi Çizelge 4.9 ve Şekil 4.4 de gösterilmiştir. Genelde toprakların ortalamamaları değerlendirildiğinde 2. Aya kadar olan süreç içerisinde fosfor konsantrasyonunda bir artış eğilimi sözkonusudur. Bu dönemde kireçlemenin etkisiyle artan pH özellikle organik maddenin çözünürlüğünü arttırarak oluşan organik anyonlar ile P arasındaki rekabet, değişen mikrobiyal aktivite (Cha vd., 2021) ve asit topraklardaki baskın P formu olan variskit ve strengitin çözünürlüğünün artması nedeniyle daha yüksek konsantrasyonların oluşabileceği değerlendirilmiştir (Lindsay, 1979; Oral ve Uygur, 2018). Nitekim Oral ve Uygur (2018) kireçli topraklarda düşük molekül ağırlıklı organik asitlerin kullanılmasıyla bitki tarafından topraktan kaldırılan P miktarında artış gözlemlemiştir ki bu durum P nin bu asitler ile yarayışlılığının ve topraktaki çözünürlüğünün artması

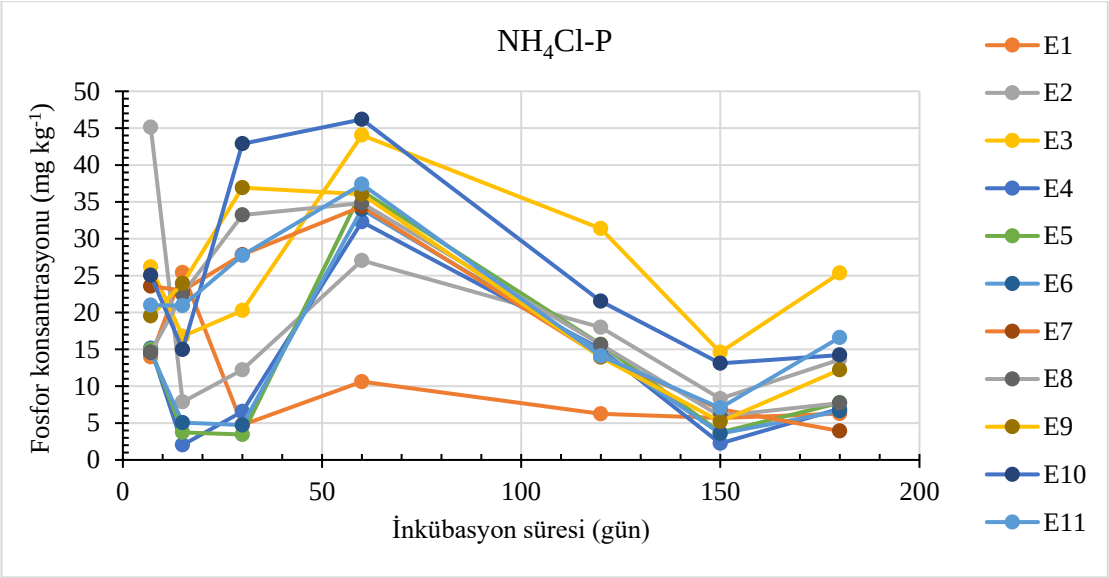
ile elde edilmiştir. Benzer şekilde Moradi vd. (2012) düşük molekül ağırlıklı organik asitlerin, Uygur ve Karabatak (2009) ise humat ve fülvat gibi yüksek molekül ağırlıklı organik yapıların toprakta fosforun adsorpsiyonu azalttığını ve toprak çözeltisinde daha uzun süre kalmasını sağlayabileceğini bildirmişlerdir. Edmeades vd. (1981) yapmış oldukları çalışmalarda artan pH ile mikrobiyal aktivitenin, özellikle bakteri faaliyetlerinin arttığını ve organik maddeninin parçalanma sürecinin hızlandığını bildirmişlerdir. Diğer taraftan artan pH ile organik maddenin çözünürlüğünün arrtığı bilinen bir durumdur (Brady ve Ray, 2017). İlerleyen inkübasyon süresi ile toprak pH'sında azalmalar belirgin olmaya başlamıştır. Bu durumda topraklar NH_4Cl-P fraksiyonu açısından tekrar başlangıç konumuna doğru hatta daha düşük P konsantrasyonu seviyesine dönme eğilimi göstermişlerdir. Diğer taraftan genelde bu fraksiyondaki P miktarı göreceli olarak son derece düşük oranlarda/miktarlarda toprakta bulunmaktadır ve ortalaması dar bir aralıkta değişim (10.4-25.5 mg kg^{-1}) göstermektedir. Bu bağlamda toprakların bu fraksiyonda P konsantrasyonları küçükten büyüğe doğru sırasıyla; E1 (10.4), E4 (11.5), E6 (11.9), E5 (12.3), E2 (18.9), E7 (19.1), E8 (19.2), E11 (20.7), E 10 (25.4), E3 (25.5) şeklinde bulunmuştur. Özellikle yapılan yoğun organik ya da inorganik gübreleme işlemleri hareketliliği yüksek olan fraksiyonlarda daha fazla değişime neden olmaktadır (Uygur ve Karabatak, 2009). Bu bağlamda genelde P konsantrasyonu yüksek olan topraklarda ya da yarayışlılığın yüksek olduğu pH sınırına yakın topraklarda bu fraksiyon daha yüksek bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda Ultisol toprak çözeltisinde bulunan, ki tamamı bu fraksiyonda yer alır, fosfor miktarının 3 mg L^{-1} seviyesinde olduğu bildirilmiştir (Sato ve Comerford, 2005). Bu verilen değer toprak nemi, toprak çözeltisini elde edilme yöntemi ve benzeri unsurlar gözönüne alındığında burada elde edilen değerlere oldukça yakındır. Diğer taraftan Cl anyon değişim yüzeylerinde tutulan P' nin önemli bir kısmını da desorbe etmektedir. Verma vd. (2005), çiftlik gübresi ya da ticari gübre uygulanan topraklarda su ile ektrakte edilebilen fosfor konsantrasyonunun bitki yetiştiriciliği öncesinde 6 mg kg^{-1} civarında olduğunu bunun daha sonra bitki alımıyla 0.78 mg kg^{-1} e kadar düştüğünü bildirmiştir. Başlangıçta bildirilen değerler su ile yapılmasına rağmen bu çalışmada elde edilenlere benzer kabul edilebilir. Araştırıcılar aynı zamanda kireçleme ile su ile ektrakte edilebilen P konsantrasyounda artış olduğunu bildirmişlerdir.

Çizelge 4.8. Farklı topraklarda kireçleme oranının fonksiyonu olarak NH_4Cl ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ait örnek içi varyans testi

Varyasyon kaynakları	**NH_4Cl-P**	**Kareler toplamı**	**df**	**Kareler ortalaması**	**F**	**P**
NH_4Cl-P	Linear	11968.6	1	11968.6	4605.5	0.000
	Quadratic	11030.0	1	11030.0	3157.4	0.000
	Cubic	60.89	1	60.89	18.83	0.000
	Order 4	28538.9	1	28538.9	13058	0.000
	Order 5	23.85	1	23.85	9.048	0.003
	Order 6	7632.9	1	7632.9	2732.1	0.000
NH_4Cl-P * Toprak	Linear	5528.17	10	552.82	212.7	0.000
	Quadratic	9510.09	10	951.009	272.2	0.000
	Cubic	10517.37	10	1051.74	325.3	0.000
	Order 4	8228.06	10	822.806	376.5	0.000
	Order 5	4614.79	10	461.479	175.06	0.000
	Order 6	2066.419	10	206.642	73.96	0.000
NH_4Cl-P * LR	Linear	286.72	3	95.572	36.78	0.000
	Quadratic	493.885	3	164.628	47.13	0.000
	Cubic	53.030	3	17.677	5.468	0.002
	Order 4	146.863	3	48.954	22.40	0.000
	Order 5	21.386	3	7.129	2.704	0.050
	Order 6	52.457	3	17.486	6.259	0.001
NH_4Cl-P * Toprak * LR	Linear	1511.298	30	50.377	19.39	0.000
	Quadratic	2112.261	30	70.409	20.16	0.000
	Cubic	810.157	30	27.005	8.353	0.000
	Order 4	690.667	30	23.022	10.53	0.000
	Order 5	192.870	30	6.429	2.439	0.001
	Order 6	311.707	30	10.390	3.719	0.000
Hata (NH_4Cl-P)	Linear	228.693	88	2.599		
	Quadratic	307.418	88	3.493		
	Cubic	284.503	88	3.233		
	Order 4	192.324	88	2.186		
	Order 5	231.982	88	2.636		
	Order 6	245.855	88	2.794		

Çizelge 4.9. NH_4Cl-P fraksiyonunun topraklarda zaman bağlı değişimi

Zaman (Gün)	Topraklar											Ortalama
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	
7	14.0	45.1	26.2	15.1	15.0	14.5	23.6	14.6	19.5	25.0	21.0	21.2
15	25.4	7.86	16.8	2.02	3.74	5.05	23.0	22.5	23.9	15.0	20.9	15.1
30	4.75	12.2	20.3	6.56	3.45	4.73	27.8	33.2	36.9	42.9	27.7	20.1
60	10.6	27.0	44.1	32.3	36.5	34.0	34.4	34.8	36.0	46.2	37.4	33.9
120	6.25	18.0	31.4	15.0	15.7	14.7	14.0	15.6	13.9	21.5	14.1	16.4
150	5.68	8.31	14.6	2.24	3.73	3.58	6.88	5.95	5.20	13.1	7.06	6.94
180	6.27	13.6	25.3	6.94	7.76	6.63	3.92	7.71	12.2	14.2	16.6	11.0
Ortalama	10.4	18.9	25.5	11.5	12.3	11.9	19.1	19.2	21.1	25.4	20.7	

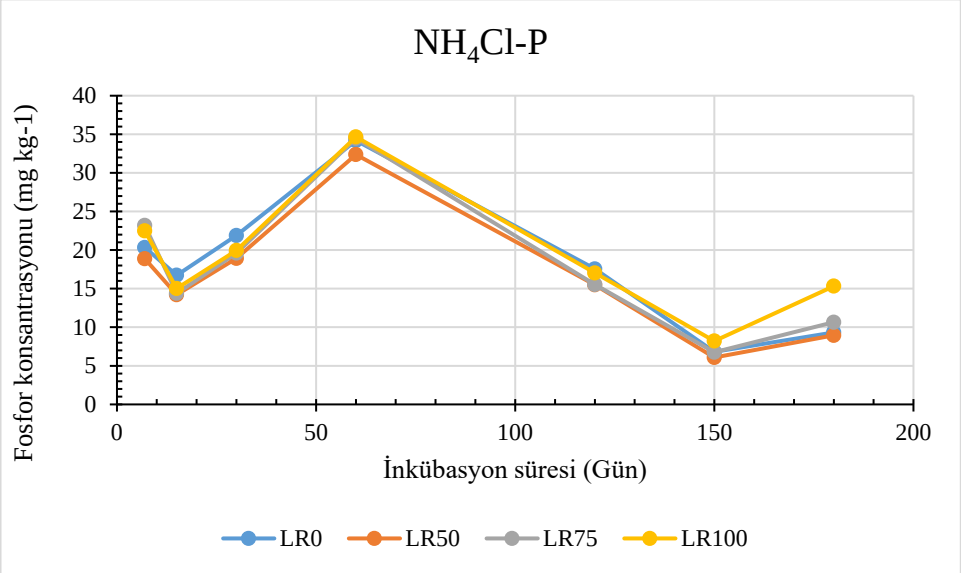


Şekil 4.3. Toprakların inkübasyon süresince NH_4Cl-P fraksiyonundaki P konsantrasyonlarının değişimi

Farklı kireçleme oranlarının zamana bağlı olarak NH_4Cl-P fraksiyonuna etkisi Çizelge 4.10 ve Şekil 4.5 verilmiştir. Kireçlemenin bu fraksiyona etkisi son derece dar sınırlarda bir değişime neden olmuştur. Ortalama konsantrasyonlar 16.4-19.0 mg kg^{-1} sınırlarında değişim göstermiştir. Bu değişim uygulama anlamında büyük bir anlam taşımamaktadır. Zira bu derecede farklar ektraksiyon ve analiz sürecinden bile ortaya çıkabilecek değişimlerdir. Nitekim bu fraksiyon yapılan uygulamalardan çok kısa vadede etkilenme oranı en yüksek olan fraksiyondur ve genellikle adsorpsiyon çalışmalarında 24 saati aşan süreçlerde (Uygur, 2009), toprak uygulamalarında ise 2 haftayı aşan süreçlerde (Kacar, 2013) uygulamanın etkisini yeterince gösterememektedir. Ancak yukarıda belirtildiği üzere toprakların tepkileri tek tek ele alındığında önemli farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Kireçleme sonrasında toprakların yarayışlı P içeriklerinde artış olduğu Simard vd (1994) tarafından da bildirilmiştir. Bu durum özellikle 1. ay sonrasında kendini daha bariz olarak göstermektedir. 120 gün sonrasında ise etkisini kaybedip dezavantaj oluşturmaktadır.

Çizelge 4.10. NH_4Cl-P fraksiyonuna kireçleme oranının (LR) zamana bağlı etkisi

İnkübasyon Süresi (Gün)	LR0	LR50	LR75	LR100	Ortalama
7	20.3	18.9	23.2	22.5	21.2
15	16.7	14.2	14.4	15.0	15.1
30	21.9	18.9	19.6	19.9	20.1
60	34.2	32.4	34.5	34.7	33.9
120	17.6	15.5	15.5	17.0	16.4
150	6.8	6.1	6.8	8.2	7.0
180	9.3	8.9	10.6	15.3	11.1
Ortalama	18.1	16.4	17.8	19.0	



Şekil 4.4. NH_4Cl-P fraksiyonunun kireçleme oranının fonksiyonu olarak zamansal değişimi

4.4.2. NH_4F ile ekstrakte edilebilen adsorbe edilmiş fraksiyon (Al-P)

NH_4F topraklarda oksit frakisyonları üzerinde adsorbe edilmiş olan P nin Al-oksitlerin yüzeyinde tutulan göreceli olarak orta derecede kuvveli bir enerji ile bağlanmış potansiyel olarak bitkinin kullanabileceği fosforu ekstrakte etmektedir. Bu fraksiyondaki fosfor konsantrasyonlarına ait varyans analiz tablosu Çizelge 4.11 de verilmiştir. Toprak ve kireçleme oranına ait ana etkiler ile toprak x kireçleme oranı interaksiyon etkisi son derece önemli bulunmuştur (P=0.000). Al-P fraksiyonundaki fosforun miktarı toprak pH' sının, gübrelemenin, toprak yönetimiyle ilgili yapılan işlemeleri, toprağın içermiş olduğu Al- oksit miktarı ve toprak organik maddesinin bir fonksiyonu olarak değişim göstermektedir (Delgado ve Torrent, 2020; Pätzold vd., 2013; Kiflu vd., 2017; Parajapati ve Pattanayak, 2019; Ando vd., 2021). Diğer taraftan

asit topraklarda önemli kontrol mekanizmalarından birisi olan AlPO4 katı fazının çözünürlüğü de pH'nın bir fonksiyonu olarak değişim göstermektedir (Lindsay, 1979). Artan pH ile bu fraksiyonun çözünürlüğü artmakta bu da yüksek pH lı, topraklarda örneğin E11, bu fraksiyonun miktarının düşük olmasına neden olmaktadır. Bu fraksiyon aynı zamanda asit topraklarda yarayışlı fosfora en fazla katkı yapan ya da bitki alımı ile en yüksek korelasyon veren fraksiyonlardan birisidir (Parajapati ve Pattanayak, 2019; Ando vd., 2021). Bir başka deyişle gübre ile toprağa ilave edilen fosfor ilk aşamada bu fraksiyonda toplanma eğilimindedir. Ya da toprak yönetiminde yapılan kireçleme gibi değişimler de bu fraksiyonu bu bağlamda önemli derecede etkilemektedir. Yapılan çalışmalar asit topraklarda ya da kireçlenmiş asit topraklarda Al ve Fe fosfatların baskın fraksiyon olduğu bildirilmiştir (Delgado ve Torrent, 2000). Deneme topraklarında bu fraksiyonun konsantrasyonu 87.4-1142 mg kg^{-1} arasında değişmiştir (Çizelge 4.12). Bonferroni testi ile yapılan karşılaştırma neticesinde toprak özelliklerinin çok değişken olması nedeniyle dokuz farklı homojen alt grup oluşmuştur. En düşük konsantrasyon göreceli olarak pH' nın yüksek ve kireç ihtiyacının düşük olduğu Artvinden alınmış E11 nolu toprakta gözlenmiştir. Bu fraksiyonun en yüksek olduğu toprak ise aynı zamanda en yüksek toplam fosfor değerine sahip olan kireç ihtiyacı çok yüksek olan E3 nolu toprakta gözlenmiştir. Bu da kuvvetli asit topraklarda gübreleme ile uygulanan P' nin büyük ölçüde Al-P fraksiyonunda toplandığına işaret etmektedir.

Çizelge 4.11. Toprakların farklı kireçleme oranlarında NH_4F ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ait varyansanalizi

Varyasyon kaynakları	Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F	P
Toprak	83459883	10	8345988.3	14202.7	0.000
Kireç	67448.2	3	22482.7	38.260	0.000
Toprak * Kireç	75152.7	30	2505.09	4.263	0.000
Hata	51711.8	88	587.634		

Kireçleme uygulamalarının NH_4F-P fraksiyonuna olan ana etkisini Bonferroni testi ile ikili karşılaştırmaları Çizelge 4. 13' te verilmiştir. Çizelge incelendiğinde artan kireçleme oranı ile birlikte bu fraksiyondaki fosfor miktarının artış gösterdiği görülmektedir. Nitekim kireçleme yapılmayan orijinal toprakların inkübasyon süresince ortalaması 253.1 mg kg^{-1} iken artan kireçleme ile bu değerler sırasıyla 263.6, 266.3 ve 277.1 mg kg^{-1}'a yükselmiştir. Bu durum genelde diğer fraksiyonlardan bu

fraksiyona geçiş olduğunun bir göstergedir. Zira değişen yeni koşullarda gerek mineralizasyonla açığa çıkan fosfor gerekse diğer fraksiyonlardan çözünen fosfor bu fraksiyonda toplanma eğilimi göstermiştir. Park ve Ro (2018) asit topraklarda kireçleme sonrası toprak çözeltisinden Ca, Al ve Fe konsantrasyonlarına artış olduğunu bildirmiştir. Bu elementlerin artan konsantrasyonları potansiyel olarak artan pH ile birlikte ortamda bulunan ya da zaman içerisinde toprak çözeltisine geçen fosfat anyonlarıyla reaksiyona girebilecektir. Diğer taraftan Al ve Fe ayrı bir faz olarak çökelmiş olsa bile bu durumda bu oksitlerin yüzeyi ortamda bulunan fosfat anyonuyla adsorpsiyon reaksiyonu verecektir. Bu da toplamda bakıldığında bu fraksiyonun artışın nedeni olarak değerlendirilebilir.

Çizelge 4.12. Toprak örneklerinin NH_4F ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ana etkisinin Bonferroni testi ile oluşan gruplar

	Gruplar								
Toprak	1	2	3	4	5	6	7	8	9
E11	87.4 i								
E4	89.4 i								
E1		99.3 h							
E5			114.1 g						
E6			116.5 g						
E8				146.0 f					
E7					154.7 e				
E10						216.6 d			
E9							239.3 c		
E2								509.4 b	
E3									1142 a
P	0.585	1.000	0.519	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Çizelge 4.13. Kireçleme oranının NH_4F-P konsantrasyonuna etkisinin Bonferroni testi ile ikili karşılaştırması

(I) LR	(J) LR	Ortalama fark (I-J)	Std. hata	P	95% Güven aralığı	
					Alt limit	Üst limit
0	50	-10.49*	2.256	0.000	-16.58	-4.406
	75	-13.24*	2.256	0.000	-19.328	-7.151
	100	-24.01*	2.256	0.000	-30.097	-17.920
50	0	10.49*	2.256	0.000	4.406	16.582
	75	-2.74	2.256	1.000	-8.834	3.343
	100	-13.51*	2.256	0.000	-19.602	-7.426
75	0	13.24*	2.256	0.000	7.151	19.328
	50	2.74	2.256	1.000	-3.343	8.834
	100	-10.77*	2.256	0.000	-16.8568	-4.680
100	0	24.01*	2.256	0.000	17.920	30.097
	50	13.51*	2.256	0.000	7.4258	19.602
	75	10.77*	2.256	0.000	4.680	16.857

* P<0.05 te fark önemlidir. * P<0.05 te fark önemlidir. ** Parentez içindeki rakamlar uygulamanın ortalama fraksiyon konsantrasyonudur (mg kg^{-1}).

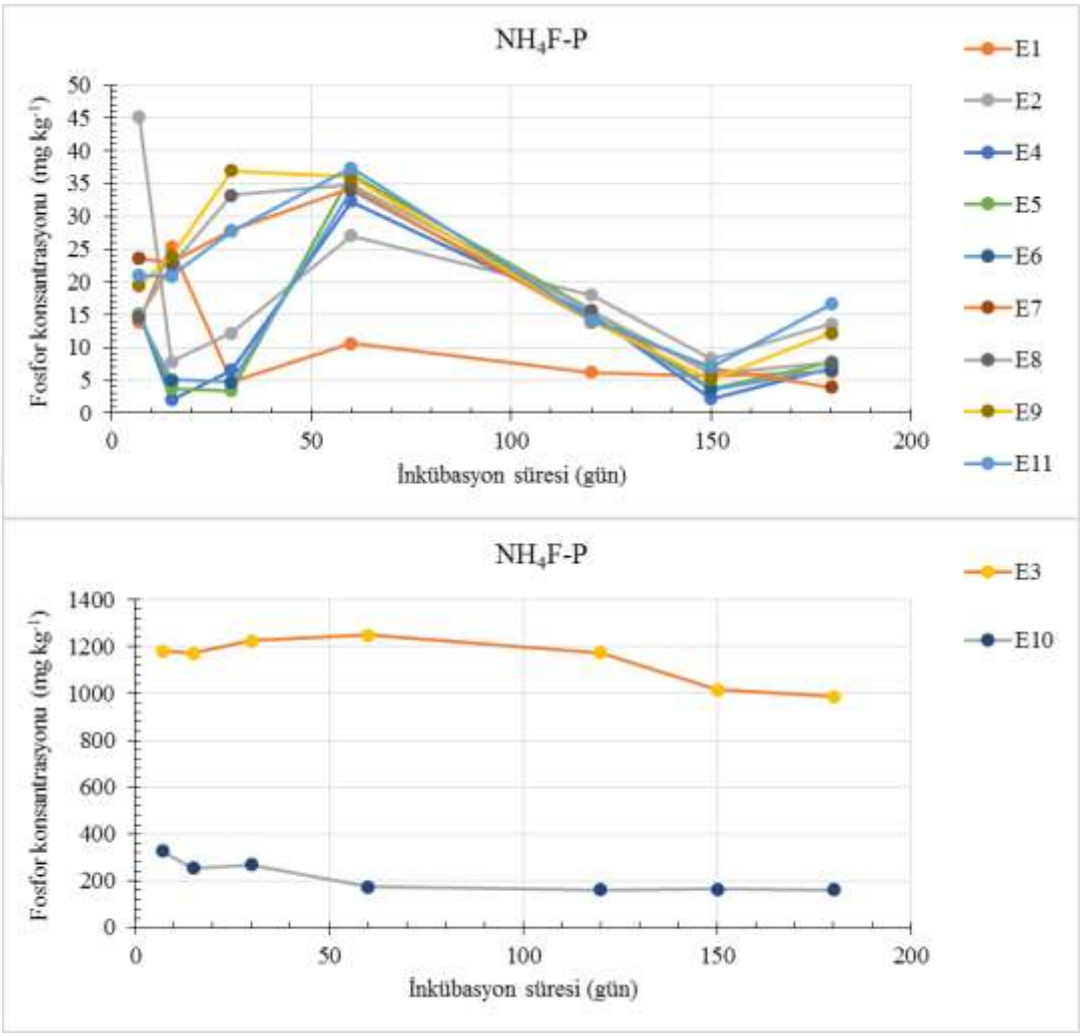
Toprakların farklı kireçleme oranlarında inkubasyonu ile NH_4F ile ektakte edilebilen P fraksiyonunun zamana bağlı ya da denekler-içi varyans analizi Çizelge 4.14' de verilmiştir. NH_4F-P fraksiyonun zamanın 0-7 derece fonksiyonu olarak değişim gösterdiği ve bu fonksiyonlarla değişimin tahmin edilebileceği varyans analizi ile ortaya konulmuştur. Ancak önemlilik dereceleri kendi içerisinde değerlendirildiğinde doğrusal fonksiyonun çok daha başarılı bir şekilde tahmin modeli olarak kullanılabileceği söylenebilir. Zira bu fonksiyonun F değeri diğerlerinden bariz şekilde yüksek bulunmuştur. Bu değişim genelde değerlendirildiğinde pH ile negatif bir ilişki gözlenmektedir. Zira inkübasyon süresince başlangıçta artan pH sürekli olarak zamanın fonksiyonu olarak azalma eğilimi göstermiştir. NH_4F-Toprak interaksiyonuna bakıldığında sürecin çok daha karmaşık olduğu değerlendirilebilir. Zira bu interaksiyonda 6. Derece fonksiyon çok daha önemli çıkmıştır. Ancak F değerleri kıyaslandığında lineer (134.1) ve 4. derece (135.96) fonksiyonlarda yüksek değerlere sahiptir. Bu değişkenliğin temel nedenleri arasında toprakların fiziko-kimyasal özellikleri arasındaki fraklılıklar, her bir toprağın gübreleme mazisinin farklı olması gibi etmenler sözkonusu olabilir. Diğer taraftan toprak pH' larındaki ekstrem farklılıklar direkt ya da dolaylı olarak P döngüsünde görev alan mikroorganizma çeşitliliğini ve aktivitesini de değiştirmektedir. Bu da kimyasal reaksiyonlar dışında mineralizasyon esaslı P katkısını önemli derecede etkileyecektir.

Çizelge 4.14. Farklı topraklarda kireçleme oranının fonksiyonu olarak NH_4F ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ait örnek içi varyans testi

Varyasyon kaynağı	NH_4Cl	Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F	P
NH_4F-P	Linear	1570209.134	1	1570209.134	6431.36	0.000
	Quadratic	196295.527	1	196295.527	649.89	0.000
	Cubic	3126.219	1	3126.219	13.604	0.000
	Order 4	4598.901	1	4598.901	32.207	0.000
	Order 5	55321.455	1	55321.455	151.50	0.000
	Order 6	429980.996	1	429980.996	1499.40	0.000
NH_4F-P * toprak	Linear	327400.131	10	32740.013	134.10	0.000
	Quadratic	306080.784	10	30608.078	101.34	0.000
	Cubic	18670.013	10	1867.001	8.124	0.000
	Order 4	194142.671	10	19414.267	135.96	0.000
	Order 5	264039.422	10	26403.942	72.307	0.000
	Order 6	427924.498	10	42792.450	149.22	0.000
NH_4F-P * kireç	Linear	544.291	3	181.430	0.743	0.529
	Quadratic	1672.278	3	557.426	1.846	0.145
	Cubic	7374.487	3	2458.162	10.697	0.000
	Order 4	8472.255	3	2824.085	19.778	0.000
	Order 5	1532.122	3	510.707	1.399	0.249
	Order 6	4770.992	3	1590.331	5.546	0.002
NH_4F-P * toprak * kireç	Linear	27319.866	30	910.662	3.730	0.000
	Quadratik	30043.398	30	1001.447	3.316	0.000
	Cubic	104142.255	30	3471.408	15.106	0.000
	Order 4	31577.221	30	1052.574	7.371	0.000
	Order 5	36600.899	30	1220.030	3.341	0.000
	Order 6	52115.032	30	1737.168	6.058	0.000
Hata (NH4F-P)	Linear	21485.106	88	244.149		
	Quadratic	26580.037	88	302.046		
	Cubic	20223.112	88	229.808		
	Order 4	12565.614	88	142.791		
	Order 5	32134.671	88	365.167		
	Order 6	25235.643	88	286.769		

Kireçleme ile ortaya çıkan zamansal değişim kübik ve 4. Derece fonksiyonla daha güçlü ifade edilebilir. Bu bağlamda doğrusal vve kuadratik denklemler değişimi açıklamak için yeterli değilidir ($0.145 < P < 0.529$). Üçlü interaksiyonda zamansal foksiyonlar önemli olmakla birlikte kübik fonksiyon dışında F değerleri < 7.371 olup

NH_4F-P (6431.36) ve kireçleme (134.1) nin doğrusal fonksiyonlarının F değerlerine göre çok düşüktür.



Şekil 4.5. Toprakların inkübasyon süresince NH4F-P fraksiyonundaki P konsantrasyonlarının değişimi

Toprakların inkübasyon süresince kireç dozundan bağımsız olarak zaman içerisindeki NH_4F-P fraksiyonundaki P konsantrasyonları Çizelge 4.15 te gösterilmiştir. Aynı veriler Şekil 4.5'te görselleştirilmiştir. Görüldüğü üzere fosfor konsantrasyonu inkübasyonu takip eden süreç içerisinde bir artış göstermiştir. Bu artışın temel nedeni kireçlemenin fonksiyonu olarak artan pH ile ya da redoks koşullarındaki değişimden dolayı asit topraklarda bulunan stabil Al-P lerin form değiştirmesi oabilir. Bu kapsamda Park ve Ro (2018) kireçleme yaptıkları toprakta Al-P bileşiklerinin kristalleşme derecesini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada, her nekadar zayıf pikler gözlemlense de, kristalin Al-P bileşiklerinin inkübasyonun 1. gününden itibaren amorf yapıya doğru dönüştüğünü sonrasında ise başka bir kristalin hidrate Al-P minerali olan

($AlPO_4$) belinite dönüştüğünü belirlemişlerdir. Bu da inkübasyon başlangıcındaki artışı ve sonrasında gözlenen azalmayı kısmen de olsa açıklayabilmektedir.

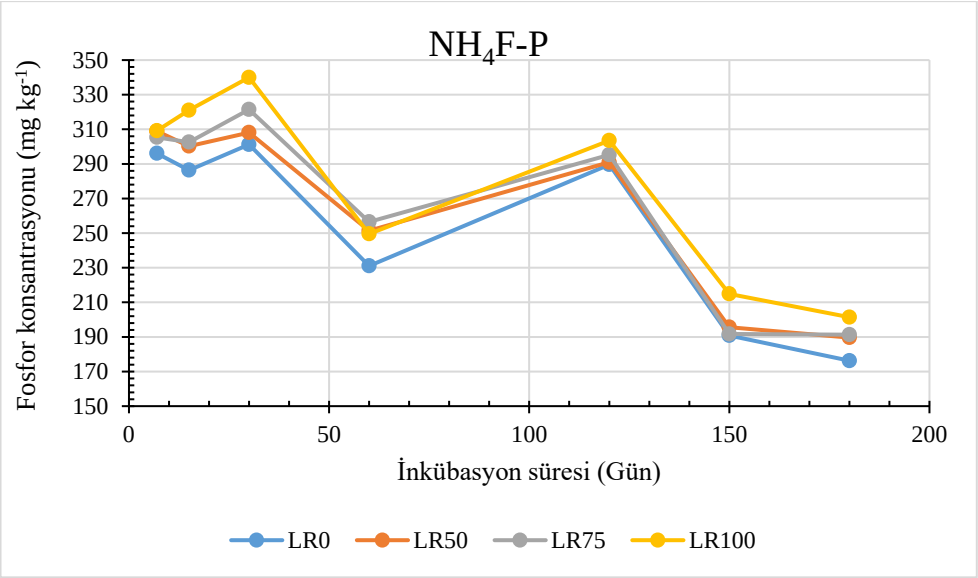
Çizelge 4.15. NH_4F-P fraksiyonunun topraklarda zamana bağlı değişimi

Zaman (Gün)	Topraklar											Ort.
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	
7	93.5	500.4	1180	124.5	147.5	145.4	189.8	196.9	281.8	327.8	163.1	304.6
15	115.9	498.0	1170	77.9	115.2	163.2	230.7	209.2	353.7	255.5	126.4	301.5
30	104.8	552.8	1224	153.8	181.5	174.1	200.5	204.1	305.2	269.1	121.4	317.4
60	113.9	575.4	1249	74.1	84.4	52.4	102.2	71.9	149.8	173.8	72.6	247.2
120	93.1	484.3	1172	122.1	165.4	175.9	221.2	260.4	328.9	161.7	46.7	293.8
150	93.5	487.3	1015	30.3	40.8	83.2	59.6	32.7	132.4	165.0	38.2	198.0
180	80.7	468.0	986	43.1	45.5	21.2	66.6	46.6	123.1	163.1	43.1	189.7
Ort.	99.3	509.4	1142	89.4	111.4	116.5	152.9	146.0	239.3	216.6	87.4	

Kireçleme dozlarının zamana bağlı ana etkileri incelendiğinde topraklardaki duruma benzer bir eğilimin olduğu gözlenmektedir (Çizelge 4.16, Şekil, 4.6). Yukarıdaki açıklama çerçevesinde artan oranda yapılan kireçleme mineral faz değişimlerini daha fazla tetiklediği ve bu bağlamda konsantrasyondaki farklılıkların daha bariz olduğu değerlendirilebilir. Diğer taraftan oklude olmuş fosfor fraksiyonlarının (indirgenebilir Fe-P fraksiyonu) çözünürlüğünde de bu süreçte artış olduğu bunun sonucunda bu fraksiyonun konsantrasyonun bir artış olabileceği bildirilmiştir (Park ve Ro, 2018). Yarayışlı fraksiyona en fazla katkıyı veren bu fraksiyon kireçlemenin etkisiyle 1. Ay civarlarında belirgin bir şekilde artış gösterirken takip eden süreçte yavaş yavaş azalmıştır.

Çizelge 4.16. NH_4F-P fraksiyonuna kireçleme oranının (LR) zamana bağlı etkisi

İnkübasyon Süresi (Gün)	LR0	LR50	LR75	LR100	Ortalama
7	296.1	308.9	305.4	309.2	304.9
15	286.4	300.3	302.5	321.0	302.6
30	301.2	308.1	321.4	340.0	317.7
60	231.1	251.4	256.5	249.6	247.1
120	289.6	291.0	295.3	303.5	294.8
150	190.8	195.6	191.7	214.9	198.3
180	176.3	189.6	191.3	201.4	189.7
Ortalama	253.1	263.6	266.3	277.1	



Şekil 4.6. NH_4F-P fraksiyonunun kireçleme oranının fonksiyonu olarak zamansal değişimi

4.4.3. NaOH ile ekstrakte edilebilen adsorbe edilmiş fraksiyon (Fe-P)

4.4.3.1. NaOH-Pi molibdat reaktif/inorganik fraksiyon

NaOH ile ekstrakte edilen normal şartlarda Al ve Fe oksitlerin yüzeylerine orta derecede enerji seviyesinde adsorbe edilmiş ve molibadat ile reaksiyon veren fosfor fraksiyonununa ait varyans analizi Çizelge 4.17' de verilmiştir. Bu fraksiyon öncesinde yapılan ektraksiyon (NH_4F-P) Al-P' leri büyük ölçüde ekstrakte ettiğinden (Kuo, 1996) bu fraksiyon daha fazla miktarda oklude olmamış Fe-P olarak ifade edilen kısımdan oluşmaktadır. Bu fraksiyona toprağın ve kireçeleme oranının ana etkisi son derece önemli bulunmuştur (P=0.000). Farklı oranlarda yapılan kireçelemenin etkisi toprak örneklerinde farklı etkiler gösterdiğinden interaksiyonun da etkisi son derece önemlidir (P=0.000). En fazla değişkenlik (F=9208.2) topraklarda gözlemlenmiştir. Kireçlemenin etkisi çok önemli olmakla beraber topraklar arasındaki fark çok daha bariz şekilde ortaya çıkmıştır ki bu da toprakların farklı yönetim ve bitki örtüsü altında olması, toprak oluşum sürecindeki etkenlerdeki farklık gibi nedenlerden ileri gelmektedir (Yang ve Post, 2011; Uygur vd., 2017a). Topraklarda özellikle de asit topraklarda fosforun önemli bir kısmının Fe-P fraksiyonunda olduğu ya da toprağa ilave edilen gübre fosforunun Fe oksitlere bağlandığı birçok araştırıcı tarafından bildirilmiştir (Crews vd., 1995; Cross ve Schlesinger, 1995; Yang ve Post, 2011; Eriksson vd., 2016; Gérard, 2016; Uygur vd., 2017a). Diğer taraftan termodinamik

açıdan asit topraklarda Fe-P mineralleri daha stabildir (Lindsay, 1979). Gerek orijinal toprakların pHsı ve diğer fiziko-kimyasal özelliklerinin farklılığı gerekse kireçleme ile oluşturulan farklılıklar orta derecede yarayışlı bu fraksiyonun miktarını önemli ölçüde değiştirmiştir.

Çizelge 4.17. Toprakların farklı kireçleme oranlarında NaOH ile ekstrakte edilen inorganik P fraksiyonuna (Pi) ait varyans analizi

Varyasyon kaynakları	Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F	P
Toprak	18108336.7	10	1810833.7	9208.2	0.000
Kireç	26775.7	3	8925.31	45.4	0.000
Toprak * Kireç	53835.5	30	1794.5	9.13	0.000
Hata	17305.7	88	196.6		

Nitekim yapılan Bonferroni çoklu karşılaştırması toprak örneklerinin özelliklerinin bu fraksiyonun miktarı üzerinde son derece etkili olduğunu ve bu bağlamda her bir toprağın farklı bir grupta yeraldığı ve oldukça geniş bir aralıkta (144.9-625.2 mg kg^{-1}) değişim gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.18). Toprakların bu fraksiyonda içermiş oldukları fosfor miktarları sırasıyla E7 144.9, E1 166.8, E5 195.1, E11 200.8, E10 218.0, E4228.8, E8 267.1, E7 310.3 E9 337.7, E3 484.5 ve E2 625.2 mg kg^{-1} bulunmuştur.

Çizelge 4.19' da kireçleme dozlarının oklude olmamış Fe-P fraksiyonuna olan ana etkisine ait Bonferroni testiyle yapılan ikili karşılaştırmalar verilmiştir. Çizelgenin incelenmesinden %50 ve 0 uygulamalarının istatistiksel olarak aynı olduğu; diğer uygulamaların ikili karşılaştırması sonucunda birbirinden farklı olduğu görünmektedir. Verma vd. (2005) yaptıkları çalışmada kireçleme ve gübrelemenin birlikte yapıldığı uygulamada kontrole göre NaOH-Pi fraksiyonunun arttığını bildirmişlerdir. Bu fraksiyon özellikle yüksek gübrelemenin yapıldığı tarım sistemlerinde ya da topraklarda daha yüksek olmakta ve fosforun biriktiği ana fraksiyon olarak değerlendirilmektedir. Organik madde ya da çiftlik gübresi uygulamaları toprakta bu fraksiyonun azalmasına neden olmaktadır (Zhang ve MacKenzie, 1997; Xie vd., 1991). Bu davranışın temel nedeni ilave edilen organik anyonların Fe ve Al oksitlerin P adsorpsiyon yüzeylerine bağlanması ve P nin desorpsiyonuna neden olması ile ilgilidir (Moradi vd., 2011; Uygur ve Karabatak, 2009).

Çizelge 4.18. Toprak örneklerinin NaOH ile ekstrakte edilen inorganik P fraksiyonuna ana etkisinin Bonferroni testi ile çoklu karşılaştırması ile oluşan gruplar

	Gruplar										
Toprak	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
E7	144.9k										
E1		166.8j									
E5			195.1i								
E11				200.8h							
E10					218.0g						
E4						228.8f					
E8							267.1e				
E7								310.3d			
E9									337.7c		
E3										484.5b	
E2											625.2a
P	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

NaOH-Pi fraksiyonunun inkübasyon süresince değişimi farklı üstel fonksiyonlarla ifade edilebileceği denekler içi varyans analizinde görülmektedir (Çizelge 4.20). Bu fraksiyon en güçlü şekilde doğrusal fonksiyon ile tahmin edilebilir (F=5852.5). Topraklardaki değişim ise lineer, kuadratik ve 6. derece fonksiyonla tahmin edilebilir ancak kullanım kolaylığı açısından ilk ikisi daha avantajlıdır. NaOH-Pi x kireç interaksiyonu her nekadar önemli ise de burada foksiyonlara ait F değerleri göreceli olarak daha düşüktür.

Çizelge 4.19. Kireçleme oranının NaOH ile ekstrakte edilen inorganik P konsantrasyonuna etkisinin Bonferroni testi ile ikili karşılaştırması

(I) LR	**(J) LR**	**Ortalama fark (I-J)**	**Std. hata**	**P**	**95% Güven aralığı**	
					Alt sınır	**Alt sınır**
0	50	.5191	1.305	1.000	-3.003	4.041
	75	-5.331*	1.305	0.001	-8.853	-1.809
	100	-12.86*	1.305	0.000	-16.38	-9.333
50	0	-.5191	1.305	1.000	-4.041	3.003
	75	-5.850*	1.305	0.000	-9.372	-2.328
	100	-13.37*	1.305	0.000	-16.90	-9.852
75	0	5.331*	1.305	0.001	1.809	8.853
	50	5.850*	1.305	0.000	2.328	9.372
	100	-7.524*	1.305	0.000	-11.05	-4.0023
100	0	12.86*	1.305	0.000	9.333	16.38
	50	13.37	1.305	0.000	9.852	16.90
	75	7.524*	1.305	0.000	4.002	11.05

* P<0.05 te fark önemlidir. * P<0.05 te fark önemlidir. ** Parentez içindeki rakamlar uygulamanın ortalama fraksiyon konsantrasyonudur (mg kg^{-1}).

Çizelge 4.20. Farklı topraklarda kireçleme oranının fonksiyonu olarak NaOH ile ekstrakte edilen inorganik P fraksiyonuna ait örnek içi varyans testi

Varyasyon kaynakları	NaOH-Pi	Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F	P
NaOH-Pi	Linear	1232062.8	1	1232062.8	5852.5	0.000
	Quadratic	445929.3	1	445929.3	1675.8	0.000
	Cubic	284363.7	1	284363.0	842.9	0.000
	Order 4	368583.8	1	368583.8	1607.6	0.000
	Order 5	1240.01	1	1240.01	3.327	0.072
	Order 6	16497.6	1	16497.6	74.91	0.000
NaOH-Pi * toprak	Linear	413448	10	41344.8	196.4	0.000
	Quadratic	310438	10	31043.8	116.72	0.000
	Cubic	141892	10	14189.2	42.062	0.000
	Order 4	69173	10	6917.3	30.17	0.000
	Order 5	80860	10	8086.0	21.70	0.000
	Order 6	273453	10	27345.3	124.16	0.000
NaOH-Pi * kireç	Linear	2232.9	3	744.301	3.536	0.018
	Quadratic	6962.66	3	2320.89	8.722	0.000
	Cubic	6835.34	3	2278.45	6.754	0.000
	Order 4	1350.18	3	450.06	1.963	0.125
	Order 5	15048.4	3	5016.1	13.46	0.000
	Order 6	877.77	3	292.59	1.329	0.270
NaOH-Pi * toprak * kireç	Linear	28854.7	30	961.82	4.569	0.000
	Quadratic	21568.9	30	718.96	2.702	0.000
	Cubic	55574.5	30	1852.5	5.492	0.000
	Order 4	26050.8	30	868.36	3.787	0.000
	Order 5	38301.1	30	1276.7	3.426	0.000
	Order 6	43457.3	30	1448.6	6.577	0.000
Hata (**NaOH-Pi)**	Linear	18525.7	88	210.52		
	Quadratic	23416.9	88	266.10		
	Cubic	29685.6	88	337.34		
	Order 4	20176.2	88	229.27		
	Order 5	32796.0	88	372.68		
	Order 6	19380.9	88	220.24		

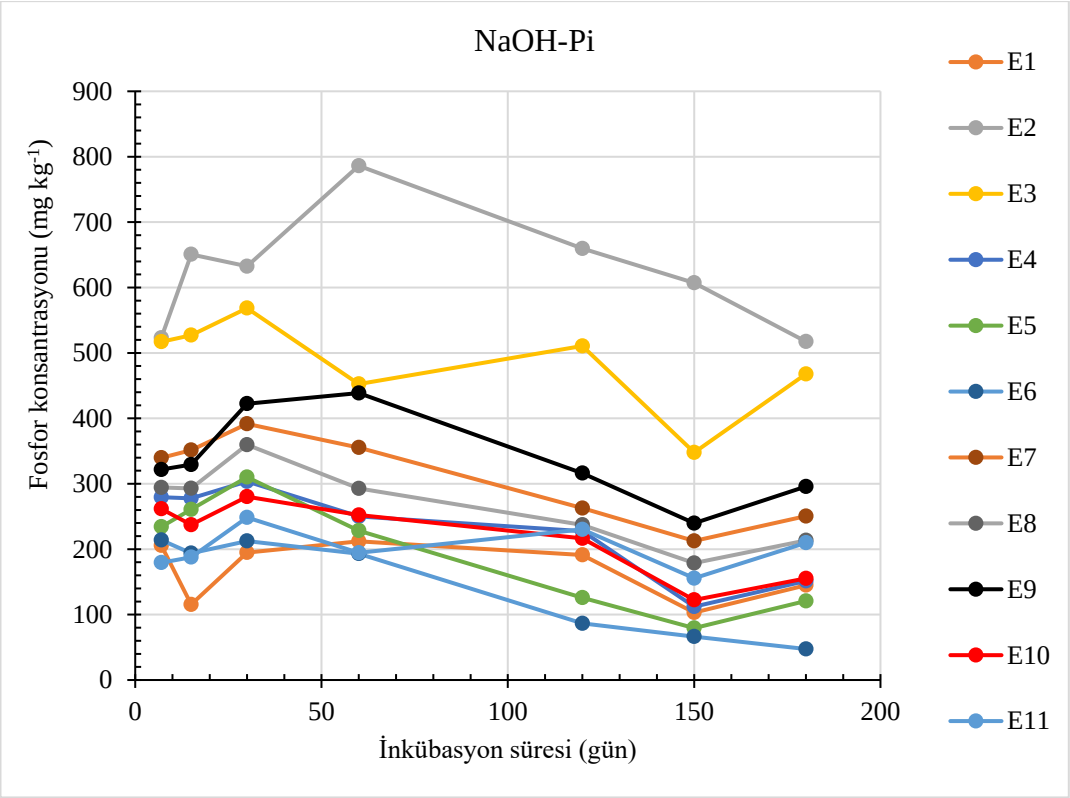
Tek tek toprakların NaOH ile ekstrakte edilebilen ve molibdat ile kompleks oluşturan P miktarının inkübasyon süresince değişimi Çizelge 14.21 ve Şekil 4.7 de verilmiştir. Genelde 30-60 güne kadar olan süreçte toprakların bazılarında artış bazılarında ise azalma gerçekleşmiştir. İnkübasyonun ilerleyen aşamalarında ise kararlı bir şekilde azalma meydana gelmiştir. Bu durum gerek kireçlemenin oluşturduğu gerekse sürekli nem seviyesinin yüksek olmasının getirdiği değişiler neticesinde katı fazlarda

meydana gelen çözünme ve çökelme ya da artan pH nın etkisiyle çözünürlüğü aran organik maddenin P desorpsiyonuna neden olması ve bu P nin de diğer fazlara doğru geçiş yapması ile ilgili olabilir. Gerek kireçleme (Kacar, 2013) gerekse kısmen indirgen koşullar pH da artışa neden olmaktadır (Ören vd., 2018). Bu da ilerleyen aşamalarda oluşan sekonder Al/Fe/Mn çökelleri veya Ca-P fraksiyonu gibi bileşenlerin etksiyle Fe-P fraksiyonunda azalaya neden olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.21. NaOH-Pi fraksiyonunun topraklarda zamana bağlı değişimi

İnk. Süresi (Gün)	**Topraklar**											
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	Ort.
7	205.8	523.1	517.1	279.5	234.3	214.0	339.7	294.4	321.7	261.6	179.5	306.4
15	115.4	650.7	527.2	277.7	260.8	193.9	351.5	293.0	329.3	237.3	187.7	311.3
30	194.9	632.4	568.5	303.5	310.2	212.5	391.6	359.7	422.4	280.3	248.5	356.8
60	212.1	786.2	452.6	250.0	228.4	193.2	355.4	292.9	438.7	252.3	194.5	332.4
120	191.2	659.7	510.7	227.5	125.8	86.5	262.8	237.1	316.3	216.5	230.3	278.6
150	103.1	607.2	347.9	112.2	79.4	66.4	212.6	178.8	239.8	122.4	155.6	202.3
180	144.9	517.4	467.8	151.4	120.9	47.4	250.6	213.5	295.8	155.4	209.8	234.1
Ort.	166.8	625.2	484.5	228.8	194.2	144.9	309.2	267.1	337.7	218.0	200.8	

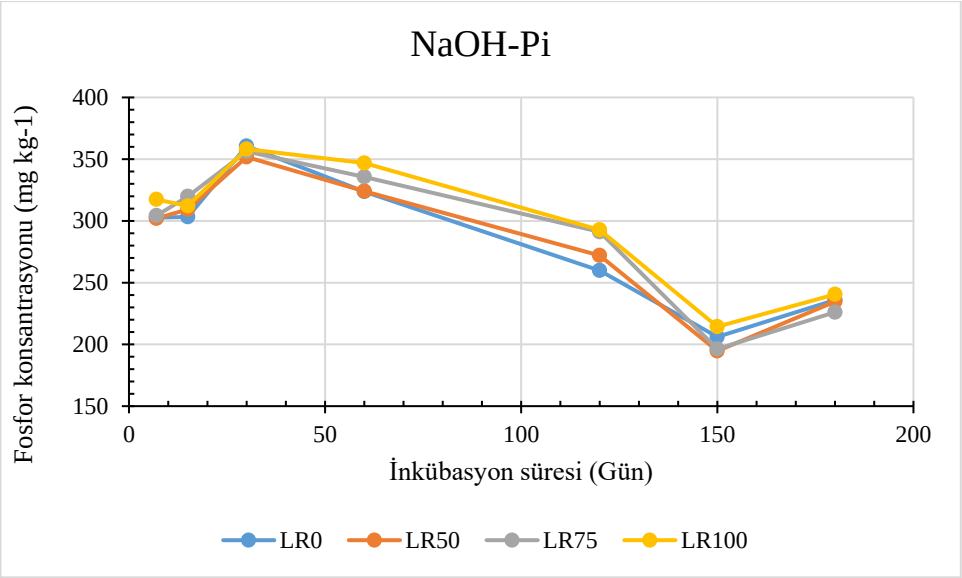
Farklı kireçleme oranlarının zamana bağlı olarak NaOH-Pi fraksiyonuna etkisi Çizelge 4.22 ve Şekil 4.8 verilmiştir. Artan kireçleme ile bu fraksiyondaki fosfor miktarı artış göstermiştir. Ortalama konsantrasyonlar 284.1-297.4 mg kg^{-1} sınırlarında değişim göstermiştir. Kısa vadedeki değişim nispeten sınırlı kalırken 30-60. Günlerde bir artış eğilimi gözlenmektedir. Sonrasında ise azalma eğilimi başattır.



Şekil 4.7. Toprakların inkübasyon süresince NaOH-Pi fraksiyonundaki P konsantrasyonlarının değişimi

Çizelge 4.22. NaOH-Pi fraksiyonuna kireçleme oranının (LR) zamana bağlı etkisi

İnkübasyon Süresi (Gün)	LR0	LR50	LR75	LR100	Ortalama
7	302.7	302.0	304.3	317.4	306.6
15	303.2	309.3	319.8	312.1	311.1
30	360.6	351.8	356.2	358.2	356.7
60	323.7	324.0	335.7	346.9	332.6
120	259.9	272.0	291.1	292.7	278.9
150	206.1	194.7	196.3	214.4	202.9
180	235.9	234.7	226.0	240.5	234.3
Ortalama	284.6	284.1	289.9	297.4	



Şekil 4.8. NaOH-Pi fraksiyonunun kireçleme oranının fonksiyonu olarak zamansal değişimi

4.4.3.2. NaOH-Po organik fraksiyon

NaOH yüksek pH' sı nedeniyle önemli miktarda organik bileşenleri de çözebilen bir çözeltidir. Bu fraksiyonda direk molibdat ile reaksiona giren P' nin dışındaki organik bileşenlerin yapısında bulunan P miktarı ekstraktın yakılarak içermiş olduğu toplam P belirlendikten sonra bu değerden NaOH-Pi konsantrasyonları çıkartılarak elde edilmektedir. NaOH-Po fraksiyonundaki P konsantrasyonlarına ait varyans analiz tablosu Çizelge 4.23' te verilmiştir. Çizelgede varyans unsurlarının ana etkileri ve interaksiyon etkilerinin çok önemli derecede fraksiyon miktarını etkilediği belirlenmiştir ($P<0.000$). Bu bağlamda değişkenlik, en fazla toprakların özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Nitekim farklı topraklarda bu fraksiyon 27.41 mg kg^{-1} gibi analiz hatası olarak kabul edilebilecek düşük seviyelerden 227.8 mg kg^{-1} gibi oldukça yüksek seviyelere doğru değişim göstermektedir (Çizelge 4.24) Zira toprakların organik karbon içerikleri %0.91-5.78 arasında geniş bir sınırda değişim göstermektedir. Diğer taraftan toprakların potansiyel asitliklerinin farklı olması (Çizelge 4.1) ve değişen oranlarda kireçlenemesi değişen miktarlarda NaOH' nin nötralizasyonunu beraberinde getirmektedir ki bu da alkali çözelti ile çözünür hale gelen organik madde miktarında önemli derecede farklılığa neden olmaktadır. Kuvetli alkali çözeltiler organik maddeden humik ve fulvik asitleri çözebilmektedir. Diğer taraftan inorganik fosfat anyonu Al ve Fe bileşikleri tarafından adsorbe edilirken; organik fosfat genellikle topraklarda humik maddelerle ile birlikte bulunmaktadır

(O'Halloran vd., 1987). Bu fraksiyon toprağa direk organik madde eklenmesi, ticari gübrelemenin yapılması, kireçlemenin yapılması ve ugulanan tarımsal teknikler gibi faktörlerin etkisiyle değişim gösterebilmektedir. Ticari gübreleme yapılan yetiştiricilik koşullarında artan biyomas nedeniyle toprağa ilave olan organik kalıntıların bu fraksiyonu arttırdığı bildirilmiştir (Verma vd., 2005). Diğer taraftan Uygur ve Karabatak (2009) yatıkları çalışmalarda farklı kompost ve çiftlik gübresi uygulamasının bu fraksiyonu (NaOH-P) arttırdığını tespit etmişlerdir. Mahdi ve Uygur (2018) yaptıkları çalışmada kireçli topraklarda NaOH-Po fraksiyonun çok düşük oranlarda bulunduğunu bildirmişlerdir. Şüphesiz ki kireçli toprakların ve ektsraksiyonun alkali doğası işlem sırasında çözünebilen organik maddenin miktarını önemli derecede değiştirecektir. Ancak organik maddesi yüksek olan özellikle asit karakterli topraklarda ekstrakte edilen organik yapılar artacağı için NaOH-Po fraksiyonun da artması beklenen bir durumdur. Artan miktarlardaki kireçleme de ekstraksiyonda ortam alkaliliğini arttıracağından kireçleme uygulamasından kaynaklanan bir farklılığında ortaya çıkması muhtemeldir. Bu fraksiyonun topraklardaki miktarı Kiflu vd. (2017) tarafından bildirilen değerlere (35.2-41.5 mg kg^{-1}) oldukça yakındır. Ancak, E2 nolu toprak belirgin derecede yüksektir. Bu durumda toprağın organik nadde kapsamı, sürekli bitki örtü altında olması nedeniyle artan organik madde ilavesi, inkübasyon sırasında göreceli olarak daha fazla organik maddenin mineralize olması, bitki örtüsündeki farklılık gibi faktörlerin etkili olabileceği düşünülmektedir (Hartono vd., 2000; Sollomon vd., 2002; Shen vd., 2011; Jokubauskaite vd., 2015; Kiflu vd., 2017). Hatta inkübasyon sırasında artan mikroorganizma miktarı da bu fraksiyona katkı sağlayabilmektedir (Shen vd., 2011).

Çizelge 4.23. Toprakların farklı kireçleme oranlarında NaOH ile ekstrakte edilen organik P fraksiyonuna (Po) ait varyansanalizi

Varyasyon kaynakları	Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F	P
Toprak	2845483.7	10	284548.4	777.3	0.000
Kireç	11203.6	3	3734.53	10.20	0.000
Toprak * Kireç	159173.2	30	5305.77	14.50	0.000
Hata	32212.5	88	366.051		

Kireçleme uygulamaları bu fraksiyondaki fosfor miktarını önemli derecede değiştirmiştir (Çizelge 4.24). Bonferroni ikili karşılaştırmaları değerlendirildiğinde kontrol ile LR50 uygulamalarının benzer olduğu görülmektedir. Ancak LR75 ve LR

100 uygulamaları kontrole göre daha düşüktür. Bu da zaman içerisinde bu fraksiyonun özellikle diğer fraksiyonlara geçiş yaptığını göstermektedir.

Çizelge 4.24. Toprak örneklerinin NaOH ile ekstrakte edilen organik P fraksiyonuna ana etkisinin Bonferroni testi ile çoklu karşılaştırması ile oluşan gruplar

	Gruplar						
Toprak	1	2	3	4	5	6	7
E6	27.41g						
E1	27.45g						
E5	32.59fg	32.59f					
E10		34.16f					
E4		35.18f					
E7			45.72e				
E11			50.05de	50.05d			
E9				55.35cd	55.35c		
E8					57.20c		
E3						96.20b	
E2							227.8a
P	0.101	0.414	0.146	0.076	0.534	1.000	1.000

Çizelge 4.25. Kireçleme oranının NaOH ile ekstrakte edilen organik P konsantrasyonuna etkisinin Bonferroni testi ile ikili karşılaştırması

		Ortalama fark			95% Güven aralığı	
(I) LR	(J) LR	(I-J)	Std. hata	P	Alt sınır	Alt sınır
0 (67.16)	50	2.394	1.780	1.000	-2.411	7.200
	75	8.737*	1.780	0.000	3.932	13.543
	100	6.921*	1.780	0.001	2.116	11.727
50 (64.76)	0	-2.394	1.780	1.000	-7.200	2.411
	75	6.343*	1.780	0.004	1.538	11.148
	100	4.527	1.780	0.076	-0.278	9.332
75 (58.42)	0	-8.737*	1.780	0.000	-13.543	-3.932
	50	-6.343*	1.780	0.004	-11.148	-1.538
	100	-1.816	1.780	1.000	-6.621	2.989
100 (60.23)	0	-6.921*	1.780	0.001	-11.727	-2.116
	50	-4.527	1.780	0.076	-9.332	0.278
	75	1.816	1.780	1.000	-2.989	6.621

* P<0.05 te fark önemlidir. * P<0.05 te fark önemlidir. ** Parentez içindeki rakamlar uygulamanın ortalama fraksiyon konsantrasyonudur (mg kg^{-1}).

NaOH-Po fraksiyonun zamana bağlı değişimine ait varyans analizi Çizelge 4.26' da verilmiştir. Lineer fonksiyana ait F değerinin diğer fonksiyonlardan çok daha yüksek olması bu fraksiyonun zamansal değişiminin lineer bir fonksiyonla yüksek bir doğrulukla tahmin edilebileceğini göstermektedir. Diğer taraftan 6 dereceye kadar olan fonksiyonların hepsi istatistiki anlamda son derece yüksek P değeri (P<0.001)

vermiştir. Toprak x NaOH-Po interaksiyonu da zamanın lineer, kübik ve 6. derece fonksiyonlarıyla çok daha yüksek F değeri vermiştir. NaOH-Po x kireçleme oranı ise önemli olmakla beraber göreceli olarak daha düşük F değerleri vermiştr. Burada da lineer ve kübik fonksiyonlar kullanım kolaylığı açısından ön plana çıkmıştır.

Çizelge 4.26. Farklı topraklarda kireçleme oranının fonksiyonu olarak NaOH ile ekstrakte edilen organik P fraksiyonuna ait örnek içi varyans testi

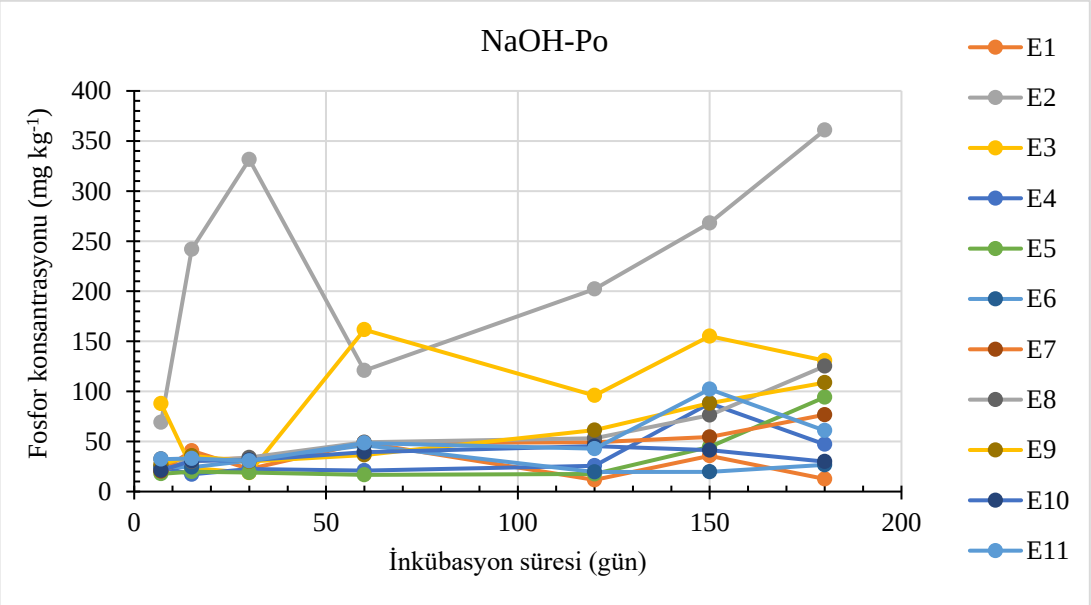
Varyasyon kaynakları	NaOH-Po	Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F	P
NaOH-Po	Linear	347794.5	1	347794.5	1531.7	0.000
	Quadratic	12180.9	1	12180.9	53.0	0.000
	Cubic	9005.9	1	9005.9	38.4	0.000
	Order 4	9222.7	1	9222.7	31.1	0.000
	Order 5	13150.3	1	13150.3	31.9	0.000
	Order 6	4387.4	1	4387.39	20.8	0.000
NaOH-Po * toprak	Linear	246284.8	10	24628.5	108.5	0.000
	Quadratic	41069.5	10	4107.0	17.9	0.000
	Cubic	376452.3	10	37645.2	160.7	0.000
	Order 4	113598.2	10	11359.8	38.3	0.000
	Order 5	33146.4	10	3314.6	8.1	0.000
	Order 6	200225.5	10	20022.6	94.8	0.000
NaOH-Po* kireç	Linear	5903.6	3	1967.9	8.667	0.000
	Quadratic	1321.4	3	440.5	1.916	0.133
	Cubic	7365.3	3	2455.1	10.48	0.000
	Order 4	1050.4	3	350.1	1.181	0.322
	Order 5	12228.0	3	4076.0	9.901	0.000
	Order 6	7247.6	3	2415.9	11.44	0.000
NaOH-Po * toprak * kireç	Linear	34380.6	30	1146.0	5.047	0.000
	Quadratic	59270.8	30	1975.7	8.595	0.000
	Cubic	47685.1	30	1589.5	6.784	0.000
	Order 4	15547.4	30	518.2	1.748	0.023
	Order 5	54119.1	30	1804.0	4.382	0.000
	Order 6	36049.3	30	1201.6	5.692	0.000
Hata (NaOH-Po)	Linear	19981.2	88	227.1		
	Quadratic	20229.2	88	229.9		
	Cubic	20617.7	88	234.3		
	Order 4	26085.7	88	296.4		
	Order 5	36227.4	88	411.7		
	Order 6	18578.6	88	211.1		

Toprakların inkübasyon süresince NaOH-Po fraksiyonunda içerdikleri fosfor miktarları Çizelge 4.27 de verilmiştir. Genelde bir dalgalanma olmakla beraber inkübasyonun başlangıcında düşük olan değerler inkübasyon süresinin fonksiyonu olarak artış eğilimi göstermişlerdir ve bu artışlar genelde lineer denklemlerle ifade

edilebilecek niteliktedir (Çizelge 4.26). 2 nolu toprak dışındaki topraklar genelde göreceli olarak daha düşük bir ortalamaya sahiptir. Bu toprak diğerlerinden ayrımlı olarak yüksek miktarda toplam ve yarayışlı Mn içermektedir (Çizelge 4.2). Nemli koşullarda inkübasyonla yeterli elektron verici organik maddenin bulunması durumunda P' ye ilgisi yüksek olan Mn' nin çözünürleşmesi neticesinde bu fraksiyonda artış olabilir. Nitekim bu toprak inkübasyonun 7. gününden sonra belirgin bir artış göstermiş ve dalgalanmalar olmakla beraber inkübsayon süresince yüksek konsantrasyonda NaOH-Po içermiştir. Her nekadar elde veri olmasada bu durum bu toprakta artan mikrobiyal aktivite ile ilişkili olabilir (Jokubauskaite vd., 2015; Kiflu vd., 2017).

Çizelge 4.27. NaOH-Po fraksiyonunun topraklarda zamana bağlı değişimi

Zaman (Gün)	Topraklar											
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	Ort.
7	20.4	69.1	87.9	24.6	17.8	24.6	20.3	32.5	27.1	21.1	32.3	34.3
15	40.7	241.8	23.5	17.2	19.8	24.4	32.1	29.8	35.6	30.7	33.1	48.1
30	22.5	331.5	18.7	22.6	19.0	30.9	33.1	34.0	30.0	31.3	30.7	54.9
60	48.7	120.9	161.6	20.9	16.7	46.2	48.5	49.2	36.4	39.3	48.5	57.9
120	11.7	202.2	95.9	25.8	17.5	19.6	49.2	53.3	61.3	45.3	42.8	56.8
150	35.7	268.1	155.2	88.1	44.5	19.7	54.5	76.3	88.2	41.3	102.2	88.5
180	12.6	360.9	130.7	47.2	94.2	26.6	76.7	125.2	108.8	30.0	60.9	97.6
Ort.	27.4	227.8	96.2	35.2	32.8	27.4	44.9	57.2	55.4	34.2	50.1	

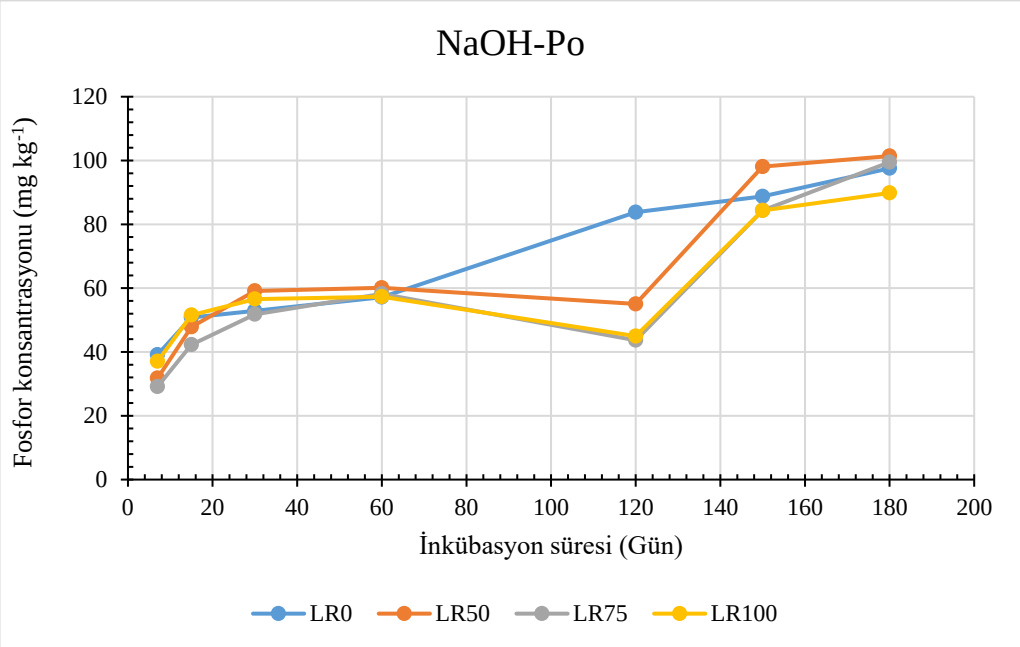


Şekil 4.9. Toprakların inkübasyon süresince NaOH-Po fraksiyonundaki P konsantrasyonlarının değişimi

Kireçleme dozlarının zamana bağlı NaOH-Po miktarına etkisi Çizelge 4.28 ve Şekil 4.10' da verilmiştir. Zamana bağlı olarak sürekli bir artış eğilimi sözkonudur. İnkübasyon başlangıcında genelde dalgalanma daha fazla iken; inkübasyonun sonuna doğru artış eğlimi daha bariz olarak değerlendirilmiştir. Kontrol uygulamasında ise sürekli artış gözlenmiştir. Bu da bu fraksiyondaki değişimin daha ziyade mikrobiyal faaliyetlerden kaynaklanabileceği fikrini güçlendirmiştir. Kireçlemenin artışıyla azalan fraksiyon mikroorganizma faaliyetiyle göreceli daha hızlı ayrıştığı düşünülen bu fraksiyonun diğer fraksiyonlara geçmiş olabileceğini işaret etmektedir.

Çizelge 4.28. NaOH-Po fraksiyonuna kireçleme oranının (LR) zamana bağlı etkisi

İnkübasyon Süresi (Gün)	LR0	LR50	LR75	LR100	Ortalama
7	39.1	31.8	29.2	37.1	34.3
15	50.8	47.8	42.3	51.6	48.1
30	52.9	59.1	51.8	56.6	55.1
60	57.2	60.1	58.2	57.3	58.2
120	83.8	55.0	43.7	45.0	56.9
150	88.8	98.1	84.4	84.3	88.9
180	97.5	101.4	99.5	89.8	97.1
Ortalama	67.2	64.8	58.4	60.2	



Şekil 4.10. NaOH-Po fraksiyonunun kireçleme oranının fonksiyonu olarak zamansal değişimi

4.4.4. Sitrat-bikarbonat-ditionit ile ekstrakte edilebilen Fe-P fraksiyonu

Sitrat-bikarbonat-ditionit ektraksiyonu toprakta bulunan serbest demir oksitleri indirgeyerek çözen bir yöntemdir. Dolayısıyla zaman içerisinde toprakta çökelen aynı zamanda Fe oksitlerle oklude olmuş fosfor fraksiyonu da bu ektraksiyonla çözelti fazına geçirilebilmektedir. Toprakların farklı kireçleme oranlarında CBD-P fraksiyonunda bulunan fosfor miktarına ilişkin varyans analizi Çizelge 4.29'da verilmiştir. Toprakların birbirlerinden son derece ayrımlı olduğu ($P<0.000$) kireç uygulamalarının ana etkisinin çok önemli olduğu ($P=0.001$); ancak interaksiyon etkisinin önemsiz olduğu belirlenmiştir. Bu durumdan toprak yapan faktörlerin etkisiyle her bir toprağın farklı bir mineralojik ve fiziko-kimyasal özelliklere sahip olması, uygulanan tarımsal pratiklerin farklı olması gibi nedenler sorumlu tutulabilir. Çizelge 4.2 incelendiğinde topraklar arasındaki ekstrem farklılıklar net bir şekilde görülmektedir. Diğer taraftan toprakların toplam demir içerikleri 24837-26913 mg kg^{-1} aralığında oldukça dar bir sınırda değişim göstermektedir. Ancak her bir toprağa uygulanan fosfor miktarı belirgin bir şekilde birbirinden farklıdır. Zira ileri derecede ayrışmaya uğramış tarım dışı doğal topraklarda genelde toplam fosfor içeriği önemli oranda düşüktür (Yang ve Post, 2011). Ancak gerek çay tarımı gerekse fındık tarımının uzun yıllardır yapıldığı bu topraklarda (Çizelge 4.1) yüksek miktarlarda fosfor birikmesi sözkonusudur. Zira gübre ile toprağa ilave edilen fosfor asit topraklarda termodinamik açıdan en stabil mineral olan Fe-P minerallerine dönüşmektedir (Lindsay, 1979). Dolayısıyla her nekadar toprak oluşum sürecinin mevcut değişkenlikte bir rolü olsa da asıl etki gübreleme ile ortaya çıkmaktadır. Nitekim Kiflu vd. (2017) yapmış oldukları çalışmada organik ve ticari gübreleme neticesinde Fe-P fraksiyonun miktarında artış belirlemiştir. Hatta Uygur ve Karabatak (2009) kireçli topraklara organik kompost uyguladıklarında kısa süreli de olsa indirgenebilir Fe' ye bağlı fosfor miktarında artış belirlemişlerdir.

Toprakların CBD-P fraksiyonundaki fosfor konsantrasyonları 230.5-584.1 mg kg^{-1} arasında değişim göstermiştir. Topraklardan kaynaklanan varyans çok yüksek olduğu için çoklu karşılaştırmada 6 adet homojen grup oluşmuştur. E1, E2, E3, E4 ve E 10 tekbaşlarına bir grupta yeralırken; diğer toprak numuneleri aynı grupta yer almıştır.

Çizelge 4.29. Toprakların farklı kireçleme oranlarında CBD ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna (CBD-P) ait varyans analizi

Varyasyon kaynakları	**Kareler toplamı**	**df**	**Kareler ortalaması**	**F**	**P**
Toprak	9450557.8	10	945055.8	126.5	0.000
Kireç	132586.7	3	44195.6	5.92	0.001
Toprak * Kireç	343751.5	30	11458.4	1.53	0.064
Hata	657297.2	88	7469.3		

Çizelge 4.30. Toprak örneklerinin sitrat-bikarbonat-dithionit ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ana etkinin Bonferroni testi ile çoklu karşılaştırması

	Gruplar					
Toprak	1	2	3	4	5	6
E1	230.5f					
E7		282.6e				
E6		283.6e				
E5		284.7e				
E9		301.5e				
E11		301.9e				
E9		312.5e				
E10			359.7d			
E2				445.3c		
E3					472.4b	
E4						584.1a
P	1.000	.051	1.000	1.000	1.000	1.000

Bu fraksiyonun yüksek olduğu toprakların yarayışlı fosfor konsantrasyonlarının da genelde yüksek olduğu gözlenmiştir. Örneğin E2, E3 ve E 10 nolu toprakların yarayışlı fosfor içerikleri 97.6-196.8 mg kg^{-1} aralığında olduğu ve ağır fosforlu gübrelemenin yapıldığı topraklardır. Fe-P' nin termodinamik stabilitesi nedeniyle de ilave edilen gübre fosforunun nihayette bu fraksiyonda toplanma eğilimi gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu durum Lindsay (1979), Verma vd. (2005), ve diğer birçok araştırıcının bildirdikleri ile uyumludur.

Kireçleme ile bu fraksiyondaki fosfor miktarı önemli ölçüde değişim göstermektedir. Düşük oranda yapılan kireçlemede bu fraksiyondaki P miktarı artarken yükselen oranlarda yapılan kireçleme uygulamalarında bu fraksiyonun azaldığı belirlenmiştir. LR100 uygulamasında en düşük ortalamalar elde edilmiştir. Bu durum kireçleme ile artan pH nedeniyle çözünür durumda bulunan Fe' nin hidroksitler şeklinde çökelmesi; aynı zamanda artan fosfor çözünürlüğü neticesinde fosforla birlikte Fe'nin de çökelmesi ile açıklanabilir. Zira nötre yakın pH' larda termodinamik açıdan stabilitesi artan karbonatlara bağlı apatit benzeri mineral oluşumları Ca yetersizliği nedeniyle düşük pH' larda yeterince oluşmamakta ya da oluşanların da stabilitesi düşük olması

nedeniyle en stabil faz olan Fe-P oluşumu teşvik edilmiş olabilir. Artan kireçleme, pH ve Ca miktarıyla Ca-P minerallerinin stabilitesi arttığından ve aynı zamanda artan pH ile Fe-P fraksiyonunun çözünme eğilimi arttığından bu fraksiyonun miktarında bir azalma gözlemlenmiştir. Bu durum Lindsay (1979)'da verilen toprakta fosfor minerallerinin çözünürlük diyagramında belirgin bir şekilde gözlemlenebilir. Nitekim bir çok literatürde topraklarda yarayışlı P'nin en yüksek olduğu pH sınırları nötrale yakın pH değerlerdir. Bu pH değerlerinde Fe-P ve Al-P minerallerinin çözünürlüğü maksimum iken; Ca-P minerallerinin stabilitesinin artmaya başladığı sınır değerdir. Dolayısıyla P'nin çözünürlüğü bu sınırlarda maksimum olmaktadır. Bu bağlamda Bölüm 4.4.5' te kireçleme ile artan Ca-P miktarları göz önünde bulundurulmalıdır. Diğer taraftan toprakların sürekli olarak nemli tutulması redoks potansiyelinin de düşmesine neden olmaktadır (Ören vd., 2018). Bu durum topraktaki oklude olmuş fosforu da içeren Fe oksitlerin zamanla bir kısmının çözünmesine neden olmaktadır (Ören vd., 2018). Sonuç olarak bu süreçte çözünen P' nin, stabilitesi yüksek diğer fraksiyonlara doğru geçişini tetikleyebilir. Ayrıca artan pH ile çözelti fazında fosfat anyonlarının türünün değişmesi ve $H_2PO_4^{-1}$ ve HPO_4^{-2} türlerinin baskın olması da minerallerin çözünürlük ilişkilerini etkilediği söylenebilir (Lindsay, 1979; Usta 1995).

Çizelge 4.31. Kireçleme oranının sitrat-bikarbonat-dithionit ile ekstrakte edilen P konsantrasyonuna etkisinin Bonferroni testi ile ikili karşılaştırması

					95% Güven aralığı	
(I) LR**	(J) LR	Ortalama fark (I-J)	Std. hata	P	Alt sınır	Alt sınır
0 (351.6)	50	-12.56	8.042	0.732	-34.26	9.15
	75	-4.228	8.042	1.000	-25.93	17.48
	100	20.03	8.042	0.088	-1.68	41.73
50 (364.2)	0	12.56	8.042	0.732	-9.15	34.26
	75	8.331	8.042	1.000	-13.38	30.04
	100	32.58*	8.042	0.001	10.88	54.29
75 (355.8)	0	4.228	8.042	1.000	-17.48	25.93
	50	-8.331	8.042	1.000	-30.04	13.38
	100	24.25*	8.042	0.020	2.55	45.96
100 (331.6)	0	-20.03	8.042	0.088	-41.73	1.68
	50	-32.58*	8.042	0.001	-54.29	-10.88
	75	-24.25*	8.042	0.020	-45.96	-2.55

* P<0.05 te fark önemlidir. * P<0.05 te fark önemlidir. ** Parentez içindeki rakamlar uygulamanın ortalama fraksiyon konsantrasyonudur (mg kg^{-1}).

NaOH-Pi fraksiyonunun inkübasyon süresince değişimi farklı üstel fonksiyonlarla ifade edilebileceği denekler içi varyans analizinde görülmektedir (Çizelge 4.32). Bu

fraksiyon en güçlü şekilde doğrusal fonksiyon ile tahmin edilebilir (F=3991.2). Topraklardaki değişimin zamansal fonksiyonları, hepsinin de çok önemli olmasına rağmen, 5. dereceye kadar giderek azalan bir tahmin potansiyeline sahiptir zira F değerleri azalmaktadır. Ancak 6. fonksiyon 1030.6 F değeriyle çok önemlidir, fakat kullanımı kolaylığı ve parametrelerin anlaşılabilirliği üstel değer arttıkça güçleşmektedir. CBD-P x toprak interaksiyonunda en en yüksek F değeri doğrusal fonksiyonda elde edilmiştir. Bu interaksiyonda F değerlerinin CBD-P x kireç interaksiyonundan yüksek olması ise değişkenliğin kireçten ziyade toprak özelliklerini farklılığından kaynaklandığını göstermektedir (Çizelge 4.32).

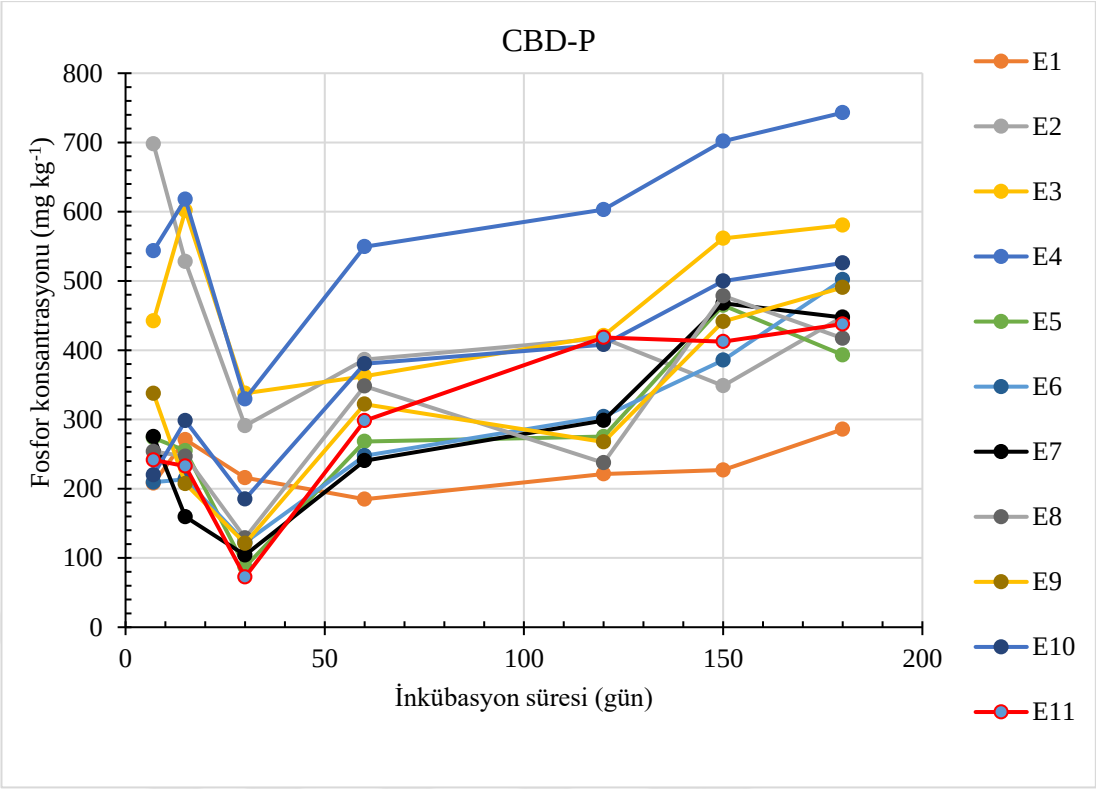
Toprakların CBD-P fraksiyonundaki fosfor konsantrasyonunun inkübasyon süresince değişimi Çizelge 4.33 ve Şekil 4.11' de verilmiştir. İnkübasyonun ilk 30 günlük süresinde genelde bir azalma eğilimi sözkonusu iken sonraki süreçte konsantrasyon sürekli olarak artış göstermiştir. Bu genel eğilime aykırı hareket eden E3 ve E4 gibi topraklarda ise özellikle 15. günde son derece yüksek değerler elde edilmiştir. Sonrasında azalma ve 30. gün sonrasında da kademeli olarak artış gözlenmiştir. Bahis konusu topraklar genelde yüksek miktarda toplam fosfor içeren topraklar olup gübreleme ile ilave olan P yüksektir. Bu da özellikle yarayışlılığı göreceli yüksek olan fosfor fraksiyonları arasında fazlaca geçişkenliğe neden olabilmektedir. Uygulama neticesinde (kireçleme ve inkübasyon) miktarı yükselen yarayışlılığı yüksek fraksiyonların konsantrasyonu ortamda fazla miktarda bulunması nedeniyle Fe iyonları ile çökelerek bu fraksiyonu artırmış olabilir. İnkübasyonun ilerleyen sürecindeki artışların ise pH da meydana gelen azalmanın fonksiyonu olarak başlangıçta konsantrasyonu artan Ca-P lerin çözünerek tekrardan Fe ile birleşmesinin bir sonucu olabilir. Nitekim P çözünürlük diyagramı incelendiğinde (Lindsay, 1979) özellikle nötre yakın pH' larda Fe-P ve Ca-P arasında geçişlerin son derece yüksek olabileceği değerledirilebilir.

Çizelge 4.32. Farklı topraklarda kireçleme oranının fonksiyonu olarak CBD ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ait örnek içi varyans testi

Varyasyon kaynakları	CBD-P	Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F	P
CBD-P	Linear	3362455.8	1	3362455.8	3991.2	0.000
	Quadratic	2193427.0	1	2193427.0	2810.6	0.000
	Cubic	491825.6	1	491825.6	620.2	0.000
	Order 4	245935.6	1	245935.6	405.8	0.000
	Order 5	391214.5	1	391214.5	322.2	0.000
	Order 6	832596.0	1	832596.0	1030.6	0.000
CBD-P * toprak	Linear	2303117.8	10	230311.8	273.4	0.000
	Quadratic	384145.7	10	38414.6	49.2	0.000
	Cubic	447804.0	10	44780.4	56.5	0.000
	Order 4	378131.5	10	37813.1	62.4	0.000
	Order 5	395806.6	10	39580.7	32.6	0.000
	Order 6	302767.5	10	30276.8	37.5	0.000
CBD-P * kireç	Linear	2278.9	3	759.6	.90	0.444
	Quadratic	4097.6	3	1365.9	1.75	0.163
	Cubic	10086.0	3	3362.0	4.24	0.008
	Order 4	14395.6	3	4798.5	7.92	0.000
	Order 5	16635.6	3	5545.2	4.57	0.005
	Order 6	12732.5	3	4244.2	5.25	0.002
CBD-P * toprak * kireç	Linear	88061.5	30	2935.4	3.48	0.000
	Quadratic	144389.6	30	4813.0	6.17	0.000
	Cubic	258389.2	30	8613.0	10.86	0.000
	Order 4	85007.3	30	2833.6	4.68	0.000
	Order 5	93360.3	30	3112.0	2.56	0.000
	Order 6	91744.1	30	3058.1	3.79	0.000
Hata (**CBD-P)**	Linear	74136.3	88	842.5		
	Quadratic	68676.4	88	780.4		
	Cubic	69789.0	88	793.1		
	Order 4	53328.5	88	606.0		
	Order 5	106863.4	88	1214.4		
	Order 6	71096.1	88	807.9		

Çizelge 4.33. CBD-P fraksiyonunun topraklarda zamana bağlı değişimi

Zaman (Gün)	**Topraklar**											
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	Ort.
7	207.9	697.9	442.2	543.5	273.5	209.4	275.1	253.7	337.7	220.1	241.5	336.6
15	270.9	528.0	601.7	618.1	254.9	213.6	159.5	246.9	207.2	298.3	232.6	330.1
30	215.9	290.9	337.8	329.5	87.05	122.5	104.2	129.0	121.1	185.0	72.5	181.4
60	184.8	386.4	362.5	549.5	268.2	247.7	240.5	348.2	322.0	380.4	298.3	326.2
120	221.3	417.2	421.0	603.0	275.3	304.2	298.5	237.5	267.5	408.1	418.5	352.0
150	226.9	348.7	561.5	701.9	464.8	385.7	467.8	478.5	441.4	499.8	412.4	453.6
180	285.8	448.2	580.5	743.0	393.1	502.0	447.3	417.2	490.6	526.0	437.8	479.2
Ort.	230.5	445.3	472.4	584.1	288.1	283.6	284.7	301.5	312.5	359.7	301.9	



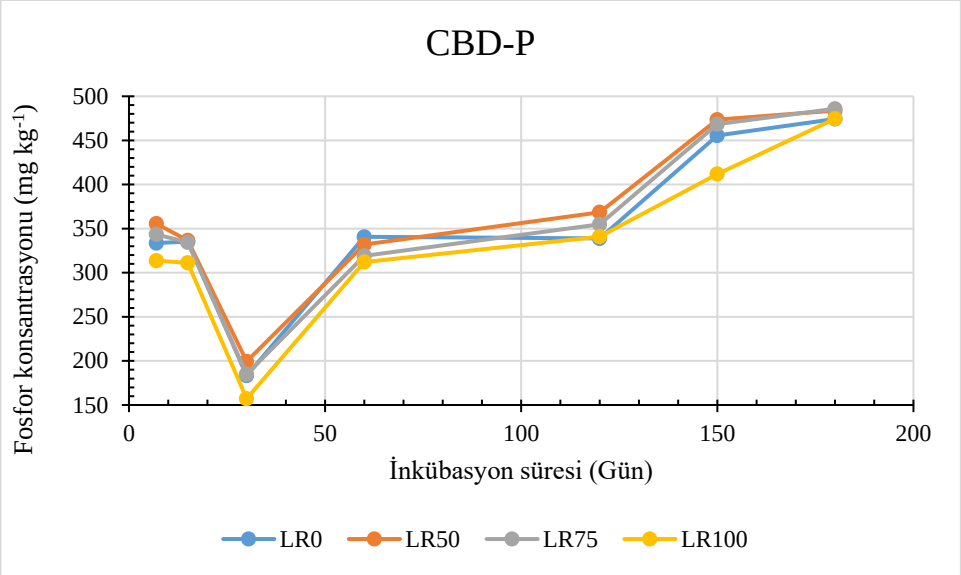
Şekil 4.11. Toprakların inkübasyon süresince CBD-P fraksiyonundaki P konsantrasyonlarının değişimi

Kireçleme uygulamalarının inkübasyon süresince CBD-P fraksiyonuna etkisi Çizelge 4.34 ve Şekil 4.12 de verilmiştir. İnkübasyonun 30.gününde genelde minimum değerler elde edilmiştir. Bu durumun kireç içeriğinden bağımsız olması inkübasyon koşullarının bir sonucu olarak 30. Günde genelde bu fraksiyondan diğer fraksiyonlara daha fazla bir geçiş olduğunu göstermektedir. Sonraki süreçte ise CBD-P fraksiyonu genelde sürekli artma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Genelde nemli koşullarda ilk 30 günlük süreç Fe' nin çözünürlüğünde kritik öneme sahiptir. Farklı topraklarda yapılan yüksek nem içeriğinde inkübasyonda toprakların genelde 20. günden sonra maksimum Fe çözünürlüğüne ulaştığı bildirilmiştir (Ören vd., 2018). Dolayısıyla çözünen Fe ile birlikte bir miktar CBD-P fraksiyonu da kayba uğrayabilir. Nitekim aynı çalışmada inkübasyonun ilerleyen süreçlerinde Fe'nin yarayışlılığının azaldığı da bildirilmiştir ki bu da ikincil Fe reaksiyonlarının içerisine P' nin de dahil olma ihtimalini arttırmaktadır. Park ve Ro (2018) orman topraklarında yaptıkları kireçleme çalışmasında CBD-P nin kireçleme sonrasında büyük ölçüde azaldığını, 30.gün sonrasında ise artış eğiliminde olduğunu bildirmişlerdir. Ancak araştırıcılar doğal toprak kullandıkları için toplam fosfor içerikleri bu çalışmadaki ile kıyaslandığında çok düşük olduğundan değişim ve dönüşüm göreceli olarak başlangıçta çok fazla

sonrasında ise daha yavaş gerçekleşmiştir. Aynı çalışmada bu fraksiyonun başlangıçta büyük ölçüde NaOH fraksiyonuna geçiş yaptığı gözlenmiştir. Bu durum mevcut çalışma bulgularıyla uyumludur.

Çizelge 4.34. CBD-P fraksiyonuna kireçleme oranının (LR) zamana bağlı etkisi

İnkübasyon Süresi (Gün)	LR0	LR50	LR75	LR100	Ortalama
7	333.6	355.6	343.5	313.6	336.6
15	335.2	336.5	334.4	311.2	329.3
30	183.2	199.4	184.8	157.2	181.2
60	340.6	331.9	319.1	312.1	325.9
120	338.8	368.5	354.8	340.8	350.7
150	455.5	473.5	468.4	411.9	452.3
180	474.3	483.8	485.9	474.5	479.6
Ortalama	351.6	364.2	355.8	331.6	



Şekil 4.12. CBD-P fraksiyonunun kireçleme oranının fonksiyonu olarak zamansal değişimi

4.4.5. H_2SO_4 ile ekstrakte edilebilen karbonatlara bağlı fraksiyon (Ca-P)

H_2SO_4 ile ekstrakte edilen toprakta farklı Ca mineralleri halinde bulunan asit topraklarda yarayışlılığı yüksek; nötr ve alkali topraklarda ise termodinamik stabilitesi yüksek yarayışlılığı düşük olan fosfor fraksiyonununa ait varyans analizi Çizelge 4.35'te verilmiştir. Bu fraksiyona toprağın ve kireçeleme oranının ana etkileri son derece önemli bulunmuştur (P=0.000). Bununla birlikte topraklardan kaynaklanan varyans çok daha yüksektir (F=4116.1). Farklı oranlarda yapılan kireçlemenin etkisi toprak

örneklerinde farklı etkiler gösterdiğinden interaksiyonun da etkisi önemlidir (P=0.043). Tipik olarak deneme kapsamında topraklarda kireçleme uygulamalarına bağlı olarak asitten nötre değişen pH' larda toprakta Ca-P fraksiyonun termodinamik stabilitesi artmakta, dolayısıyla bu fraksiyonun oluşması için gerekli şartlar oluşmaktadır. Bu fraksiyonun çözünürlüğü/oluşumu büyük ölçüde toprak pH' sı tarafından kontrol edilmektedir (Lindsay, 1979; Mahdi ve Uygur, 2018). Gerek orijinal toprakların pH'sı ve diğer fiziko-kimyasal özelliklerinin farklılığı gerekse kireçleme ile oluşturulan farklılıklar, asit topraklarda kolay çözünen bu fraksiyonun toprakta bulunan miktarını önemli ölçüde değiştirmiştir. Artan toprak pH 'sı ve çözeltideki Ca konsantrasyonu bu fraksiyonun oluşumunu teşvik etmektedir. İnkübasyonun ilerleyen zamanlarında azalan pH ile ise bu fraksiyonun çözünürlüğü artttığından azalma eğilimi sözkonudur. Nitekim Park ve Ro (2018) orman topraklarında benzer bir durumu tespit etmiştir. Yani kireçleme sonrası bu fraksiyonda kısa vadede bir artış olur iken daha uzun vadede (25 gün sonrası) azalma eğilimi belirlemişlerdir.

Çizelge 4.35. Toprakların farklı kireçleme oranlarında H_2SO_4 ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna (Ca-P) ait varyans analizi

Varyasyon kaynakları	Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F	P
Toprak	13028173.8	10	1302817.4	4116.1	0.000
Kireç	37857.0	3	12619.0	39.9	0.000
Toprak * Kireç	15383.5	30	512.8	1.62	0.043
Hata	27853.2	88	316.5		

Doğal asit topraklarda genelde bu fraksiyon son derece düşüktür (Delgado ve Torrent, 2000; Verma vd, 2005; Yang ve Post, 2011; Park ve Ro 2018). Deneme topraklarında Ca-P fraksiyonu 35.0-446.4 mg kg^{-1} aralığında geniş bir varyasyon göstermiştir. Nitekim özellikle kuvvetli asit pH' ya sahip topraklarda bu fraksiyon yüksek gübreleme uygulamalarına rağmen 100 mg kg^{-1} den daha düşük seviyededir. İlginç bir şekilde yarayışlı fosforun yüksek olduğu topraklarda toplam Ca miktarının da yüksek olduğu gözlenmektedir (Çizelge 4.1 ve 4.2). Bu durum özellikle yapılan kireçleme sonrası bu fraksiyonun daha fazla oluşumuna neden olabilir. Orijinal pH'sı yüksek olan E11 nolu toprakta da bu fraksiyonun 325.3 mg kg^{-1} gibi oldukça yüksek bir miktarda olduğu görülmektedir. Bu durum Lindsay (1979)' da verilen çözünürlük ilişkileri çerçevesinde olasıdır. En düşük değerler ise E1 (35.0), E6 (67.9) ve E5 (68.7) şeklindedir. İlginç bir şekilde E1 (3.52) ve E6 (3.62) nolu topraklar en düşük pH' ya sahip topraklardır ki bu topraklarda yüksek miktarda Ca bulunsa bile oluşacak Ca-P

kısa sürede çözünerek başka fraksiyonlara geçer ya da bitkiler tarafından alınır ya da yıkanabilir. Bu topraklarda ayrıca toplam Ca miktarı da son derece düşüktür (3567-4183 mg kg^{-1}). Asit topraklara süper fosfat gübresinin uygulanması Ca-P fraksiyonunda artışa neden olmaktadır (Verma vd., 2005). Benzer şekilde özellikle E3 (13927 mg kg^{-1}), E6 (9097 mg kg^{-1}), E9 (8223 mg kg^{-1}) diğer topraklarla kıyaslandığında çok daha yüksek Ca içermektedir. Bu durum anamateryalden kaynaklanmıyor ise geçmişte bu toprakların kireçlendiği ya da süper fosfat gübresi ile gübrelendiğinin bir göstergesidir. Bu aynı zamanda bu fraksiyonun topraktaki miktarı üzerinde etkili olan bir durumdur.

Çizelge 4.36. Toprak örneklerinin H_2SO_4 ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ana etkisinin Bonferroni testi ile çoklu karşılaştırması ile oluşan gruplar

		Gruplar								
Toprak	**N**	1	2	3	4	5	6	7	8	9
E1	12	35.0i								
E6	12		67.9h							
E5	12		68.7h							
E2	12			80.3g						
E8	12				95.7f					
E4	12					122.8e				
E7	12					125.4e				
E9	12						160.0d			
E11	12							182.0c		
E3	12								325.3b	
E10	12									446.4a
P		1.000	0.762	1.000	1.000	0.354	1.000	1.000	1.000	1.000

Çizelge 4.37’ de kireçleme uygulamalarının ana etkisinin Bonferroni testi ile ikili karşılaştırmaları verilmiştir. Çizelgede görüldüğü üzere kireçlemenin tüm dozlarının Ca-P fraksiyonu kontrol uygulamasına göre daha yüksektir ve meydana gelen artış kontrole göre önemlidir. Ayrıca artan kireçleme dozları arasındaki farklılıklarda istatistksel açıdan önemlidir. Bu bağlamda yukarıdaki açıklamalar çerçevesinde asit topraklara giren Ca’nin kaynağı ne olursa olsun, ister gübre isterse kireçleme materyali, bu fraksiyonun oluşumunu teşvik ettiği değerlendirilebilir (McKenzie vd., 1992; Verma vd., 2005). Genellikle bu fraksiyondaki artış NH_4F ve NaOH fraksiyonlarından meydana gelen geçişlerden kaynaklanabilir. Nitekim Verma vd. (2005), Ca-P fraksiyonundaki artışı NaOH-P (Al-P ve Fe-P fraksiyonlarını birlikte ekstrakte eder) fraksiyonuyla ilişkilendirmiştir. Ancak bu araştırıcılar çalışmalarında aşağı yukarı aynı fraksiyonun bir kısmını (Al-P) ekstrakte eden NH_4F aşamasını

gerçekleştirmemişlerdir. Bu artışın temel nedeni ise artan pH ile Ca-P minerallerinin artan termodinamik stabilitesi ve azalan çözünürlükleridir (Lindsay, 1979).

H_2SO_4-P fraksiyonunun zamansal değişimi x toprak interaksiyonu, zaman x kireçleme oranı ve zaman x toprak x kireçleme oranı interaksiyonları da önemli bulunmuştur (Çizelge 4.38). H_2SO_4-P fraksiyonunun zamansal değişiminin lineer ve kuadratik fonksiyonları 1350 den daha büyük F değerleriyle daha güçlü bir tahmin sağlayabilir. Toprakla olan interaksiyon göz önüne alındığında doğrusal ve kübik fonksiyonlar öne çıkmaktadır. Kireçleme ile olan interaksiyonda ise en belirgin olanın kübik fonsksiyon olduğu söylenebilir (F=28.8). Üçlü interaksiyonda ise 2-4 derece fonksiyonlar önemli olmakla beraber F değerleri nispeten küçük kalmıştır (1.91-3.84). Bu da toprakların değişen özellikleri ve kireçleme koşullarında Ca-P fraksiyonundaki değişim tepkilerinin son derece kompleks olduğuna işaret etmektedir.

Çizelge 4.37. Kireçleme oranının H_2SO_4 ile ekstrakte edilen P konsantrasyonuna etkisinin Bonferroni testi ile ikili karşılaştırması

(I) LR	(J) LR	Ortalama fark (I-J)	Std. hata	P	95% Güven aralığı	
					Alt sınır	Alt sınır
0 (147.4)	50	-5.031*	1.655	0.019	-9.500	-0.563
	75	-9.664*	1.655	0.000	-14.132	-5.195
	100	-17.40*	1.655	0.000	-21.865	-12.929
50 (152.4)	0	5.031*	1.655	0.019	0.563	9.500
	75	-4.633*	1.655	0.038	-9.101	-0.164
	100	-12.37*	1.655	0.000	-16.834	-7.898
75 (157.0)	0	9.664*	1.655	0.000	5.195	14.132
	50	4.633*	1.655	0.038	0.164	9.101
	100	-7.733*	1.655	0.000	-12.202	-3.265
100 (164.8)	0	17.40*	1.655	0.000	12.929	21.865
	50	12.37*	1.655	0.000	7.898	16.834
	75	7.733*	1.655	0.000	3.265	12.202

* P<0.05 te fark önemlidir. * P<0.05 te fark önemlidir. ** Parentez içindeki rakamlar uygulamanın ortalama fraksiyon konsantrasyonudur (mg kg^{-1}).

Toprakların inkübasyon sürecindeki Ca-P fraksiyonundaki değişimleri Çizelge 4.39 ve Şekil 4.13' te verilmiştir. Toprakların geneli inkübasyonun başlangıcında artan bir eğilim gösterirken 30. gün sonrasında toprak pH' sındaki değişime paralel olarak azalma eğilimi göstermiştir. Bu durum Ca-P minerallerinin termodinamik stabilitesiyle son derece uyumludur (Lindsay, 1979). Park ve Ro (2018) orman topraklarında kireçleme sonrası pH azalmasına bağlı olarak Ca-P nin de azaldığını bildirmişlerdir. Araştırıcılar ayrıca bu davranışta değişebilir Ca iyonlarının miktarının

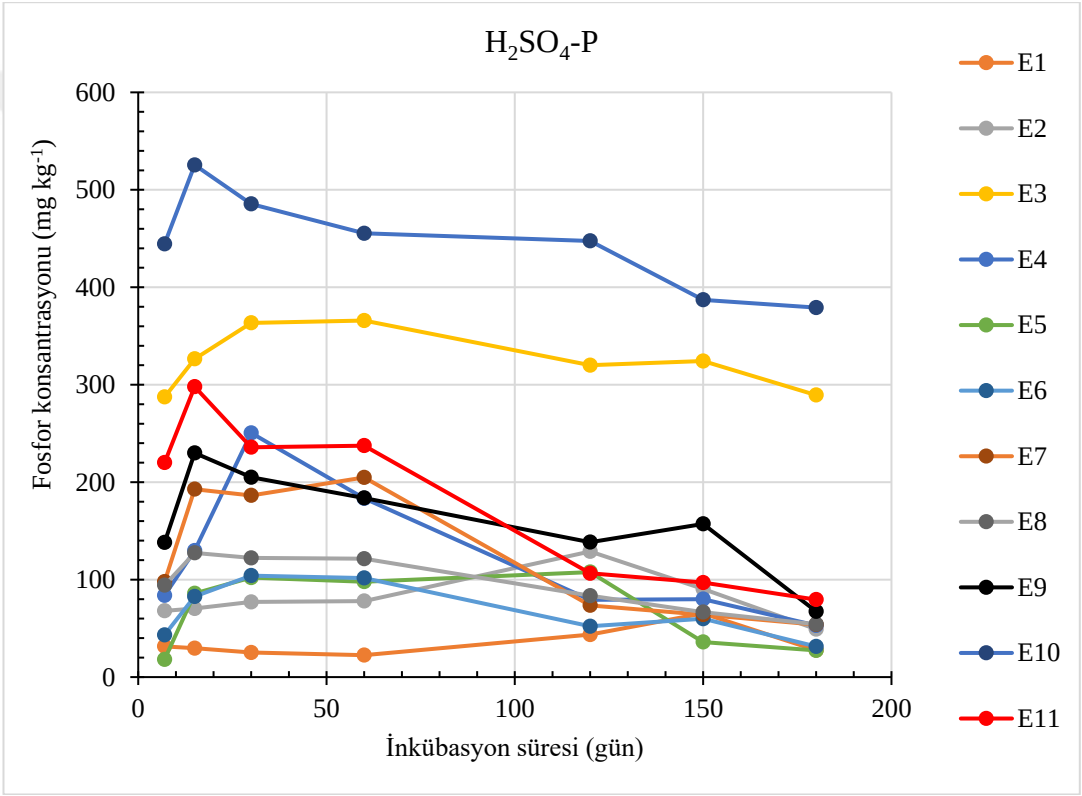
da önemli bir unsur olduğunu bildirmişler. Çözünen Ca-P' nin ise termodinamik açıdan daha stabil olan Al-P ve Fe-P gibi fraksiyonlara ya da minerallere dönüştüğü ileri sürülmüştür. Diğer taraftan bu fraksiyondaki birikim kullanılan gübrenin miktar ve çeşidi tarafından da belirlenmektedir. Bu bağlamda toprakların fosfor içerikleri arttıkça bu fraksiyona ya da bu fraksiyondan diğer fraksiyonlara olan geçişler daha berligin olmaktadır.

Çizelge 4.38. Farklı topraklarda kireçleme oranının fonksiyonu olarak H_2SO_4 ile ekstrakte edilen P fraksiyonuna ait örnek içi varyans testi

Varyasyon kaynakları	CBD-P	Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F	P
H_2SO_4-**P**	Linear	386275.4	1	386275.4	1350.8	.000
	Quadratic	505136.7	1	505136.7	2023.0	.000
	Cubic	126330.1	1	126330.1	739.1	.000
	Order 4	3766.3	1	3766.3	20.4	.000
	Order 5	4981.3	1	4981.3	17.8	.000
	Order 6	14614.6	1	14614.6	84.3	.000
H_2SO_4-**P** * toprak	Linear	402417.4	10	40241.7	140.7	.000
	Quadratic	116394.7	10	11639.5	46.6	.000
	Cubic	180676.1	10	18067.6	105.7	.000
	Order 4	54655.3	10	5465.5	29.6	.000
	Order 5	101031.2	10	10103.1	36.1	.000
	Order 6	78613.3	10	7861.3	45.3	.000
H_2SO_4-**P** * kireç	Linear	589.1	3	196.4	.69	.563
	Quadratic	2045.7	3	681.9	2.73	.049
	Cubic	14758.6	3	4919.5	28.8	.000
	Order 4	4277.3	3	1425.8	7.73	.000
	Order 5	6610.2	3	2203.4	7.87	.000
	Order 6	1284.9	3	428.3	2.47	.067
H_2SO_4-**P** * toprak * kireç	Linear	8711.5	30	290.4	1.02	.460
	Quadratic	14330.6	30	477.7	1.91	.010
	Cubic	19703.3	30	656.8	3.84	.000
	Order 4	12030.6	30	401.0	2.17	.003
	Order 5	10696.1	30	356.5	1.27	.192
	Order 6	9726.1	30	324.2	1.87	.013
Hata (H_2SO_4-**P)**	Linear	25163.7	88	286.0		
	Quadratic	21973.6	88	249.7		
	Cubic	15040.5	88	170.9		
	Order 4	16236.0	88	184.5		
	Order 5	24635.4	88	279.9		
	Order 6	15258.2	88	173.4		

Çizelge 4.39. H_2SO_4-P fraksiyonunun topraklarda zamana bağlı değişimi

Zaman (Gün)	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	Ort.
7	31.5	68.0	287.4	83.8	18.1	43.2	97.9	94.2	138.1	444.5	220.0	138.8
15	29.6	70.4	326.5	129.8	85.8	82.7	192.8	127.4	230.0	525.5	297.9	190.8
30	25.1	77.1	363.5	250.5	102.1	104.1	186.4	122.3	205.1	485.5	235.9	196.1
60	22.5	78.0	365.8	183.3	97.8	101.7	204.9	121.5	183.8	455.4	237.5	186.6
120	43.6	128.9	320.0	79.3	107.7	52.1	73.5	83.5	138.5	447.5	106.5	143.7
150	65.3	90.4	324.3	80.0	36.0	59.9	64.0	66.7	157.1	387.1	96.9	129.8
180	27.6	49.2	289.4	53.0	27.3	31.4	53.8	54.2	67.4	379.2	79.5	101.1
Ort.	35.0	80.3	325.3	122.8	67.8	67.9	124.8	95.7	160.0	446.4	182.0	



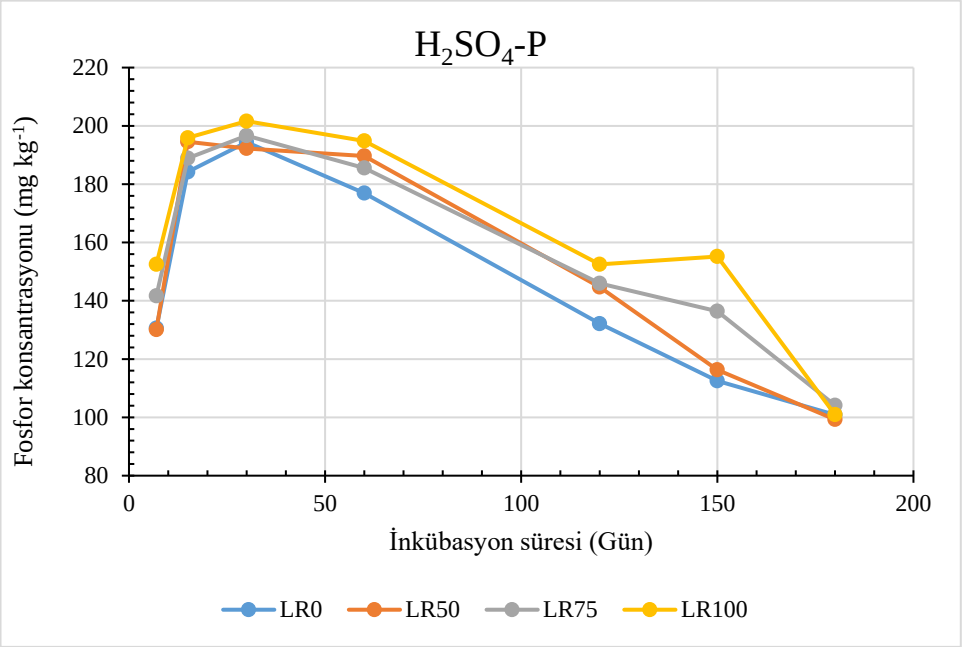
Şekil 4.13. Toprakların inkübasyon süresince H_2SO_4-P fraksiyonundaki P konsantrasyonlarının değişimi

Kireçleme oranlarının Ca-P fraksiyonuna zamansal etkisi Çizelge 4.40 ve Şekil 4.14'te gösterilmiştir. İnkübasyon sürecinde 30 güne kadar olan süreçte Ca-P fraksiyonu sürekli artış göstermiştir. Sonrasında ise sürekli bir azalma sözkonusudur. Kireçleme dozları arasında özellikle 7. gündeki farklılıklar daha bariz şekilde ortaya çıkmıştır. Sonrasında ise (30 güne kadar) aradaki farklar giderek azalmıştır. Toprağın yeniden asitleşme sürecinde de farklar tekrardan açılmaya başlamıştır. Bu davranış artan Ca konsantrasyonu ve pH' ya bağlı olarak ortaya çıkmaktadır (Lindsay, 1979). Benzer

bulgular literatürde Park ve Ro (2018), Kiflu vd (2017), Verma vd. (2005), Delgado ve Torrent (2000) gibi bir çok araştırıcı tarafından rapor edilmiştir.

Çizelge 4.40. H_2SO_4-P fraksiyonuna kireçleme oranının (LR) zamana bağlı etkisi

İnkübasyon süresi (Gün)	LR0	LR50	LR75	LR100	Ortalama
7	130.6	130.1	141.7	152.5	138.7
15	184.2	194.6	188.9	195.9	190.9
30	194.4	192.3	196.7	201.6	196.2
60	176.9	189.7	185.5	194.8	186.7
120	132.2	144.7	146.0	152.5	143.8
150	112.5	116.3	136.4	155.2	130.1
180	100.9	99.3	104.1	101.0	101.3
Ortalama	147.4	152.4	157.0	164.8	



Şekil 4.14. H_2SO_4-P fraksiyonunun kireçleme oranının fonksiyonu olarak zamansal değişimi

4.4.6. Bakiye fraksiyon

Kademeli ekstraksiyonda yer alan bakiye fraksiyon toprakta mineral yapılarda ve organik maddenin bünyesinde bulunan ve önceki aşamalarda çözünemeyen dayanıklı fraksiyonları içermektedir. Bu fraksiyona ait varyans analiz tablosu (Çizelge 4.41) incelendiğinde sadece toprağın ana etkisinin çok önemli olduğu; kireçlemenin ana etkisinin ise önemsiz olduğu görülmektedir. Bu durum bu fraksiyonun büyük ölçüde toprak yapan faktörlerin etkisi ve uzun yıllar arazinin kullanım şeklinin bir sonucu

olarak değerlendirilmiştir. Bu fraksiyonun doğası nedeniyle toprak oluşumu sırasında her bir toprak farklı minerallere ve organik madde birikimine sahiptir (bkz. Toprak özellikleri, Çizelge 4.1). Nitekim Yang ve Post (2011) toprak yapan faktörlerin etkisini incelediği çalışmada toplam fosforun ayrışma derecesinin bir fonksiyonu olarak toprakta değişim gösterdiğini, dolayısıyla bu nedenle ortaya çıkan mineralojik yapıdaki değişim ve organik madde birikimi bakiye fraksiyonu etkileyen en önemli kriterlerdir. Toprakta fosfor döngüsünde termodinamik stabilite esasıyla farklı toprak mineralleri ayrışma derecesine göre oluşmaktadır (Cross ve Schlesinger, 1995; Walker ve Syers, 1976). Bu bağlamda geliştirilen "conceptual model" de ayrışmanın zayıf olduğu topraklarda P' nin ana minerali apatit iken, ilerleyen aşamalarda bu mineral organik-P, oklude olmuş-P vb formlara dönüşmektedir. Diğer taraftan gerek toprak iskelet sistemini oluşturan gerekse sekoder minerallerin yapısında da bir miktar fosfor bulunmaktadır ki bu fraksiyon daha çok bunları içermektedir. Bu da pedogenetik olarak önemli ölçüde değişen bir durumdur.

Çizelge 4.41. Toprakların farklı kireçleme oranlarında kuvvetli asitler ile ekstrakte edilen bakiye-P fraksiyonuna (Ca-P) ait varyans analizi

Varyasyon kaynakları	**Kareler toplamı**	**df**	**Kareler ortalaması**	**F**	**P**
Toprak	1839672.6	10	183967.3	135.3	.000
Kireç	659.6	3	219.9	0.16	.922
Toprak * Kireç	81943.3	30	2731.4	2.01	.006
Hata	119685.8	88	1360.1		

Pedogenetik koşullardaki değişimler neticesinde bakiye fraksiyonda bulunan fosfor fraksiyonlarına ait çoklu karşılaştırma Çizelge 4.42' de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde bu fraksiyonda bulunan P mikarının 64.5-192.8 mg kg^{-1} arasında değişim gösterdiği görülmektedir. Pedogenetik farklılıklar nedeniyle de topraklar 10 farklı homojen grupta yer almışlardır. Bu bağlamda E2, E3 ve E4 toprakları diğer topraklara kıyasla birbirine daha çok benzemekte ve P konsantrasyonu 100.7-116.0 mg kg^{-1} arasında değişmektedir.

Çizelge 4.42. Toprak örneklerinin kuvvetli asitler ile ekstrakte edilen bakiye-P fraksiyonuna ana etkisinin Bonferroni testi ile çoklu karşılaştırması ile oluşan gruplar

		Gruplar									
Toprak	**N**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
E6	12	44.7j									
E5	12		64.5i								
E11	12			78.3h							
E8	12				91.2g						
E4	12				100.7fg	100.7f					
E2	12					108.9ef	108.9e				
E3	12						116.0e				
E9	12							135.1d			
E10	12								155.8c		
E7	12									179.2b	
E1	12										192.8a
P		1.000	1.000	1.000	0.099	0.155	0.211	1.000	1.000	1.000	1.000

Kireçleme oranının kısa vadede topraktaki dayanıklı fraksiyon olarak değerlendirilen bakiye-P fraksiyonunu etkilemesi beklenmemektedir. Nitekim Bonerroni testi ile yapılan ikili karşılaştırmalar uygulamalar arasında herhangi bir farkın oluşmadığını göstermektedir (Çizelge 4.43).

Çizelge 4.43. Kireçleme oranının kuvvetli asitler ile ekstrakte edilen bakiye-P konsantrasyonuna etkisinin Bonferroni testi ile ikili karşılaştırması

(I) LR**	**(J) LR**	**Ortalama fark (I-J)**	**Std. hata**	**P**	**95% Güven aralığı**	
					Alt sınır	**Alt sınır**
0 (116.2)	50	2.271	3.432	1.000	-6.992	11.533
	75	1.068	3.432	1.000	-8.195	10.330
	100	0.509	3.432	1.000	-8.754	9.771
50 (113.9)	0	-2.271	3.432	1.000	-11.533	6.992
	75	-1.203	3.432	1.000	-10.466	8.059
	100	-1.762	3.432	1.000	-11.025	7.500
75 (115.1)	0	-1.068	3.432	1.000	-10.330	8.195
	50	1.203	3.432	1.000	-8.059	10.466
	100	-0.559	3.432	1.000	-9.821	8.703
100 (115.7)	0	-0.509	3.432	1.000	-9.771	8.754
	50	1.762	3.432	1.000	-7.500	11.025
	75	0.559	3.432	1.000	-8.703	9.821

* P<0.05 te fark önemlidir. * P<0.05 te fark önemlidir. ** Parentez içindeki rakamlar uygulamanın ortalama fraksiyon konsantrasyonudur (mg kg^{-1}).

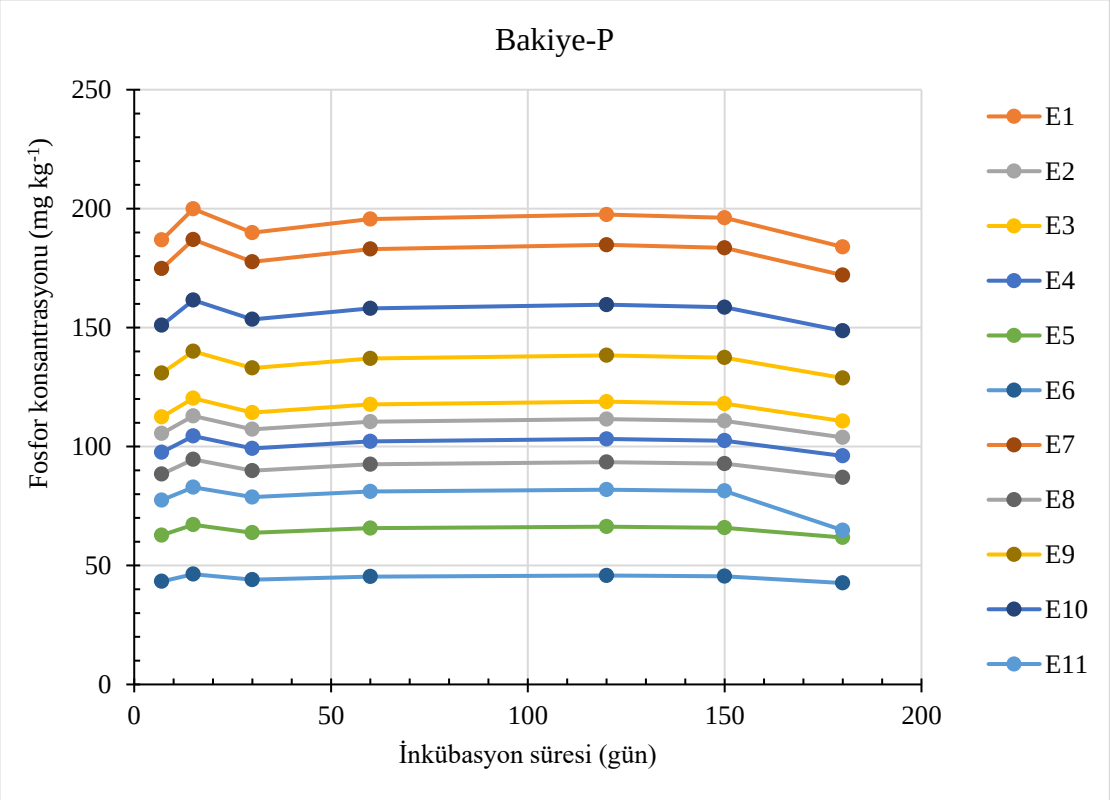
Çizelge 4.44. Farklı topraklarda kireçleme oranının fonksiyonu olarak kuvvetli asitler ile ekstrakte edilen bakiye-P fraksiyonuna ait örnek içi varyans testi

Varyasyon kaynakları	CBD-P	Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F	P
Bakiye-**P**	Linear	322.67	1	322.67	1590.6	0.000
	Quadratic	5585.97	1	5585.97	6557.5	0.000
	Cubic	570.67	1	570.67	3548.4	0.000
	Order 4	3347.39	1	3347.39	7759.4	0.000
	Order 5	1309.90	1	1309.90	9286.7	0.000
	Order 6	600.01	1	600.01	8670.9	0.000
Bakiye-**P** * toprak	Linear	430.92	10	43.092	212.4	0.000
	Quadratic	844.12	10	84.412	99.1	0.000
	Cubic	234.79	10	23.479	146.0	0.000
	Order 4	435.61	10	43.561	101.0	0.000
	Order 5	256.34	10	25.634	181.7	0.000
	Order 6	82.17	10	8.217	118.7	0.000
Bakiye-**P** * kireç	Linear	2.766	3	0.922	4.545	0.005
	Quadratic	3.713	3	1.238	1.453	0.233
	Cubic	1.575	3	0.525	3.264	0.025
	Order 4	1.010	3	0.337	.780	0.508
	Order 5	.057	3	0.019	.134	0.939
	Order 6	.066	3	0.022	.318	0.812
Bakiye-**P** * toprak * kireç	Linear	32.293	30	1.076	5.306	0.000
	Quadratic	88.747	30	2.958	3.473	0.000
	Cubic	22.794	30	0.760	4.724	0.000
	Order 4	36.998	30	1.233	2.859	0.000
	Order 5	6.772	30	0.226	1.600	0.047
	Order 6	4.731	30	0.158	2.279	0.002
Hata (Bakiye -**P)**	Linear	17.852	88	0.203		
	Quadratic	74.962	88	0.852		
	Cubic	14.153	88	0.161		
	Order 4	37.963	88	0.431		
	Order 5	12.412	88	0.141		
	Order 6	6.089	88	0.069		

Bakiye fraksiyonun zaman fonksiyonuna bakıldığında tüm fonksiyonların önemli olduğu gözlenmektedir (Çizelge 4.44). Buradaki bu önemliliğin nedeni her bir toprakta veriler zaman içerisinde oldukça dar sınırlar içerisinde değişim göstermiştir. Herhangi bir örnekleme zamanında gerek örneklemedeki kaçınılamayan heterojenlikler, gerekse kaynağı belirli ve belirli olmayan hatalar neticesinde fosfor konsantrasyonunda dalgalanmalar ortaya çıkmıştır. Bu dalgalanmalar dar sınırda değiştiği için (Çizelge 4.45, Şekil 4.15) doğrusal olarak ifade edilebilmekte; dalgalanma nedeniyle de ikinci derece dahil üstel fonksiyonlarla da ifade edilebilmektedir. Zira bu fraksiyon ayrışma derecesinin ve toprakta biriken organik maddenin miktar ve özelliklerinin bir fonksiyonu olarak ortaya çıkmaktadır (Cross ve Schlesinger, 1995; Yang ve Post, 2011; Uygur vd., 2017a).

Çizelge 4.45. Bakiye-P fraksiyonunun topraklarda zamana bağlı değişimi

Zaman (Gün)	Topraklar											Ort.
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	
7	186.8	105.5	112.4	97.6	62.7	43.3	174.8	88.4	130.8	151.0	77.5	111.9
15	199.9	112.9	120.3	104.4	67.1	46.3	187.0	94.6	140.0	161.5	82.9	119.7
30	189.9	107.2	114.3	99.18	63.8	44.0	177.7	89.8	133.0	153.5	78.7	113.7
60	195.6	110.4	117.7	102.2	65.7	45.3	183.0	92.5	137.0	158.1	81.1	117.1
120	197.5	111.5	118.9	103.1	66.3	45.8	184.8	93.4	138.3	159.6	81.9	118.3
150	196.2	110.8	118.0	102.5	65.9	45.5	183.5	92.8	137.4	158.5	81.3	117.5
180	183.9	103.8	110.7	96.1	61.8	42.6	172.1	87.0	128.8	148.6	64.8	109.1
Ort.	192.8	108.9	116.0	100.7	64.7	44.7	180.4	91.2	135.1	155.8	78.3	

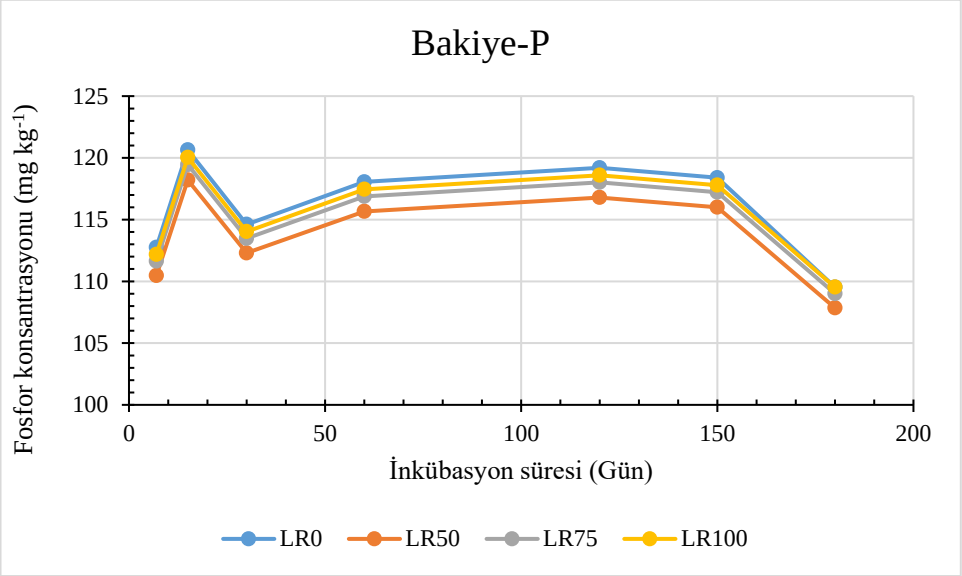


Şekil 4.15. Toprakların inkübasyon süresince bakiye-P fraksiyonundaki P konsantrasyonlarının değişimi

Kireçlemenin zamana bağlı etkisi incelendiğinde ortalamaların 113.9-116.2 mg kg^{-1} aralığında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. LR0 uygulamasında değişim aralığı 109.0-120.6, LR50 de 107.8-118.2, LR75 te 109.0-119.5; LR100 de 109-119.6 mg kg^{-1} aralığında bakiye fraksiyon tespit edilmiştir (Çizelge 4.46). 6 aylık süreç içerisinde toprak minerallerinin ve topraktaki organik maddenin, ilave organik madde uygulanmadığı için, büyük ölçüde değişimi beklenmemektedir. Bu da bu fraksiyonun deneme sürecinde hemen hemen sabit kalmasını açıklamaktadır.

Çizelge 4.46. Bakiye-P fraksiyonuna kireçleme oranının (LR) zamana bağlı etkisi

İnkübasyon süresi (Gün)	LR0	LR50	LR75	LR100	Ortalama
7	112.8	110.5	111.6	112.2	111.8
15	120.6	118.2	119.5	120.0	119.6
30	114.6	112.3	113.5	114.0	113.6
60	118.1	115.7	116.9	117.5	117.0
120	119.2	116.8	118.0	118.6	118.1
150	118.4	116.0	117.2	117.8	117.3
180	109.5	107.8	109.0	109.5	109.0
Ortalama	116.2	113.9	115.1	115.7	



Şekil 4.16. Bakiye-P fraksiyonunun kireçleme oranının fonksiyonu olarak zamansal değişimi

4.4.7. Toplam fosfor

Deneme topraklarının ortalama P konsantrasyonları Çizelge 4.47'de verilmiştir. Fosfor konsantrasyonları 697-2662 mg kg^{-1} aralığında değişim göstermiştir. Tipik olarak ileri derecede ayrışmış doğal topraklarda yani yağışın ve sıcaklığın yüksek olduğu topraklarda toplam fosfor miktarı azalma göstermektedir. Bu değer çoğunlukla 300-500 mg kg^{-1} aralığındadır (Cross ve Schlesinger, 1995; Yang ve Post, 2011; Uygur vd., 2017a). Ancak gübrelemenin yapıldığı topraklarda tarımsal kullanım süresi ve yapılan organik ya da inorganik gübrelemenin miktarına göre fosfor miktarı değişkenlik göstermektedir. Gübreleme ile toprağa uygulanan P' nin ancak %15-25 gibi göreceli az bir miktarı bitkiler tarafından kaldırılmaktadır. Bu da erozyonun sınırlı

olduğu sürekli örtü altındaki topraklarda sürekli olarak ilave edilen P nedeniyle topraktaki miktarın artması sözkonudur. Çay tarımında yıllık 100-150 kg da^{-1}' lık 25-5-10 kompoze gübresi uygulanmaktadır (Kacar, 2013). Bu uygulama ile heryıl toprağa 5-7.5 kg P_2O_5 da^{-1} veya 2.19-5.28 kg saf P ilavesi sözkonudur. Bu miktar yaklaşık (hacim ağırlığı 1.25 g cm^{-3} kabul edildiğinde) 9.75-13.1 mg kg^{-1} fosfora karşılık gelmektedir. Yaklaşık 50 yıl öncesi değerlerle kıyaslandığında bu bağlamda toplam P miktarında artış sözkonudur. Örneğin Rize topraklarında 1960 lı yılların sonuna doğru yapılan analizlerde P konsantrasyonu 95 ile 2270 mg P_2O_5 kg^{-1} olarak belirlenmiştir (Ünal, 1967). Benzer uygulama 50 yıl yapıldığı ve gübreden yararlanmanın en iyi koşullarda %25 olduğu varsayıldığında 655-982 mg kg^{-1} lik bir artışa karşılık gelir ki bu da ileri derece ayrışmış topraklara göre yüksek P konsantrasyonlarını açıklayabilmektedir.

Çizelge 4.47. Toprakların toplam fosfor konsantrasyonları

Parametre	**Topraklar**										
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
Ort. (mg kg^{-1})	762	2016	2662	1172	771	697	1101	978	1261	1456	938
Std. sapma	24.8	65.5	86.5	38.1	25.1	22.6	35.8	31.8	41.0	47.3	30.5

4.4.8. Fraksiyonlar arası korelasyonlar

Topraklarda belirlenen kimyasal ve topraktaki P yarayışlılığı açısından özel anlamı olan fraksiyonlar arasındaki Spearman korelasyon katsayıları Çizelge 4.48' de verilmiştir. Toprakta yarayışlılığı en yüksek olan ve suda çözünebilen ve düşük enerji ile bağlanmış olan NH_4Cl-P fraksiyonu, NH_4F-P (0.639**), NaOH-Pi (0.559**), NaOH-Po (0.547**), CBD-P (0.308**), H_2SO_4-P (0.807**) ile çok önemli; bakiye-P (0.187*) önemli pozitif korelasyonlar vermiştir. Topraklarda herhangi bir iyonun toprak çözeltisine yansıyan konsantrasyonu ilgili iyonun farklı kimyasal fraksiyonlarının etkilerinin bir toplamıdır. Bu bağlamda ölçülen tüm fraksiyonların bu fraksiyon üzerinde etkisi bulunmaktadır. Ancak en fazla etkinin H_2SO_4-P fraksiyonu tarafından sağlandığı tespit edilmiştir. Lindsay (1979) tarafından bildirilen fosforun çözünürlük diyagramı incelendiğinde Ca-P fraksiyonunun asit koşullarda tamamen çözünür olduğu bilinmektedir. Ayrıca toprakların pH' ları incelendiğinde kireçlenen topraklar dahil olmak üzere pH<7 olduğu gözlenmektedir. Bu da mevcut yüksek konsantrasyonu açıklamaktadır. Diğer taraftan yarayışlılığı ikinci derecede yüksek

olan NH_4F-P fraksiyonu, ki Al oksit yüzeylerinde düşük enerji ile adsorbe edilen fraksiyondur, NH_4Cl-P fraksiyonuna ikinci en büyük katkıyı sağlamıştır. NaOH ile ekstrakte edilen Al-P formlarını ve Fe-P ve kısmen alkalide çözünebilen organik fosforu içeren fraksiyon yarayışlılığı orta derecede olan (3. sırada) ve NH_4Cl-P fraksiyonuna en fazla etkileyen 3. fraksiyon olarak değerlendirilmiştir. Asit topraklarda termodinamik açıdan stabilitesi yüksek olan (Lindsay, 1979) CBD-P fraksiyonu ve mineral yapılarda bulunan bakiye fraksiyonun etkisi diğer fraksiyonlara kıyasla daha zayıf kalmıştır. Gübreleme sonrasında toprağa ilave edilen P çözelti fazına geçtiğinde kısa vadede öncelikle yarayışlılığı en yüksek olan fazda bulunur, ilerleyen süreç ile yarayışlılığı düşük olan fraksiyonlara geçiş yapar ve nihayetinde ilgili toprak koşullarında termodinamik stabilitesi en yüksek olan mineral fazda birikme eğilimi gösterir.

NH_4F-P fraksiyonu küçükten büyüğe doğru NaOH-Pi (0.761**), NH_4l-P (0.639**), NaOH-Po (0.600**), H_2SO_4-P (0.357**), CBD-P (0.309**) ve Bakiye-P (0.274**) korelasyon vermiştir. Korelasyon katsayıları istatistiksel anlamda tüm fraksiyonlarla çok önemlidir ($P< 0.001$). Bu ilişkiler aslında gübreleme neticesinde ilave edilen fosforun takip ettiği sırayı da bir derece göstemektedir. Diğer taraftan NH_4F-P ve NaOH aslında topraklardaki aynı tipte bağlanmış fosforun fraksiyonunda kullanılan çözeltilerdir. Buradaki temel fark göreceli olarak daha zayıf bağlara sahip Al-P bu fraksiyonda yer almaktadır. Yukarıda açıklandığı üzere toprağa gübre ilave edildiğinde çözelti fazına geçen P (NH_4Cl-P) yükseldiğinde öncelikle Al-P ve NaOH-P fraksiyonlarında tutulma eğilimindedir. Zamana bağlı olarak ya da gübrenin bileşimine bağlı olarak ya indirgenebilir demire dönüşür ya da eğer var ise çözelti fazındaki ya da değişebilir durumdaki Ca ile Ca-P fraksiyonunda tutulma eğilimindedir (Verma vd., 2005). Deneme planı gereği topraklara önemli miktarda Ca ilavesi yapıldığından genelde Ca consantrayonunda artış olduğundan bu fraksiyonda bulunan P'nin bir kısmı Ca-P formuna dönüştüğü değerlendirilmektedir. Bu durumda bu fraksiynun yüksekliği daha fazla miktarda Ca-P oluşumuna neden olacaktır. Bir başka yaklaşım ise özellikle süper fosfat kaynaklı gübrelerin zaman içerisinde çalışma topraklarında kullanılmış olması bu farksiyonun özellikle kontrol topraklarında yüksek olmasına neden olmaktadır (Tunesi vd., 1999; Pätzold vd., 2013; Vasconez ve Pinochet, 2018).

Çizelge 4.48. Fosfor fraksiyonları arasındaki Spearman korelasyon katsayıları

Fraksiyonlar	NH_4F-P	NaOH-Pi	NaOH-Po	CBD-P	H_2SO_4-P	Bakiye-P
NH_4Cl-P	0.639**	0.559**	0.547**	0.308**	0.807**	0.187*
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.032
NH_4F-P		0.761**	0.600**	0.309**	0.357**	0.274**
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
NaOH-Pi	0.761**		0.796**	0.526**	0.413**	0.286**
	0.000		0.000	0.000	0.000	0.001
NaOH-Po	0.600**	0.796**		0.369**	0.321**	0.060
	0.000	0.000		0.000	0.000	0.492
CBD-P	0.309**	0.526**	0.369**		0.446**	-0.072
	0.000	0.000	0.000		0.000	0.415
H_2SO_4-P	0.357**	0.413**	0.321**	0.446**		0.190*
	0.000	0.000	0.000	0.000		0.029
Bakiye-P	0.274**	0.286**	0.060	-0.072	0.190*	
	0.001	0.001	0.492	0.415	0.029	

*** Her bir fraksiyona ait alttaki değerler korelasyon katsayısının önem derecesini (P) göstermektedir

NaOH-P genelde orta derecede yarayışlı fosfor fraksiyonlarındandır. NaOH-Po ve Po arasında yüksek ilişki (0.796**) sistematik olarak aynı çözelti içerisinde ölçüm yapmanın getirdiği bir yüksek ilişki olabilir. Ancak burada toprakların organik madde içeriği göz ardı edilmemelidir. Organik madde içeriği yüksek olduğunda çözelti fazına geçen organik asitler fosforun göreceli olarak daha yarayışlı fraksiyonlarda tutulmasını sağlamaktadır. CBD-P fraksiyonu aslında zaman içerisinde çökelen bitkiye yarayışlı olmayan Fe-P fraksiyonudur. Sonuç itibarı ile toprakta ne kadar fazla Fe oksitler var ise asit koşullarda yüksek olan Fe çözünürlüğü (Lindsay, 1979) yapılan tarımsal uygulamalar ile ilave edilen P' nin CBD fazında birikmesine neden olabilmektedir (Delgado ve Torrent, 2000; Verma vd. 2005; Kiflu vd., 2017). Diğer taraftan toprak oluşum sürecinde sürekli olarak artış eğiliminde olan Fe oksitler (Brady ve Ray, 2017) fosforun daha çok bu fraksiyonda toplanmasına neden olmaktadır (Crews vd., 1995; Cross ve Schlesinger, 1995; Yang and Post, 2011). NaOH fraksiyonu bakiye fraksiyonla önemli bir ilişki vermemiştir. Bu da toprakların göreceli olarak ileri derecede ayrışmış olmasıyla ilişkili olduğu değerlendirilmiştir. Zira "cenceptual model" çerçevesinde (Walker ve Syers, 1976) birincil mineral yapılarda ve organik maddenin yapısında yer alan P ileri derecede dönüşümlere uğradığından bu durum beklenen bir hususdur.

Doğal toprakarda genelde Ca-P ile CBD-P arasında pH' nın ve ayrışma derecesinin fonksiyonu olarak negatif korelasyonlar bulunmaktadır (Tyler, 2002). Benzer şekilde kireçli topraklarda organik madde uygulamasını takip eden kısa süreçte Fe-P fraksiyonu artarken sonrasında Ca-P' ye dönüşmüştür (Uygur ve Karabatak, 2009) ki bu durumda da aralarındaki negatif ilişkiyi göstermektedir. Ancak deneme topraklarında Fe-P ve Ca-P arasında pozitif ilişki bulunmuştur ki bu da gübreleme ile hem Ca hem de P' nin birlikte verilmiş olabileceğine işaret etmektedir. Aynı zamanda mevcut oksit yüzeylerinin sature olmasının sonucu olarak diğer termodinamik açıdan daha az stabil olan yapıların kontrol mekanizması olarak devreye girmesi sözkonusu olabilir.

Bakiye-P fraksiyonun diğer fraksiyonlarla göreceli olarak daha düşük korelasyon katsayıları vermiştir. Bu da gübrelemenin başat kontrol mekanizması olması ve toprakların ileri derecede ayrışmış olmasının bir fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Topraklarda yapılan incelemeler neticesinde potansiyel asitlik kireç ihtiyacının belirlenmesinde önemli bir kriter olarak kullanılabilir. Zira kireç ihtiyacı, %90' nın üstünde bir başarı ile potansiyel asitlik parametresi ile tahmin edilebilir. Çünkü bu analiz kireç ihtiyacı analizine kıyasla çok daha pratik ve kısa sürede yapılabilmektedir.

Asit topraklarda $CaCl_2$ ile yapılan pH ölçümleri topraklardaki fosfor ve diğer toprak özellikleri ile daha yüksek korelasyon verdiği için asit topraklarda pH ölçümünde daha avantalı olabileceği değerlendirilmiştir.

İnkubasyon koşullarında altı aylık süreçte toprak pH' sının yaklaşık bir pH birimlik azalma ortaya çıkabilmektedir. Bu durum kireçleme oranının ve toprak özelliklerinin özellikle değişebilir ya da değişim yüzeylerinde bloke edilmiş olan Al ve/veya Fe iyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Toprakların P fraksiyonları arasındaki geçişlerin sadece inkübasyon koşullarındaki değişimlerden bile etkilediği gözlenmiştir. Bu da ıslanma-kuruma döngüsünde fraksiyonlar arası geçişlerin olabileceğine işaret etmektedir.

Deneme topraklarının herbirisinde fraksiyonlar arasında belirgin bir farklılık oluştuğu tespit edilmiştir. Gübreleme ile topraklarda daha ziyade hareketliliği ya da bitkilere yarayışlılığı yüksek fraksiyonlarda belirgin artışlar olduğu belirlenmiştir. Bu da asit topraklarda aşırı P gübrelemesinden kaçınılmasını ve sürekli olarak toprak analizleri ile durumun takip edilmesini gerekli kılmaktadır. Fosfor miktarının yüksek olduğu yerlerde çay tarımında 25-5-10 gübresinin dikkatle kullanılması gerekmektedir.

Kireçleme ile topraklarda özellikle NH_4Cl-P' le yarayışlılığı göreceli yüksek olan NH_4F-P, NaOH-P ve H_2SO_4-P fraksiyonları arasında meydana gelen geçişler önemli bir kontrol mekanizmasıdır. Kireçlemeyi takip eden 2. aydan sonra indirgenebilir Fe-P fraksiyonunda önemli derecede artışlar meydana gelmiştir. Bu da fosfor yarayışlılığını kısıtlayan bir durum olarak değerlendirilmiştir.

Fraksiyonlar arasındaki korelasyonlar göz önüne alındığında gübrelemenin ana kontrol mekanizması olduğu durumda genelde tüm fraksiyonlar arasında pozitif ilişkiler hakimdir.

KAYNAKLAR

Adams, F. (1984). Crop response to lime in the southern United States. In *Soil Acidity and Liming*. (pp. 211-265). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, & Soil Science Society of America.

Allison, L. E. & Moodie, C. C. (1965). Carbonates. In *Methods of Soil Analysis Part 2 Chemical and Microbial Properties*. (pp. 1379-1396). American Society of Agronomy, Inc.

Ando, K., Yamaguchi, N., Nakamura, Y., Kasuya, M. & Taki, K. (2021). Speciation of phosphorus accumulated in fertilized cropland of Aichi prefecture in Japan with different soil properties by sequential chemical extraction and P K-edge XANES. *Soil Science and Plant Nutrition*, 67 (2), 150-161. https://doi.org/10.1080/00380768.2021.1874249

Anjos, J. T. & Rowell, D. L. (1987). The effect of lime on phosphorus adsorption and barley growth in three acid soils. *Plant and Soil*, 103(1), 75-82. https://doi.org/10.1007/BF02370670

Atalay, İ. (1983). A general survey of the vegetation of north-eastern anatolia. *Ege Coğrafya Dergisi*, 1(1), 14-39.

Bohn, H. L., McNeal, B. L. & O'Connor, G. A. (2001). *Soil Chemistry*. New York, John Wiley & Sons, Inc.

Brady, N. C. & Ray, W. R. (2008). *The Nature and Properties of Soils*. Upper saddle River, Pearson Education.

Brady, N. C. & Ray, W. R. (2017). *The Nature and Properties of Soils*. Harlow, Pearson Education.

Cha, S., Kim, Y. S., Lee, A. L., Lee, D. H. & Koo, N. (2021). Liming alters the soil microbial community and extracellular enzymatic activities in temperate coniferous forests. *Forests*, 12 (2), 190. https://doi.org/10.3390/f12020190

Chacon, N., Silver, W. L., Dubinsky, E. A. & Cusack, D. F. (2006). Iron reduction and soil phosphorus solubilization in humid tropical forests soils: the roles of labile carbon pools and an electron shuttle compound. *Biogeochemistry*, 78, 67-84. https://doi:10.1007/s10533-005-2343-3

Chang, S. C. & Jackson, M. L. (1957). Fractionation of soil phosphorus. *Soil Science*, 84(2), 133-144.

Chang, S. C. & Jackson, M. L. (1958). Soil phosphorus fractions in some representative soils. *European Journal of Soil Science*, 9, 109-119. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1958.tb01903.x

Çolak, H. E. & Memişoğlu, T. (2018). Trabzon ilinde tarımsal arazi kullanımındaki zamansal değişimin CBS ile belirlenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve*

Mühendislik Bilimleri Dergisi, 18(3), 946-958. https://doi.org/10.5194/isprs-annals-IV-4-W4-167-2017

Cole, C. V. & Jackson, M. L. (1951). Solubility equilibrium constant of dihydroxy aluminium dihydrogen phosphate relating to a mechanism of phosphate fixation in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 15, 84-89. https://doi.org/10.2136/sssaj1951.036159950015000C0016x

Coleman, N. T., Thorup, J. T. & Jackson, W. A. (1960). Phosphate-sorption reactions that involve exchangeable Al. *Soil Science*, 90(1), 1-7.

Cooke, G. W. (1981). The fate of fertilizers. In *The Chemistry of Soil Processes* (pp. 563-591). John Wiley & Sons Ltd.

Crews, T. E., Kitayama, K., Fownes, J. H., Riley, R. H., Herbert, D. A., Mueller-Dombois, D. & Vitousek, P. M. (1995). Changes in soil phosphorus fractions and ecosystem dynamics across a long chronosequence in Hawaii. *Ecology, 76(5), 1407–1424.* https://doi.org/10.2307/1938144

Cross, A. & Schlesinger, W. (1995). A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. *Geoderma*, 64, 197–214. https://doi.org/10.1016/0016-7061(94)00023-4

Delgado, A. & Torrent, J. (2000). Phosphorus forms and desorption patterns in heavily fertilized calcareous and limed acid soils. *Soil Science Society of America Journal*, 64(6), 2031-2037. https://doi.org/10.2136/sssaj2000.6462031x

Dunn, L. E. (1943). Lime requirement determination of soils by means of titration curves. *Soil Science*, 56, 341-351.

Edmeades, D. C., Judd, M. & Sarathchandra, S. U. (1981). The effect of lime on nitrogen mineralization as measured by grass growth. *Plant Soil*, 60, 177–186. https://doi.org/10.1007/BF02374102

Eriksson, A. K., Hesterberg, D., Klysubun, W. & Gustafsson, J. P. (2016). Phosphorus dynamics in Swedish agricultural soils as influenced by fertilization and mineralogical properties: Insights gained from batch experiments and XANES spectroscopy. *Science of The Total Environment*, 566-567, 1410–1419. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.225

Fairhurst, T. (2012). *Handbook for Integrated Soil Fertility Management*. Nairobi, Africa Soil Health Consortium.

Fedaku, E., Kibret, K., Bedadi, B., Melese, A. & Yitaferu, B. (2018). Organic and inorganic amendments on soil chemical properties at different period of incubation of acid soil. *Eurasian Journal of Soil Science*, 7(3), 273-283. https://doi.org/10.18393/ejss.435095

Foth, H. D. & Ellis, B. G. (1997). *Soil Fertility*. Boca Raton, Lewis Publishers.

Fransson, A. M., Bergkvist, B. & Tyler, G. (1999). Phosphorus solubility in an acid forest soil as influenced by form of applied phosphorus and liming. *Scandinavian Journal of Forest Research*. 14 (6), 538-544. https://doi.org/10.1080/02827589908540818

Gee, G. & Bauder, J. W. (1989). Particle-size analysis. In *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. (pp. 383-411). American Society of Agronomy & Soil Science Society of America.

Gérard, F. (2016). Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils-A myth revisited. *Geoderma*, 262, 213–226. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.08.036

Goh, T. B., Arnaud, R. S. & Mermut, A. R. (1993). Carbonates. In *Soil Sampling and Methods of Analysis* (pp. 177-199). Boca Raton, Lewis Publishers & Canadian Society of Soil Science.

Gomez, K. A. & Gomez, A. A. (1983). *Statistical procedures for agricultural research*. New York, John Wiley & Sons.

Haby, V. A., Anderson, W. B. & Welch, C. D. (1979). Effect of limestone variables on amendment of acid soils and production of corn and coastal bermudagrass. *Soil Science Society of America, 43(2), 343-347*. https://doi.org/10.2136/sssaj1979.03615995004300020021x

Harpstead, M. I., Sauver, T. J., Bennett, W. F. & Bratz, M. C. (2001). *Soil Science Simplified*. Iowa, Iowa State University Press.

Hartono, A., Vlek, P. L. G., Moawad, A. & Rachim, A. (2000). Changing in phosphorus fraction on an acid soil induced by phosphorus, organic matter and lime. *J II. Tan Lingk*, 3(2), 1-7.

Havlin, J. L., Beaton, J. D., Tisdale, S. L. & Nelson, W. L. (1999). *Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management*. Upper Saddle River, Pearson Education.

Haynes, R. J. & Swift, R. S. (1985). Effect of liming and air-drying on the adsorption of phosphate by some acid soils. *European Journal of Soil Science*, 36(4), 513-521. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1985.tb00354.x

Haynes, R. J. (1982). Effects of liming on phosphate availability in acid soils. *Plant and Soil*. 68(3), 289-308. https://doi.org/10.1007/BF02197935

Hedley, M. J., Stewart, J. B. & Chauhan, B. S. (1982). Changes in inorganic and organic phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Science Society of America*, 46(5), 970-976. https://doi.org/10.2136/sssaj1982.03615995004600050017x

Hendershot, W., Lalande, H. & Duquette, M. (2008b). Ion exchange and exchangeable cations. In *Soil sampling and Methods of Analysis* (pp. 197-206). Boca Raton: Canadian Society of Soil Science & CRC Pres, Taylor & Francis Group.

Hendershot, W. H., Lalande, H. & Duquette, M. (2008a). Soil reaction and exchangeable acidity. In *Soil Sampling and Methods of Analysis* (pp 173-178). Canadian Society of Soil Science & CRC Pres, Taylor & Francis Group.

Hossner, L. R. (1996). Dissolution for total element analysis. In *Methods of Soil Analysis: Part 3-Chemical Methods* (pp. 49-64). Madison, Soil Science Society of America, Inc.

Hoyert, J. H. & Axley, J. H. (1952). Influence of liming materials on pH values of six Maryland soils. *Soil Science, 73*(1), 61-70. https://doi.org/10.1097/00010694-195201000-00007

İnce, F. (1975). Urfa, Diyarbakır, Erzurum ve Rize Bölgelerinde kireç taşı ve bazalt ana kayalardan oluşan toprakların morpholojik, fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine araştırmalar. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6(3), 35-48.

Iren, O. B., Udoh, D. J., Ufot, U. O. & Chukwuemeka, J. N. (2016). Influence of local lime materials and organomineral fertilizer on fluted pumpkin (Telfairia occidentalis) performance in an ultisol of southeastern Nigeria. *International Journal of Sciences,* 5, 75-81. https://doi.org/10.18483/ijSci.1017

Jokubauskaite, I., Karcauskiene, D., Antanaitis, S., Mazvila, J., Slepetiene, A., Koncius, D. & Piaulokaite-Motuziene, L. (2015). The distribution of phosphorus forms and fractions in retisol under different soil liming management. *Zemdirbyste-Agriculture*, 102(3), 251-256. https://doi.org/10.13080/z-a.2015.102.032

Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants* (4 b.). Boca Raton: CRC Press, Taylor and Francis Group, LLC.

Kacar, B. & Katkat, A. V. (1997). *Tarımda Fosfor*. Bursa, Uludağ Üniversitesi Basımevi & Bursa Ticaret Borsası.

Kacar, B. (1966). *Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri : II Toprak Analizleri.* Ankara, Bizim Büro Basımevi & Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı.

Kacar, B. (2013). *Temel Gübre Bilgisi.* Ankara: Nobel Yayınevi.

Kacar, B., Przemeck, E., Özgümüş, A., Turan, C., Katkat, A. V. & Kayıkçıoğlu, İ. (1987). *Mikroelement Gübrelerin Çay Bitkisi Üzerine Etkileri*. Uluslarası Çay Simpozyumu, June 26-28, Rize, 97-106.

Kaila, A. (1961). Effect of incubation and liming on the phosphorus fractions in soil. *Agricultural and Food Science*, 33(1), 185-193. https://doi.org/10.23986/afsci.71549

Kiflu, A., Beyene, S. & Jeff, S. (2017). Fractionation and availability of phosphorus in acid soils of Hagereselam, southern Ethiopia under different rates of lime. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 4(21), 1-7. https://doi.org/10.1186/s40538-017-0105-9

King, H. M. (2021). *Olivine*. Geology.com. https://geology.com/minerals/olivine.shtml (Son erişim tarihi: 2 Mayıs 2021)

Kisinyo, P. O., Opala, P. A., Gudu, S. O., Othieno, C. O., Okalebo, J. R., Palapala, V. & Otinga, A. N. (2014). Recent advances towards understanding and managing Kenyan acid soils for improved crop production. *African Journal of Agricultural Research*, *9*(31), 2397-2408. https://doi.org/10.5897/AJAR2013.8359

Klute, A. (1986). Water retention: Laboratory methods. In *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods* (pp. 635-662). Madison, Soil Science Society of America, Inc. & American Society of Agronomy, Inc.

Kuo, S. (1996). Phosphorus. In *Methods of Soil Analysis Part 3- Chemical Methods* (pp. 869-919). Washington, Soil Science Society of America, Inc.

Lindsay, W. L. & Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America*, 42(3), 421-428. https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x

Lindsay, W. L. (1979). *Chemical Equilibria in Soils*. New York, John Wiley & Sons. Inc.

Lindsay, W. L. (2001). *Chemical Equilibria in Soils*. Caldwell, ID: The Blackburn Press

Loeppert, R. H. & Inskeep, W. P. (1996). Iron. In *Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical Methods* (pp. 639-664). Madison, Soil Science Society of America, Inc. & American Society of Agronomy, Inc.

Machado, P. L. O. A. & Silva, C. A. (2001). Soil management under no-tillage systems in the tropics with special reference to Brazil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 61, 119–130. https://doi.org/10.1023/A:1013331805519

Mahdi, H. H. M. & Uygur, V. (2018). Effect some soil properties (organic matter, soil texture, lime) on the geochemical phosphorus fractions. *Bionatura*, 3(4), 729-733. https://doi.org/10.21931/RB/2018.03.04.7

Mahdi, S. S., Talat, M. A., Dar, M. H., Hamid, A. & Ahmad, L. (2012). Soil phosphorus fixation chemistry and role of phosphate solubilizing bacteria in enhancing its efficiency for sustainable cropping - A review. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 66(4), 1905-1911.

McKenzie, R. H., Stewart, J. W. B., Dormaar, J. F. & Schaalje, G. B. (1992). Long-term crop rotation and fertilizer effects on phosphorus transformations: II. In a luvisolic soil. *Canadian Journal of Soil Science*, 72(4), 581–589. https://doi.org/10.4141/cjss92-048

Meyer, T. A. & Volk, G. W. (1952). Effect of particle size of limestones on soil reaction, exchangeable cations, and plant growth. *Soil Science, 73*(1), 37-52.

Moradi, N., Sadaghiani, M. H. R., Sepehr, E. & Mandoulakani, B. A. (2012). Effects of low-molecular-weight organic acids on phosphorus sorption characteristics in some calcareous soils. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 36, 459-68.

Muindi, E. M., Mrema, J., Semu, E., Mtakwa, P. & Gachene, C. (2015). Effects of lime-aluminium-phosphate interactions on maize growth and yields in acid soils of the Kenya highlands. *American Journal of Agriculture and Forestry*, 3(6), 244-252. https://doi.org/10.11648/j.ajaf.20150306.11

Murphy, J. & Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27, 31-36. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5

Nelson, D. W. & Sommers, L. E. (1996). Total carbon, organic carbon, and organic matter. In *Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical Methods* (pp. 961-1010). Madison, Soil Science Society of America, Inc. & America Society of America, Inc.

O'Halloran, I. P. & Cade-Menun, B. J. (2008). Total and organic phosphorus. In *Soil Sampling and Methods of Analysis* (pp. 265-291). Boca Raton, CRC Press & Canadian Society of Soil Science.

O'halloran, I. P., Stewart, J. W. B. & De Jong, E. (1987). Changes in P forms and availability as influenced by management practices. *Plant Soil*, 100, 113-126. https://doi.org/10.1007/BF02370935

Okman, C. & Öztürk, F. (1987). *Çay Bitkisinin İklim İsteklerine Göre Ekonomik Gelişme Bölgesi*. Uluslarası Çay Simpozyumu, June 26-28, Rize, 9-16.

Oral, A. & Uygur, V. (2018). Effects of low-molecular-mass organic acids on P nutrition and some plant properties of Hordeum vulgare. *Journal of Plant Nutrition*, 41, 1482-1490. https://doi.org/10.1080/01904167.2018.1458866

Ören, S., Uygur, V. & Sukuşu, E. (2018). Farklı özelliklerdeki topraklarda redoks potansiyelindeki değişimlerin Fe ve Mn yarayışlılığına etkisi. *Mediterranean Agricultural Sciences*, 31, 301-309. https://doi.org/10.29136/mediterranean.409050

Özcan, H., Dengiz, O. & Erşahin, S. (2018). Alisols-Acrisols. In *The Soils of Turkey* (pp. 207-216). Madison, Springer.

Özey, R. (2002). *Türkiye Coğrafyası ve Jeopolitiği*. İstanbul, Aktif Yayınevi.

Özkutlu, F., Akkaya, Ö. H., Ete, Ö., Şahin, Ö. & Korkmaz, K. (2015). Rize ilindenki bazı çay bahçelerinin toprak ve yaprak analizi ile besin element düzeylerinin belirlenmesi. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 19*(2), 94-103.

Özuygur, M., Ateşalp, M. & Börekçi, M. (1974). *Doğu Karadeniz Topraklarının kireç ihtiyaçlarını tayinde uygulanacak metotlar ve kireçleme malzemeleri üzerinde bir araştırma*. TUBİTAK-TOAG Rapor No: 107.

Pan, H. B. & Darvell, B. W. (2009). Calcium phosphate solubility: the need for re-evaluation. *Crystal Growth & Design*, 9, 639-645. https://doi.org/10.1021/cg801118v

Park, J. S. & Ro, H. M. (2018). Early-stage changes in chemical phosphorus speciation induced by liming deforested soils. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 18(2), 435-447. http://dx.doi.org/10.4067/S0718-95162018005001303

Pätzold, S., Hejcman, M., Barej, J. & Schellberg, J. (2013). Soil phosphorus fractions after seven decades of fertilizer application in the rengen grassland experiment. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 176(6), 910-920. https://doi.org/10.1002/jpln.201300152

Poeplau, C., Bolinder, M. A., Kirchmann, H. & Kätterer, T. (2016). Phosphorus fertilization under nitrogen limitation can deplete soil carbon stocks: evidence from Swedish meta-replicated long-term field experiments. *Biogeosciences*, 13, 1119-1127. https://doi.org/10.5194/bg-13-1119-2016

Prajapati, J. & Pattanayak, S. K. (2019). Phosphorous fractionation under intensive cropping system in acidic soil of Odisha and correlation matrix study with different forms of P. *Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1–11*. https://doi.org/10.1080/00103624.2019.1635142

Prasad, R. & Power, J. F. (1997). *Soil Fertility Management for Sustainable Agriculture*. Boca Raton, Lewis Publishers.

Prasad, R., Shivay, Y. S., Majumdar, K. & Prasad, S. (2017). Phosphorus management. In *Advances in Soil Science: Soil Phosphorus* (pp. 82-113). Boca Raton, Taylor & Francis Group.

Redel, Y., Cartes, P., Demanet, R., Velásquez, G., Poblete-Grant, P., Bol, R. & Mora, M. L. (2016). Assessment of phosphorus status influenced by Al and Fe compounds in volcanic grassland soils. *Journal of soil science and plant nutrition*, 16(2), 490-506. http://dx.doi.org/10.4067/S0718-95162016005000041

Reed, S. C. & Wood, T. E. (2017). Soil phosphorus cycling in tropical soils: An ultisol and oxisol perspective. In *Advances in Soil Science: Soil Phosphorus* (pp. 247-283). Boca Raton, CRC Press, Taylor & Francis Group.

Ro, H. M. & Cho, C. M. (2000). Diffusive phosphate transport in Al-rich acidic porous cation exchange system. *Canadian Journal of Soil Science*, 80, 551-560.

Robertson, W. K., Neller, J. R. & Bartlett, F. D. (1954). Effect of Lime on the Availability of Phosphorus in Soils of High to Low Sesquioxide Content. *Soil Science Society of America Journal*, 18(2), 184-187. https://doi.org/10.2136/sssaj1954.03615995001800020018x

Saleem, A., Irshad, M., Hassan, A., Mahmood, Q. & Egrinya E., A. (2017). Extractability and bioavailability of phosphorus in soils amended with poultry manure co-composted with crop wastes. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 17(3), 609-623. http://dx.doi.org/10.4067/S0718-95162017000300005

Sarımehmet, M. & Muftoğlu, N. M. (1993). Doğu Karadeniz Bölgesi çay tarım topraklarının organik madde durumu. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 30(3), 49-56.

Sato, S. & Comerford, N. B. (2005). Influence of soil pH on inorganic phosphorus sorption and desorption in a humid Brazilian Ultisol. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 29(5), 685-694. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832005000500004

Sharma, S. B., Sayyed, R. Z., Trivedi, M. H. & Gobi, T. A. (2013). Phosphate solubilizing microbes: sustainable approach for managing phosphorus deficiency in agricultural soils. *SpringerPlus*, 2(587), 1-14. https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-587

Sheldrick, B. H. & Wang, C. (1993). Particle size distribution. In *Soil Sampling and Methods of Analysis* (pp. 499-511). Boca Raton, Lewis Publishers.

Shen, J., Yuan, L., Zhang, J., Li, H., Bai, Z., Chen, X., Zhang, W. & Zhang, F. (2011). Phosphorus dynamics: from soil to plant. *Plant Physiology*, 156, 997-1005. https://doi.org/10.1104/pp.111.175232

Simard, R. R., Angers, D. A. & Lapierre, C. (1994). Soil organic matter quality as influenced by tillage, lime, and phosphorus. *Biology and Fertility of Soils*, 18, 13–18. https://doi.org/10.1007/BF00336438

Simonsson, M., Östlund, A., Renfjäll, L., Sigtryggsson, C., Börjesson, G. & Kätterer, T. (2018). Pools and solubility of soil phosphorus as affected by liming in long-term agricultural field experiments. *Geoderma*, 315, 208-219. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.11.019

Sims, J. T. (1996). Lime requirement. In *Methods of Soil Analysis: Part 3-Chemical Methods* (pp. 491-515). Madison, Soil Science Society of America, Inc.

Singh, R. N., Martens, D. C. & Obenshain, S. S. (1970). The effect of limestone application on the availability and form of phosphorus in Davidson clay loam. *Plant and Soil, 32*(1-3), 57-64. https://doi.org/10.1007/BF01372846

Solomon, D., Lehmann, J., Mamo, T., Fritzsche, F. & Zech, W. (2002). Phosphorus forms and dynamics as influenced by land use changes in the sub-humid Ethiopian highlands. *Geoderma*, 105, 21–48. https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00090-8

Soltanpour, P. N., Adams, F. & Bennett, A. C. (1974). Soil phosphorus availability as measured by displaced soil solutions, calcium-chloride extracts, dilute-acid extracts, and labile phosphorus. *Soil Science Society of America Journal*, 38(2), 225-228. https://doi.org/10.2136/sssaj1974.03615995003800020010x

Summer, M. E. & Miller, W. P. (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficients. In *Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical Methods* (pp. 1201-1229). Madison, *Soil Science Society of America, Inc. & American Society of Agronomy, Inc.*

Sürücü, A., Özyazıcı, M. A., Özyazıcı, G. & Uygur, U. (2013). Determination of appropriate extraction methods for available iron, copper, zinc and manganese in acid soils. *Journal of Agricultural Sciences*, 19(4), 256-267.

Szara, E., Sosulski, T. & Szymanska, M. (2019). Impact of long-term liming on sandy soil phosphorus sorption properties. *Soil Science Annual*, 70(1), 13-20. https://doi.org/10.2478/ssa-2019-0002

Tabachnick, B. G. & Fidell, L. S. (2007). *Using Multivariate Statistics*. Boston, Pearson Education, Inc.

Thomas, G. W. (1996). Soil pH and soil acidity. In *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods* (pp. 475-490). Madison, Soil Science Society of America, Inc. & American Society of Agronomy, Inc.

Tunesi, S., Poggi, V. & Gessa, C. (1999). Phosphate adsorption and precipitation in calcareous soils: the role of calcium ions in solution and carbonate minerals. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 53, 219–227. https://doi.org/10.1023/A:1009709005147

Tuyisenge, J. (2020). Asit topraklarda fosfor davranışı. In *5.Uluslararası Öğrenci Sempozyum Bildiriler Kitabı 7- Fen Bilimleri-Ziraat-Sağlık*, (pp. 179-202). İstanbul, HARF YAYINLARI.

Tyler, G. (2002). Phosphorus fractions in grassland soils. *Chemosphere*, 48(3), 343–349. http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00087-5

Uexküll, H. V. & Mutert, E. (1995). Global extent, development and economic impact of acid soils. *Plant and Soil,* 171(1), 1-15. http://dx.doi.org/10.1007/BF00009558

Ünal, H. (1967). *Rize Çay Topraklarının Anzim Aktiviteleri ve bu Aktivitelerle Önemli Toprak Özellikleri Arasındaki İlgiler*. Ankara, Ankara Üniversitesi Basımevi.

USDA/NRCS. (1999). *Liming to improve soil quality in acid Soils*. Auburn, USDA/NRCS [United States Department of Agriculture/Natural Resources Conservation Service].

Usta, S. (1995). *Toprak Kimyası.* Ankara, Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi.

Uygur, V. (2009). Phosphate sorption in calcareous soils: the role of iron oxide and carbonates. *Asian Journal of Chemistry*, 21(4), 3001-3009.

Uygur, V. (2019). Evaluation of zeolite and feldspar as an alternative liming material. *Ziraat Fakültesi Dergisi*, 14, 234-240.

Uygur, V., Durgun, B. & Sukuşu, E. (2017b). *Profile-Based available Phosphorus Fractions in Different Soil Ordos*. International Congress of Agriculture and Environment, Kasım 16-18, Antalya.

Uygur, V., Durgun, B., Sukuşu, E., Müjdeci, M. & Alaboz, P. (2018). *Evaluation of Heavy Metal Pollution in Atabey Plain Induced Plant Cover Related Input Managements*. V. International Multidisciplinary Congress of Eurasia, Barcelona, Temmuz 24-26

Uygur,V., Karaduman, M. A., Keçeci, M., Sukuşu, E. & Müjdeci, M. (2017c). Competitive adsorption of heavy metals in different soils. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26, 6205-6211.

Uygur, V. & Karabatak, I. (2009). The effect of organic amendments on mineral phosphate fractions in calcareous soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 172(3), 336–345. doi:10.1002/jpln.200700326

Uygur, V., Durgun, B. & Senol, H. (2017a). Chemical fractions of phosphorus: the effect of soil orders, soil properties, and land use. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 48(11), 1319–1335. doi:10.1080/00103624.2017.1341919

Vásconez, G. & Pinochet, D. (2018). Residual value of the phosphate added to Ecuadorian and Chilean soils with different phosphorus retention capacity. *Journal of soil science and plant nutrition*, 18(1), 60-72. http://dx.doi.org/10.4067/S0718-95162018005000301

Verma, S., Subehia, S. & Sharma, S. (2005). Phosphorus fractions in an acid soil continuously fertilized with mineral and organic fertilizers. *Biology and Fertility of Soils*, 41, 295-300. https://doi.org/10.1007/s00374-004-0810-y

Walker, T. W. & Syers, J. K. (1976). The fate of phosphorus during pedogenesis. *Geoderma*, 15(1), 1-19. https://doi.org/10.1016/0016-7061(76)90066-5

Xie, R. J., MacKenzie, A. F. & O'Halloran, I. P. (1991). Lignosulfonate effects on phosphate reactions in a clay soil: causal modeling. *Soil Science Society of America Journal, 55(3), 711*. https://doi.org/10.2136/sssaj1991.03615995005500030012x

Yang, X. & Post, W. M. (2011). Phosphorus transformations as a function of pedogenesis: a synthesis of soil phosphorus data using Hedley fractionation method. *Biogeosciences*, 8(10), 2907-2916. https://doi.org/10.5194/bg-8-2907-2011

Zhang, T. Q. & MacKenzie, A. F. (1997). Changes of phosphorous fractions under continuous corn production in a temperate clay soil. *Plant and Soil*, 192, 133-139. https://doi.org/10.1023/A:1004232417658

ÖZGEÇMİŞ