



ORDU ÜNİVERSİTESİ
BİLİM ve TEKNOLOJİ
DERGİSİ

Ordu University
Journal of Science and Technology

Hakemli Elektronik Dergi

Haziran 2023 | Cilt: 13, Sayı: 1

ISSN: 2146-6440

e-ISSN: 2146-6459



ORDU ÜNİVERSİTESİ

BİLİM VE TEKNOLOJİ DERGİSİ

CİLT 13, SAYI: 1 | HAZİRAN 2023

ORDU UNIVERSITY

JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

VOLUME 13, ISSUE: 1 | JUNE 2023

"Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi" 2011 yılından bu yana, Türkçe veya İngilizce olarak hazırlanan çalışmaları açık erişimli yayınlayan bilimsel ve hakemli bir dergidir. Dergimiz, elektronik olarak yılda iki kez (Haziran ve Aralık) yayınlanmaktadır.

Dergimiz; Fen Bilimleri alanında ki Mühendislik, Temel Bilimler, Ziraat ve Fen-Matematik Eğitimi konularını kapsayan hem deneysel hem de kuramsal makalelere yer vermektedir.

Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, **TR Dizin**, Index Copernicus, DRJI ve SOBIAD tarafından taranıp indexlenmektedir.

"Ordu University Journal of Science and Technology" is a scientific and peer-reviewed journal that has been publishing open access studies in Turkish or English since 2011. Our journal is published electronically twice a year (June and December).

Our journal includes both experimental and theoretical articles in the fields of Science, Engineering Sciences, Agriculture, and Science-Mathematics Education.

Ordu University Journal of Science and Technology currently indexed by **TR Dizin**, Index Copernicus, DRJI, and SOBIAD

Makaleler "i-Thenticate" intihal incelemesinden geçmiştir.
Articles have passed the "i-Thenticate" plagiarism review.

Dergimiz, etik "Yayın Etiği Komitesi" COPE (Committee on Publication Ethics) ilkelerini benimsemektedir.

Our journal adopts the principles of COPE (Committee on Publication Ethics).



Creative Commons Atıf-GayriTicari 4.0 Uluslararası Lisansı (CC BY-NC 4.0)
Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0)

SAHİBİ

Ordu Üniversitesi Adına
Dr. Öğr. Üyesi. Mithat AKGÜN (Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü)

EDİTÖR

Dr. Öğr. Üyesi. Mithat AKGÜN

EDİTÖR YARDIMCISI

Doç. Dr. Elvan ÜSTÜN

YABANCI DİL EDİTÖRÜ

Öğr. Gör. Selin YURDAKUL

MİZANPAJ EDİTÖRÜ

Dr. Öğr. Üyesi. Necati TAŞKIN

ALAN EDİTÖRLERİ

Prof. Dr. Şevket Metin KARA
Prof. Dr. Kürşat KORKMAZ
Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ
Prof. Dr. Genççağa PÜRÇEK

Prof. Dr. İmdat İŞCAN
Prof. Dr. Sezai ALKAN
Doç. Dr. Mustafa AKTAŞ
Doç. Dr. Ahmet AYGÜN
Prof. Dr. Erhan SET
Prof. Dr. Tuğba ÖZBUCAK
Doç. Dr. Faruk AKYAZI
Doç. Dr. Burhan ÖZTÜRK

Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ
Doç. Dr. Fatih ÖNER

Doç. Dr. Ali MİROĞLU
Doç. Dr. Ömer ATABEYOĞLU
Doç. Dr. Erdem TÜRKELİ

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Remzi ÖZCAN

Dr. Öğr. Üyesi. Mithat AKGÜN
Dr. Öğr. Üyesi. Ergün YÜCESOY

Dr. Öğr. Üyesi. Kerem ERZURUMLU
Dr. Öğr. Üyesi. Elif ÇİL

Dr. Öğr. Üyesi. Sümeyye ŞAHİN


*Endüstri Bitkileri, Tıbbi ve Aromatik Bitkiler
Bitki Fizyolojisi, Bitki Besleme ve Toprak Verimliliği
Fiziksel Kimya
Kaynak Teknolojileri, Malzeme Tasarım ve Davranışları,
Üretim Teknolojileri, Kaplama Teknolojisi, Malzeme
Üretim Teknolojileri, Metal Alaşımlar, Triboloji
Matematiksel Analiz
Kanatlı Hayvan Yetiştirme ve Islahı
Elektrik Makineleri ve Enerji Dönüşümü
Bahçe Bitkileri Yetiştirme ve Islahı
Matematiksel Analiz
Ekoloji
Entomoloji, Nematoloji
Bahçe Bitkileri Yetiştirme ve Islahı, Hasat Sonu
Teknolojisi ve Fizyolojisi, Meyve Yetiştirme ve Islahı
Kimya, Analitik Kimya, Elektrokimya
Tarla Bitkileri Yetiştirme ve Islahı, Tahıllar ve Yemelik
Tane Baklagiller
Hidrobiyoloji
Mimarlık, Planlama, Tasarım
Betonarme Yapılar, Çelik Yapılar, Deprem Mühendisliği,
Rüzgâr, Yapı Dinamiği
Görüntü İşleme, Gömülü Sistemler, Sinyal İşleme,
Mekatronik Mühendisliği
Makine Mühendisliği, Gıda Bilimleri ve Mühendisliği
Bilgisayar Bilimleri ve Mühendisliği, Yapay Öğrenme,
Yapay Zekâ, İşaret İşleme
Bilgisayar Bilimleri ve Mühendisliği
Eğitim Bilimleri ve Öğretmen Yetiştirme, Mikrobiyoloji,
Bakteriyoloji
Gıda Bilimleri ve Mühendisliği, Gıda Bilimi, Gıda Kimyası,
Yağ Teknolojisi, Beslenme ve Diyetetik*

2023 HAZİRAN 13 (1) SAYISI HAKEM LİSTESİ

Prof. Dr. Mete AVCI	<i>Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi</i>
Prof. Dr. Yıldız AKA KAÇAR	<i>Çukurova Üniversitesi</i>
Prof. Dr. Faruk ÖZKUTLU	<i>Ordu Üniversitesi</i>
Prof. Dr. Mürüvvet ILGIN	<i>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi</i>
Doç. Dr. Aslı ALTANLAR	<i>Amasya Üniversitesi</i>
Doç. Dr. Okan Murat DEDE	<i>Amasya Üniversitesi</i>
Doç. Dr. Goncagül SERDAROĞLU	<i>Cumhuriyet Üniversitesi</i>
Doç. Dr. Neslihan ŞAHİN	<i>Cumhuriyet Üniversitesi</i>
Doç. Dr. Elvan ÜSTÜN	<i>Ordu Üniversitesi</i>
Doç. Dr. Demet TATAR	<i>Hitit Üniversitesi</i>
Doç. Dr. Aysel VEYİSOĞLU	<i>Sinop Üniversitesi</i>
Doç. Dr. İlhan Volkan ÖNER	<i>Atatürk Üniversitesi</i>
Doç. Dr. Faruk YEŞİLDAL	<i>Atatürk Üniversitesi</i>
Dr. Öğr. Üyesi Altuğ KARABEY	<i>Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi</i>
Dr. Öğr. Üyesi Aslıhan KURNUÇ SEYHAN	<i>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi</i>
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Yusuf YAZICI	<i>Samsun Üniversitesi</i>
Dr. Öğr. Üyesi Cemalettin AYGÜN.	<i>Karadeniz Teknik Üniversitesi</i>
Öğr. Gör. Dr. Öznur DOĞAN ULU	<i>İnönü Üniversitesi</i>
Öğr. Gör. Dr. Mehmet AKGÜN	<i>Giresun Üniversitesi</i>
Öğr. Gör. Dr. Ebru KARNEZ	<i>Çukurova Üniversitesi</i>

- 01-14 Examination of Zoning Plans on the Basis of Urbanism with an Exponential Function Approach within the Scope of Peer Ratios
Şehircilik Bazında İmar Planlarının Emsal Oranları Kapsamında Üstel Bir Fonksiyon Yaklaşımı ile İrdelenmesi
Selim Taşkaya
- 15-23 Synthesis, Characterization, and Molecular Docking Analysis of A Novel NHC Salt and Its Palladium-PEPPSI Complex
Yeni Bir NHC Tuzunun ve Palladyum-PEPPSI Kompleksinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Moleküler Doking Analizi
Neslihan Şahin, Elvan Üstün
- 24-36 HOMO-LUMO, ESP, NBO, and Lipophilic Character Analyses of Flutriafol and Its Trifluorinated Analogue
Belirlenmesi Flutriafol ve Triflorlanmış Analogunun HOMO-LUMO, ESP, NBO ve Lipofilik Karakter Analizleri
Sümeyya Serin
- 37-43 Bacterial Flora Analysis in Mud Nests of Alien Invasive Wasps (*Sceliphron curvatum* Smith, 1870)
Yabancı İstilacı Yaban Arılarının (*Sceliphron curvatum* Smith, 1870) Çamur Yuvalarında Bakteriyel Flora Analizi
Ömer Ertürk, Beyhan Taş
- 44-58 Karadeniz Bölgesi Meteoroloji Gözlem İstasyonlarının Rüzgâr Hızı Değerleri Kullanılarak Kümelenmesi
Clustering of Black Sea Region Meteorology Observation Stations Using Wind Speed Values
Gürkan Kır , Aslı Ülke Keskin, Utku Zeybekoğlu
- 59-70 Ordu İli Fatsa İlçesi Jeotermal Enerji Potansiyelinin Isıtma Sistemlerinde Kullanımı
The Use of Geothermal Energy Potential in Heating System in Fatsa, Ordu
Tuncay Şahin, Mehmet Sami Güler, İlhan Volkan Öner
- 71-78 Tuzlu Koşullarda Bentonit Uygulamasının Makarnalık ve Ekmeklik Buğdayların Kuru Madde Verimi ve Mineral Besin Elementleri Üzerine Etkisi
The Effect of Bentonite Application on Dry Matter Yield and Mineral Nutritional Elements of Durum and Bread Wheats in Salt Conditions
Fatma Dilay Aha, Faruk Özkutlu
- 79-96 Gemlik Zeytin Çeşidinde Sulama ve Gübrelemenin Meyve Kalitesi Üzerine Etkileri
Effects of Irrigation and Fertilization on Fruit Quality of Gemlik Olive Cultivar
Olcaç Çelik , Mehmet Ali Sarıdaş, Sevgi Paydaş Kargı
- 97-109 Experimental Investigation of Increasing the Liquefaction Velocity of Crystallized Flower Honey
Kristallenmiş Çiçek Balının Sıvılaştırma Hızının Artırılmasının Deneysel İncelenmesi
Mithat Akgün, Turgay Şahin

Examination of Zoning Plans on the Basis of Urbanism with an Exponential Function Approach within the Scope of Peer Ratios

Selim Taşkaya¹ 

¹ Department of Architecture and Urban Planning, Artvin Çoruh University, Artvin

Geliş Tarihi / Received Date: 19.08.2022

Kabul Tarihi / Accepted Date: 14.03.2023

Abstract

After the 1/5000 scale master development plan is created, the relevant local governments create the 1/1000 implementation development plans based on the decision taken by the municipal councils. The aim is to provide the formation of areas that can meet all kinds of needs of the local people. Some islands have different features and notes. One of these featured lots is the zoning islands with only certain precedent values. It has been tried to investigate how and on what basis should be acted while giving building permits to the parcels on these lots with certain precedent values. In the study, it has been shown what should be given a zoning subbase status on these islands, where only the precedent values are given from various plan examples. While these draws are given, it is tried to find the sum of the zoning subbase and total upper areas by considering the definition and value set elements, which are an exponential function definition range, as a method. After the results of giving the zoning diameter on the ground were made in a comparative way against the precedents, how to place the value set on the ground as a subset exponentially from the main plot determined as the domain set was determined by the exponential approach method. The construction in the zoning islands has been made suitable for the building permit, and it has been approached with the exponential function method according to whether the zoning parcels are odd or even number of parcels. In line with the coefficient given by the peers, the approach distances on the ground and the total construction area were tried to be shown with examples.

Keywords: peer values, exponential function, zoning status

Şehircilik Bazında İmar Planlarının Emsal Oranları Kapsamında Üstel Bir Fonksiyon Yaklaşımı ile İrdelenmesi

Öz

1/5000'lik ölçekli nazım imar planı oluşturulduktan sonra ilgili yerel yönetimler, belediye meclislerinden aldığı karara istinaden 1/1000'lik uygulama imar planlarını oluştururlar. Amaç yöre insanının her türlü ihtiyacına cevap verebilecek alanların oluşumunu sağlamaktır. Kimi adalarda farklı özellik ve notlar vardır. Bu özellikli adalardan birisi de sadece emsal değerleri belli olan imar adalarıdır. Emsal değerleri belli olan bu adalarda parsellere yapı izni verilirken nasıl ve neye göre hareket edilmesi gerekliliği araştırılmaya çalışılmıştır. Çalışmada çeşitli plan örneklerinden sadece emsal değerleri verilen bu adalarda neye imar alt taban durumu verilmesi gerektiği gösterilmiştir. Bu çekmeler verilirken ise yöntem olarak bir üstel fonksiyon tanım aralığı olan tanım ve değer kümesi elemanları gibi düşünülerek imar alt taban ve toplam üst alanlar toplamı bulunmaya çalışılmıştır. İmar adaları içerisinde yer alan inşaat yapı iznine uygun hale getirilmiş, imar parsellerinin tek ya da çift sayıda parsel olmasına göre üstel fonksiyon metodu ile yaklaşmıştır. Emsallerin verdiği katsayı doğrultusunda zeminde yaklaşma mesafeleri ve toplam inşaat alanı örneklerle gösterilmeye çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: emsal değerler, üstel fonksiyon, imar durumu

Introduction

With the adoption law, every citizen who wants to build a building is required to apply for a license together with the projects that he will have architects, engineers and scientists who are experts in their fields prepared. Upon the application, the relevant municipality inspects the compliance of the license application and the annexed projects with the zoning plans and zoning legislation.

With this arrangement, a number of possible problems are prevented by controlling the statics, durability, impact on the environment and population of the planned structure (Kaya, 2020). Zoning plans to reach the best solutions to the extent of the existing or to be provided opportunities among various urban functions, to provide a healthy structure for the physical environment that affects the personal and family happiness in human, society and environmental relations and social life, to direct the location choices of investments and development trends, and to guide the development trends of the land. Such as to determine the balance of protection and use in a measured way, to provide a good and civilized living space and conditions to the people of the town. Prepared for important purposes. The logic of land and land arrangement, which is the application tool of the development plans prepared for this purpose and which closely concerns the property rights of individuals, cannot be fully understood by the practitioners and the people who are dealing with this application. Therefore, the fact that the person/persons dealing with this regulation do not have sufficient information and that there is not enough resources on this issue, which has an important place in the development of societies, reveals the importance of this study (Mutlu, 2013).

In the Zoning Law, the building is defined as permanent or temporary, official and private underground and surface construction and fixed and mobile facilities including their additions, changes and repairs (Kaya, 2020). It states that the legislator aims to keep the building activities under control by keeping the concept of building broad (Kalabalık, 2005). In the zoning plans, it is clearly stated how many floors are allowed to be built on the island and the parcel on the island. Since the building permits have to be prepared in accordance with the zoning plans, the building should not exceed the number of floors in the zoning plan (Kaya, 2020). Accordingly, in the 4th article of the planned areas zoning regulation, titled definitions, published in the official gazette dated 03.07.2017 and numbered 30113, applied in areas with implementation zoning plans; the floor area is defined as the area covered by the projection of the part of the buildings above the natural ground or leveled ground in the garden, including the annexes and outbuildings, on the parcel without violating the building approach boundary (Kaya, 2020; Yıldırım, 1990). City planning is the process of evaluating the spatial, social, demographic, economic and technical data, aesthetic, cultural (historical, archaeological), natural/ecological factors together in all kinds of settlements from the whole country to the local scale, setting future goals and targets, defining the application tools and processes, and physical and spatial development planning (Topal, 2019). Property, within the limits drawn by the legal order and the duties it assigns, as the owner, the dominance of using the thing, benefiting from the benefits and saving it is defined as the most comprehensive absolute right in rem. From this definition as it can be understood, property is not only a concept that has powers; same it is a concept that includes assignments at the same time. Legal restrictions on the right to property Due to these duties that can be mentioned, the owner is obliged to do, not to do and not to do within the limits of law. Took on the folding duties. Here are the zoning practices, zoning law art. 18, subdivision applications made within the framework of the one of the assignments (Sevinç, 2019). Insufficient supply of serviced urban land in urban areas, land market the entry of low-income and even middle-income groups to the land for accommodation. Not being provided adequately, intense pressure towards the urban edge areas, as well as the lack of infrastructure and service areas in newly developed residential areas. common problems necessitated state intervention. governments in different countries, as a requirement of the intervention, they produced different policies and used different tools. Most of the tools or programs used were insufficient in solving these problems. These inadequacies have also been frequently revealed in various international studies. At this point, land and land arrangement is against all these tools in the international

literature. It is seen as an important alternative solution to be implemented by countries (Mutlu, 2013).

Theoretical Framework

The primary tool of city planning, also called urbanism and urban planning, is zoning plans. The planning process in our country starts on the basis of country development plans and is subsequently defined in a hierarchical structure as spatial plans, environmental plans and master and implementation zoning plans that contain physical plans (Topal, 2019; Kiper, 2013). Although different ideas are put forward in the doctrine, the view that zoning plans are a regulatory administrative action is dominant. As a matter of fact, it is not correct to say that zoning plans have equal power with the law, as this authority is only given to the administration by decrees having the force of law. The view suggesting that it is a mixed transaction, on the other hand, cannot be accepted because the zoning plans bring general, abstract and impersonal arrangements when considered as a whole (Çabri, 2005; Topal, 2019). In the execution of zoning activities; Legislative, executive and implementation decisions within the scope of zoning legislation were arranged, and solutions were sought for the complex problems of urbanization with these regulations (Palamutoğlu, 2019). The process of both preparation and implementation of zoning plans; Architecture, city planning, various branches of engineering, economics and sociology require the evaluation of the data of many disciplines together, and in this respect, the zoning plans that emerged as a result of a multidisciplinary study have a multidimensional structure (Orta, 2005; Palamutoğlu, 2019). The inputs related to the settlement are determined by the master development plans, and the inputs related to the area morphology are determined by the implementation development plans (Palamutoğlu, 2019; Tekel, 2013). He criticizes the fact that architectural activities are rendered impossible due to legislative restrictions, the neighborhood relations of the buildings, their heights, and even the internal relations after these two are defined in the records of this legislation. He states that this situation pushes the architect to design rather than architectural design or legislation or the owner's earnings efforts (Cansever, 2007; Palamutoğlu, 2019). With the application of parcellation, regardless of the ownership status of the land and lands, some lands turn into roads and some roads into lands, the locations of the lands change, the parcels grow and shrink. So much so that, regardless of the owner's wishes, the parcels are combined or separated, and even the area of the parcels is reduced by up to 45%. In that case, it is inevitable to have a legal or unlawful effect on the property right with the subdivision process, the essence of which is land and land ownership. In this study, the zoning law art. The effects of the parceling practices made according to Article 18 on the property right and the reflection of the parceling practices on the property disputes in private law have been examined (Sevinç, 2019). Land and land arrangement, used for developed and developing countries is a technique. With this method, both the development of new areas in urban areas and reorganization of the built areas can be achieved. Land combination, plan implementation, land acquisition, infrastructure construction, finance of land development, time bound land and land in terms of land development, land provision for low and cost housing the editing method has great potential. Therefore, both advanced and the application of this technique is of great importance for developing countries (Mutlu, 2013).

Regardless of the characteristics of the zoning lots created after the zoning plans are made, they are arranged with a plan legend that will give the coefficients such as drawing a certain approach distance and how the total construction area will be.

The zoning lots can be residential, the subject can be areas such as trade, commerce, social cultural area, education facility, religious facility, hospital. On some islands, the building approach distances are displayed directly on the plan, while on others they are not. The approach distances of the parcels within the undisclosed lots are found from their peers, number of floors, or the relationship of the total construction area with the floor area coefficient.

In addition, the area in the plan is determined by forming the lots as discrete, block or adjacent foundations according to the construction style. It has been shown how the approach distances of the parcels will be drawn on the zoning lots, whose approach distances have not been processed in the plan in line with the precedent rates, and the distances will be drawn in the planned areas regulation by how many floors they correspond to as a result of the average floor area coefficient of the precedents.

In the examination of the zoning blocks for which only the equivalent rate is given, whether it is a residence or a type with different characteristics, the approximation and total construction area determination in line with the peer rate will not change.

Material and Method

It is not difficult to determine that the different events encountered in the world we live in are in a certain order. The laws that enable us to understand every single event we encounter have always been the focus of attention of human beings. Studies have been carried out for the laws that have been put forward for many years and the scientists who contributed to the development of the laws have increased day by day. Physical phenomena corresponding to these laws generally have an important place in life sciences and engineering sciences. With the modeling of physical phenomena, the theory of differential equations was formed (Eliaçık, 2021). The exponential function method introduced to the literature by He; It allows obtaining exact solutions of partial differential equations. This method has been proposed to find solitary solutions, periodic solutions, and compacton-like solutions of nonlinear differential equations (Eliaçık, 2021; He & Wu, 2006). The exponential function method helped to find exact solutions of many equations, since the solutions were not previously expressed as containing a finite number of ordinary functions. Using symbolic computation, the exponential function method has been shown to be a powerful method for solving high-dimensional nonlinear evolution equations in mathematical physics (Eliaçık, 2021; Navickas et al., 2009). The first formation and development of the theory of partial differential equations begins with an attempt to make some processes in physical science more understandable with the language of mathematics (Kobak, 2021).

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(a_1, a_2, \dots, a_k + h, \dots, a_n) - f(a_1, a_2, \dots, a_n)}{h} \quad (1)$$

If there is a limit, this limit is called the partial derivative of the f function at the point (a_1, a_2, \dots, a_n) according to the variable x_k (Kobak, 2021).

$$\frac{\partial f(a_1, a_2, \dots, a_n)}{\partial x_k} \text{ or } f_{x_k}(a_1, a_2, \dots, a_n) \quad (2) \text{ it is shown as (Kobak, 2021).}$$

In the most general form, the first and second order semi-linear partial differential equations with one dependent and two independent variables can be shown below, respectively; (Kobak, 2021).

$$A(x, y)Z_x + B(x, y, z)Z_y = C(x, y, z) \quad (3)$$

$$K(x, y, z, z_x, z_y)Z_{xx} + L(x, y, z, z_x, z_y)Z_{xy} + M(x, y, z, z_x, z_y)Z_{yy} + N(x, y, z, z_x, z_y) = 0 \quad (4)$$

If the independent variables are more than two, (3) and (4) can be written similarly to semi-linear equations (Kobak, 2021). In the exponential function determined as the definition and value set in line with the number of floors, it was examined how to make a session on the ground in line with the precedent and floor heights.

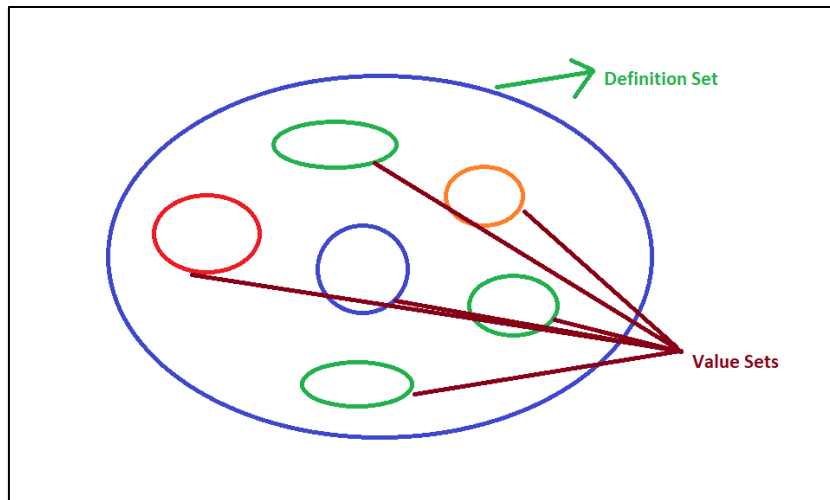


Figure 1. Graphical Representation of Definition and Value Set

It is a graphical representation of how the local areas determined within a defined area should be created without going beyond these limits. When the representation in the figure is fully explained, the part called domain set is the zoning parcels within the zoning blocks that are suitable for obtaining a building permit properly. Within the zoning plots, after drawings are made as front, side and back garden distances, the part that will be evaluated as the building residence area refers to the parts that are displayed in the form of small circles in the figure as the value set. That is, it is another approach of expression from the outside to the inside, or in other words, as sub-clustering, in the formation of the inventory sequence that will be required for the analysis of the operations named with the definition and value set on a parcel basis.

The exponential function, as we mentioned above, is the process of evaluating the definition and value set as a subset of each other. On the basis of plan, it is the association of parcels that fall within the zoning lots with each other.

The most important criterion in the process to be made with this method will be the process of giving the distances to be determined in the form of a split or block structure, the building approach distances to be determined only in line with the peer rates, so that the parcels that will coincide with the island will be an odd number or an even number. In other words, it should be evaluated together with the process of gluing the parcel on the ground according to the title deed area on a separate basis, if it saves alone, if it saves, on the basis of depth, if it does not save, on the basis of depth. Therefore, by iteration, the building approach and plot-based area are calculated by considering all the plots, as if all of them would be allowed for construction.

Findings and Discussion

1/1000 zoning plans are made in different cities and their districts in Turkey. The aim is the process of creating an order that will meet the needs of the people living in the relevant area. These plans may occur at different precedent values and heights, depending on the need. In the provincial borders, these procedures are carried out within the framework of the planned type zoning regulation (Planned Areas Zoning Regulation, 2017; Planned Areas Type Zoning Regulation, 1985). Within the borders adjacent to the zoning border, only vineyards and gardens are allowed to be built (Plan note, 2018). It has been tried to be shown with various examples about how the zoning blocks created will sit on the ground with an exponential function approach when considered as a domain set and considered as a value set in parcels suitable for building permits.

Inspections are made by considering two conditions only in parcels for which comparable rates are given. In the first plan, whether there are build approach distances on the zoning island and secondly, whether there are an odd number of parcels or an even number of parcels is examined. In all examples, we are talking about an empty zoning lot. In the zoning blocks where the construction is

completed to a large extent, the remaining vacant parcels are processed according to whether they are given alone or not.

In other words, there is no obligation for the parcels to come together in residential areas or in plan legends of other characteristics. Only the parcels that fall within the zoning island processed in the plan by giving the precedent ratios, if they have sufficient parcel sizes, can be processed in line with their surface areas and their peers. Apart from the regulation, the relevant local administration may allow the construction of all parcels in provinces, districts or towns in line with the plan notes.

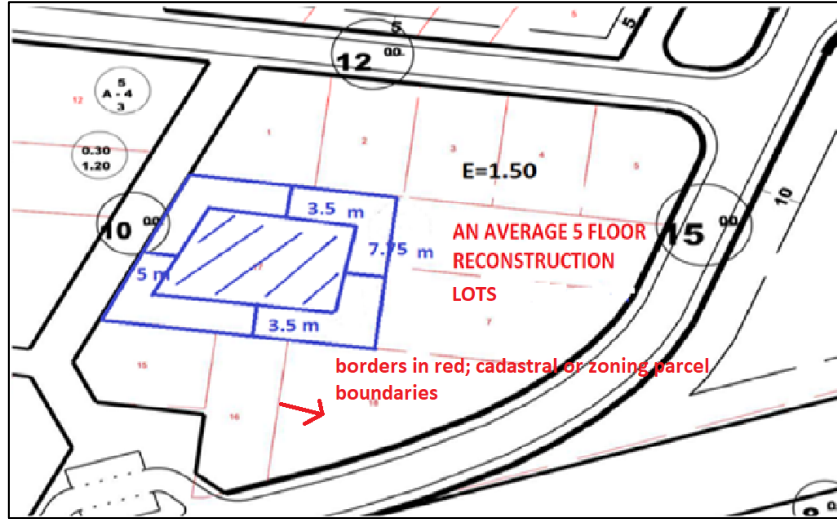


Figure 2. A Reconstruction Lots with a Total Construction Value of 1.50

In Figure 2, a zoning lots has been created in such a way that the beginning and end intervals from the limit infinity are clear. The total construction value was calculated as 1.50, as it should be on a parcel basis. Here, it is understood that in the case of an average building for a parcel given this value in the zoned area, a five-storey building will be built by taking 0.30 per floor over the probability of constructing a building in the form of ground plus four (Taşkaya, 2019a). According to the planned type zoning regulation, it is stated that up to a maximum of 0.40 can be used on the ground (Plan note, 2018). It was stated that when 0.40 is used, the remaining 1.10 part should be used on the remaining floors. Regardless of the total construction value given in the zoned areas, if there is no construction on the right or left side of the parcel, there will always be a five-meter withdrawal from the front (Taşkaya, 2019b). Based on the construction of an average five-storey building, 3.5 meters from the sides and half of the three meters from the back until 2017 by adding half a meter of eaves per floor, it was decided to act as a side garden with the arrangement made after 2017 (Planned Areas Type Zoning Regulation, 1985; Plan note, 2018). However, it is up to the local governments to make some additions to the plan notes in the cities and to make arrangements according to their needs. In the measurement of the plot, it has been shown that the back side is half of the height, thanks to the relevant plan note (Taşkaya, 2019c).

The lot, which was a total of 13 parcels before its blue image, is given only as a precedent, regardless of whether it is a residence or other property, depending on whether permission can be obtained only in terms of parcel size, according to the value set, whether the precedents alone will be sufficient for construction and whether the building approach distances are in the middle or adjacent to the adjacent parcel. Since it will not be adhered to, a parcel-based process has been carried out as a whole. By gluing the parcels in the north, assuming that there will be no merging, the building approach distance was calculated and the number of parcels was increased or decreased exponentially, and the use was carried out considering the island in general and the parcel in particular.

When the domain is evaluated as a zoning lot by approaching it exponentially, the value set will be the zoning parcel that has been brought into a state to receive permission for construction. When

the parts shown with black thick lines in the figures are evaluated as zoning islands, the parcels with clear borders in the form of red lines will be either cadastral or zoning parcels. The building approach distances and the total number of construction areas on the parcels whose dimensions have been adjusted will be determined in line with their precedents.

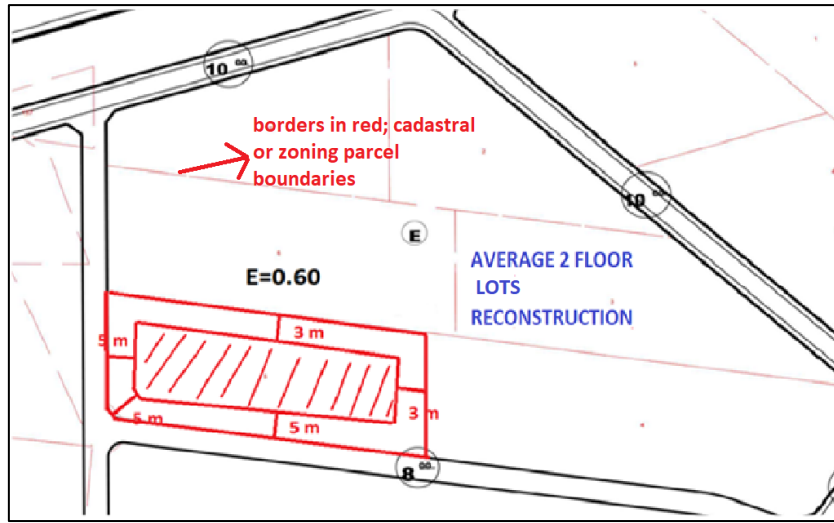


Figure 3. A Reconstruction Lots with a Total Construction Value of 0.60

In the example, a parcel shape is given in order to show the situation with an exponential approach in a zoning lot that allows the construction of structures such as a vineyard or garden area in the plan. The parcel located on the corner lot with double facades was given a fixed front shrinkage of five meters, and according to the planned type zoning regulation, the building settlement type of the parcel with a total construction area of 0.60 was shown by drawing 3 meters from both sides, based on the side distance of three meters in places up to four floors (Taşkaya, 2019d). Generally, the lots with a value of 0.60 are new type development lots outside the city centers.

According to the regulations, the average floor usage amount is determined as 0.30 in the zoning lots with precedent only, so the number of floors is determined in this way. Where there is no contrary plan note, it is used up to a maximum of 0.40, and the remaining total is reduced from the precedent and applied to the upper floors in this way. In other words, the importance of the exponential approach is that it is the method to be preferred because it helps to make the best decision in transforming the parcel into a discrete or block building style.

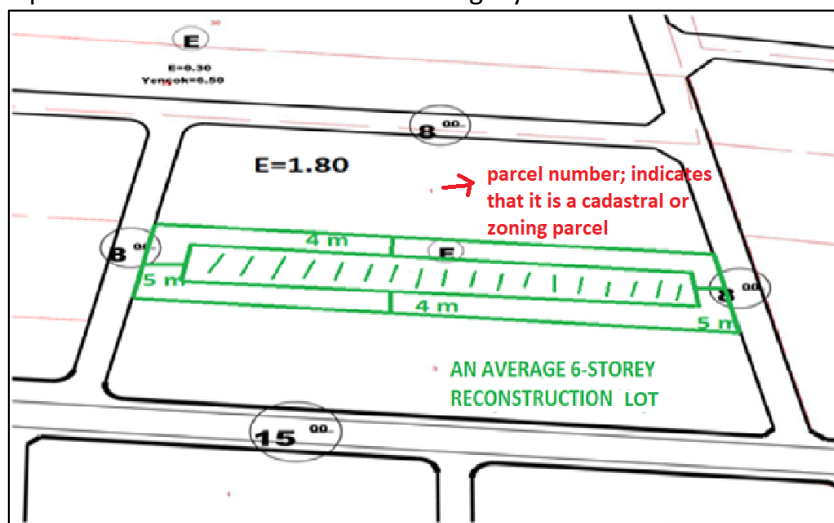


Figure 4. A Reconstruction Lots with a Total Construction Value of 1.80

In Figure 4, the situation regarding the construction of the parcels, which has a total construction

area of 1.80 and whose domain is a zoning lot, is examined. The construction island with a total construction area of 1.80 is accepted and since the domain will be parcels, the application of drawing operations in the west-east direction to the parcel in the middle is shown with an exponential approach (Taşkaya, 2019a). By showing examples of different floors, it has been shown how a ground session should be done on an lot where an average of six floors can be built. Since a structure that will be planned below 0.30 on the ground will be likely to suffer damage in a possible soil deformation, it would be appropriate to give it up to a maximum of 0.40, which is 0.30 and above. For this reason, especially the side drafts were determined as four meters based on an average of six floors (Taşkaya, 2019d).

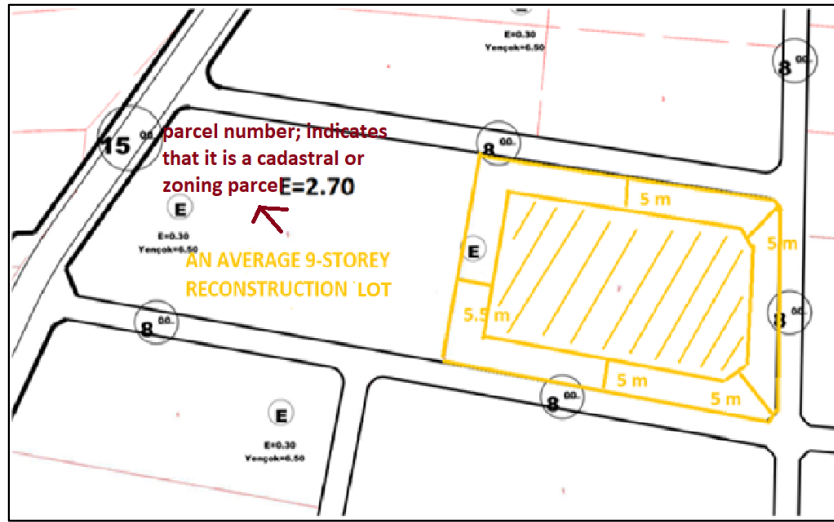


Figure 5. A Reconstruction Lots with a Total Construction Value of 2.70

In the example, this time, on a zoning lot with a total construction area of 2.70, the residential area of a three-sided parcel is shown as a local value, from the part specified as the definition. According to the planned areas type zoning regulation, it has been emphasized that the draft amount on the ground should increase by half a meter per floor in the side state, and in a structure that is normally possible up to nine floors, it is necessary to draw 5.5 meters from the side (Plan note, 2018). It has been stated that the front sides should be shot as fixed five meters in case there is no construction, and if there is construction, it should be applied by looking at the architectural project (Taşkaya, 2019b).

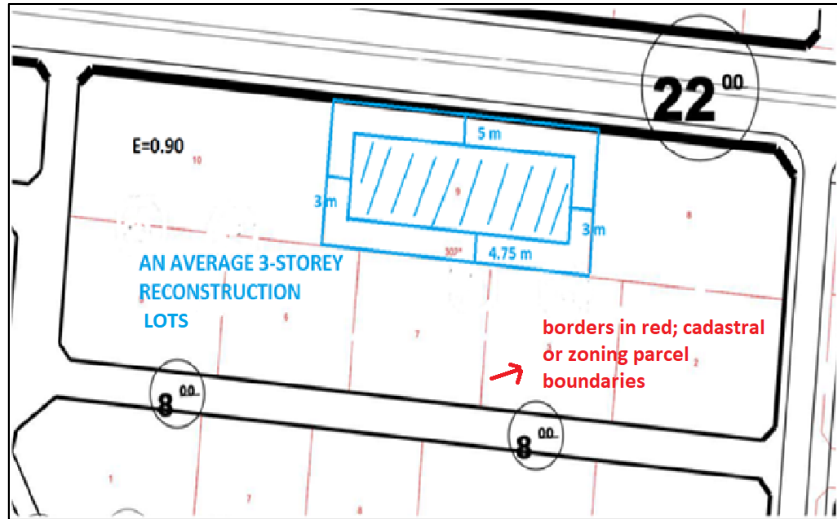


Figure 6. A Reconstruction Lots with a Total Construction Value of 0.90

In the figure, from the definition value of 0.90 with the total construction area, it is emphasized how the residence area of a single-sided development parcel should be on the ground when looking at the parcels on the basis of value. These shots on the ground can be made with various mathematical approaches. This happens in the light of a certain algorithm with a partial or logarithmic approach. In any case, the necessity of how to build in and out of the zoning parcels is in the light of this diagram. In the sample plot, taking the average three floors as the base, the moment shots were taken as three meters and the rear shots were taken as 4.75 meters by taking the plan note and half of the height and given in the middle.

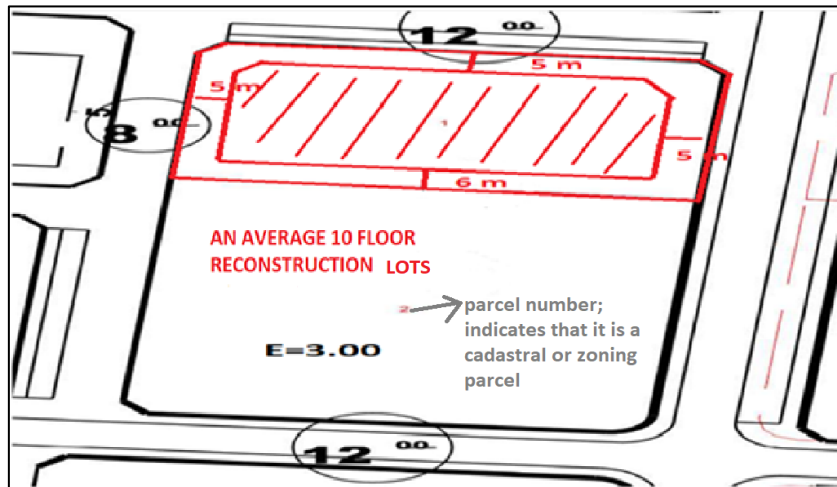


Figure 7. A Reconstruction Lots with a Total Construction Value of 3.00

Lots with a total construction area of 3.00 and above are generally considered as areas to be established by new settlements and residences. Tensile dimensions on the ground are determined only as the boundaries that the structures cannot cross, without considering the possibility of more than one block in the architectural project. In a domain consisting of two plots, six meters were drawn from the side, since an average of ten floors would be built, regardless of how many floors there are, on the north plot, which is inward, with an exponential approach (Taşkaya, 2019a).

Table 1. Garden Pulling Distances

Precedent Values	Number of Floors	Front Yard Pulling Distance (m)	Side Garden Pulling Distance (m)	Rear Towing Distance Before 2017 (m)	After 2017 Rear Towing Distance (m)
0.30	1	5	3	3	3
0.60	2	5	3	3.25	3
0.90	3	5	3	4.75	3
1.20	4	5	3	6.25	3
1.50	5	5	3.5	7.75	3.5
1.80	6	5	4	9.25	4
2.10	7	5	4.5	10.75	4.5
2.40	8	5	5	12.25	5
2.70	9	5	5.5	13.75	5.5
3.00	10	5	6	15.25	6
3.30	11	5	6.5	16.75	6.5
3.60	12	5	7	18.25	7
3.90	13	5	7.5	19.75	7.5
4.20	14	5	8	21.25	8
4.50	15	5	8.5	22.75	8.5

In the Table 1, by taking the direction from the main plot, which is considered as the domain set in the light of all the precedent values and the number of floors, how the building floor will be located in the facade and depth conditions as the value set, in the light of the garden distances, is shown. In addition, in the light of the planned areas type zoning regulation that changed in 2017, the rear pull distance will be obtained by adding 0.5 meters of eaves, and multiplying the fixed flat height of 3 meters by the number of floors, and dividing by 2. With the change made after 2017, 0.5 meters of eaves has been removed from consideration. Instead of this, the necessity of applying the rear drawing distance of the parcel in the form of a value set has been created by considering the rear drawing distance as a side garden.

Discussion and Conclusion

In Turkey, especially the ground settlement works of the buildings bring the citizens and the technical personnel face to face. Actions are taken according to the Zoning Law and the regulation on planned and unplanned areas. In some cities and districts, local governments obtain the permission from their own councils and create the plan notes by putting some conditions on the zoning islands, provided that they are not contrary to the regulation. The total construction areas should be determined depending on the population density and the conditions of the parcels on the land. By taking these islands as the definition function and the value function as plots, the ground settlement areas are determined. In the examples, it was shown what kind of ground-taking approaches should be on these islands with different densities. Our proposal should be determined and implemented according to the population density and ground conditions, especially in the long-term rather than short-term intervals for the zoning islands. Local governments should not make changes in applications with different grades for their own profits. In the light of the findings, the necessity of applying side and rear draw distances to the parcel, which is considered as the domain set, provided that the side and back garden distances are increased by 3 meters in parcels up to 4 floors, and 0.5 meters per floor after 4 floors, has been revealed with figures. It has been revealed that the front pulling distances should be given by taking 5 meters as a floor, regardless of what they are. However, as a result, it is explained how to create a parcel, which is determined as a domain set, in the light of tensile criteria with an exponential function approach in the form of a value set in the building ground settlement process.

- Logically, it is to find out the accuracy of the decision process in giving the residence area as a form by leaving, creating or combining the parcels that coincide with the zoning lot with the exponential function. If it is sufficient on its own, it is to provide the building approach

according to the total area amount given by the parcel alone and the amount corresponding to the number of floors. In parcels that are not suitable for construction alone, it is to ensure that the parcel is dimensioned in order to take it out of the split form and put it into a block form.

- In the zoning areas where only comparable rates are given, the process is examined only as a building regulation, without looking for housing or any other property.
- Generally, only the areas whose precedents are given are considered as residences.
- If the building approach distance is not processed in the plan, it is applied within the framework of the regulation according to the drawing amount corresponding to the number of floors given by the equivalent coefficient.
- Whether the parcels are residential areas or not, if there is no plan note otherwise, the building can take the approach limit for the construction permit alone as long as its dimensions are sufficient.
- With this applied method, it has been revealed that the fields called definition and value set are beneficial in determining the states of being together or alone in construction.

Acknowledgement

In this study, I would like to thank Semih Taşkaya, MSc.

Author Contributions

Selim Taşkaya, contributed to providing the necessary materials and environment for the research, conducting the experiment, guiding the analysis, statistical interpretation of the data and writing the article.

Ethic

There are no ethical issues with the publication of this article.

Conflict of Interest

The authors state that there is no conflict of interest.

ORCID

Selim Taşkaya  <https://orcid.org/0000-0002-4290-3684>

References

- Cansever, T. (2007). *Not putting the dome on the ground*. Timaş Publications.
- Çabri, S. (2005). *Expropriation in accordance with the Zoning Law*, Legal Publishing.
- Eliaçık, H. (2021). Finding exact solutions by exponential function method [MSc Thesis]. Yozgat Bozok University.
- He, J. H., & Wu, X. H. (2006). Exp-function method for nonlinear wave equations. *Chaos, Soliton & Fractals*, 30, 700-708. <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2006.03.020>
- Kalabalık, H. (2005). *Zoning law (Planning, Land, Building, Protection)*. Seçkin Publishing.
- Kaya, I. (2020). Building and zoning sanctions in the zoning law in the Light of the council of state decisions [MSc Thesis]. Kırıkkale University.
- Kiper, T. (2013). The role of identity in urban and rural areas planning. *Turkish Journal of Scientific Reviews*, 6(2), 69-73. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/derleme/issue/35090/389261>
- Kobak, E. U. (2021). Applications of exponential function expansion method on some nonlinear partial differential equations [MSc Thesis]. Balıkesir University.

- Mutlu, S. (2013). An analysis on the decisions of the council of state regarding land andl Arrangement transactions in the framework of zoning legislation [MSc Thesis]. Mustafa Kemal University.
- Navickas, Z. & Ragulskis, M. (2009). How far one can go with the exp-function method? *Applied Mathematics and Computation*, 211(2), 522-530. <https://doi.org/10.1016/j.amc.2009.01.074>
- Orta, E. (2005). Plan hierarchy and conflict of plans in zoning law [MSc Thesis]. Istanbul University.
- Palamutoğlu, G. E. (2019). Examination of the formation of housing areas in the context of implementation, zoning plan and regulations [MSc Thesis]. Erciyes University.
- Planned Areas Zoning Regulation. (2017). Retrieved from <https://resmigazete.gov.tr/eskiler/2017/07/20170703-8.pdf>
- Planned Areas Type Zoning Regulation. (1985). Retrieved from <https://www.resmigazete.gov.tr/arsiv/18916.pdf>
- Plan Note. (2018). Plan note of the implementation zoning plan, Elazig Municipality.
- Sevinç, I. T. (2019). The effect of zoning practices on property rights [MSc Thesis]. Ankara University.
- Taşkaya, S. (2019a). A research on zoning and urban activities in local administrations, municipality between 2014-2019, sample of Elazig. *International Journal of Eastern Anatolia Science Engineering and Design*, 1(1), 14-28. <https://dergipark.org.tr/en/pub/ijeased/issue/45484/573350>
- Taşkaya, S. (2019b). A research on zoning diameters which is the basic point for construction permits. *International Journal of Eastern Anatolia Science Engineering and Design*, 1(2), 142-153. <https://dergipark.org.tr/en/pub/ijeased/issue/47170/610339>
- Taşkaya, S., & Taşkaya, S. (2019c). Measurement of multi-storey structures using workbench module in ANSYS package software and investigation of prototype analysis. *International Journal of Engineering, Design and Technology*, 1(2), 51-63. <https://dergipark.org.tr/en/pub/ijedt/issue/47843/543682>
- Taşkaya, S., & Taşkaya, S. (2019d). Measurement of coordinate points in ansys software of doublestorey building and investigation of stresses in beams. *Ejons International Journal*, 3(9), 40–57. <https://ejons.org/index.php/ejons/article/view/62>
- Tekel, D., & Arı, A. (2013). Kentsel yapili çevrenin oluşumunda aktörler ve aktörler arasi ilişkiler üzerine bir değerlendirme: Mardin Artuklu Üniversitesi örneği. *Yerel Politikalar*, 3, 153-167. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/yerelpolitikalar/issue/13663/165302>
- Topal, K. H. (2019). Limitation of property rights through zoning plans [MSc Thesis]. Yaşar University.
- Yıldırım, R. (1990). Authorization and sanctions of the administration on buildings contrary to the zoning law [MSc Thesis]. Istanbul University.

Synthesis, Characterization, and Molecular Docking Analysis of A Novel NHC Salt and Its Palladium-PEPPSI Complex

Neslihan Şahin¹ , Elvan Üstün² 

¹Cumhuriyet University, Faculty of Education, Department of Mathematics and Science Education, Sivas

²Ordu University, Faculty of Art and Science, Department of Chemistry, Ordu

Geliş Tarihi / Received Date: 16.11.2022

Kabul Tarihi / Accepted Date: 30.01.2023

Abstract

PEPPSI type Pd complexes have wide applications in recent years. Serum albumin carries very important molecules such as oleic and linoleic acids, nitric oxide, vitamin B6, thyroid and so do many drugs. In this study, a novel NHC molecule and its Pd-PEPPSI complex were synthesized and characterized. Both the ligand and the complex were optimized by DFT-based calculation methods. The binding properties of the molecules with HSA were analyzed by molecular docking methods. Binding affinity of -8.04 kcal/mol and inhibition constant of 1.29 µM were determined for NHC salt while the binding affinity was calculated as -7.04 kcal/mol and the inhibition constant as 6.92 µM for Pd-PEPPSI complex.

Keywords: N-Heterocyclic carbene, benzimidazole, molecular docking, DFT, PEPPSI

Yeni Bir NHC Tuzunun ve Palladyum-PEPPSI Kompleksinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Moleküler Doking Analizi

Öz

PEPPSI tipi Pd kompleksleri son yıllarda geniş uygulama alanına sahiptir. Serum albümini oleik ve linoleik asitler, nitrik oksit, vitamin B6, tiroid gibi çok önemli molekülleri ve pek çok ilacı taşır. Bu çalışmada, yeni NHC molekülü ve onun Pd-PEPPSI kompleksi sentezlendi ve karakterize edildi. Hem ligand hem de kompleks, DFT tabanlı hesaplama yöntemleriyle optimize edildi. Moleküllerin HSA ile bağlanma özellikleri moleküler doking yöntemleri ile analiz edildi. NHC tuzu için -8.04 kcal/mol bağlanma afinitesi ve 1.29 uM inhibisyon sabiti belirlenirken, Pd-PEPPSI kompleksi için bağlanma afinitesi -7.04 kcal/mol ve inhibisyon sabiti 6.92 uM olarak hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: N-Heterosiklik karben, benzimidazol, moleküler doking, DFT, PEPPSI

Introduction

Palladium-based organometallic complexes draw the attention of chemists because of their catalytic and bioactivity properties (Hussaini et al., 2019; Netherton & Fu, 2005; Scattolin et al., 2021;). Many important studies about Pd-based complexes with NHC ligands which have unique electronic and structural properties have been published (Fowler et al., 2019; Kaloğlu et al., 2021; Meng & Szostak, 2018). PEPPSI (Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation) type Pd complexes, which have wide application in recent years, are one of them. In addition to catalytic activities in C-C bond formation reactions, these compounds have also been recorded as significant enzyme inhibitors (Akkoç et al., 2016; Akkoç et al., 2017; Daşgın et al., 2021; Kaloğlu & Özdemir, 2019; Slimani et al., 2021). Moreover, new Pd-complexes were synthesized by using the ligand-exchange method instead of pyridine part of PEPPSIs, and these new complexes were diversified with different substitutions.

Serum albumin is one of the most important transport components of human blood. It carries both very important molecules such as oleic and linoleic acids, nitric oxide, vitamin B6, thyroid and steroid hormones and therapeutic agents for many drugs such as cancer, diabetes, Alzheimer Disease (Carter & Ho, 1994; Peters, 1985; Rabbani & Ahn, 2019). Therefore, binding properties of bioactivity candidate molecules with serum albumin must analyze. The strong binding with drug candidates can be either an advantage or a disadvantage. Weak affinity could be a problem about transportation, while strong interactions could inhibit to releasing of the agent in the target tissue (Al-Harhi et al., 2019; Tayyab & Feroz, 2021; Wani et al., 2021).

In this study, novel 1-isopropyl-3-(2,3,5,6-tetramethylbenzyl)-5,6-dimethylbenzimidazolium chloride, dichloro[1-isopropyl-3-(2,3,5,6-tetramethylbenzyl)-5,6-dimethylbenzimidazole-2-ylidene]pyridinepalladium(II) complex were synthesized and characterized by ^1H NMR and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (Figure 1). Both the ligand and the complex were optimized by DFT-based calculation methods. The binding properties of the molecules with HSA (**Human Serum Albumin**) were analyzed by molecular docking methods.

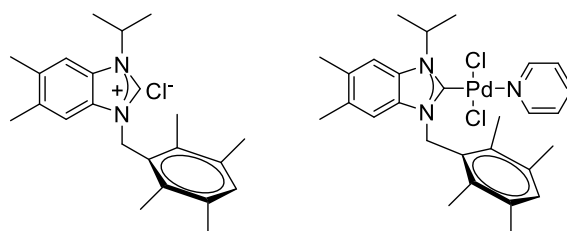


Figure 1. NHC Salt (left side) and Palladium-PEPPSI Complex (Right Side)

Material and Method

Experimental

Standard Schlenk line techniques were used for all synthesis procedures under argon atmosphere with flame-dried glassware. All reagents are Sigma Aldrich (Dorset, UK). Purification of all solvents was done by distillation methods over the drying agents, and they were transferred to the reaction matrix under Argon. Electrothermal 9100 was used for melting point detection by capillary tubes. ^1H NMR and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were taken using a Bruker As 400 Mercury spectrometer operating at 400 MHz (^1H), 100 MHz ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) in CDCl_3 with tetramethylsilane as the internal reference.

Synthesis of 1-isopropyl-3-(2,3,5,6-tetramethylbenzyl)-5,6-dimethylbenzimidazolium Chloride

5,6-Dimethylbenzimidazole (10 mmol) was added slowly to a solution of NaH (11 mmol) in tetrahydrofuran (20 mL) in a Schlenk tube and the solution was mixed at room temperature for 1 h. Then, isopropyl bromide (10.1 mmol) was added to the mixture and the solution was stirred for 24 h at 60 °C. The solution was cooled to room temperature and tetrahydrofuran was evaporated under

the vacuum. Dichloromethane (50 mL) was added to the resulting solid. The last solution was distilled and 1-isopropyl-5,6-dimethylbenzimidazole was obtained. The 1-isopropyl-5,6-dimethylbenzimidazole (1 mmol) and 2,3,5,6-tetramethylbenzyl chloride (1 mmol) were mixed in DMF (5 mL) for 24 h at 80 °C. At the end of this period, white solid was precipitated. It was filtered and rinsed out with diethyl ether and dried under the vacuum. Yield: 83%; m.p. 183-184 °C, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.79, 1.81 (s, 6H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.25 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$), 2.25, 2.40 (s, 6H, $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2-5,6$), 5.05 (hept., 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 8$ Hz), 5.97 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$), 6.82 (s, 1H, Ar-H), 7.06 (s, 1H, Ar-H), 7.46 (s, 1H, Ar-H), 11.24 (s, 1H, NCHN). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 16.1 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.7, 20.8 ($\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2-5,6$), 20.6, 22.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$), 48.0 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 51.7 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$), 113.1, 113.8, 128.4, 129.3, 130.4, 133.2, 133.9, 134.1, 134.8, 135.0, 136.7, 136.8 (Ar-C), 141.1 (NCHN).

Synthesis of Dichloro[1-isopropyl-3-(2,3,5,6-tetramethylbenzyl)-5,6-dimethylbenzimidazole-2-ylidene]pyridinepalladium(II)

1-Isopropyl-3-(2,3,5,6-tetramethylbenzyl)-5,6-dimethylbenzimidazolium chloride (1 mmol), PdCl_2 (1 mmol) and K_2CO_3 (5 mmol) in pyridine (5 mL) were stirred at 80 °C for 4 h. After the reaction was finished, pyridine was removed under vacuum. To the resulting solid mixture, CH_2Cl_2 (10 mL) was added and filtered through a silica gel and celite layer in order to remove unreacted PdCl_2 . The solvent in the reaction medium was removed under vacuum and dried. Crude product was crystallized in CH_2Cl_2 /pentane and bright yellow dichloro[1-isopropyl-3-(2,3,5,6-tetramethylbenzyl)-5,6-dimethylbenzimidazole-2-ylidene]pyridinepalladium was obtained. Yield: 79%; m.p. 271-273 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.73, 1.74 (s, 6H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.17 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$), 2.03, 2.23 (s, 6H, $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2-5,6$), 6.02 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$), 6.35 (hept., 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 8$ Hz), 6.21 (s, 1H, Ar-H), 7.01 (s, 1H, Ar-H), 7.23 (s, 1H, Ar-H), 7.27 (tt, 1H, Ar-H, $J = 4$ Hz), 7.67 (tt, 1H, Ar-H, $J = 4$ Hz), 8.86 (td, 1H, Ar-H, $J = 4$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 16.5 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.3, 20.4 ($\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2-5,6$), 20.6, 21.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$), 49.7 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 54.7 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$), 112.0, 112.4, 124.4, 130.9, 131.0, 131.2, 131.6, 132.3, 134.2, 134.6, 135.2, 137.9, 151.2 (Ar-C), 160.2 (NCN).

Calculation Method

ORCA Package (version 4.2) was used for the optimizations of the molecules by DFT-based calculation methods (Neese, 2020; Neese, 2012; Neese et al., 2020). BP86 correlation functional that was suggested by Becke and Perdew was also used with the resolution-of-the-identity (RI) approximation and KDIIS, SOSCF. def2-SVP/J auxiliary basis set was used for speeding up the calculation which were carried out with def2-SVP basis set (Becke, 1988; Perdew, 1986; Neese, 2007; Serdaroğlu et al., 2021).

The crystal structure of the Human Serum Albumin was downloaded from RCSB protein data bank (<https://www.rcsb.org/>) with PDB ID:1bm0 (Sugio et al., 1999). Molecular docking performances were carried out with AutoDockTools 4.2 (Trott & Olson, 2010; Morris et al, 2008). Default number of torsions and the aromaticity criterions were used for ligand molecule. Additionally, Gastegier charges and randomized starting positions were used for the ligand. Polar hydrogens and Kollman charges were evaluated for the target molecule and also the waters were extracted from the HSA (Çelik et al., 2022; Üstün et al., 2022). Also, Lamarckian genetic algorithms with 150 populations were utilized (Bucur et al, 2022). Discovery Studio 4.1.0 were used for illustrations (<https://www.3ds.com/>).

Result and Discussion

Preparation and Characterization of NHC Salt and Its Pd-PEPPSI Complex

The synthetic route for the synthesis of NHC salt is shown in Figure 2. First, 5,6-dimethylbenzimidazole was reacted with isopropyl bromide. In the second step, obtained 1-isopropyl-5,6-dimethylbenzimidazole was reacted with 2,3,5,6-tetramethylbenzyl chloride.

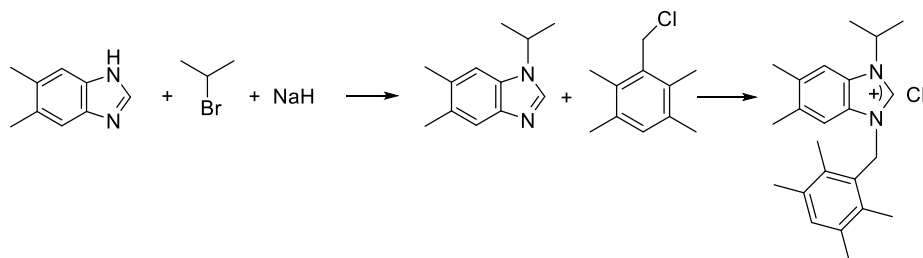


Figure 2. Synthesis of NHC Salt

The synthetic route of Pd-PEPPSI complex is shown in Figure 3. Pd-PEPPSI complex was synthesized from PdCl₂, the NHC salt obtained in the previous step and pyridine in the presence of K₂CO₃ as a base.

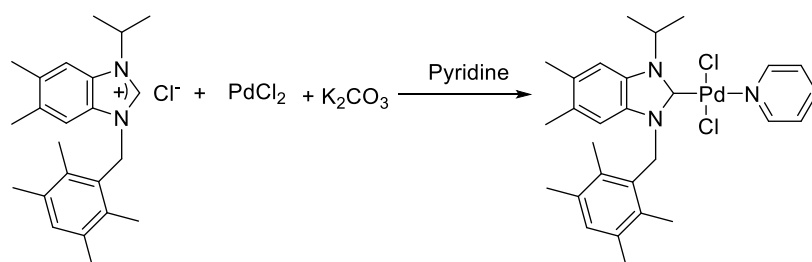


Figure 3. Synthesis of Pd-PEPPSI Complex

The newly synthesized compounds were characterized by ¹H NMR, and ¹³C{¹H} NMR spectroscopies.

As seen in the ¹H NMR spectra (Figure 4), the NHC salt has an acidic NCHN proton which came at 11.24 ppm as a characteristic sharp singlet. When NHC salts formed to Pd-PEPPSI complex, they lost the acidic proton. At the ¹H NMR spectrum Pd-PEPPSI complex, the disappearance of the acidic proton is evidence of complex formation complex from NHC salt. NCHN carbon on NHC salt was observed at 141.1 ppm in the ¹³C{¹H} NMR spectrum (Figure 5). After complexation, NCN carbon resonance on the Pd-PEPPSI complex shifted much downfield region compared to the NHC salt to 160.2 ppm. These results are in agreement with reported data for similar compounds (Doğan et al., 2011).

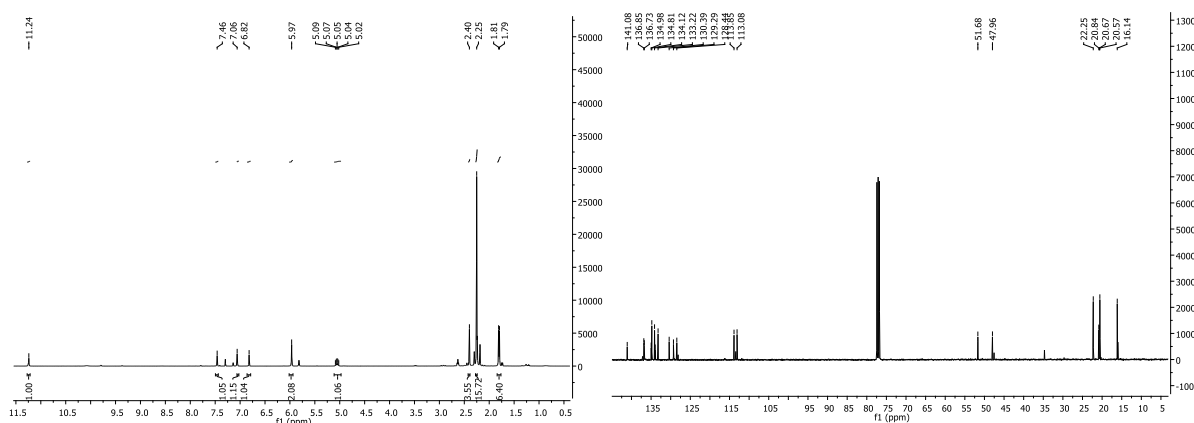


Figure 4. ¹H and ¹³C{¹H} NMR Spectrums of NHC Salt

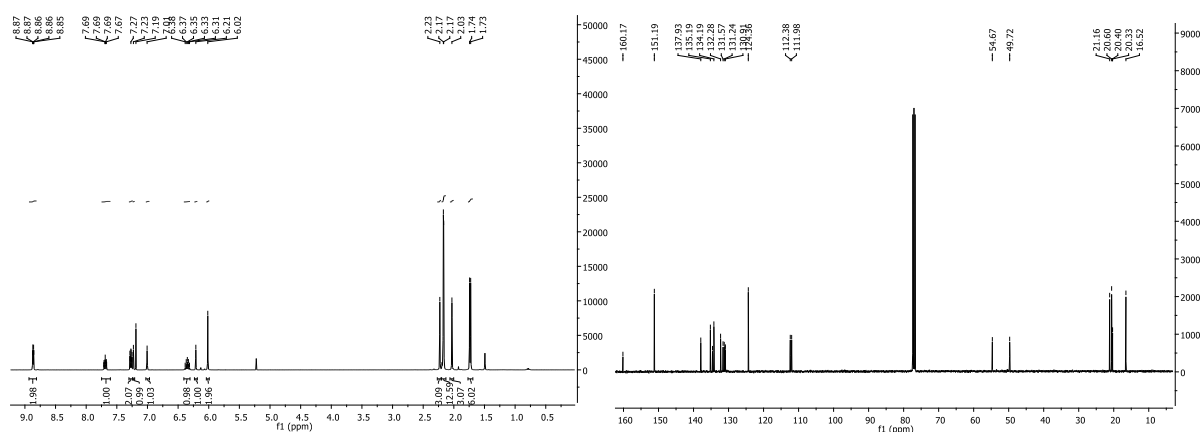


Figure 5. ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of Pd-PEPPSI Complex

The FT-IR spectra of the compounds contain some characteristic bands of the stretching vibrations of the C=N, C-N, C-H and C=C groups. Benzimidazole ring C=N vibrations of NHC salt was assigned at 1551 cm^{-1} . This vibration was seen with a shift in the Pd-PEPPSI complex at 1404 cm^{-1} . This negative shift is because of the electropositive metal center which pulls electron density towards itself and as a result of C=N vibrations shifts to the lesser energy region in the complex. And also, this shifting is an other evidence of formation Pd-PEPPSI complex.

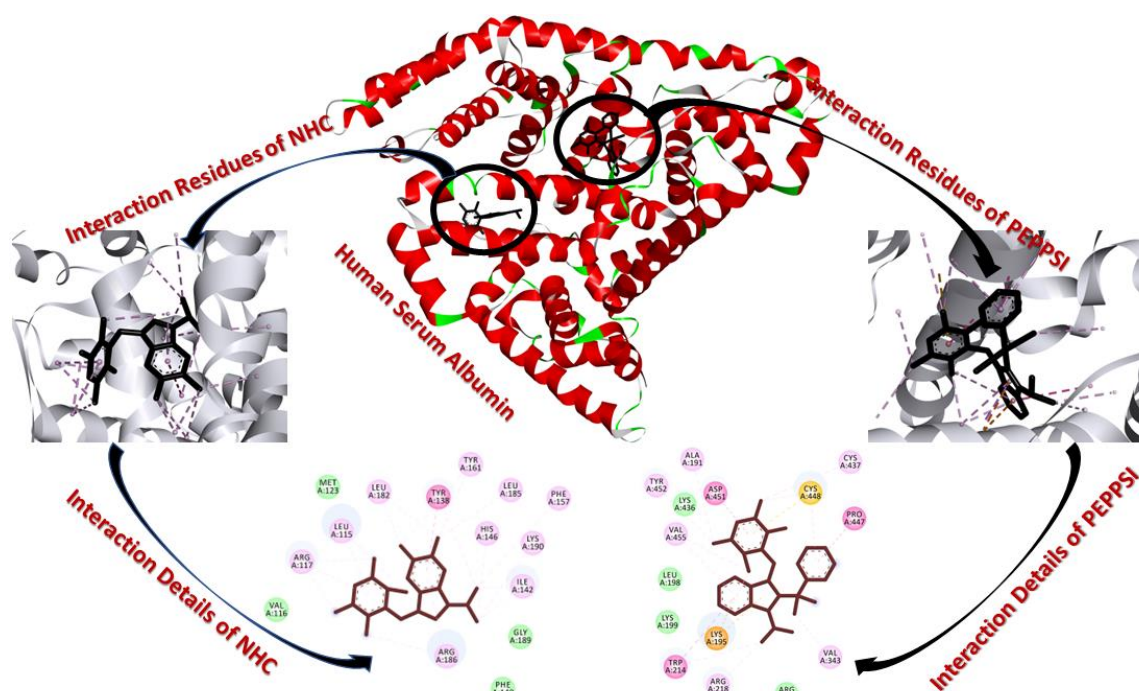


Figure 6. Interaction Residues and the Interaction Details of NHC Salt (left side) and PEPPSI Complex (right side) Against HSA

In recent years, the high agreement between theoretical and experimental results is remarkable. It is possible to have an idea about the stability of the molecules with DFT-based calculation methods (Serdaroğlu, 2002). In addition, it is also possible to acquire knowledge in several topics such as the bioactivities and inhibition capacities of molecules by using calculation methods such as molecular docking (Ata et al., 2022; Türker et al., 2022; Üstün & Şahin, 2022). These docking data provide foresight about the synthesis of more active molecules as well as provide data about the activity mechanisms of the molecules (Umare et al., 2022; Zhou et al., 2022). For this purpose, the interactions of molecules with a well-known biomacromolecule (enzymes, proteins...) which is

effective in pertinent bioactivity have been investigated in detail. One of the most important pharmacokinetic investigations of a molecule is the analysis of transport and release mechanisms (Matin et al., 2022). The drug molecules are frequently bound to HSA and delivered to the target tissue. The strength of the binding is very important in these transports. Strong binding is advantage safe transportation to the target tissue during transport, but it is trouble in the effective releasing in the target tissue (Molaei et al., 2022). Esfahlan and Azar (2016) analyzed the interactions between Glutathione and Serum Albumin, and they recorded that Glutathione formed many hydrogen bonds with -8.99 kcal/mol binding affinity, could bind serum albumins effectively, and transfer in the blood stream. Also, interactions between Serum Albumin and NHC molecules and their silver complexes were evaluated with the molecular docking method by Çelik et al. (2022). They recorded binding constants as ≈ 5 kcal/mol for NHCs and ≈ 7.5 kcal/mol for their silver complexes.

In this study, the NHC salt and its PEPPSI complex interacted with HSA by using molecular docking methods. According to the interaction of NHC with HSA, binding affinity of -8.04 kcal/mol and inhibition constant of 1.29 μM were determined. Alkyl interactions with Leu115, Arg117, Ile142, His146, Phe157, Tyr161, Leu182, Leu185, Arg186, and Lys190 as well as pi-pi T-shaped interaction with Tyr138 are effective in these obtained values. In addition, van der Waals interactions with Val116, Met123, Phe149, and Gly189 were also noted. The interactions of the Pd-PEPPSI complex with HSA are more multifarious. The interactions of pi-cation with Lys195, pi-sulfur with Cys448, pi-sigma and pi-amide with Trp214, Pro447, and Asp451 are also remarkable. Furthermore, alkylic interactions with Ala191, Arg218, Val343, Cys437, Trp452, and Tyr452 and van der Waals interactions with Leu198, Lys199, Arg222, and Lys436 were also recorded. As a result of these interactions, the binding affinity was calculated as -7.04 kcal/mol and the inhibition constant as 6.92 μM . Acquired results show that NHC molecule would bind more strongly than the PEPPSI complex (Figure 6).

Conclusions

The promising results that obtained in research on the bioactivity of PEPPSI-type palladium complexes provide motivation for new studies. Therefore, a new PEPPSI complex in which novel NHC salt was used was synthesized and characterized. The interaction of possible bioactive molecules with HSA is important in terms of analyzing the transportation of molecules and the interactions with proteins. In this study, the NHC salt and PEPPSI complex interact with different regions of HSA. It was determined that the total NHC salt had stronger interactions than PEPPSI. In future studies, it is planned to synthesize new complexes containing different NHC salt and to examine the interactions of these new ones.

Author Contribution

Neslihan Şahin, performed the experimental process. *Elvan Üstün*, performed the data collection and theoretical analysis. The authors read and approved the article.

Ethic

There are no ethical issues with the publication of this article.

Conflict of Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

ORCID

Elvan Üstün  <https://orcid.org/0000-0002-0587-7261>

Neslihan Şahin  <https://orcid.org/0000-0003-1498-4170>


References

- Akkoc, S., İlhan, İ. Ö., Gök, Y., Upadhyay, P. J., & Kayser, V. (2016). In vitro cytotoxic activities of new silver and PEPPSI palladium N-heterocyclic carbene complexes derived from benzimidazolium salts. *Inorganica Chimica Acta*, 449, 75-81. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.05.001>
- Akkoç, S., Kayser, V., İlhan, İ. Ö., Hibbs, D. E., Gök, Y., Williams, P. A., Hawkins, B., & Lai, F. (2017). New compounds based on a benzimidazole nucleus: Synthesis, characterization and cytotoxic activity against breast and colon cancer cell lines. *Journal of Organometallic Chemistry*, 839, 98-107. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.03.037>
- Al-Harhi, S., Lachowicz, J. I., Nowakowski, M. E., Jaremko, M., & Jaremko, Ł. (2019). Towards the functional high-resolution coordination chemistry of blood plasma human serum albumin. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 198, 110716. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.110716>
- Ata, A. Ç., Tanrıverdi, A. A., Yıldırım, Ü., & Çakmak, İ. (2022). A heterocyclic compound hispidulin: Theoretical investigation by DFT/TD-DFT methods and molecular docking studies. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26(3), 515-522. <https://doi.org/10.19113/sdufenbed.1126132>
- Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- Bucur, P., Fülöp, I., & Sipos, E. (2022). Insulin complexation with cyclodextrins—A molecular modeling approach. *Molecules*, 27(2), 465. <https://doi.org/10.3390/molecules27020465>
- Carter, D. C., & Ho, J. X. (1994). Structure of serum albumin. *Advances in Protein Chemistry*, 45, 153-203. [https://doi.org/10.1016/S0065-3233\(08\)60640-3](https://doi.org/10.1016/S0065-3233(08)60640-3)
- Çelik, C., Üstün, E., Şahin, N., & Tutar, U. Antimicrobial and antibiofilm activity, and bovine serum albumin binding properties of benzimidazolium type NHC salts and their Ag (I)-NHC complexes. *Applied Organometallic Chemistry*, 36(12) e6891. <https://doi.org/10.1002/aoc.6891>
- Daşgün, S., Gök, Y., Celepci, D. B., Taslimi, P., İzmirli, M., Aktaş, A., & Gülçin, İ. (2021). Synthesis, characterization, crystal structure and bioactivity properties of the benzimidazole-functionalized PEPPSI type of Pd (II) NHC complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1228, 129442. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129442>
- Doğan, Ö., Demir, S., Özdemir, İ., & Cetinkaya, B. (2011) Palladium (II)-NHC complexes containing benzimidazole ligand as a catalyst for C-N bond formation, *Appl. Organomet. Chem.* 25, 163-167. <https://doi.org/10.1002/aoc.1731>
- Fowler, J. M., Britton, E., Pask, C. M., Willans, C. E., & Hardie, M. J. (2019). Cyclotrimeratrylene-tethered trinuclear palladium (ii)-NHC complexes; reversal of site selectivity in Suzuki-Miyaura reactions. *Dalton Transactions*, 48(39), 14687-14695. <https://doi.org/10.1039/C9DT03400E>
- Hussaini, S. Y., Haque, R. A., & Razali, M. R. (2019). Recent progress in silver (I)-, gold (I)/(III)-and palladium (II)-N-heterocyclic carbene complexes: A review towards biological perspectives. *Journal of Organometallic Chemistry*, 882, 96-111. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.01.003>
- Jahanban-Esfahlan, A., & Panahi-Azar, V. (2016). Interaction of glutathione with bovine serum albumin: Spectroscopy and molecular docking. *Food Chemistry*, 202, 426-431. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.026>
- Kaloğlu, M., Kaloğlu, N., & Özdemir, İ. (2021). Palladium-PEPPSI-NHC complexes bearing imidazolidin-2-ylidene ligand: Efficient precatalysts for the direct C5-arylation of N-methylpyrrole-2-carboxaldehyde. *Catalysis Letters*, 151(11), 3197-3212. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03561-4>

- Kaloğlu, N., & Özdemir, İ. (2019). PEPPSI-Pd-NHC catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions in aqueous media. *Tetrahedron*, 75(15), 2306-2313. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.02.062>
- Matin, M. M., Uzzaman, M., Chowdhury, S. A., & Bhuiyan, M. M. H. (2022). In vitro antimicrobial, physicochemical, pharmacokinetics and molecular docking studies of benzoyl uridine esters against SARS-CoV-2 main protease. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 40(8), 3668-3680. <https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1850358>
- Meng, G., & Szostak, M. (2018). Palladium/NHC (NHC= N-heterocyclic carbene)-catalyzed B-alkyl Suzuki cross-coupling of amides by selective N-C bond cleavage. *Organic Letters*, 20(21), 6789-6793. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b02911>
- Molaei, P., Mahaki, H., Manoochehri, H., & Tanzadehpanah, H. (2022). Binding sites of anticancer drugs on human serum albumin (HSA): A review. *Protein and Peptide Letters*, 29(8), 651-675 <https://doi.org/10.2174/0929866529666220426124834>
- Morris, G. M., Huey, R., & Olson, A. J. (2008). Using autodock for ligand-receptor docking. *Current Protocols in Bioinformatics*, 24(1), 8-14. <https://doi.org/10.1002/0471250953.bi0814s24>
- Neese, F. (2007). Calculation of the zero-field splitting tensor on the basis of hybrid density functional and Hartree-Fock theory. *The Journal of Chemical Physics*, 127(16), 164112. <https://doi.org/10.1063/1.2772857>
- Neese, F. (2012). The ORCA program system. Wiley interdisciplinary reviews: *Computational Molecular Science*, 2(1), 73-78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
- Neese, F., Wennmohs, F., Becker, U., & Riplinger, C. (2020). The ORCA quantum chemistry program package. *The Journal of Chemical Physics*, 152(22), 224108. <https://doi.org/10.1063/5.0004608>
- Netherton, M.R., & Fu, G.C. (2005). Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of unactivated alkyl electrophiles with organometallic compounds. In Tsuji, J. (eds) *Palladium in Organic Synthesis. Topics in Organometallic Chemistry*. Springer. <https://doi.org/10.1007/b104127>
- Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>
- Peters Jr, T. (1985). Serum albumin. *Advances in Protein Chemistry*, 37, 161-245. [https://doi.org/10.1016/S0065-3233\(08\)60065-0](https://doi.org/10.1016/S0065-3233(08)60065-0)
- Rabbani, G., & Ahn, S. N. (2019). Structure, enzymatic activities, glycation and therapeutic potential of human serum albumin: A natural cargo. *International Journal of Biological Macromolecules*, 123, 979-990. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.053>
- Scattolin, T., Voloshkin, V. A., Visentin, F., & Nolan, S. P. (2021). A critical review of palladium organometallic anticancer agents. *Cell Reports Physical Science*, 2(6), 100446. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100446>
- Serdaroglu, G. (2022). Experimental and theoretical spectroscopic studies of the electronic structure of 2-Ethyl-2-phenylmalonamide. *Physical Chemistry Research*, 10(3), 333-344. <https://doi.org/10.22036/PCR.2021.304087.1966>
- Serdaroğlu, G., Şahin, N., Üstün, E., Tahir, M. N., Arıcı, C., Gürbüz, N., & Özdemir, İ. (2021). PEPPSI type complexes: Synthesis, x-ray structures, spectral studies, molecular docking and theoretical investigations. *Polyhedron*, 204, 115281. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115281>
- Slimani, I., Mansour, L., Özdemir, İ., Gürbüz, N., & Hamdi, N. (2021). Synthesis, characterization and catalytic activity of PEPPSI-type palladium-NHC complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 515, 120043. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120043>

- Sugio, S., Kashima, A., Mochizuki, S., Noda, M., & Kobayashi, K. (1999). Crystal structure of human serum albumin at 2.5 Å resolution. *Protein Engineering*, 12(6), 439-446. <https://doi.org/10.1093/protein/12.6.439>
- Tayyab, S., & Feroz, S. R. (2021). Serum albumin: Clinical significance of drug binding and development as drug delivery vehicle. *Advances in Protein Chemistry and Structural Biology*, 123, 193-218. <https://doi.org/10.1016/bs.apcsb.2020.08.003>
- Trott, O., & Olson, A. J. (2010). AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of Computational Chemistry*, 31(2), 455-461. <https://doi.org/10.1002/jcc.21334>
- Türker, D., Üstün, E., Günal, S., Yıldız, H., D. Düşünceli, S., & Özdemir, İ. (2022). Cyanopropyl functionalized benzimidazolium salts and their silver N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, antimicrobial activity, and theoretical analysis. *Archiv der Pharmazie*, 355(6), e2200041. <https://doi.org/10.1002/ardp.202200041>
- Umare, M., Alkathiri, F. A., & Chikhale, R. (2022). Development of nucleic acid targeting molecules: Molecular docking approaches and recent advances. In Erman Salih Istifli (Eds.), *Molecular Docking*. Intech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.107349>
- Üstün, E., Şakar, D., Ayvaz, M. Ç., Çelebi, M. S., & Ertürk, Ö. (2022). CO-Releasing, antioxidant, antibacterial, zeta potential, and electrochemical analysis of [Mn (CO) 3 (bpy) L] OTf type complexes. *Polyhedron*, 224, 115997. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115997>
- Üstün, E., Şahin, N. (2022). Synthesis, and characterization and in-silico analysis against SARS CoV-2 of novel benzimidazolium salts. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 14(4), 205-211. <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v14i4.16834>
- Wani, T. A., Bakheit, A. H., Zargar, S., Alanazi, Z. S., & Al-Majed, A. A. (2021). Influence of antioxidant flavonoids quercetin and rutin on the in-vitro binding of neratinib to human serum albumin. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 246, 118977. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118977>
- Zhou, Y., Jiang, Y., & Chen, S. J. (2022). RNA–ligand molecular docking: Advances and challenges. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 12(3), e1571. <https://doi.org/10.1002/wcms.1571>

HOMO-LUMO, ESP, NBO, and Lipophilic Character Analyses of Flutriafol and Its Trifluorinated Analogue

Sümeyya Serin¹ 

¹Inönü University, Scientific and Technological Research Center, Malatya

Geliş Tarihi / Received Date: 25.11.2022

Kabul Tarihi / Accepted Date: 09.05.2023

Abstract

This current study focuses on the exploration of the impacts of OH/F isosteric replacement using computational chemistry methods. To this end, Density Functional Theory (DFT) calculations at B3LYP/6-311++G (d, p) level of theory were carried out on flutriafol, a broad-spectrum fungicide, and its trifluorinated analogue. The reflections of OH/F isosteric replacement on frontier molecular orbital energies, reactivity behaviors, electrostatic surface properties and intramolecular interactions were investigated. Also, one of the important consequences of isosteric and bioisosteric replacements is the modification in lipophilic character, which is a remarkable parameter in many respects. Therefore, lipophilic character evaluations were performed for mentioned molecules using SwissADME and Molinspiration software.

Keywords: DFT, flutriafol, isosterism, lipophilicity

Flutriafol ve Triflorlanmış Analoğunun HOMO-LUMO, ESP, NBO ve Lipofilik Karakter Analizleri

Öz

Bu mevcut çalışma, hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak OH/F izosterik yer değiştirmesinin etkilerinin araştırılmasına odaklanmaktadır. Bu amaçla, geniş spektrumlu bir fungusit olan flutriafol ve triflorlanmış analoğu üzerinde B3LYP/6-311++G (d, p) teori düzeyinde Yoğunluk Fonksiyonel Teori (YFT) hesaplamaları yapılmıştır. OH/F izosterik yer değiştirmesinin sınır moleküler orbital enerjilerine, reaktivite davranışlarına, elektrostatik yüzey özelliklerine ve moleküleri etkileşimlerine yansımaları incelenmiştir. Ayrıca izosterik ve biyoizosterik süstitüsyonların önemli sonuçlarından biri de birçok açıdan dikkate değer bir parametre olan lipofilik karakterdeki değişimdir. Bu nedenle, söz konusu moleküller için SwissADME ve Molinspiration yazılımı kullanılarak lipofilik karakter değerlendirmeleri yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: YFT, flutriafol, izosterizm, lipofilisite

Introduction

Fungicides, which are important members of the pesticide class, are widely used in agriculture to prevent and/or directly eliminate fungal infections (Beyer et al., 2006; Wise et al., 2019). Inorganic substances such as lime, copper, sulfur, and mercury compounds were among the first used fungicides. Depending on whether the fungicides are used consciously, regularly and adequately, some fungicides, like other pesticides, may cause resistance in fungi. Over the years, a great deal of substances with broadly varying chemical components has been developed and used as fungicides (Lu et al., 2014; Pasteris et al., 2016). Conazole fungicides are frequently used both agriculturally and pharmaceutically. They include potent fungicidal stereoisomers that inhibit ergosterol biosynthesis in fungi by preventing 14 α -demethylation. They are synthetic substances that can be divided into two groups as imidazole and triazole (Faro, 2010; Lewis et al., 2016). Flutriafol (1) is a commercial triazole fungicide. Flutriafol and its derivatives are known to be effective in controlling numerous diseases affecting various fruits, trees and cereal crops. On the other hand, the widespread use of (1) poses a danger to the aquatic ecosystem (Zhang et al., 2015). Therefore, there was a need for new agrochemical candidates that could exhibit the characteristics of an effective fungicide. These characteristics can be listed as low toxicity to mammals, low ecotoxicity, high penetration rate, and limited biodegradation. Fluorine substitution is a significant tool in the exploration for the optimum candidate in modern plant protection in terms of effectiveness, environmental and user friendliness (Jeschke, 2004). The significance of fluorine substitution in agrochemical industry can be attributed to the physicochemical properties resulting from the incorporation of fluorine and fluorine groups into bioactive molecules (Filler, 1986). Accordingly, the number of active pesticide products containing fluorine substituents has increased over the years (Jeschke, 2004).

It is an important feature that the fluorine atom can imitate hydrogen atom or hydroxy group due to its van der Waals radius similarity (F: 1.47 Å; H: 1.20 Å; OH: 1.40 Å). Therefore, it is concluded that physicochemical changes that may occur as a result of isosteric substitution of fluorine with H or OH may positively affect bioactivity. For this purpose, trifluorinated analogue (2) was obtained as a result of incorporation of fluorine atom into broad-spectrum fungicide flutriafol and it was determined that it showed similar activity (Jeschke, 2004).

Flutriafol is a well-known molecule. Its fungicidal effects have been studied in many studies (Bhuiyan et al., 2014; Cotterill, 1993; Karaoglanidis et al., 2003). In addition, enantiomeric determination studies were carried out using chromatographic methods (Shuang et al., 2021; Ying et al., 2009; Zhang et al., 2015). On the other hand, no quantum chemical analysis study on flutriafol and/or its trifluorinated analogue has been found, except for study on kinetics and mechanisms of \cdot OH-mediated mineralization (Liu et al., 2017). In the study by Liu et al, quantum chemical computations along with electrochemical experiments were used to elucidate the \cdot OH-mediated mechanisms of degradation of (1) in detail. Based on DFT computations, the optimal \cdot OH-mediated mineralization mechanism of (1) was reported, and an array of intermediates were observed accumulated in the degradation process. Whereas, as a result of the literature search, HOMO-LUMO, ESP, and NBO analyzes were found for neither (1) nor (2) molecules. Especially, the evaluation of lipophilic characters of mentioned molecules both numerically and visually by using SwissADME and Molinspiration software highlights the originality of this study.

Herein, a theoretical study has been carried out for flutriafol (1) and its trifluorinated analogue (2) (Figure 1). In this study, it is aimed to investigate the effects of isosteric replacement of fluorine by using quantum chemical methods. In this context, calculations were performed on compounds (1) and (2) using the DFT/B3LYP/6-311++G (d, p) methodology. The reactivities of the molecules were examined by calculating quantum chemical descriptors. Frontier molecular orbital energies, electrostatic surface properties, and intramolecular interactions were compared. In addition, *in silico* examination results of lipophilic character properties and physicochemical magnitudes of both molecules were interpreted.

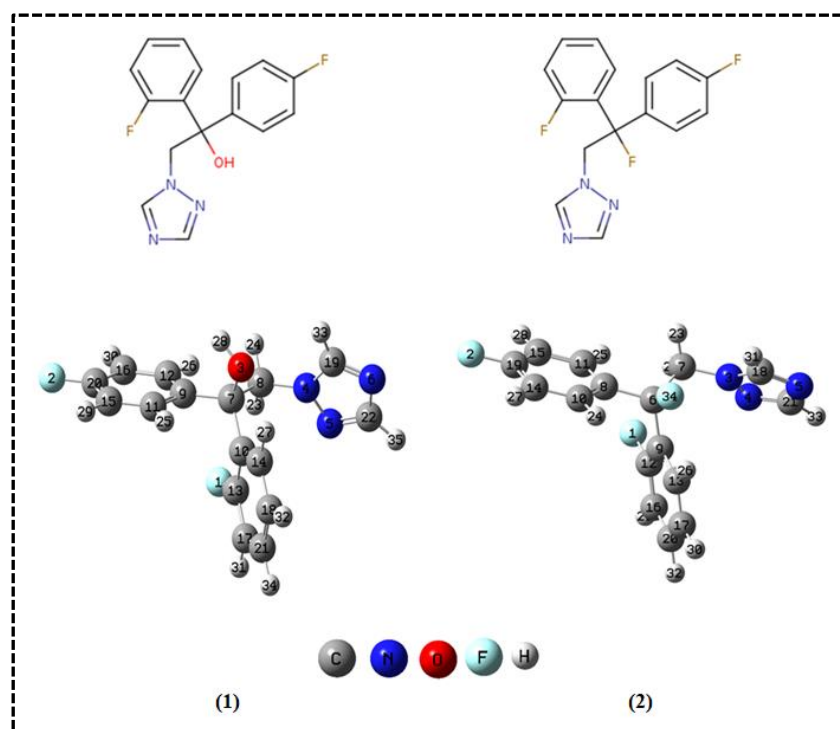


Figure 1. Chemical Representations and DFT-Optimized Molecular Structures of (1) and (2)

Computational Methods and Theory

Geometry optimization calculations of (1) and (2) were performed at DFT level by using the GAUSSIAN 16 package program in the gas phase (Frisch et al., 2016). In optimization and frequency computations, Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr (B3LYP) functional was used with 6-311++G (d, p) split-valence triple zeta basis set that implicates both polarization and diffuse functions (Becke, 1993; Lee et al., 1988). The optimized structures are presented in Figure 1. The absence of imaginary frequency for all calculations confirmed optimized structures. Also, HOMO-LUMO diagrams and ESP maps of the mentioned molecules were visualized using Gauss View 6 software (Dennington et al., 2006). SwissADME software (Daina et al., 2017) was used to estimate the basic physicochemical and lipophilicity characteristics of the mentioned molecules. Besides, molecular lipophilicity potential (MLP) and topological polar surface area (TPSA) maps of studied molecules were visualized in Molinspiration Galaxy 3D Structure Generator v2018.01 beta (Gaillard et al., 1994).

FMO theory analysis was performed to evaluate reactivity behaviors of (1) and (2). All the quantum chemical descriptors were computed with Koopmans Theorem according to the following equations (Koopmans, 1934; Parr, 1999; Parr & Pearson, 1983; Pearson, 1986; Perdew & Levy, 1983; Perdew et al., 1982):

$$\text{Ionization Energy (I)} \quad I = -E_{HOMO} \quad (1)$$

$$\text{Electron Affinity (A)} \quad A = -E_{LUMO} \quad (2)$$

$$\text{Energy Gap } (\Delta E) \quad \Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (3)$$

$$\text{Chemical Potential } (\mu) \quad \mu = -\frac{I + A}{2} \quad (4)$$

$$\text{Chemical Hardness } (\eta) \quad \eta = \frac{I - A}{2} \quad (5)$$

$$\text{Electronegativity } (\chi) \quad \chi = \frac{I + A}{2} \quad (6)$$

$$\text{Electrophilicity index } (\omega) \quad \omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (7)$$

Further, NBO analyses of (1) and (2) were performed to interpret donor and acceptor orbitals interactions, hybridizations and stabilization energy estimations. Hereof, it is an influential and often used method. NBO analyses were carried out with NBO 3.1 program (Glendening et al., 1998) integrated into Gaussian program by using B3LYP/6-311++G (d, p) method. Donor-acceptor orbitals interactions were calculated using second order Fock matrix (Reed et al., 1988; Weinhold et al., 2016). The equation stated below was used to calculate the stabilization energy values.

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = qi \left[\frac{(F_{ij})^2}{(\epsilon_j - \epsilon_i)} \right] \quad (8)$$

The terms in the equation (8) and their explanations are as follows: ϵ_i and ϵ_j : diagonal element, donor and acceptor orbital energies, F_{ij} : Off diagonal Fock matrix, q_i : Donor orbital occupancy, $E^{(2)}$: Stabilization energy.

Result and Discussion

HOMO-LUMO and ESP Analyses

Estimating the energy values of the HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) and the LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) of a particular molecule and determining their locations play an important role in its reactivity analysis. Figure 2 displays the 3D HOMO-LUMO diagrams with their energy values corresponding to the vacuum environment. It is clear that for both molecules the HOMOs are distributed almost throughout the molecule. Only for the molecule (2) the density on the triazole ring is slightly less than for the molecule (1). On the other hand, in both molecules, LUMOs appear to be predominantly concentrated on regions outside the triazole ring. It is noteworthy that the density on the ortho-fluorophenyl group in (2) molecule decreased compared to (1).

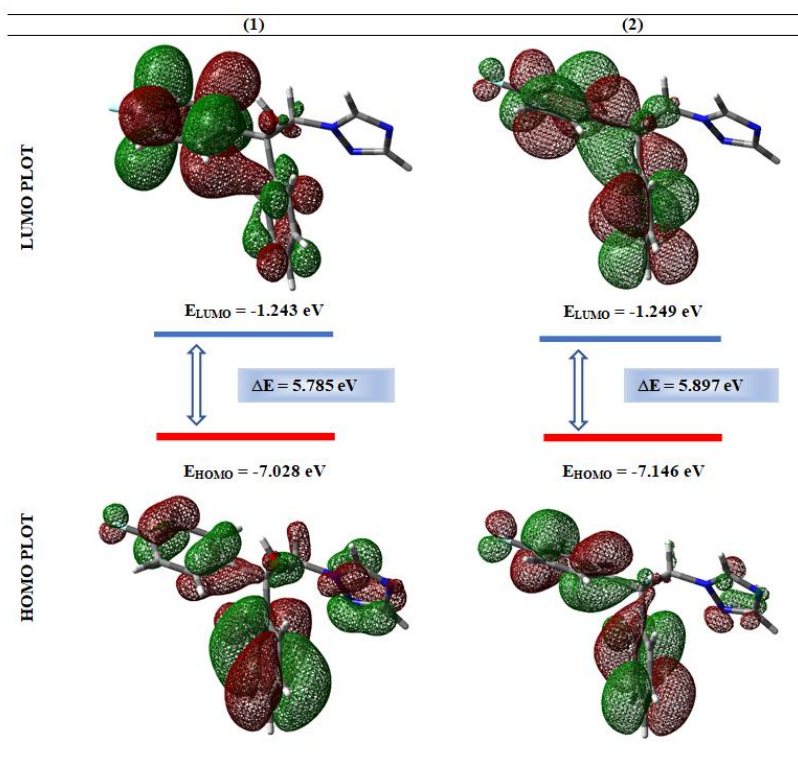


Figure 2. FMO Plots of (1) and (2)

In computational chemistry, it is a very effective strategy to utilize some vital quantum chemical descriptors as well as the energy gap (ΔE), calculated from the difference of HOMO and LUMO energies, to make reactivity predictions on a particular molecule. HOMO-LUMO energy values are obtained directly from Gaussian output files. Quantum chemical reactivity descriptors (QCRD) calculated using these energy values are presented in Table 1. As demonstrated in Table 1, the energy gap values for compounds (1) and (2) were calculated as 5.785 eV and 5.897 eV, respectively. It is noteworthy that isosteric fluorine substitution increased the HOMO-LUMO gap. Considering the results, the fact that (2) has higher ionization energy (7.146 eV) and electron affinity (1.249 eV) values shows that it is more dominant than (1) as both electron-donor and electron-acceptor. In addition, (2) exhibits stronger electronegativity (4.197 eV).

Table 1. The Calculated QCRDs of (1) and (2) in eV

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	η	μ	χ	ω
(1)	-7.028	-1.243	5.785	2.892	-4.135	4.135	2.957
(2)	-7.146	-1.249	5.897	2.948	-4.197	4.197	2.988

Furthermore, MEP, ESP, and contour maps of both molecules are displayed in Figure 3. Electrostatic surface property analysis is a crucial approach in order to interpret electrophilic and nucleophilic sites for chemical reactions and hydrogen bond interactions (Murray & Politzer, 2011; Murray & Sen, 1996). The nucleophilic locations are specified by blue, whereas the electrophilic locations are specified by red on three-dimensional charge distribution of MEP maps. The ranges of MEP and ESP were calculated for both molecules in vacuum environment as ± 0.05890 a.u. and ± 0.01284 a.u. respectively. As demonstrated in MEP maps, for molecules (1) and (2), the negative regions are located around nitrogen atoms of triazole ring. On the other hand, for the molecule (1), the deepest blue region is concentrated around the hydrogen atom bound to the oxygen. For molecule (2), the light blue regions are concentrated around the carbons and hydrogens of the phenyl ring and the CH₂ group. Blue color reflects positive regions. Similarly, while the negative ESPs are concentrated

more over the nitrogen atoms of triazole ring, and are reflected as yellowish blobs, the positive ESPs are concentrated on the rest of the molecules. It is evident that positive surfaces increase in molecule (2).

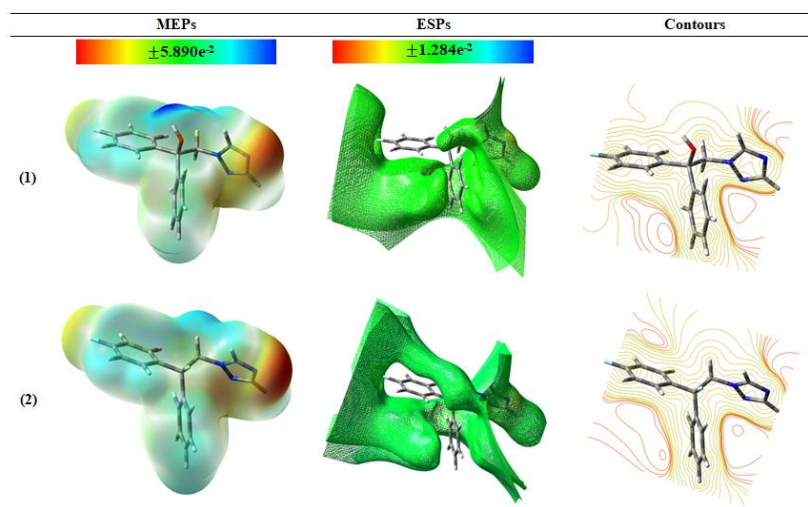


Figure 3. MEP, ESP, and Contour Maps of (1) and (2)

NBO Analysis

In this section of study, NBO analyses of (1) and (2) were examined. Table 2 comprises a summa of donor-acceptor orbital interactions and occupancy values, as well as stabilization energies calculated according to equation (8). Interactions with stabilization energy of 10 kcal/mol and above are taken into account. According to NBO analysis, for (1), the Lewis natural bond orbitals define 97.459% (valence Lewis of 96.477% and core of 99.959%.) of the total electron density. The remaining non-Lewis density was found 2.541% (valence non-Lewis of 2.328% and Rydberg non-Lewis of 0.213%). For (2), the Lewis natural bond orbitals define 97.467% (valence Lewis of 96.488% and core of 99.959%.) of the total electron density. The remaining non-Lewis density was found 2.533% (valence non-Lewis of 2.325% and Rydberg non-Lewis of 0.208%).

Table 2. Second-Order Perturbation Analysis Results of Fock Matrix in NBO Basis for (1) and (2)

	Donor(i)	ED _i /e	Acceptor(j)	ED _j /e	E ⁽²⁾ kcal/mol	E(j)-E(i)/a.u	F(i,j)/a.u
(1)	π N5-C22	1.88866	π* N6-C19	0.37804	10.42	0.32	0.055
	π N6-C19	1.82152	π* N5-C22	0.34562	30.99	0.31	0.092
	π C9-C12	1.67482	π* C11-C15	0.31932	21.26	0.29	0.070
			π* C16-C20	0.36029	18.39	0.28	0.065
	π C10-C14	1.67189	π* C13-C17	0.36177	23.12	0.28	0.072
			π* C18-C21	0.33164	18.52	0.29	0.065
	π C11-C15	1.67988	π* C9-C12	0.35917	18.60	0.29	0.066
			π* C16-C20	0.36029	23.06	0.28	0.072
	π C13-C17	1.66415	π* C10-C14	0.35586	19.04	0.30	0.068
			π* C18-C21	0.33164	20.46	0.30	0.070
	π C16-C20	1.65828	π* C9-C12	0.35917	21.21	0.30	0.071
			π* C11-C15	0.31932	18.20	0.30	0.066
	π C18-C21	1.66658	π* C10-C14	0.35586	21.97	0.28	0.071
			π* C13-C17	0.36177	19.66	0.27	0.066
	LP (3) F1	1.92862	π* C13-C17	0.36177	17.19	0.44	0.084
	LP (3) F2	1.92537	π* C16-C20	0.36029	18.40	0.43	0.086
LP (1) N4	1.53868	π* N5-C22	0.34562	25.50	0.28	0.078	
		π* N6-C19	0.37804	51.08	0.28	0.109	
	Donor(i)	ED _i /e	Acceptor(j)	ED _j /e	E ⁽²⁾ kcal/mol	E(j)-E(i)/a.u	F(i,j)/a.u
(2)	π N4-C21	1.88838	π* N5-C18	0.37485	10.47	0.32	0.055
	π N5-C18	1.82235	π* N4-C21	0.34280	30.90	0.31	0.091
	π C8-C11	1.67347	π* C10-C14	0.32012	21.42	0.29	0.070
			π* C15-C19	0.36319	18.54	0.28	0.065
	π C9-C13	1.67342	π* C12-C16	0.36142	22.92	0.28	0.072
			π* C17-C20	0.33040	18.45	0.29	0.065
	π C10-C14	1.67694	π* C8-C11	0.35922	18.66	0.29	0.066
			π* C15-C19	0.36319	23.43	0.28	0.073
	π C12-C16	1.66289	π* C9-C13	0.36123	19.15	0.30	0.068
			π* C17-C20	0.33040	20.34	0.30	0.070
	π C15-C19	1.65753	π* C8-C11	0.35922	21.33	0.30	0.071
			π* C10-C14	0.32012	18.14	0.30	0.066
	π C17-C20	1.66214	π* C9-C13	0.36123	22.27	0.28	0.071
			π* C12-C16	0.36142	19.84	0.27	0.066
	LP (3) F1	1.92888	π* C12-C16	0.36142	17.09	0.44	0.084
	LP (3) F2	1.92573	π* C15-C19	0.36319	18.33	0.43	0.086
LP (1) N3	1.54168	π* N4-C21	0.34280	25.32	0.28	0.078	
		π* N5-C18	0.37485	50.58	0.28	0.108	

As indicated in Table 2, there are fourteen π - π^* and four (lone pair) LP- π^* interactions that contribute to the stabilization of each molecule. It is observed that the number, kind and magnitude of high-energy intramolecular interactions are quite similar. The energies of π - π^* interactions alter between 10.52 kcal/mol and 31.80 kcal/mol while the energies of LP- π^* interactions are between 18.14 kcal/mol and 52.48 kcal/mol. A high stabilization energy value indicates that the interaction between the specified orbitals is intense. That is, the greater the propensity to donate, the greater the degree of conjugation of the entire system. According to Table 2, the highest stabilization energy for (1) was found to belong to the LP (1) N4 ($ED_i = 1.53868e$) \rightarrow π^* N6-C19 ($ED_j = 0.37804e$) interaction and its value was calculated as 51.08 kcal/mol. Similarly, the highest stabilization energy for (2) corresponded to the LP (1) N3 ($ED_i = 1.54168e$) \rightarrow π^* N5-C18 ($ED_j = 0.37485e$) interaction and its value was calculated as 50.58 kcal/mol.

Lipophilic Character Analysis

It is of great importance to investigate the physicochemical properties of agrochemical candidates in order to determine their toxicity, biodegradability and bioaccumulation tendencies. One of the most

important physicochemical properties is lipophilicity. Estimations of n-octanol/water partition coefficient ($\log P_{ow}$), which allows lipophilic character appraisals, are considerable in the field of agrochemical industry, environmental monitoring, and pharmacology (Dolowy et al., 2014; Skyner et al., 2015). It is known that the presence of fluorine substituents in bioactive molecules increases lipophilicity. In this way, fluorine substituents can affect the in vivo uptake and transport of the active components (Jeschke, 2004). Therefore, in this part of the study, the physicochemical effects resulting from the substitution of the tertiary hydroxyl group in the biologically active (1) with fluorine atom were examined in silico. To this end, SwissADME and Molinspiration software were utilized. Both web tools are freely accessible and easy to use. In Figure 4, bioavailability radar diagrams related to the physicochemical properties of (1) and (2) with BOILED-Egg presentations were given. The pink colored region in the radar diagram symbolizes the appropriate physicochemical area for oral bioavailability (Dhiabi et al., 2023). According to the radar diagram, (1) and (2) are in the pink area except for the saturation value. The bioavailability score of each molecule was computed as 55%. In addition, BOILED-egg graphical method (Figure 4) is used in order to predict passive human intestinal absorption (HIA, oval white part) and Blood-Brain Barrier (BBB, yellow yolk-like sphere) permeability. The remaining gray area indicates low absorption and limited brain penetration (Bakchi et al., 2022). The studied molecules are seen as red hollow spheres on the yellow region. Red color represents PGP- (P-glycoprotein, efflux capability of the molecules through the biological membranes).

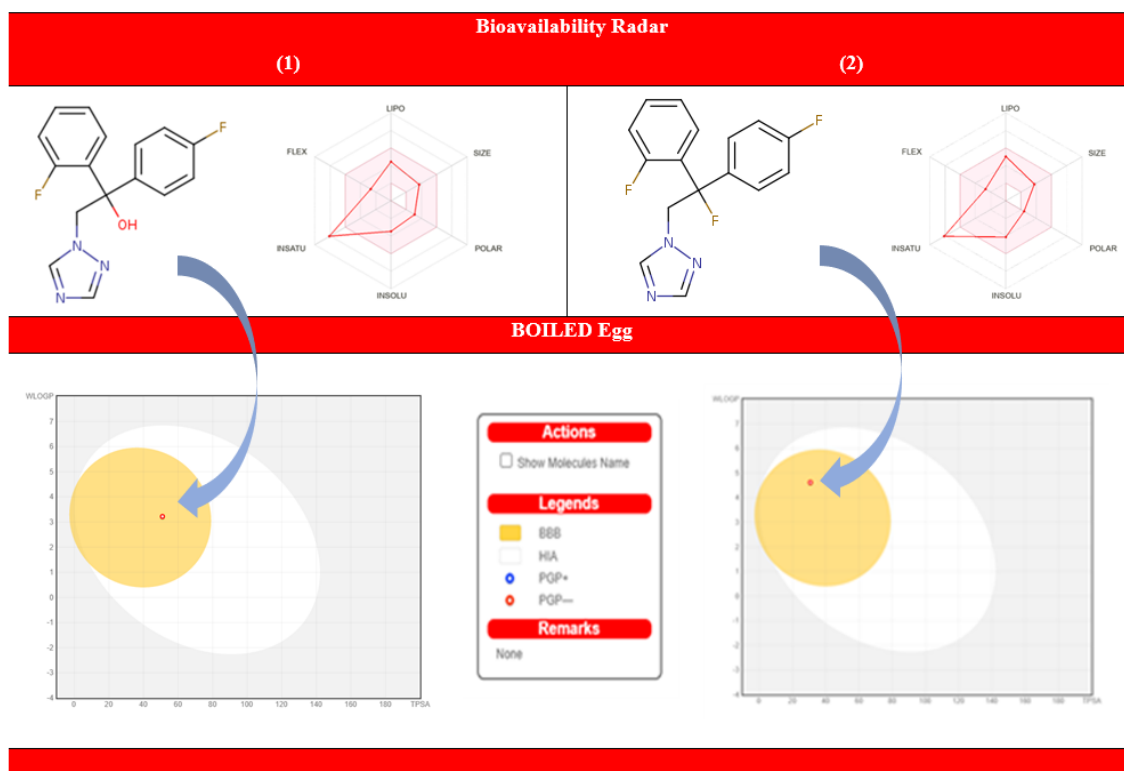


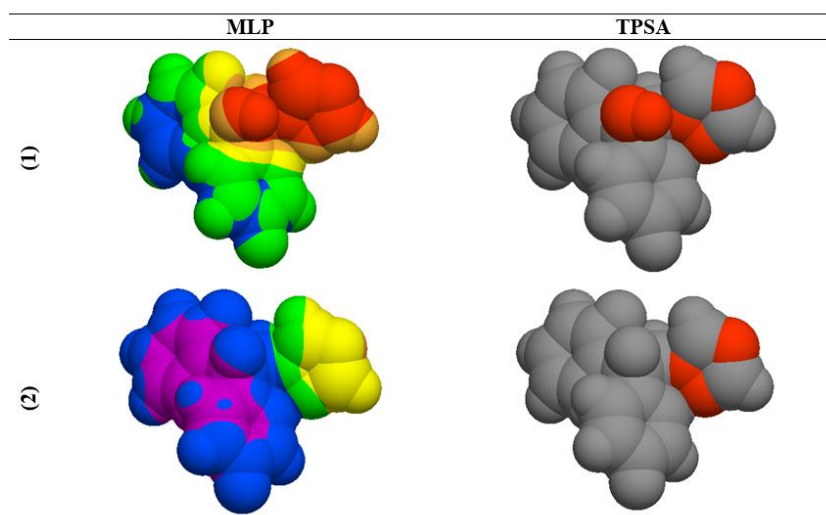
Figure 4. BOILED-Egg Representations and Bioavailability Radar Diagrams of (1) and (2)

Table 3 contains numerical estimates of the physicochemical and lipophilic properties of molecules (1) and (2). Although the physicochemical properties were calculated to be similar for both molecules, the change in topological polar surface area (TPSA) value is remarkable. As expected, the TPSA value decreased from 50.94 Å² to 30.71 Å² as a result of the substitution of the OH group with fluorine atom. This is supported by the polar surface area maps obtained via Molinspiration software and illustrated in Figure 5. In TPSA maps, gray color represents non-polar regions and red color represents polar Regions. Therefore, it is evident that the red-colored regions decreased in the transition from (1) to (2).

Table 3. Estimations of Physicochemical Properties and LogP_{ow} Values for (1) and (2)

Physicochemical Properties	(1)	(2)	Lipophilicity LogP	(1)	(2)
Molecular weight	301.29 g/mol	303.28 g/mol	iLOGP	1.99	2.23
Num. of heavy atoms	22	22	XLOGP3	2.30	3.33
Num. of arom. heavy atoms	17	17	WLOGP	3.22	4.62
Num. of rotatable bonds	4	4	MLOGP	3.00	3.97
Num. of H bond acceptors	5	5	SILICOS-IT	2.93	3.83
Num. of H bond donors	1	0	Consensus	2.69	3.60
Molar Refractivity	76.03	74.92			
TPSA	50.94 Å ²	30.71 Å ²			

In lipophilic character analysis, iLOGP, XLOGP3, WLOGP, MLOGP, and SILICOS-IT predictive models are taken into account via SwissADME software. The arithmetic average of whole models is presented as consensus logP_{ow}. Estimations and consensus logP_{ow} values for (1) and (2) are listed in Table 3. As demonstrated in Table 3, the consensus logP_{ow} value for (1) was calculated as 2.69, which is in good agreement with the value given in the literature for flutriafol (logP_{ow} = 2.30) (Benfenati et al., 2003). On the other hand, for (2), the consensus logP_{ow} value was calculated as 3.60. Since fluorine substitution is known to increase lipophilicity, the result obtained is quite reasonable. As with polar surface area assessment, lipophilicity results can be supplemented with molecular lipophilicity potential (MLP) maps obtained via Molinspiration software, as shown in Figure 5. Color codes were also used in MLP maps. Orange/red regions define hydrophilic surfaces while violet/blue regions define the most lipophilic surfaces. Last, regions coded in yellow/green point out intermediate lipophilic surfaces. It is clearly seen that the blue and violet zones representing the lipophilic surfaces are more intense in compound (2). On the other side, in compound (1), the red and orange hydrophilic regions originating from the hydroxyl group are more dominant. Therefore, (2) is expected to be more lipophilic than (1), as expressed in MLP maps. At this point, it is obvious that both SwissADME and Molinspiration analysis results support each other.

**Figure 5.** 3D CPK View of PSA and MLP Maps of (1) and (2)

Conclusions

Isosterism or bioisosterism is a widely used method in the design of new active molecules both in the pharmaceutical sciences and in the agrochemical industry. In these time-consuming and expensive design processes, it is an effective approach to predict the bioactivity and metabolism behaviors of drug and agrochemical candidates utilizing computational chemistry methods. In this paper, results of DFT/B3LYP/ 6-311++G (d, p) computations made for (1) and (2) have been reported. The theoretical findings of OH/F isosteric replacement are as follows: i) isosteric fluorine substitution

increased the HOMO-LUMO gap; ii) It is observed that the number, kind and magnitude of high-energy intramolecular interactions are quite similar for (1) and (2). The interactions with the highest stabilization energy are LP (1) N4 \rightarrow π^* N6-C19 (51.08 kcal/mol) and LP (1) N3 \rightarrow π^* N5-C18 (50.58 kcal/mol) interactions; iii) In silico analysis highlighted the meaningful changes in TPSA and logPow values. SwissADME and Molinspiration analysis results were found to support each other.

Acknowledgment

The numerical calculations reported in this paper were partially performed at TUBITAK ULAKBIM, High Performance and Grid Computing Center (TRUBA resources).

Author Contribution

Sümeyya Serin, performed the data collection, theoretical analysis, and writing of the article.

Ethic

There are no ethical issues with the publication of this article.

Conflict of Interest

The author declares that there is no conflict of interest.

ORCID

Sümeyya Serin  <https://orcid.org/0000-0002-4637-1734>

References

- Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *Journal of Chemical Physics*, 98, 1372–1377. <https://doi.org/10.1063/1.464304>
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98, 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- Benfenati, E., Gini, G., Piclin, N., Roncaglioni, A., & Varı, M. R. (2003). Predicting logP of pesticides using different software. *Chemosphere*, 53, 1155–1164. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00609-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00609-X)
- Beyer, M., Klix, M. B., Klink, H., J. A., & Verreet, J. A. (2006). Quantifying the effects of previous crop, tillage, cultivar and triazole fungicides on the deoxynivalenol content of wheat grain—a review. *Journal of Plant Diseases and Plant Protection*, 113, 241–246. <https://doi.org/10.1007/BF03356188>
- Bhuiyan, S.A., Croft, B.J. & Tucker, G.R. (2014). Efficacy of the fungicide flutriafol for the control of pineapple sett rot of sugarcane in Australia. *Australasian Plant Pathology*, 43, 413–419. <https://doi.org/10.1007/s13313-014-0282-y>
- Bulti Bakchi, B., Krishna, A. D., Sreecharan, E., Ganesh, V. B. J., Niharika, M., Maharshi, S., Puttagunta, S. B., Sigalapalli, D. K., Bhandare, R. R., & Shaik, A. B. (2022). An overview on applications of SwissADME web tool in the design and development of anticancer, antitubercular and antimicrobial agents: A medicinal chemist's perspective. *Journal of Molecular Structure*, 1259, 132712. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132712>
- Cotterill, P. J. (1993). Effect of flutriafol on saprophytic survival and growth of *Rhizoctonia solani* (AG-8). *Australasian Plant Pathology*, 22(2), 53-57. <https://doi.org/10.1071/APP9930053>
- Daina, A., Michielin, O., Zoete, V. (2017). SwissADME: A free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Scientific Reports*, 7(1), 1-13. <https://doi.org/10.1038/srep42717>.

- Dennington, R., Keith, T. A., & Millam, J. M. (2016). GaussView, Version 6. Semichem Inc., Shawnee Mission.
- Dhiabi, M., Bouattour, A., Fakhfakh, M., Abid, S., Paquin, L., Robert, T., Bach, S., Bazureau, J. P., & Ammar, H. (2023). Practical approach to N -benzyl derivatives of 2-amino-8-methoxy-4 H-chromene-3-carbonitrile by reductive amination: Exploration of their effects against protein kinases and in silico ADME profiling. *Journal of Molecular Structure* 1274, 134319, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134319>
- Dolowy, M., Miszczyk, M., & Pyka, A. (2014). Application of various methods to determine the lipophilicity parameters of the selected urea pesticides as predictors of their bioaccumulation. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 49, 730-737. <https://doi.org/10.1080/03601234.2014.929481>
- Faro, L. R. (2010). Neurotoxic effects of triazole fungicides on nigrostriatal dopaminergic neurotransmission. In Odile Carisse (Ed.), *Fungicides* (pp. 405-420). InTech. <https://doi.org/10.5772/13109>
- Filler, R. (1986). Biologically-active fluorochemicals. *Journal of Fluorine Chemistry*, 33, 1-4. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)85281-1](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)85281-1)
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F...Fox, D. J. (2016). Gaussian 16, Rev B.01. Wallingford CT.
- Gaillard, P., Carrupt, P.A., Testa, B., & Boudon, A. (1994). Molecular lipophilicity potential, a tool in 3D QSAR: Method and applications. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 8, 83-96. <https://doi.org/10.1007/BF00119860>
- Glendening, E. D., Reed, A. E., Carpenter, J. E., & Weinhold, F. (1998). NBO Version 3.1, TCI, University of Wisconsin.
- Jeschke, P. (2004). The unique role of fluorine in the design of active ingredients for modern crop protection. *ChemBioChem*, 5, 570-589. <https://doi.org/10.1002/cbic.200300833>
- Karaoglanidis, G. S., Karadimos, D. A., Ioannidis, P. M. (2003). Detection of resistance to sterol demethylation-inhibiting (DMI) fungicides in cercospora beticola and efficacy of control of resistant and sensitive strains with flutriafol. *Phytoparasitica* 31(4), 373-380. <https://doi.org/10.1007/BF02979809>
- Koopmans, T. (1934). Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. *Physica*, 1(6), 104-113. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2)
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37, 785-789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- Lewis, K., Tzilivakis, J., Warner, D., & Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management, *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22, 1050-1064. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>
- Liu, S., Zhou, X., Han, W., Li, J., Sun, X., Shen, J., & Wang, L. (2017). Theoretical and experimental insights into the OH-mediated mineralization mechanism of flutriafol. *Electrochimica Acta*, 235, 223-232. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.062>
- Lu, A., Wang, J., Liu, T., Han, J., Li, Y., Su, M., Chen, J., Zhang, H., L. Wang, L., & Wang, Q. (2014). Small changes result in large differences: Discovery of (-)-incrustoporin derivatives as novel antiviral

- and antifungal agents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 8799–8807. <https://doi.org/10.1021/jf503060k>.
- Molinspiration Cheminformatics (1986). Cheminformatics Software Tools. Retrieved September 25, 2022 from <https://www.molinspiration.com>
- Murray, J. S., & Sen, K. (1996). *Molecular electrostatic potentials: concepts and applications*. Elsevier.
- Murray, J. S., & Politzer, P. (2011). The Electrostatic potential: An overview, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1, 153–163, <https://doi.org/10.1002/wcms.19>
- Parr, R. G., & Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105, 7512-7516. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>
- Parr, R. G. (1999). Electrophilicity index. *Journal of the American Chemical Society*, 121, 1922-1924. <https://doi.org/10.1021/ja983494x>
- Pasteris, R. J., Hanagan, M. A., J.J. Bisaha, J. J., Finkelstein, B. L., Hoffman, L. E., Gregory, V., Andreassi, J. L., Sweigard, J. A., Klyashchitsky, B. A., Henry, Y. T., & Berger, R. A. (2016). Discovery of oxathiapiroprolin, a new oomycete fungicide that targets an oxysterol binding protein. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 24, 354–361. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.07.064>
- Pearson, R. G. (1986). Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 83(22), 8440-8441. <https://doi.org/10.1073/pnas.83.22.8440>
- Perdew, J. P., Parr, R. G., Levy, M., & Balduz, J. L. (1982). Density-Functional Theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy. *Physical Review Letters*, 49, 1691. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.1691>
- Perdew, J. P., & Levy, M. (1983). Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. *Physical Review Letters*, 151(20), 1884-1887. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.51.1884>
- Reed, A. E., Curtiss, L.A., & Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88(6), 899-926. <https://doi.org/10.1021/cr00088a005>
- Shuang, Y., Zhang, T., Zhong, H., & Li, L. (2021). Simultaneous enantiomeric determination of multiple triazole fungicides in fruits and vegetables by chiral liquid chromatography/tandem mass spectrometry on a bridged bis(β -cyclodextrin)-bonded chiral stationary phase. *Food Chemistry*, 345, 128842. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128842>
- Skyner, R. E., McDonagh, J. L., Groom, C. R., van Mourik, T., & Mitchell, J. B. O. (2015). A review of methods for the calculation of solution free energies and the modelling of systems in solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 6174-6191. <https://doi.org/10.1039/C5CP00288E>
- Weinhold, F., Landis, C. R., Glendening, E. D. (2016). What is NBO analysis and how is it useful? *International Reviews in Physical Chemistry*, 35(3), 399-440. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262>
- Wise, K. A., Smith, D., Freije, A., Mueller, D. S., Kandel, Y., Allen, T., Bradley, C. A., Byamukama, E., Chilvers, M., Faske, T., Friskop, A., Hollier, C., Ziems, T. A. J., & Tenuta, A. (2019). Meta-analysis of yield response of foliar fungicide-treated hybrid corn in the United States and Ontario, Canada. *PLoS One*. 14(6), 0217510. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0217510>
- Ying, Z., Ling, L., Kunde, L., Xinping, Z., & Weiping, L. (2009), Enantiomer separation of triazole fungicides by high-performance liquid chromatography. *Chirality*, 21, 421-427. <https://doi.org/10.1002/chir.20607>

- Zhang, Q., Hua, X-d., Shi, H-y., Liu, J-s., Tian, M-m., & Wang, M-h. (2015). Enantioselective bioactivity, acute toxicity and dissipation in vegetables of the chiral triazole fungicide flutriafol. *Journal of Hazardous Materials*, 284, 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.033>
- Zhang, Q., Hua, X., & Yang, Y. (2015). Stereoselective degradation of flutriafol and tebuconazole in grape. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 4350–4358. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3673-2>

Bacterial Flora Analysis in Mud Nests of Alien Invasive Wasps (*Sceliphron curvatum* Smith, 1870)

Ömer Ertürk¹ , Beyhan Taş¹ 

¹Ordu University, Faculty of Art and Science, Department of Molecular Biology and Genetics, Ordu

Geliş Tarihi / Received Date: 31.03.2023

Kabul Tarihi / Accepted Date: 24.05.2023

Abstract

Sceliphron curvatum (Smith, 1870), a solitary, invasive wasp species, builds a mud nest. This species is a new record for Türkiye. This study was carried out to determine the bacterial flora in mud nests made by *S. curvatum* wasps. Bacterial isolations were made from mud nests made by adult bees collected from the town of Perşembe in Ordu province. As a result of the study, five isolates were obtained and three of these isolates were identified. Isolate 1 was identified as *Staphylococcus vitulinus*, isolate 3 *Aeromonas sobria* and isolate 4 *Pseudomonas aeruginosa*. Identification percentages of the isolates were determined as 84% for *S. vitulinus*, 84% for *A. sobria* and 94% for *P. aeruginosa*, respectively. It has been determined that these bacterial species are important bacterial species that cause effective infections on humans and other living things.

Keywords: alien invasive, mud dauber wasp, mud-nest

Yabancı İstilacı Yaban Arılarının (*Sceliphron curvatum* Smith, 1870) Çamur Yuvalarında Bakteriyel Flora Analizi

Öz

Yalnız, istilacı bir yaban arısı türü olan *Sceliphron curvatum* (Smith, 1870) çamurdan yuva yapar. Bu tür Türkiye için yeni bir kayıttır. Bu çalışma, *S. curvatum* yaban arılarının yaptıkları çamur yuvalarında bakteri florasının belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Ordu ili Perşembe ilçesinden toplanan ergin arıların yaptığı çamur yuvalarından bakteri izolasyonları yapılmıştır. Çalışma sonucunda beş izolat elde edilmiş ve bu izolatlardan üç tanesi tanımlanmıştır. İzolat 1 *Staphylococcus vitulinus*, izolat 3 *Aeromonas sobria* ve izolat 4 *Pseudomonas aeruginosa* olarak belirlenmiştir. İzolatların tanımlama yüzdeleri sırasıyla *S. vitulinus* için %84, *A. sobria* için %84 ve *P. aeruginosa* için %94 olarak tespit edilmiştir. Bu bakteri türlerinin insanlar ve diğer canlılar üzerinde etkili enfeksiyonlara neden olan önemli bakteri türleri olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: yabancı istilacı, çamur yuva yapan yaban arısı, çamur yuvası

Introduction

The Sphecidae family includes solitary wasps of the order Hymenoptera, usually medium-large-bodied, in the suborder Apocrita and in the group Aculeata. The wasps of the genus *Sceliphron* Klug, known as potter wasps, are distinguished by their elongated body from 30 with 40 mm (15 to 25 mm) long, their black coloration with yellow or reddish spots, their very long legs, their small abdomen with a long petiole, and their habit of building mud cells that they supply with numerous spiders to feed the larvae (Bohart et al., 1976; Kohl, 1918). The genus *Sceliphron* is represented by few species in the New World and only two species are native to Argentina: *S. asiaticum* (L.) and *S. fistularium* (Dahlbom) (Van der Vecht & Van Breugel, 1968). These two species have a wide distribution in South America, where they are the only one's present. The natural area of distribution of *S. curvatum* spans India, Nepal, and Pakistan to Kazakhstan in Central Asia (Hensen, 1987). In the 1970s it was introduced in Austria and has now spread throughout much of Europe, covering the Mediterranean region from the south of France to Greece and north to Germany and the Czech Republic (Ertürk & Taş, 2022; Schmid-Egger, 2005).

Sphecids are found in all zoogeographic regions except glaciers and are particularly common and diverse in temperate regions. Adult sphecids help pollinate flowering plants by feeding mostly on nectar. Larvae are carnivores. It attacks the adults or nymphs of other insects and spiders, stings it, paralyzes it, and carries it to its nest in the soil it digs. Then they lay eggs on the prey and come out and close the mouth of the hole. The bee larva that emerges from the egg develops by eating the prey and becomes an adult. Because they are predators, they keep the populations of insects and spiders they hunt under control and thus contribute to the maintenance of the biological balance in nature (Bohart et al., 1976)

S. curvatum is an anthropophilic species. They especially prefer to build their mud nests in houses. Their nests are usually attached to various parts of the houses such as ceilings, curtains, walls, clothes, bedspreads, books, closets, and frames (Bitsch & Barbier, 2006; Ertürk & Taş, 2022). In this study, *S. curvatum* mud nests were obtained from village houses in Ordu (Ertürk & Taş, 2022). Each nest is filled with paralyzed spiders that serve as food for the larvae. Like all *Sceliphron* species, *S. curvatum* is not aggressive unless threatened (Bogusch et al., 2004; 2005; Gepp & Bregant, 1986). Considering the current world distribution, it is expected that this species has spread to different regions in Türkiye. The first records of the *S. curvatum* species in Türkiye are quite recent, and it has been reported to be present in the provinces of Tokat, Samsun, Ordu from Central Black Sea Region and Izmit from East Marmara Region in northern Anatolia (Ertürk & Taş, 2022; Gülmez & Can, 2015)

It has been reported that the nest made by the wasp *S. curvatum* contains very different materials from other bee nests (Ertürk et al., 2019). This study investigates the isolation and characterization of bacteria from the sludge-origin nest of *S. curvatum* wasp and reveals the relationship of these microorganisms with honeybees. Also, this work is targeted to expose the available knowledge regarding the determination of the bacterial flora characteristics of the nests. The current study is the first study on the nest bacterial flora of *S. curvatum* in Turkey and will form the basis for future studies.

Materials and Methods

Sampling of Mud Dauber Wasp Nests

The nests of *S. curvatum* samples were gathered from the province of Ordu, Persembe (Figure 1). Exemplification locations: Ten wasp nests, the nests were constructed in a wooden village summer home on the bed cloth. 41°06'47" N, 37°46'03" E coordinates, Ordu, Persembe, Mersin District, 27 m above sea level. Four wasp nests were taken from behind a picture frame and over a curtain in a reinforced concrete house located at 41°03'16" N, 37°40'56" E coordinates at an altitude of 429 m above sea level in Ordu, Persembe, Ortatepe District.



Figure 1. Mud Nests of Sphecid Wasp (Ertürk & Taş, 2022).

Bacterial Isolation from Mud Dauber Wasp Nests

While mud nest samples were taken for bacterial isolation, the insides of the nests were emptied without any damage. The samples were crushed in a sterile environment. To isolate bacteria from collected wasp sludge nest samples, 5 sludge nests were selected and placed in separate sterile tubes. Surface sterilization of the nests placed in the tubes was made with 70% alcohol (Poinar & Thomas, 1978). After this procedure, the samples were washed three times with sterile distilled water under aseptic conditions. In this method, 10 mL of sterile distilled water was added to the tubes and the samples were crushed in distilled water until they became homogeneous. After this process, 100 µL of nutrient agar was added and spread plate cultivation was performed. Petri dishes prepared by this method were incubated at 28°C for 5-6 days. Colonies formed on nutrient agar at the end of incubation were separated according to colony morphology and colony color. Colonies that were different from the separated colonies were determined and planted on nutrient agar by sequential sowing method and thus pure cultures were obtained. At the end of this method, 5 different bacterial isolates were obtained.

Identification of Bacteria

The morphologically diverse samples were stained using various techniques. As a result of staining, the model bacteria in terms of shape and color were chosen to serve as the experimental material. First, basic staining was done to identify the cell morphologies of the isolated organisms. Afterwards, crystal, endospore, and Gram stains were carried out.

On nutrient medium plates, stock culture strains of bacteria obtained from wasp mud nests were subcultured to ensure their purity. Gram stain was initially used to distinguish between Gram-positive and Gram-negative bacteria in all bacterial isolates. After that, it was examined for biological responses. Using VITEK® 2 bacterial identification kits (product no. 21341 and 21342, BioMérieux, Craponne, France), Gram-negative and Gram-positive bacteria isolated were identified. In accordance with the manufacturer's recommendations, ID-GNB cards were used to create identification with the VITEK® 2 system. There are 41 tests on the 64-well plastic ID-GNB cards, including 18 tests for sugar assimilation, 18 tests for sugar fermentation, 2 tests for decarboxylase, and 3 other tests (for urease, malonate utilization, and tryptophane deaminase). The cards are manually placed into the VITEK® 2 reader-inoculator module after being spontaneously signed and transfused with a 0.5 McFarland suspension of the organism from an 18–20-hour Columbia sheep blood agar license plate (BioMérieux) using vacuum equipment. Every 15 minutes, fluorescence is assessed, and results are evaluated with ID-GNB database after 3 hours. The features of these tests were also evaluated because the VITEK® system requires oxidase (Gram-negative) and catalase (Gram-positive) test results for identification (Barry et al., 1982).

Results and Discussion

In this study, the bacterial flora of *S. curvatum* mud nests collected from the town of Persembe in Ordu province was tried to be determined. As a result of the studies, a total of 5 pure cultures were obtained. While 3 Gram-negative bacteria were obtained in these, 2 of our species could not be identified. Isolates were coded and numbered (Table 1). No spore-forming bacteria were found in any of them. VITEK® 2 fully automatic bacterial identification system installed in Samsun Training and Research Hospital Microbiology Laboratory was used to determine the species of isolates. According to VITEK® 2 results, 3 of the isolates were identified at the species level. As a result of the study from these isolates, isolate No. 1 was determined as *Staphylococcus vitulinus* (Table 1).

Table 1. The VITEK® 2 Bacterial Identification System Identified Bacterial Species According to Their Names and Identification Percentages of Organisms

Isolate No.	Bacteria Name	Source	% Possibility
1	<i>Staphylococcus vitulinus</i>	In the mud nest of <i>S. curvatum</i>	84%
3	<i>Aeromonas sobria</i>	In the mud nest of <i>S. curvatum</i>	84%
4	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	In the mud nest of <i>S. curvatum</i>	94%

Honeybee colonies can be influenced by biotics such as pathogens, parasites, and abiotic factors such as environmental pollution and insecticide implementation for agricultural aim. Honeybees are constantly submitted to pathogenic microorganisms due to distinct sources. These organisms cause major infections in honeybees and affect honeybee biology. Some of these bacteria are also pathogenic for honeybees. *S. vitulinus* is a Gram-positive, coagulase-negative associate of the bacterial genus *Staphylococcus* consisting of clustered cocci. The varieties were essentially isolated from food (beef, chicken, lamb, and other meats) and animals (mammals with the inclusion of horse, vole, and whale) and was denominated *S. vitulus* (Webster et al., 1994). The name was later altered to *S. vitulinus* for correct Latin grammar (Trüper & de' Clari, 1998). The varieties *Staphylococcus pulvereri*, originally isolated from humans and from a diseased chicken carcass (Zakrzewska-Czerwińska et al., 1995) was afterwards decided to be synonymous with *S. vitulinus* (Švec et al., 2004).

Aeromonas sobria was found as isolate 3 in our research (Table 1). A species of Gram-negative, facultative anaerobic, rod-shaped bacteria known as *Aeromonas* resembles members of the Enterobacteriaceae family morphologically. The majority of the 14 identified variants have been associated with diseases that affect humans. The most significant pathogens are *A. hydrophila*, *A. caviae*, and *A. veronii* biovar *sobria*. They can be found in both fresh and brackish water (Martinez-Murcia et al., 1992).

Pseudomonas aeruginosa was identified as isolate number 4 in our study (Table 1). In most habitats, such as soil, plants, and animal tissue, *P. aeruginosa* can be isolated as a Gram-negative aerobic rod-shaped bacterium. With its potent binding components, including flagella, pili, and biofilms, this bacterium can survive on water, various surfaces, and medical equipment. As a result, *P. aeruginosa* is widespread in both natural and man-made settings, such as lakes, hospitals, and domestic sink drains (Diggle & Whiteley, 2020; Remold et al., 2011; Stover et al., 2000). *P. aeruginosa* is a multidrug-resistant bacterium with major medical significance. It is known for being widespread, having innately improved antibiotic resistance mechanisms, and working with serious disorders like ventilator-associated pneumonia and various sepsis syndromes. Bees from many different habitats, particularly those contaminated with some common bacterial strains such as *P. aeruginosa* and *Serratia marcescens*, die and are dismembered from septicemia. Adult bees with the bacterial illness septicemia are likely to get a secondary, deadly infection (Bailey, 1968). *P. apisepctica* is one of the most frequent pathogens of this disease. In one study, honeybees kept in hives were experimentally infected by immersion in a bacterial suspension of *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27014 (*P. apisepctica*), which is known to cause septicemia. The highest mortality rate (66.8%) was reported to occur 10-50 hours after infection. The number of bacteria isolated in the hemolymph of diseased

honeybees was found to be approximately 10^6 - 10^9 CFU per hemolymph (Papadopoulou-Karabela et al., 1992). Due to the presence of this bacterium in the mud nest of *S. curvatum*, we think that these bees may cause infection if they encounter honeybees.

Conclusion

As a result, the VITEK® 2 system has been evaluated as a reliable, fast, sensitive, and species-level identification system. According to the results obtained, it was determined that some bacteria were present in the nests of mud nest wasps, but the number of bacterial species was low. Due to a lack of quantitative information on the topic, the interpretation of these findings is limited by the discovery of three separate bacterial isolates in the wasp mud nests. When wasps built their mud nests, they may have brought in bacteria-contaminated water or water-contaminated soil. It has been determined that the bacterial species detected in mud nests are important bacterial species that cause effective infections in humans and other living things. The VITEK® 2 system has been proven to be a trustworthy, quick, sensitive, and species-level identification method as a consequence.

Author Contribution

Beyhan Taş, collected nest samples and prepared them for analysis in the laboratory. *Ömer Ertürk*, determined the bacterial isolates. The authors co-authored, read, and approved the article.

Ethic

There are no ethical issues with the publication of this article.

Conflict of Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

ORCID

Ömer Ertürk  <https://orcid.org/0000-0001-5837-6893>

Beyhan Taş  <https://orcid.org/0000-0001-6421-2561>

References

- Bailey, L. (1968). Honey bee pathology. *Annual Review of Entomology*, 13(1), 191–212. <https://doi.org/10.1146/annurev.en.13.010168.001203>
- Barry, A., Gavan, T.L., Badal, R. E., & Telenson, M. J. (1982). Sensitivity, specificity, and reproducibility of the Auto Microbic system (with the Enterobacteriaceae-plus Biochemical Card) for identifying clinical isolates of Gram-negative bacilli. *Journal of Clinical Microbiology*, 15(4), 582–588. <https://doi.org/10.1128/jcm.15.4.582-588.1982>
- Bitsch, J., & Barbier, Y. (2006). Répartition de l'espèce invasive *Sceliphron curvatum* (F. Smith) en Europe et plus particulièrement en France (Hymenoptera, Sphecidae). *Bulletin de la Société Entomologique de France*, 111(2), 227–237. <https://doi.org/10.3406/bsef.2010.2838>
- Bogusch, P., Liška, P., Lukáš, J., & Dudich, A. (2005). Spreading and summary of the knowledge of the invasive sphecid wasp *Sceliphron curvatum* (Smith 1870) in the Czech Republic and Slovakia (Hymenoptera:Apocrita, Sphecidae). *Linzer Biologische Beiträge*, 37(1), 215–221. <https://doi.org/10.1128/jcm.15.4.582-588.1982>

- Bogusch, P., Straka, J., & Srba, M. (2004). The sphecid wasp from the Botanical Garden in Prague. *Živa*, 51(3), 121–122. https://www.zobodat.at/pdf/LBB_0037_1_0215-0221.pdf
- Bohart, R. M., Bohart, R. M., & Menke, A. S. (1976). *Sphecid wasps of the world: a generic revision*. University of California Press.
- Diggle, S., & Whiteley, M (2020). Microbe profile: *Pseudomonas aeruginosa*: Opportunistic pathogen and lab rat. *Microbiology*, 166(1), 30–33. <https://doi.org/10.1099/mic.0.000860>
- Ertürk, Ö., & Taş, B. (2022). Distribution and a new locality record of the invasive Asian wasp, *Sceliphron curvatum* (F. Smith, 1870) (Hymenoptera: Sphecidae) in Europe and Turkey. *Pakistan Journal of Zoology*, 54(1), 315–321. <http://doi.org/10.17582/journal.pjz/20180723220732>
- Ertürk, Ö., Taş, B., Şahin, H., & Çaldaş, A. (2019). Determination of some structural features of the mud nest materials of *Sceliphron curvatum* (Smith, 1870), (Hymenoptera: Sphecidae) in Turkey. *Journal of the Entomological Research Society*, 21(2), 157–166. <https://www.entomol.org/journal/index.php/JERS/article/view/1506>
- Gepp, J., & Bregant, E. (1986). Zur biologie der synanthropen, in Europa eingeschleppten orientalischen mauerwespe *Sceliphron (Prosceliphron) curvatum* (Smith, 1870) (Hymenoptera: Sphecidae). *Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark*, 116, 221–240. https://www.zobodat.at/pdf/MittNatVerSt_116_0221-0240.pdf
- Gülmez, Y., & Can, İ. (2015). First record of *Sceliphron (Hensenia) curvatum* (Hymenoptera: Sphecidae) from Turkey with notes on its morphology and biology. *North-Western Journal of Zoology*, 11(1), 174–177. https://biozoojournals.ro/nwjz/content/v11n1/nwjz_142201_Gulmez.pdf
- Hensen, R. V. (1987). Revision of the subgenus *Prosceliphron* van der Vecht (Hymenoptera, Sphecidae). *Tijdschrift voor Entomologie*, 129, 217–261. <https://www.biodiversitylibrary.org/part/69311>
- Kohl, F. F. (1918). Die Hautflüglergruppe “Sphecinae”. IV. Die natürliche Gattung *Sceliphron* Klug (= *Pelopaesus* Latr.). *Annalen des k.k. Naturhistorischen Hofmuseums*, 32, 1–171. <https://doi.org/10.5962/bhl.part.2204>
- Martinez-Murcia, A. J., Benlloch, S., & Collins, M. D. (1992). Phylogenetic interrelationships of members of the genera *Aeromonas* and *Plesiomonas* as determined by 16S ribosomal DNA sequencing: lack of congruence with results of DNA-DNA hybridizations. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 42(3), 412–421. <https://doi.org/10.1099/00207713-42-3-412>
- Papadopoulou-Karabela, K., Iliadis, N., Liakos, V., & Bourdzy-Hatzopoulou, E. (1992). Experimental infection of honeybees by *Pseudomonas aeruginosa*. *Apidologie*, 23(5), 393–397. <https://doi.org/10.1051/apido:19920501>
- Poinar, G., & Thomas G. (1978). *Diagnostic manual for the identification of insect pathogens*. Plenum Press.
- Remold, S. K., Brown, C. K., Farris, J. E., Hundley, T. C., Perpich, J. A., & Purdy, M. E. (2011). Differential habitat use and niche partitioning by *Pseudomonas* species in human homes. *Microbial Ecology*, 62, 505–517. <https://doi.org/10.1007/s00248-011-9844-5>

- Schmid-Egger, C. (2005). *Sceliphron curvatum* (F. Smith 1870) in Europa mit einem Bestimmungsschlüssel für die europäischen und mediterranen Sceliphron-Arten (Hymenoptera, Sphecidae). *Bembix*, 19, 7–28. http://bembix.de/publicationen_pdf/Schmid-Egger%202005%20Sceliphron%20curvatum%20in%20Europa.pdf
- Stover, C. K., Pham, X. Q., Erwin, A. L., Mizoguchi, S. D., Warrenner, P., Hickey, M. J., ... & Olson, M. V. (2000). Complete genome sequence of *Pseudomonas aeruginosa* PAO1, an opportunistic pathogen. *Nature*, 406(6799), 959–964. <https://doi.org/10.1038/35023079>
- Švec, P., Vancanneyt, M., Sedláček, I., Engelbeen, K., Štětina, V., Swings, J., & Petráš, P. (2004). Reclassification of *Staphylococcus pulvereri* Zakrzewska-Czerwińska et al. 1995 as a later synonym of *Staphylococcus vitulinus* Webster et al. 1994. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 54(6), 2213–2215. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.63080-0>
- Trüper, H. G., & de' Clari, L. (1998). Taxonomic note: erratum and correction of further specific epithets formed as substantives (nouns) 'in apposition'. *International Journal of Systematic Bacteriology*, 48, 615–616. <https://doi.org/10.1099/00207713-48-2-615>
- Van der Vecht, J., & Van Breugel, F. M. A. (1968). Revision of the nominate subgenus *Sceliphron* Latreille (Hymenoptera, Sphecidae) (Studies on the Sceliphronini, Part I). *Tijdschrift voor Entomologie*, 111(1), 185–255. <https://www.biodiversitylibrary.org/part/65807>
- Webster, J. A., Bannerman, T. L., Hubner, R. J., Ballard, D. N., Cole, E. M., Bruce, J. L., ... & Kloos, W. E. (1994). Identification of the *Staphylococcus sciuri* species group with Eco RI fragments containing rRNA sequences and description of *Staphylococcus vitulus* sp. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 44(3), 454–460. <https://doi.org/10.1099/00207713-44-3-454>
- Zakrzewska-Czerwińska, J., Gaszewska-Mastalarz, A., Lis, B., Gamian, A., & Mordarski, M. (1995). *Staphylococcus pulvereri* sp. nov., isolated from human and animal specimens. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 45(1), 169–172. <https://doi.org/10.1099/00207713-45-1-169>

Karadeniz Bölgesi Meteoroloji Gözlem İstasyonlarının Rüzgâr Hızı Değerleri Kullanılarak Kümelmesi

Gürkan Kır¹ , Aslı Ülke Keskin¹ , Utku Zeybekoğlu² 

¹Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Samsun

²Sinop Üniversitesi, Boyabat Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü, Boyabat, Sinop

Geliş Tarihi / Received Date: 02.04.2023

Kabul Tarihi / Accepted Date: 22.06.2023

Öz

Son yıllarda küresel iklim değişikliği etkilerinden kaynaklanan afet sayılarında hissedilebilir bir artış görülmektedir. Bu kapsamda iklim değişikliği etkilerini azaltmak amacıyla ülkemizde ve dünyada çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. İklim değişikliğinden etkilenen bölgelerin iklim parametreleri bakımından benzer sınıflara ayrılması bu bölgelerde yapılacak olan çalışmalarda benzer yöntemlerin uygulanması açısından önemlidir. Böylece iklim değişikliğinin etkilerini azaltmak amacıyla yapılacak olan çalışmalarda doğru bir stratejinin belirlenmesi sağlanacaktır. Çalışma kapsamında değerlendirilen gözlem kayıtları Meteoroloji Genel Müdürlüğüne ait Karadeniz Bölgesinde yer alan 31 istasyondan periyodu 1982-2020 yılları arasını kapsayacak şekilde yıllık ortalama rüzgâr hızı gözlemleri kullanılmıştır. Bulanık C-Ortalamlar ve K-Ortalamlar yöntemleri kullanılarak kümeleme analiz çalışması gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda optimum küme sayısı Siluet indeksi ile tespit edilmiştir. Rüzgâr hızı serileri için en uygun sınıflandırma, küme sayısı 5 seçilerek K-Ortalamlar yöntemi ile elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: kümeleme, rüzgâr hızı, k-ortalamlar, bulanık c-ortalamlar

Clustering of Black Sea Region Meteorology Observation Stations Using Wind Speed Values

Abstract

In recent years, there has been a noticeable increase in the number of disasters caused by the effects of global climate change. In this context, various studies are carried out in our country and in the world in order to reduce the effects of climate change. The classification of regions affected by climate change into similar classes in terms of climate parameters is important in terms of applying similar methods in studies to be carried out in these regions. Thus, a correct strategy will be determined in the studies to be carried out in order to reduce the effects of climate change. Observation records evaluated within the scope of the study, annual average wind speed observations from 31 stations in the Black Sea Region belonging to the General Directorate of Meteorology, covering the period between 1982 and 2020, were used. Cluster analysis was carried out using the Fuzzy C-Means and K-Means methods. As a result of the study, the optimum number of clusters was determined by Silhouette index analysis. The most suitable classification for the wind speed series was obtained by the K-Means method by choosing the number of clusters as 5.

Keywords: clustering, wind speed, k-means, fuzzy c-means

Giriş

Yağış, sıcaklık ve rüzgâr gibi çeşitli meteorolojik parametrelerin ekstrem değerleri olarak tanımlanan iklim, belirli bir zaman aralığında belirli bir konum için atmosferin kolektif durumudur (Demircan vd., 2017). Bu kolektif yapıya ait parametrelerin uzun dönem ortalamalarında 1950'li yılların ortalarına kadar değişim olmadığı kabul edilmekteydi. 20. yüzyıla doğru ilerlerken sanayi alanında yaşanan hızlı gelişmeler; doğal kaynakların plansızca tüketilmesine, çevre kirliliğinin insan sayısı ile orantılı olarak artmasına ve atmosfere yoğun miktarda sera gazı salınımına neden olmuştur. Bu doğrultuda atmosferde ısı tutma özelliğine sahip sera gazı, zamanla iklim parametrelerinde değişiklikler meydana getirmeye başlamıştır. İklim parametrelerinde meydana gelen bu değişiklikler küresel iklim değişikliği olarak adlandırılmaktadır. (Gündüz ve Zeybekoğlu, 2022; Özkoca, 2015; Türkeş, 2010).

Küresel ölçekte gerçekleşen iklim değişikliği yerelde etkilerini taşkın, sel, kuraklık ve fırtına gibi farklı afetler şeklinde göstermektedir. Son yıllarda birçok makaleye konu olan küresel iklim değişikliğinin gün geçtikçe etkisini arttırması insan hayatını ekonomik ve sosyal alanda olumsuz etkilemektedir. Bu doğrultuda iklim değişikliğini anlamak ve bu kapsamda önlemler almak için gerçekleştirilen çalışmalar da giderek önem kazanmaktadır. İklim parametreleri bakımından benzerlik gösteren bölgelerin sınıflara ayrılması; iklim değişikliği ile mücadele, su kaynaklarının korunması ve arazi kullanımının planlanması gibi farklı çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Erinç (1949), Thorntwaite yöntemiyle Türkiye'de bulunan 53 meteoroloji istasyonundan alınan yağış ve sıcaklık verilerini 4 farklı iklim bölgesi için sınıflandırmıştır. Bu çalışma ile Türkiye coğrafyasının yeterli veri ile bölgesel ve ayrıntılı sınıflandırılması ilk kez gerçekleştirilmiştir. Türkeş (1996), Kraus tarafından 1977 yılında önerilen Normalizasyon Prosedürü yöntemi yardımıyla Türkiye'nin yağış verilerini sınıflandırmıştır. 1930-1993 periyodundaki özelemlerin kullanıldığı çalışmada 7 farklı bölge tespit edilmiştir. Kulkarni ve Kripalani (1998), Bulanık C Ortalamalar yöntemi ile Hindistan yağış verilerinin benzerlik gösteren sınıflarını tespit etmişlerdir. 1871-1984 periyodundaki yağış verileri kullanılarak 306 meteoroloji gözlem istasyonu 4 farklı kümeye ayrılmıştır. Ünal vd. (2003), 5 farklı kümeleme yöntemi ile Türkiye'de yer alan ve periyodu 1951-1998 yılları arasında kapsayan sıcaklık ve yağış verilerinin benzerlik gösteren sınıflarını belirlemişlerdir. Tek Bağlantı, Tam Bağlantı, Merkez, Ward'ın Minimum Varyansı ve Ortalama Mesafe yöntemlerinin kullanıldığı çalışmada en etkili yöntemin Ward metodu olduğu belirtilmiştir. Soltani ve Modarres (2006), İran'da bulunan 28 adet meteoroloji istasyonuna ait yağış verilerini hiyerarşik ve hiyerarşik olmayan kümeleme yöntemleri yardımıyla benzerlik gösteren sınıflara ayırmışlardır. 8 farklı sınıfın belirlendiği çalışmada Ward metodu ve K-Ortalamları algoritması kullanılmıştır. Sönmez ve Kömüçü (2008), Türkiye'nin yağış bölgelerini belirledikleri çalışmalarında K-Ortalamları algoritmasından yararlanmışlardır. 148 meteoroloji istasyonundan temin edilen ve 1977-2006 yılları arasında kapsayan aylık toplam yağış serilerini kullanıldığı çalışmada 6 farklı yağış bölgesi tespit edilmiştir. Şahin (2009), Türkiye'nin benzer iklim sınıflarını belirlemek amacıyla 150 meteoroloji istasyonundan temin edilen aylık ortalama sıcaklık, aylık bağıl nem ve aylık toplam yağış verilerini kullanmıştır. Ward, Kohonen Yapay Sinir Ağı ve Bulanık Yapay Sinir Ağı yöntemlerinden kullanılarak 7 farklı bölge tespit edilmiştir. Dikbaş vd. (2011), Bulanık C-Ortalamları yöntemiyle Türkiye'deki 188 istasyona ait 1967-1998 kayıtlarını kullanarak 6 farklı yağış bölgesi belirlemişlerdir. Şahin ve Cığızoğlu (2012), Ward metodu ve Bulanık Yapay Sinir Ağı yöntemlerini kullanarak Türkiye'nin alt iklim ve alt yağış rejimi sınıflarını belirlemişlerdir. 232 meteoroloji istasyonunun 1974-2002 periyodundaki yağış, sıcaklık ve nem verileri kullanılarak 7 yağış rejimi bölgesi ve 7 iklim bölgesi tespit edilmiştir. Fırat vd. (2012), Türkiye'de bulunan 188 yağış gözlem istasyonunda ölçülmüş olan ve periyodu 1967-1998 yılları arasında kapsayan yıllık toplam yağışların benzer özellik gösteren sınıflarını K-Ortalamları yöntemini kullanarak 7 farklı benzer özellik gösteren bölge belirlemişlerdir. İyigün vd. (2013), Ward metodu kullanarak yağış, sıcaklık ve bağıl nem verileri ile kümeleme analiz çalışması gerçekleştirmişlerdir. Türkiye'de bulunan 244 adet meteoroloji istasyonundan temin edilmiş olup periyodu 1970-2010 yılları arasında kapsamaktadır. Çalışma sonucunda 14 farklı küme tespit edilmiştir. Rau vd. (2017), Peru Pasifik yamacı ve kıyısına ait yağış verilerini benzer özellik gösteren bölgelere ayırmışlardır. Bölgesel Vektör Yöntemi ve K-Ortalamları algoritması kullanılarak 9 farklı yağış bölgesi tespit edilmiştir. Zeybekoğlu ve Ülke Keskin (2020),

Tablo 1. İstasyon Bilgileri

İstasyon	Enlem (K)	Boylam(D)	Rakım (m)
Düzce	40°50'37.3"	31°08'55.7"	146
Akçakoca	41°05'22.2"	31°08'14.6"	10
Bolu	40°43'58.4"	31°36'07.9"	743
Zonguldak	41°26'57.3"	31°46'40.5"	135
Bartın	41°37'29.3"	32°21'24.8"	33
Amasra	41°45'09.4"	32°22'57.7"	73
Kastamonu	41°22'15.6"	33°46'32.2"	800
İnebolu	41°58'44.0"	33°45'49.0"	64
Bozkurt	41°57'34.9"	34°00'13.3"	167
Tosya	41°00'47.5"	34°02'12.1"	870
Çorum	40°32'46.0"	34°56'10.3"	776
Osmancık	40°58'43.3"	34°48'04.0"	419
Sinop	42°01'47.6"	35°09'16.2"	32
Amasya	40°40'00.5"	35°50'07.1"	409
Merzifon	40°52'45.5"	35°27'30.6"	754
Samsun	41°20'39.0"	36°15'23.0"	4
Bafra	41°33'05.4"	35°55'28.9"	103
Tokat	40°19'52.3"	36°33'27.7"	611
Zile	40°17'45.6"	35°53'25.8"	719
Ordu	40°59'01.7"	37°53'08.9"	5
Ünye	41°08'34.8"	37°17'34.8"	16
Giresun	40°55'21.7"	38°23'16.1"	38
Şebinkarahisar	40°17'13.9"	38°25'09.5"	1364
Gümüşhane	40°27'35.3"	39°27'55.1"	1216
Trabzon	40°59'54.6"	39°45'53.6"	25
Akçaabat	41°01'57.0"	39°33'41.4"	3
Bayburt	40°15'16.9"	40°13'14.5"	1584
Rize	41°02'24.0"	40°30'04.7"	3
Pazar	41°10'39.7"	40°53'57.5"	78
Artvin	41°10'30.7"	41°49'07.3"	613
Hopa	41°24'23.4"	41°25'58.8"	33

Tablo 2. Yıllık Ortalama Rüzgâr Hızı Verilerinin Temel İstatistikleri (m s⁻¹)

İstasyon	Ortalama	S. Sapma	Min.	Mak.	Varyasyon	Çarpıklık
Düzce	0.98	0.14	0.69	1.18	0.14	-0.45
Akçakoca	1.86	0.25	1.38	2.48	0.14	0.52
Bolu	1.31	0.14	0.63	1.48	0.11	-3.32
Zonguldak	2.34	0.22	1.92	2.94	0.09	0.16
Bartın	1.29	0.17	0.97	1.67	0.13	0.44
Amasra	4.78	0.46	4.03	5.59	0.10	-0.01
Kastamonu	1.34	0.16	1.08	1.76	0.12	0.82
İnebolu	3.56	0.51	2.64	4.33	0.14	-0.32
Bozkurt	2.21	0.25	1.57	2.89	0.11	0.45
Tosya	1.93	0.36	1.02	3.73	0.19	2.86
Çorum	1.73	0.21	1.18	2.21	0.12	-0.04
Osmancık	1.06	0.47	0.03	1.72	0.45	-1.00
Sinop	2.84	0.35	1.97	3.61	0.12	-0.09
Amasya	1.57	0.32	1.08	1.99	0.20	-0.25
Merzifon	0.95	0.39	0.23	1.55	0.41	-0.26
Samsun	2.14	0.31	1.48	2.67	0.15	-0.36
Bafra	2.19	0.46	0.71	3.23	0.21	-1.09
Tokat	2.19	0.16	1.87	2.56	0.07	0.62
Zile	0.51	0.36	0.13	1.18	0.72	0.76
Ordu	1.47	0.22	1.13	1.91	0.15	0.18
Ünye	1.62	0.22	1.25	2.12	0.14	0.75
Giresun	1.24	0.20	0.63	1.47	0.16	-1.56
Şebinkarahisar	0.92	0.49	0.18	1.72	0.53	-0.09
Gümüşhane	1.70	0.15	1.31	1.93	0.09	-1.02
Trabzon	2.28	0.26	1.52	3.10	0.11	0.05
Akçaabat	1.76	0.37	0.95	2.27	0.21	-0.82
Bayburt	1.67	0.35	1.12	2.21	0.21	-0.16
Rize	1.19	0.22	0.80	1.50	0.19	-0.60
Pazar	1.84	0.31	1.04	2.28	0.17	-0.93
Artvin	1.71	0.24	0.84	1.98	0.14	-2.81
Hopa	2.32	0.21	1.78	2.72	0.09	-0.41

Tablo 2 incelendiğinde en düşük yıllık ortalama rüzgâr hızına sahip olan istasyon 0.51 m s⁻¹ ile Zile istasyonudur. En yüksek yıllık ortalama rüzgâr hızına sahip istasyon ise 4.78 m s⁻¹ ile Amasra istasyonudur.

Bulanık C-Ortalamlar Algoritması

En iyi bilinen bulanık kümeleme algoritması, Bulanık C-Ortalamlar kümeleme tekniğidir. Kesin kümeleme işlevini değiştirerek Bezdek (Bezdek vd., 1984; Bezdek 1980) tarafından tanıtıldı. Kümelerdeki bulanıklık derecesini belirleyen, değeri [1, n] arasında değişen ve n=2 olan bir bulanıklaştırma parametresi (m) fikrini ortaya attı (Vani vd., 2019). Algoritmanın işlem adımları:

Adım 1: Küme merkezlerinin rastgele başlatılması.

$$J_{KM}(X;V)=\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^n D_{ij}^2 \quad (1)$$

Adım 2: Denklem (1) ile Öklid mesafesini kullanarak bir veri noktasından küme merkezlerinin her birine olan uzaklık matrisinin oluşturulması.

$$V_i = \frac{\sum_{j=1}^n u_{ij}^m x_j}{\sum_{j=1}^n u_{ij}^m}; 1 \leq i \leq c \quad (2)$$

Adım 3: Denklem (3) ile bulanıklaştırma parametresi kullanılarak üyelik matrisinin hesaplanması.

$$u_{ij} = \left(\sum_{k=1}^c \left(\frac{D_{ijA}}{D_{kjA}} \right)^{\frac{2}{m-1}} \right)^{-1}; 1 \leq i \leq c, 1 \leq j \leq n \quad (3)$$

$$J_{KM}(U, \lambda; X) = \sum_{i=1}^c \sum_{t=1}^T u_{it}^m d_{it}^2 \sum_{j=1}^n D_{ij}^2 \quad (4)$$

Adım 4: U_{ij} matrisinin değerleri şuna eşit veya küçük olmalıdır ($U_{ij} \leq 1$).

Adım 5: Yeni ağırlık merkezinin hesaplanması.

Adım 6: Yeni merkezler oluşturularak küme merkezlerini optimize edilmesi.

Adım 7: Veri noktaları için küme atanması.

Girdi: x_1 , veri vektörü; V_i , bulanık kümelerin merkez noktaları; c , bulanık küme sayısı; m , bulanıklaştırma parametresi; U , her örneğe, bir veri örneğinden n 'inci kümeye üyelik değerini gösteren Bulanık üyelik değeri atar; ε - durdurma kriteri; D_{ij} , mesafe ölçüsü ve n , veri noktası sayısı.

Çıktı: Veri noktaları uygun kümelere atanır

Algoritmanın Avantajları (Vani vd., 2019).

- Çakışan veri kümesi için FCM, k-Ortalamalardan daha iyi sonuçlar verir.
- Her bir veri noktası, her küme merkezine bir üyelik değeri ile atanır, sonuç olarak, veri noktası birden fazla küme merkezine ait olabilir.

Algoritmanın Dezavantajları (Vani vd., 2019).

- FCM, küme sayısının önceden belirtilmesini gerektirir.
- Bulanıklaştırıcılık katsayısı 'm'nin daha düşük değeriyle bile daha fazla yineleme alır.

K-Ortalamalar Algoritması

K-Ortalamalar kümeleme algoritması (Xin vd., 2011), en basit denetimsiz ve zor kümeleme algoritmalarından biridir. Bu yöntem, belirli bir veri setini çeşitli kümelere sınıflandırmak için kullanılır (Vani vd., 2019). Algoritmanın işlem adımları:

Adım 1: Rastgele merkezlerin seçilmesi.

Adım 2: Ağırlık merkezi ve veri noktaları arasındaki mesafenin hesaplanması.

Adım 3: Algoritma gereği, minimum Öklid mesafe ölçüsünü kullanarak veri noktasının kümeye atanması.

$$J_{KM}(X; V) = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^n D_{ij}^2 \quad (5)$$

Adım 4: Yeni ağırlık merkezinin hesaplanması.

$$V_i = \sum_{j=1}^{n_i} \frac{D_{ij}}{n_i}; 1 \leq i \leq c \quad (6)$$

Adım 5: Yeni merkezin eski merkeze eşit olup olmadığının kontrol edilmesi.

Adım 6: Yeni ağırlık merkezi ile eski ağırlık merkezi eşitse program biter, aksi takdirde 2. adıma geçin

Girdi: V merkez numarası; x ve y , ağırlık merkezi ile veri noktaları arasındaki uzaklık merkezi değerleri; x_1 ve y_1 , veri noktasının değerleri; x_{11} ve y_{11} , düzeylerle birlikte yeni merkezin değerleridir; D_{ij} , her veri noktası arasındaki Öklid mesafesi ve merkezler ve n , yineleme sayısı.

Çıktı: Küme sayısı.

Algoritmanın Avantajları (Vani vd., 2019).

- k-ortalamlar algoritmasının anlaşılması daha kolay ve uygulaması basittir.

Algoritmanın Dezavantajları (Vani vd., 2019).

- Çakışan kümeler için etkili değildir
- Heterojen verileri etkili bir şekilde kümeleyemez.
- Karesi alınmış hata fonksiyonunun yerel optimumunu sağlar.
- Küme merkezini rastgele seçmek iyi sonuçlar vermeyebilir.

Silüet Analizi

Rousseeuw (1987) tarafından geliştirilen bu yöntemde veri setindeki her bir elemanın atandığı kümeye uygunluğu $[-1 +1]$ arasında elde edilen silüet indeks değeri ile tanımlanmaktadır. Silüet indeks değerinin pozitif olması elemanın doğru kümeye atandığını, negatif olması ise elemanın yanlış kümeye atandığını ifade etmektedir. Silüet indeks değerinin miktarı ise elemanın atandığı kümeye olan üyelik derecesini göstermektedir (Örneğin tespit edilen Silüet indeks değeri $+1$ ise elemanın kesinlikle doğru kümeye atandığı, -1 ise elemanın kesinlikle yanlış kümeye atandığı anlaşılmaktadır). Silüet indeks değeri Denklem 7 ile hesaplanmaktadır (Günay Atbaş, 2008; Sönmez ve Kömüşçü, 2008).

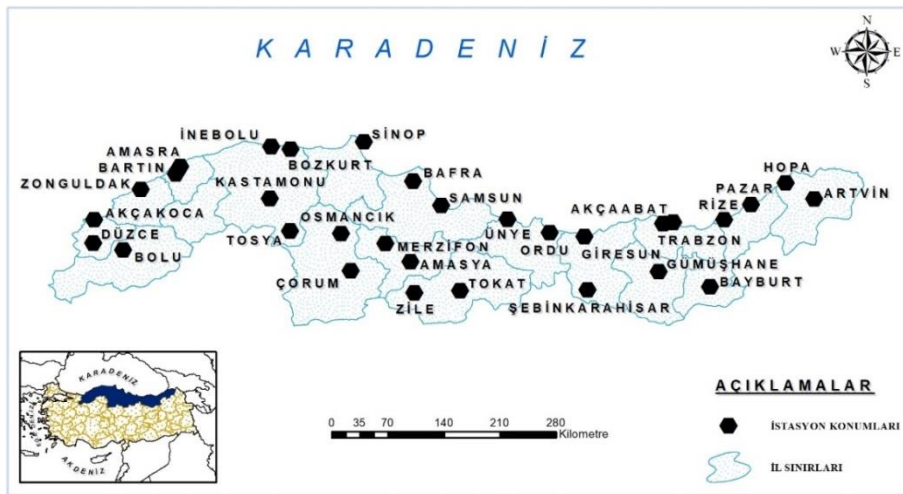
$$S(i) = \frac{\min\{b(i,m)-a(i)\}}{\max\{a(i), \min\{b(i,m)\}\}} \quad (7)$$

Burada, $a(i)$; i . nokta ile aynı kümede yer alan diğer tüm noktalar arasındaki ortalama mesafeyi. $b(i,m)$; i . nokta ile m . kümede yer alan tüm noktalar arasındaki ortalama mesafeyi ifade etmektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

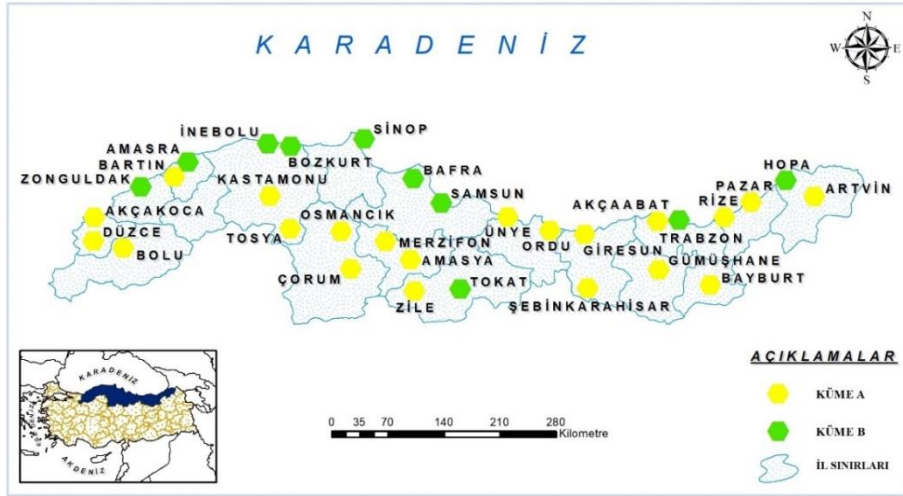
Bu çalışmada Karadeniz Bölgesindeki 31 istasyona ait periyodu 1982-2020 yılları arasını kapsayan yıllık ortalama rüzgâr hızı serilerinin benzer özellik gösteren kümeleri belirlemek amacıyla K-Ortalamlar ve Bulanık C-Ortalamlar algoritmalarından yararlanılmıştır. Analizler bilgisayar ortamında MATLAB R2016a programlama dili kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada maksimum küme sayısı istasyon sayısının karekökünden küçük olacak şekilde 5 seçilmiştir (Pal ve Bezdek, 1995; Zhang vd., 2008; Karahan, 2011, 2019). Gözlem kayıtları kümeleme analizi yapılmadan önce bu veriler $z = \frac{x_i - \bar{x}}{s}$ formülü kullanılarak standardize edilmiştir. Burada x_i ; i . sıradaki standardize edilen gözlem. \bar{x} ; veri setinin ortalaması. s , veri setinin standart sapması. z , standardize değer olarak tanımlanmaktadır (Dikbas vd., 2011; Ünal vd., 2003).

2'den başlayarak maksimum küme sayısı olarak belirlenen 5'e kadar her bir küme sayısı için yapılan sınıflandırmada kullanılan istasyonların coğrafyadaki dağılımı Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Kümeleme Analizinde Kullanılan İstasyonların Coğrafyadaki Dağılımı (Kır, 2021)

Karadeniz Bölgesi rüzgâr hızı serilerinin küme sayısı 2, 3, 4 ve 5 seçilerek iki farklı yöntem ile oluşturulan kümeler Şekil 3-9'de, kümelere ait özet bilgiler ise Tablo 3-9'de sunulmaktadır.



Şekil 3. Küme sayısı 2 için K-Ortalamlar ve Bulanık C-Ortalamlar ile Oluşturulan Kümeler

Yıllık ortalama rüzgâr hızı serilerinin K-Ortalamlar ve Bulanık C-Ortalamlar kullanılarak küme sayısı 2 seçildiğinde elde edilen sınıflandırma sonuçları her iki yöntem için de aynı olup Şekil 3'te gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde A kümesi Batı. Orta ve Doğu Karadeniz'de yer alan 21 istasyondan oluşmaktadır. B kümesi ise Batı. Orta ve Doğu Karadeniz'de yer alan 10 istasyondan oluşmaktadır. Belirlenen kümelerin maksimum, minimum, ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 3'te sunulmaktadır.

Tablo 3. Küme sayısı 2 için K-Ortalamlar ve Bulanık C-Ortalamlar elde Edilen Kümelerin Özeti ($m s^{-1}$)

Küme	Minimum	Maksimum	Ortalama	Standart Sapma
A	0.51	1.93	1.41	0.38
B	2.14	4.78	2.68	0.86

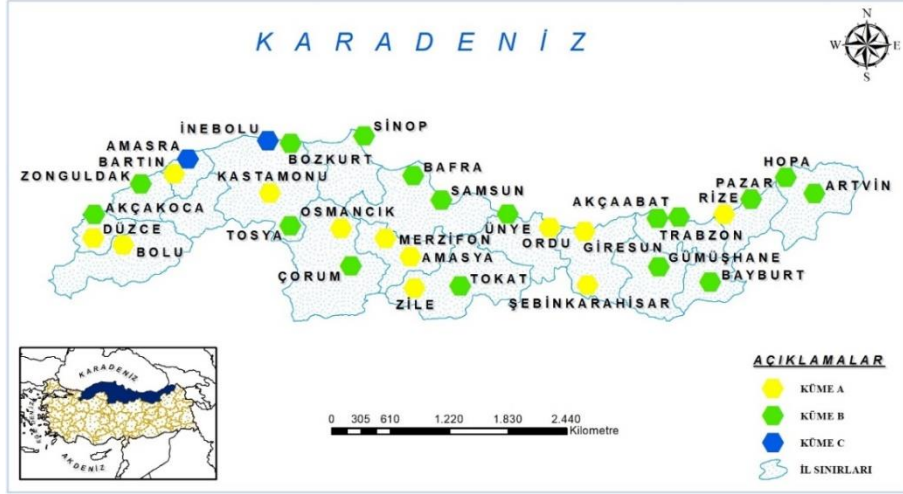


Şekil 4. Küme Sayısı 3 Seçilerek K-Ortalamlar Yöntemi ile Oluşturulan Sınıflar

Yıllık ortalama rüzgâr hızı serilerinin K-Ortalamlar kullanılarak küme sayısı 3 seçildiğinde elde edilen sınıflandırma sonuçları Şekil 4'te gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde C kümesi bir önceki dağılımda yer alan B kümesinin bir alt kümesi olarak ayrıldığı görülmektedir. Burada A ve B kümeleri Batı. Orta ve Doğu Karadeniz'de yer alan sırasıyla 18 ve 11 istasyondan oluşmaktadır. C kümesi ise Batı Karadeniz kıyısında yer alan 2 istasyondan oluşmaktadır. Belirlenen kümelerin maksimum, minimum, ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 4'te sunulmaktadır.

Tablo 4. Küme Sayısı 3 için K-Ortalamlar ile Oluşturulan Kümelerin Özeti ($m s^{-1}$)

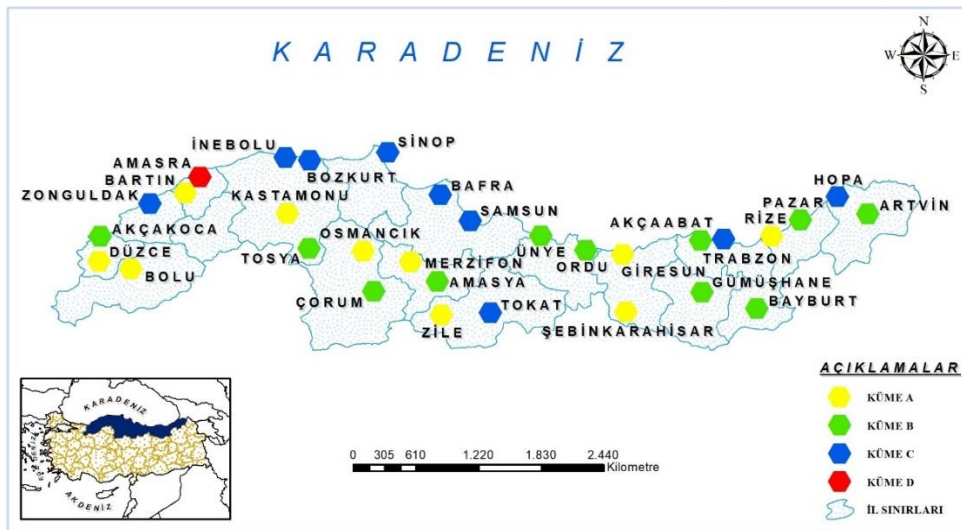
Küme	Minimum	Maksimum	Ortalama	Standart Sapma
A	0.51	1.76	1.33	0.35
B	1.84	2.84	2.19	0.28
C	3.56	4.78	4.17	0.86

**Şekil 5.** Küme Sayısı 3 için Bulanık C-Ortalamlar ile Oluşturulan Kümeler

Yıllık ortalama rüzgâr hızı serilerinin Bulanık C-Ortalamlar kullanılarak küme sayısı 3 seçildiğinde elde edilen sınıflandırma sonuçları Şekil 5'te gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde C kümesi bir önceki dağılımda yer alan B kümesinin bir alt kümesi olarak ayrıldığı görülmektedir. Burada A ve B kümeleri Batı, Orta ve Doğu Karadeniz'de yer alan sırasıyla 12 ve 17 istasyondan oluşmaktadır. C kümesi ise Batı Karadeniz'de yer alan 2 istasyondan oluşmaktadır. Belirlenen kümelerin maksimum, minimum, ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 5'te sunulmaktadır.

Tablo 5. Küme Sayısı 4 için K-Ortalamlar ile Oluşturulan Kümelerin Özeti ($m s^{-1}$)

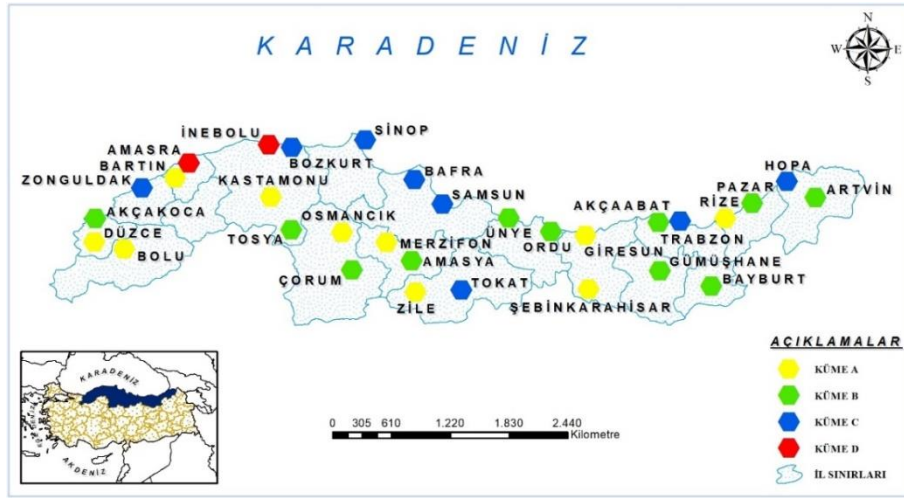
Küme	Minimum	Maksimum	Ortalama	Standart Sapma
A	0.51	1.57	1.15	0.29
B	1.62	2.84	2.02	0.33
C	3.56	4.78	4.17	0.86

**Şekil 6.** Küme Sayısı 4 için K-Ortalamlar ile Oluşturulan Kümeler

Yıllık ortalama rüzgâr hızı serilerinin K-Ortalamlar kullanılarak küme sayısı 4 seçildiğinde elde edilen sınıflandırma sonuçları Şekil 6'da gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde D kümesinin bir önceki dağılımda yer alan C kümesinin bir alt kümesi olarak ayrıldığı görülmektedir. Burada A, B ve C kümeleri Batı, Orta ve Doğu Karadeniz'de yer alan sırasıyla 10, 11 ve 9 istasyondan oluşmaktadır. D kümesi ise Batı Karadeniz kıyı kesiminde yer alan 1 istasyondan oluşmaktadır. Belirlenen kümelerin maksimum, minimum, ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 6'da sunulmaktadır.

Tablo 6. Küme Sayısı 4 için K-Ortalamlar ile Oluşturulan Kümelerin Özeti ($m s^{-1}$)

Küme	Minimum	Maksimum	Ortalama	Standart Sapma
A	0.51	1.34	1.08	0.25
B	1.47	1.93	1.72	0.13
C	2.14	3.56	2.45	0.47
D	4.78	4.78	4.78	-

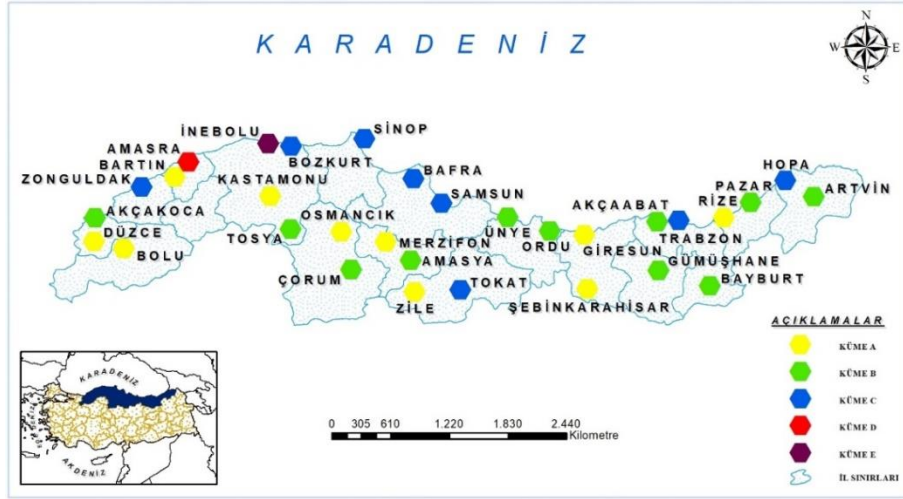


Şekil 7 Küme sayısı 4 için Bulanık C-Ortalamlar ile Oluşturulan Kümeler

Yıllık ortalama rüzgâr hızı serilerinin Bulanık C-Ortalamlar kullanılarak küme sayısı 4 seçildiğinde elde edilen sınıflandırma sonuçları Şekil 7'de gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde Amasra ve İnebolu istasyonları bir önceki dağılımdaki bütünlüğünü koruyarak D kümesine atandığı görülmektedir. Burada A, B ve C kümeleri Batı, Orta ve Doğu Karadeniz'de yer alan sırasıyla 10, 11 ve 8 istasyondan oluşmaktadır. D kümesi ise Batı Karadeniz kıyı kesiminde yer alan 2 istasyondan oluşmaktadır. Belirlenen kümelerin maksimum, minimum, ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 7'de sunulmaktadır.

Tablo 7. Küme Sayısı 4 için Bulanık C-Ortalamlar ile Oluşturulan Kümelerin Özeti ($m s^{-1}$)

Küme	Minimum	Maksimum	Ortalama	Standart Sapma
A	0.51	1.34	1.08	0.25
B	1.47	1.93	1.72	0.13
C	2.14	2.84	2.31	0.22
D	3.56	4.78	4.17	0.86

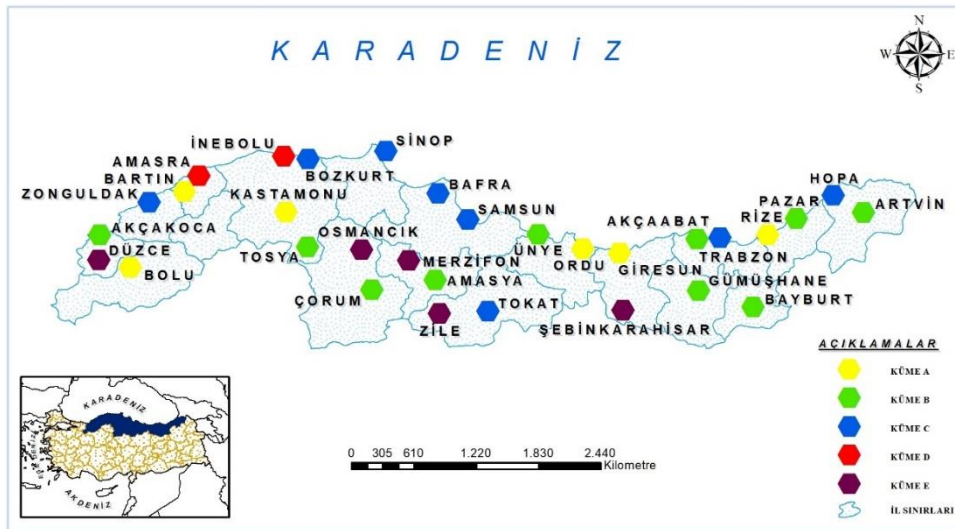


Şekil 8. Küme Sayısı 5 için K-Ortalamlar ile Oluşturulan Kümeler

Yıllık ortalama rüzgâr hızı serilerinin K-Ortalamlar kullanılarak küme sayısı 5 seçildiğinde elde edilen sınıflandırma sonuçları Şekil 8’de gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde A, B ve D kümelerinin bir önceki dağılımdaki bütünlüklerini korudukları. E kümesinin ise bir önceki dağılımda yer alan C kümesinin bir alt kümesi olarak ayrıldığı görülmektedir. Böylece A, B ve C kümeleri Batı, Orta ve Doğu Karadeniz’de yer alan sırasıyla 10, 11 ve 8 istasyondan oluşmaktadır. D ve E kümeleri Batı Karadeniz’de yer alan 1 istasyondan oluşmaktadır. Belirlenen kümelerin maksimum, minimum, ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 8’de sunulmaktadır.

Tablo 8. Küme Sayısı 5 için K-Ortalamlar ile Oluşturulan Kümelerin Özeti ($m s^{-1}$)

Küme	Minimum	Maksimum	Ortalama	Standart Sapma
A	0.51	1.34	1.08	0.25
B	1.47	1.93	1.72	0.13
C	2.14	2.84	2.31	0.22
D	4.78	4.78	4.78	-
E	3.56	3.56	3.56	-



Şekil 9. Küme Sayısı 5 için Bulanık C-Ortalamlar ile Oluşturulan Kümeler

Yıllık ortalama rüzgâr hızı serilerinin Bulanık C-Ortalamlar kullanılarak küme sayısı 5 seçildiğinde elde edilen sınıflandırma sonuçları Şekil 9’da gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde C ve D kümelerinin bir önceki dağılımdaki bütünlüklerini korudukları görülmektedir. E kümesinin ise bir önceki dağılımda yer alan A kümesinin bir alt kümesi olarak ayrıldığı görülmektedir. Böylece A, B ve C kümeleri Batı,

Orta ve Doğu Karadeniz’de yer alan sırasıyla 6, 10 ve 8 istasyondan oluşmaktadır. D kümesi Batı Karadeniz kıyı kesiminde yer alan 2 istasyondan oluşmaktadır. E kümesi ise Batı, Orta ve Doğu Karadeniz’de yer alan 5 istasyondan oluşmaktadır. Belirlenen kümelerin maksimum, minimum, ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 9’da sunulmaktadır.

Tablo 9. Küme sayısı 5 için Bulanık C-Ortalamlar ile Oluşturulan Kümelerin Özeti ($m s^{-1}$)

Küme	Minimum	Maksimum	Ortalama	Standart Sapma
A	1.19	1.47	1.31	0.10
B	1.57	1.93	1.74	0.11
C	2.14	2.84	2.31	0.22
D	3.56	4.78	4.17	0.86
E	0.51	1.06	0.88	0.22

2’den başlayıp maksimum küme sayısı olarak belirlenen 5’e kadar her bir küme sayısı için K-Ortalamlar ve Bulanık C-Ortalamlar kullanılarak kümeler belirlenmiştir. Oluşturulan kümelerin doğruluğunu analiz etmek ve optimum küme sayısını belirlemek için Siluet indeks analizinden yararlanılmıştır. Öncelikle her bir küme sayısı için elde edilen sonuçların Siluet indeks değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra her bir kümeye ait ortalama siluet indeks değerleri ve negatif Siluet indeks sayıları belirlenmiştir. Optimum küme sayısı, ortalama siluet indeks değerinin maksimum olması ve negatif Siluet indeks değerinin bulunmaması koşuluna göre tespit edilmiştir (Sönmez ve Kömüşçü, 2008).

Bulanık C- Ortalamalar ve K-Ortalamlar ile 2 küme sayısından 5 küme sayısına kadar belirlenen her bir küme için ortalama Siluet indeks değerleri ve negatif siluet indeks sayıları sırası ile Tablo 10-11’de verilmiştir. Tablolarda Optimum küme sayıları kırmızı renk ile belirtilmektedir. En uygun sınıflandırma altı çizili olarak kalın punto ile gösterilmiştir.

Tablo 10. Bulanık C-Ortalamlar ile Yapılan Sınıflandırmaların Siluet İndeks Sonuçları

Küme sayısı	2	3	4	5
Ortalama Siluet İndeks Değeri	0.618	0.703	0.733	0.719
Negatif Siluet İndeks Sayısı	5	-	-	1

Tablo 11. K-Ortalamlar ile Yapılan Sınıflandırmaların Siluet İndeks Sonuçları

Küme sayısı	2	3	4	5
Ortalama Siluet İndeks Değeri	0.618	0.653	0.584	0.758
Negatif Siluet İndeks Sayısı	5	2	5	-

Rüzgâr hızı serisi için optimum küme sayısı 5 tespit edilmiş olup en uygun sınıflandırma sonucu K-Ortalamlar yöntemi ile elde edilmiştir.

Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada K-Ortalamlar ve Bulanık C-Ortalamlar kümeleme algoritmaları kullanılarak Karadeniz Bölgesindeki istasyonlara ait rüzgâr hızı gözlem değerleri bakımından benzer özellik gösteren kümeler belirlenmiştir. Kümeleme analizi 2’den 5’ e kadar 4 farklı küme sayısı için gerçekleştirilmiş olup optimum küme sayısı Siluet indeks analizi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda Bulanık C-Ortalamlar yöntemiyle 4 küme, K-Ortalamlar yöntemine göre 5 küme belirlenmiştir. En uygun kümeler ise Siluet indeks analizi sonucunda göre K-Ortalamlar yöntemine ve 5 küme olarak belirlenmiştir. Belirlenen kümelere ait planlanacak rüzgâr enerjisi santrallerinin projelendirme işlemlerinde tip projeler oluşturulabilmesinde bu çalışmanın kolaylık sağlayacağı düşünülmektedir. Bu çalışmanın devamı olarak

- Rüzgâr hızına ek olarak akım, yağış, sıcaklık, nem ve buharlaşma gibi hidro-meteorolojik parametreleri de dahil ederek literatürde yer almayan çeşitli kombinasyonlar ile iklim sınıflarının belirlenmesi önerilmektedir.

- Hiyerarşik olmayan yöntemlerin dışında Ward metodu gibi hiyerarşik yöntemlerin de dahil edildiği kümeleme çalışmalarının yapılması önerilmektedir.
- Kümeleme analizi çalışmasının Türkiye coğrafyasında yer alan diğer bölgeler için de gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

Destek ve Teşekkür

Bu çalışma, *Aslı Ülke Keskin* danışmanlığında *Gürkan KIR* tarafından tamamlanan "Kümeleme analiz yöntemleri ile Karadeniz Bölgesi meteorolojik verilerinin değerlendirilmesi" başlıklı yüksek lisans tezinden üretilmiştir (Tez No. 697832).

Yazar Katkısı

Aslı Ülke Keskin ve *Utku Zeybekoğlu*, konuyu belirleyip ve süreci takip etti. *Gürkan Kır* ve *Utku Zeybekoğlu*, verilerin toplanmasını ve istatistiksel analizlerini gerçekleştirdi. Yazarlar makaleyi birlikte yazdı, okudu ve onayladı.

Etik

Bu makalenin yayınlanmasıyla ilgili herhangi bir etik sorun bulunmamaktadır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını belirtmektedir.

ORCID

Gürkan Kır  <https://orcid.org/0000-0001-8156-9431>

Aslı Ülke Keskin  <https://orcid.org/0000-0002-9676-8377>

Utku Zeybekoğlu  <https://orcid.org/0000-0001-5307-8563>

Kaynaklar

- Bezdek, J. C. (1980). A convergence theorem for the Fuzzy ISODATA clustering algorithms. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 2(1), 1-8. <http://doi.org/10.1109/TPAMI.1980.4766964>
- Bezdek, J. C., Ehrlich, R., ve Full, W. (1984). FCM: The Fuzzy C-Means Clustering Algorithm. *Computers and Geosciences*, 10(2-3), 191-203. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(84\)90020-7](https://doi.org/10.1016/0098-3004(84)90020-7)
- Demircan, M., Arabacı, H., Coşkun, M., Türkoğlu, N. ve Çiçek, İ. (2017, Temmuz, 5-7). *İklim değişikliği ve halk takvimi: Maksimum sıcaklık desenleri ve değişimi* [Sözlü sunum]. IV. Türkiye İklim Değişikliği Kongresi, İstanbul, Türkiye. <https://www.mgm.gov.tr/FILES/iklim/yayinlar/2017/3.pdf>
- Dikbas, F., Firat, M., Koc, A. C. ve Gungor, M. (2011). Classification of precipitation series using fuzzy cluster method. *International Journal of Climatology*, 32(10), 1596-1603. <https://doi.org/10.1002/joc.2350>
- Erinç, S. (1949). The climates of Turkey according to Thornthwaite's classifications. *Annals of the Association of American Geographers*, 39, 26-46. <https://doi.org/10.2307/2561098>
- Firat, M., Dikbaş, F., Koç, A. C. ve Güngör, M. (2012). Classification of annual precipitations and identification of homogeneous regions using k-means Method. *Teknik Dergi*, 23(115), 1609-1622. <https://dergipark.org.tr/en/pub/tekderg/issue/12744/155143>
- Günay Atbaş, A. C. (2008). *Kümeleme analizinde küme sayısının belirlenmesi üzerine bir çalışma* [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Ankara Üniversitesi.

- Gunduz, F. ve Zeybekoglu U. (2022, Aralık 2-3). *Classification of Zara droughts by different drought indices* [Sözlü Sunum]. 2. International Congress on Environment, Disaster and Forest, Adana.
- İyigün, C., Türkeş, M., Batmaz, İ., Yozgatlıgil, C., Purutçuoğlu, V., Kartal Koç, E. ve Öztürk, M. Z. (2013). Clustering current climate regions of Turkey by using a multivariate statistical method. *Theoretical and Applied Climatology*, 114, 95-106. <https://doi.org/10.1007/s00704-012-0823-7>
- Karahan H. (2011). Bölgesel yağış-şiddet-süre-frekans bağıntılarının diferansiyel gelişim algoritması kullanılarak elde edilmesi. (TÜBİTAK Proje No. 108Y299). <https://search.trdizin.gov.tr/tr/yayin/detay/611672/>
- Karahan H. (2019). Determination of homogeneous sub-regions by using intensity-duration-frequency relationships and cluster analysis: An application for the Aegean region. *Pamukkale Univ Muh Bilim Derg.*, 25(8), 998-1013. <https://doi.org/10.5505/pajes.2019.09365>
- Kır, G. (2021). *Kümeleme Analiz Yöntemleri İle Karadeniz Bölgesi Meteorolojik Verilerinin Değerlendirilmesi* [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
- Kite, G., (1991, April 12–15). *Looking for Evidence of Climatic Change in Hydrometeorological Time Series*. Western Snow Conference. Washington.
- Kulkarni, A. ve Kripalani, R. (1998). Rainfall patterns over India: Classification with fuzzy c-means method. *Theoretical and Applied Climatology*, 59, 137–146. <https://doi.org/10.1007/s007040050019>
- Özkoca, T. (2015). *Orta Karadeniz kıyı illerinin hidrometeorolojik verilerinin trend analizi* [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
- Pal, N. R. ve Bezdek, J. C. (1995). On Cluster validity fort he fuzzy c-means model. *IEEE Transactions On Fuzzy Systems*, 3, 370-379. <https://doi.org/10.1109/91.413225>
- Rau, P., Bourrel, L., Labat, D., Melo, P., Dewitte, B, Frappart, F., Lavado, W. ve Felipe, O. (2017). Regionalization of rainfall over the Peruvian Pacific slope and coast. *International Journal of Climatology*, 37(1). 143-158. <https://doi.org/10.1002/joc.4693>
- Rousseuw, P. J. (1987). Silhouettes: A graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 20, 53-65. [https://doi.org/10.1016/0377-0427\(87\)90125-7](https://doi.org/10.1016/0377-0427(87)90125-7)
- Soltani, S. ve Modarres, R. (2006). Classification of spatio temporal pattern of rainfall in Iran using a hierarchical and divisive cluster analysis. *Journal of Spatial Hydrology*, 6(2), 1-12. <https://scholarsarchive.byu.edu/josh/vol6/iss2/1/>
- Sönmez, İ. ve Kömürcü, A. (2008). Redefinition rainfall regions using k-means clustering methodology and changes of sub period. *İklim Değişikliği ve Çevre*, 1, 38–49. <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/518063>
- Şahin, S. (2009). *Yapay sinir ağlarının iklim bölgelerinin belirlenmesinde kullanılması ve Ward metodu ile karşılaştırılması* [Yayımlanmamış doktora Lisans tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Şahin, S. ve Cığızoğlu, H. K. (2012). The sub-climate regions and the sub-precipitation regime regions in Turkey. *Journal of Hydrology*, 450(451), 180-189. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.04.062>
- Türkeş, M. (1996). Spatial and temporal analysis of annual rainfall variations in Turkey. *Int. J. Climatol*, 16(9), 1057-1076. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0088\(199609\)16:9<1057::AID-JOC75>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0088(199609)16:9<1057::AID-JOC75>3.0.CO;2-D)

- Türkeş, M. (2010). *Küresel iklim değişikliği: Başlıca Nedenleri, gözlenen ve öngörülen değişiklikler ve etkileri* [Sözlü Sunum] Uluslararası Katılımlı 1. Meteoroloji Sempozyumu, Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü.
- Ünal, Y., Kındap, T. ve Karaca. M. (2003). Redefining the climate zones of Turkey using cluster analysis. *Int. J. Climatol*, 23, 1045–1055. <https://doi.org/10.1002/joc.910>
- Vani, H.Y., Anusuya, M. A. ve Chayadevi, M. L. (2019). Fuzzy Clustering Algorithms-Comparative Studies For Noisy Speech Signals. *Ictact Journal On Soft Computing*, 9(3), 1920-1926. <https://doi.org/10.21917/ijsc.2019.0267>
- Xin, G. L., Min, F. Y. ve Wen, T. H. (2011). *Speech Recognition based on K-Means Clustering and Neural Network Ensembles. 2011 Seventh International Conference on Natural Computation*, 12268384, 614-617, <https://doi.org/10.1109/ICNC.2011.6022159>
- Zeybekoğlu, U. ve Ülke Keskin, A. (2020). Defining rainfall intensity clusters in Turkey by using the fuzzy c-means algorithm. *Geofizika*, 37(2), 181–195. <https://doi.org/10.15233/gfz.2020.37.8>
- Zhang, Y., Wang, W., Zhang, X. ve Li, Y. (2008). A cluster validity index for fuzzy clustering. *Information Sciences*, 178, 1205–1218. <https://doi.org/10.1016/j.ins.2007.10.004>

Ordu İli Fatsa İlçesi Jeotermal Enerji Potansiyelinin Isıtma Sistemlerinde Kullanımı

Tuncay Şahin¹ , Mehmet Sami Güler² , İlhan Volkan Öner³ 

¹ Altınordu Belediye Başkanlığı, Ordu

² Ordu Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Ordu

³ Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Erzurum

Geliş Tarihi / Received Date: 07.04.2023

Kabul Tarihi / Accepted Date: 22.06.2023

Öz

Türkiye yenilenebilir enerji kaynaklarından jeotermal enerji açısından, jeopolitik ve coğrafi konumu itibari ile önemli bir potansiyele sahiptir. Bu çalışmada, Ordu İli Fatsa İlçesi Ilica mahallesinde bulunan, bir Termal Otel için jeotermal kaynaklı ısı pompası ile duşlardan olan sıcak su ihtiyacının karşılanması için tesisat uygulama projeleri çizilerek sistemin tasarımı yapılmıştır. Çalışmamızın öncelikli amacı, düşük sıcaklık ve debiye sahip jeotermal bir kaynak için uygun bir ısı pompası seçilerek kullanım sıcak suyunun temin edilmesidir. Örnek alınan tesis için jeotermal kaynak suyu debisinin düşük olması sebebi ile jeotermal kaynağın doğrudan ısı pompasında kullanılamayacağı tespit edilmiş olup, bu sebeple termal havuzlarda gün içerisinde kullanılan havuz suyunun kullanım saatleri dışında boşaltılıp depolanması sağlanmış ve böylelikle atık su ısısından faydalanılması amaçlanmıştır. Ayrıca, jeotermal tesise ait kullanım sıcak su ihtiyacının, jeotermal kaynaklı atık su ısı pompası vasıtasıyla karşılanabilmesi için bir uygulama projesi hazırlanmış, 2023 yılı güncel ilk yatırım maliyeti, enerji tüketim giderleri ile beraber proje amortisman süreleri diğer enerji kaynakları ile karşılaştırılması yapılarak ekonomik açıdan değerlendirilmesi yapılmıştır. Isı pompasının kalorifer yakıtı fuel-oil kullanımına göre % 59 avantajlı olduğu görülmüştür. İlk yatırım maliyeti açısından bakıldığında ise hesaplama yapılan klasik sistemlere göre yüksek olduğu görülmektedir. Yakıt ve enerji maliyetlerinin her ikisi beraber değerlendirildiğinde amortisman süresinin yaklaşık 4.69 yılda kendisini amorti edeceği, ilk yatırım maliyetinde öne çıkan yüksek fiyatın yakıt maliyeti ile beraber avantajlı duruma geçeceği görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: jeotermal enerji, ısı pompası, ısı geri kazanımı, proje amortisman süresi

The Use of Geothermal Energy Potential in Heating System in Fatsa, Ordu

Abstract

Turkey has significant potential in terms of geothermal energy from renewable energy sources, given its geopolitical and geographical position. In this study, design of the system was carried out by drawing installation application projects for a Thermal Hotel located in Ilica neighborhood of Fatsa district in Ordu province, in order to meet the hot water demand from showers using a geothermal heat pump. The primary objective of our study is to provide hot water for domestic use by selecting a suitable heat pump for a geothermal source with low temperature and flow rate. Due to the low flow rate of the geothermal source water in the selected facility, it was determined that the geothermal source cannot be directly used in the heat pump. Therefore, it was ensured that the pool water, which is used during the day in the thermal pools, is drained and stored outside the usage hours, aiming to utilize the waste water heat. In addition, an application project was prepared for meeting the hot water demand of the geothermal facility through a geothermal wastewater heat pump, and the current initial investment cost, energy consumption expenses, and project payback periods were evaluated economically by comparing them with other energy sources. It was observed that the heat pump has a 59% advantage compared to conventional fuel-oil heating in terms of fuel consumption. However, in terms of initial investment cost, it is higher compared to calculations made for conventional systems. When both fuel and energy costs are taken into account, it is estimated that the payback period will be approximately 4.69 years, and the high initial investment cost will become advantageous when combined with fuel costs.

Keywords: geothermal energy, heat pump, heat recovery, project amortization period

Giriş

Jeotermal enerji; yer altındaki birikmiş ısının oluşturduğu, sürekli olarak sıcaklığı 20°C' den fazla olan ve çevresindeki normal yeraltı ve yer üstü sulara oranla daha çeşitli gazlar, çeşitli tuzlar ile mineraller içeren, ısıtmada, elektrik üretiminde, çeşitli sanayi tesislerinde, soğutma işlemlerinde, enerji hammaddesi olarak kullanılan, sağlık ve turizm amacıyla da yararlanılan, kimyasal madde üretimine elverişli ayrıca basınç altındaki buhar (akışkan) ve sıcak su ile devamlı yüzeye taşınan ısı enerjisi olarak tanımlanır (Öztürk vd., 2010).

Jeotermal enerjinin kronolojisine bakıldığında 20. yüzyılda artan enerji ihtiyacını karşılamak üzere ilk jeotermal elektrik üretimi 1904 yılında denenmiş ve 1911 yılında da İtalya'nın Larderello Bölgesi'nde dünyanın ilk ticari elektrik üretim santrali kurulmuştur. İtalya'daki jeotermal elektrik santrali, 1958 yılına kadar dünyanın tek endüstriyel üreticisi olarak bilinmektedir. Yeni Zelanda'da ki Wairakei İstasyonu, 1958 yılında İtalya'dan sonra en büyük ikinci endüstriyel üretici konumuna gelmiştir. İlk jeotermal elektrik santrali, 1960'lı yıllarda Kaliforniya'da Geysir'lerde kurulmuştur. 1967 yılında iki elemanlı çevrim santrali ilk Rusya'da kurulmuştur. 1981 yılında bu teknoloji Amerika'ya da gelmiştir. Tüm bu gelişmelerden sonra Alaska Chena Hot Springs Bölgesinde, 2006 yılında düşük sıcaklıklı olarak 570°C'de elektrik üretimi sağlanmıştır (Çentez, 2011).

Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü (MTA) verilerine göre ülkemizde jeotermal enerji ile ilk ısıtma uygulaması 1964 yılında Balıkesir Gönen (82°C – 83l sn⁻¹) Park Oteli'nin ısıtılması ile başlamıştır. 1987 yılı itibari ile Balıkesir-Gönen'de 650 yataklı otelin ısıtılması, 1 400 konutun ısıtılması, 2 000m² 'lik seranın ısıtılması jeotermal enerji ile karşılanarak bu yönde önemli bir adım atılmıştır (JEÇGR, 1996). Konut ısıtma alanında Çeşme, Salihli, Sındırgı ve Dikili' de ise yine merkezi ısıtma sistemi için çalışmalar devam etmektedir (Uluşahin, 2009). Ülkemizde jeotermal enerji kullanılarak mevcut kapasite ile yaklaşık 115 000 konutun merkezi sistem ile ısıtılması yapılmaktadır (Akkuş & Alan, 2016). Türkiye'deki jeotermal enerjinin mevcut kullanım alanları ve kapasiteleri, 2022'de hazırlanan Türkiye Jeotermal Strateji Raporu'nda güncel verilerle sunulmaktadır. Bu kapsamda Türkiye'deki kurulmuş olan doğrudan kullanım jeotermal kapasitesi 5113 MWt olarak hesaplanmıştır. Yaklaşık %47,8'i termal turizm uygulamaları, %27,8'i merkezi ısıtma uygulamaları, %24,1'i sera ısıtma uygulamaları ve %0,4'ü ısı pompası, kurutma ve soğutma uygulamalarıdır (Şener, M.F. vd., 2022). Ayrıca Enerji Kentleri Birliği tarafından yapılan bir başka çalışmaya göre de Türkiye'nin şehirler, ticari binalar, tesisler için ısıtma sistemlerinin günümüzde en yaygın doğrudan kullanımın jeotermal enerji ile olduğunu belirtmiştir. Ülkemiz jeotermal enerjinin Merkezi jeotermal ısıtma ve termal tesis alanı ısıtma uygulamalarının doğrudan kullanım toplam kapasitesi 2102 MWt olarak güncellenmiştir (EKB, 2022).

Self vd. (2013), yaptıkları çalışmada jeotermal ısı pompası teknolojisini ve klasik ısıtma sistemlerini maliyet, CO₂ emisyonları ve diğer parametreler açısından karşılaştırmışlardır. Çalışmalarında ısı pompası teknolojisi, toprak bağlantıları, kullanımlarını arttıran uygulamalar ve günümüzde jeotermal ısı pompası sisteminin kullanımı ve son gelişmeleri ele alarak genel sistemi incelemişlerdir. Bu alanda yapılan başka bir çalışmada ise jeotermal kaynaklı ısı pompasının mevcut klasik ısıtma sistemlerine entegrasyonu incelemesinde kurulan deney düzeneğinde ısı pompasının diğer yakıt türleri enerji maliyetleri açısından karşılaştırılması yapılmıştır. Isı pompası ile ısıtmanın maliyeti Soma linyiti ve doğal gaz ile yaklaşık aynı görünmesine rağmen, ısı pompasının işletme giderlerinin de hesaba katılmasıyla daha verimli ve ekonomik olacağına karar verilmiştir (Demiral vd., 2010). Aynı şekilde Kızılcahamam jeotermal merkezi ısıtma sisteminin (JMIS) doğalgazlı klasik merkezi ısıtma sistemiyle (KMIS) karşılaştırılması yapılmış ve JMIS'lerin KMIS'lere göre daha ekonomik olduğu ve tamamen yenilenebilir enerjinin kullanımının daha ekonomik olacağı savunulmuştur (Altaş, 2010). Bursa İnegöl ilçesinde bulunan Oylat Jeotermal sahasında bulunan otellerin ısıtması jeotermal merkezi ısıtma sistemi ile karşılanmaktadır. Yapılan çalışmada jeotermal merkezi ısıtma sistemi ile doğalgazlı ısıtma sisteminin teknik ve mali açıdan karşılaştırılması ve termoekonomik analizi yapılmıştır. Jeotermal enerji kullanılarak ısıtma sistemi kurulum maliyetinin doğalgazlı ısıtma sistemine göre 7 kat daha uygun olduğu ve 1.8 yıl içerisinde kendini amorti edeceği öngörülmüştür (Şahmerdan, 2020).

Karadeniz Bölgesinde jeotermal potansiyele sahip kaynaklardan birisi de Fatsa İlçesi, Ilıca Mahallesi'nde bulunan Sarmaşık Kaplıcasıdır. Bu bölge Fatsa ilçesine yaklaşık olarak 13 km mesafede uzaklıkta olup, Karadeniz bölgesinde sahile en yakın termal otel olma özelliğine sahiptir. Sarmaşık Kaplıcası ile ilgili yapılan ilk çalışma İstanbul Üniversitesi, Tıbbi Ekoloji ve Hidro-Klimatoloji Kürsüsü, Türkiye Maden Suları araştırması ile yapılmıştır. Bu çalışma ile Sarmaşık kaplıcası sıcak su kaynağının sıcaklığının 47.5°C sıcaklıkta, debisinin 1.1 l sn⁻¹ olarak ve tek bir noktadan çıktığı belirtilmiştir (Yenal vd., 1976). MTA Genel Müdürlüğü tarafından 1986 yılında hazırlanan Sarmaşık Kaplıcası Ilıca-1 Sıcak Su Sondajı Kuyu Bitirme Raporu'nda inceleme alanı içerisinde 598 metrede yapılan sondaj çalışmasında karşılaşılan ölçümlerde su sıcaklığının 23°C ve su debisinin 0.05 l sn⁻¹ olduğu görülmüştür (Tangaç ve Erzenoğlu, 1986). 1992 yılında hazırlanan Sarmaşık Kaplıcası Ilıca-2 Sıcak Su Sondajı Kuyu Bitirme Raporu'nda 397.4 metrede su sıcaklığının 49.8°C olduğu görülmüştür (Uzel, 1992). 2005 yılında hazırlanan Türkiye Jeotermal Envanteri çalışmasında (Akkuş vd., 2005) Sarmaşık Kaplıca kaynağının su sıcaklığı 48°C, debisi 1.2 l sn⁻¹ olarak ölçülmüştür. Daha önceden yapılmış olan sondaj çalışmalarında 23-26°C sıcaklık ve 0.1 l sn⁻¹ debi ölçülmüştür (MTA, 2005). Sarmaşık (Fatsa-Ordu) Kaynağının Rezervuar Sıcaklığının Tayini adlı çalışmada su kaynağının 46.2 - 46.8°C sıcaklığa sahip olduğu ve farklı mevsimlerde ölçülen değerlerinin değişmediği belirtilmiştir. (Gültekin vd., 2015).

Miroslav vd. yapmış olduğu çalışmada Sırbistan Cumhuriyeti'nin kuzey kesimindeki jeotermal potansiyelini inceleyerek bölgesel ısıtma sisteminde jeotermal ısı pompası teknolojisinin kullanılmasının sonuçlarını ortaya koymuşlardır. Yoğun nüfuslu bir şehir bölgesinde yer alan 1274 konutu besleyen altyapı için enerji, ekonomik ve çevresel performans değerlendirilmiştir. Temel enerji, ekonomik ve çevresel performansı ölçülmüştür. Yapılan çalışma ile jeotermal ısı pompası sisteminin temel faydasına, yılda yaklaşık bir milyon metreküp doğal gaz kullanımının önüne geçmesini, enerjinin en az %30 oranında azaltılmasına aynı zamanda 17 EUR/MWh'lik bir enerji tasarrufuna, %38'e varan geri ödeme oranına sahip bu yatırımın kendisini 4,9 yılda geri ödeme süresine ulaşacağı sonucuna varmışlardır (Miroslav vd., 2020).

Jeotermal enerji ile ısıtma sistemleri ve çalışma bölgemizde yapılan araştırmalara bakıldığında sadece bu bölgemizde sıcaklık ve debi değerlerinin belirlenmesi konusunda bilgiler sunulmuştur. Yapmış olduğumuz bu çalışmada Ordu il Fatsa ilçesinin için yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarından biri olan jeotermal kaynağa ilişkin debi ve sıcaklık bilgileri güncellenerek, bölgenin jeotermal enerji potansiyelinin araştırılmıştır. Bu maksatla, bölgede bulunan termal otelin kullanım sıcak su sistemi için bir ısıtma projesi hazırlanarak (Ek-Kullanım suyu ısıtma projesi) alternatif yakıt türleri ve klasik ısıtma sistemleri ile enerji ve yatırım maliyeti giderlerinin karşılaştırılması yapılmış, yakıt ve enerji açısından sağlayacağı avantajlar sunulmuştur. Kullanım suyu ısıtması için jeotermal kaynağın debisi düşük olduğundan projemizde ısı pompası tercih edilmiştir. Bu çalışmamız ile dünyada hızla gelişmekte olan jeotermal ısı pompası teknolojisi hakkında teknik bilgi birikimini arttırmak ve ilgililerin bu temiz enerji kaynağına dikkatini çekerek bu konuda yapılacak olan uygulamaların ve projelerin hayata geçirilmesine öncülük ederek, konu ile ilgili farkındalık oluşturması amaçlanmaktadır. Jeotermal enerjinin tükenmezliği, ekolojik dengeyi koruması, çevreyi kirletmemesi ve en önemlisi yenilenebilir bir enerji kaynağı olması sebebi ile diğer yenilenemeyen enerji kaynaklarına karşı ısıtma sisteminde kullanımının yaygınlaştırılması ve doğru bir politika uygulanarak hem ülke ekonomisini ayakta tutabilmesi hem de doğayı koruması açısından önemli olacağı vurgulanmıştır.

Materyal ve Yöntem

İnceleme alanımızda bulunan Sarmaşık Kaplıca Termal Otel toplam 5 800 m² alana sahip olup, toplamda 2 adet bay ve bayan termal havuzu, sauna, masaj salonu, fitness salonu, kafeterya, restoran, toplantı salonu, 8 adet süit odası ile toplam 80 odalı ve dört yıldızlı olma özelliğine sahiptir. Bu otel için jeotermal su kaynağından çıkan su sıcaklığının (48°C) uygun ve debisinin (1.2 l sn⁻¹) düşük olması sebebi ile merkezi ısıtma sisteminde kullanılamayacağı sadece kullanım suyu ısıtma sisteminde kullanılmasının uygun olacağı düşünülmüştür. Bu sebeple otel için sıcak kullanım suyu kapasite hesabı

yapılarak en uygun ve verimli bir biçimde çalışacak kullanım suyu ısıtma sistemi tasarlanmıştır. Kullanım suyu ısıtma sistemi için, ısı pompası, katı yakıt kazanı, fue-oil kazanı ve duvar tipi yoğunlaşmalı kazan kurulum maliyetleri ayrıca bu sistemlerin sırası ile kullandığı elektrik, kömür, fuel-oil ve dökme LPG için enerji giderleri hesaplanarak amortisman süreleri tespit edilmiştir. Amortisman sürelerine göre kullanılacak sistem ve cihaza karar verilerek uygulama projesi (Ek-Kullanım suyu ısıtma projesi) hazırlanmıştır (Şahin, 2019).

Bina Sıcak Kullanım Suyu Depo Kapasitesinin Belirlenmesi

Otel su ihtiyacının belirlenmesi için kullanılan cihazların 60°C sıcaklıktaki saatlik ani sıcak su ihtiyacı değerleri ($l h^{-1}$) alınmıştır (Makine Mühendisleri Odası, 2018). Kullanılan cihazların 60°C sıcaklıktaki saatlik ani sıcak su ihtiyacı değerleri ($l h^{-1}$) ve cihaz sayıları Tablo 1. de listelenerek;

Tablo 1. Otel Sıhhi Tesisat Cihaz Listesi ve Yük değerleri (Şahin, 2019)

Cihaz Adı	Miktar (Adet)	Birim Yük Değeri ($l h^{-1}$)	Toplam Yük Değeri ($l h^{-1}$)
Özel Lavabo	78	7.5	585
Genel Lavabo	7	30	210
Banyo	78	200	15 600
Evye	3	130	390
Çamaşır Makinesi	2	100	200
Bulaşık Makinesi	2	600	1 200
Duş	7	250	1 750
Toplam Su Hacmi			19 935 $l h^{-1}$

Sıcak Su İhtiyacı : Ani Toplam Su Hacmi x Eş Zaman Faktörü

$$V = 19\,935 \times 0.25 = 4\,983 \text{ } l h^{-1}$$

Gerekli Boyler Hacmi = Sıcak Su İhtiyacı x Depolama Faktörü

$$V_{\text{toplam}} = 4\,983 \times 0.8 = 3\,987 \text{ } l h^{-1}$$

yapılan hesaplamada 3 987 $l h^{-1}$ sıcak su boyleri kapasitesi bulunarak, 2 adet 2 000 litre kapasiteli tek serpantinli boyler tercih edilmiştir. Hesaplanan boyler hacmine göre boyler ısıtıcı serpantin gücü Eşitlik 1' den;

$$Q = m_{ss} \cdot c \cdot (t_c - t_g) \quad (1)$$

$$Q = 4\,000 \frac{l}{h} \times 1 \frac{cal}{gr^{\circ}C} \times (60 - 15)^{\circ}C \quad (2)$$

$$Q = 180\,000 \text{ } kcal h^{-1} \text{ (210 kw) olarak bulunmuştur} \quad (3)$$

Eşitlik 1'de (Q) Boyler ısıtıcı serpantin gücü ($kcal h^{-1}$), (m_{ss}) Sıcak su ihtiyacı ($l h^{-1}$), (c) Suyun Özgül Isısı ($4,2 \text{ } calgr^{\circ}C^{-1}$) (m_3), (t_c) Su çıkış sıcaklığı ($60^{\circ}C$), (t_g) Su giriş sıcaklığıdır ($15^{\circ}C$).

Isı Pompası Kapasitesinin Belirlenmesi

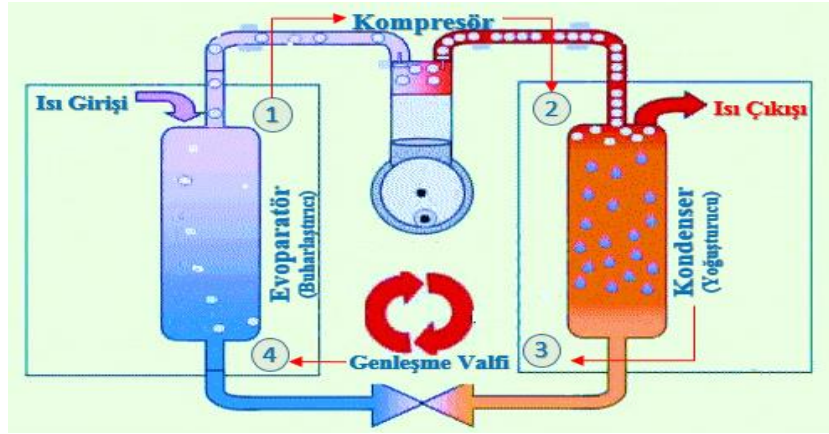
Isı pompası; temel olarak elektrik enerjisi kullanarak bir kaynaktan çıkan ısıyı alıp başka bir alana taşıyan sistemlerdir. Burada enerji alınan kaynak; su, hava, jeotermal enerji, toprak atık gaz, atık ısı olarak gösterilebilir (Anonim, 2019).

Isı pompalarına günlük yaşantımızdan örnek verecek olursak; buzdolabı, klima, derin dondurucular birer ısı pompası olarak gösterilebilir. Klimalar yazın soğutma amaçlı kullanıldıkları için iç ortama soğuk hava vermesi aynı zamanda dış ünitelerin fanından sıcak hava üfleme sebebiyle ısı pompası olarak gösterilebilir. Çünkü ısı pompası enerji aldığı kaynağı soğutma konumunda çalışırken ısıtır, ısıtma konumunda çalışırken soğutur. Bir döngü halinde gerçekleşen bu işlem gazın faz değişimi ile

enerji alma ve bu enerjiyi taşıma olayıdır. Genel anlamda ısıyı üretmek yerine taşımayı amaçlayan sistemlerdir (Anonim, 2019).

Isı pompaları dört ana elemandan oluşmaktadır; buharlaştırıcı (evaporatör), kompresör, yoğuşturucu (kondenser) ve genişleme valfidir. Isı pompaları ve soğutma makinaları bir çalışma prensibine göre çalışmaktadırlar ve dolaşan akışkana soğutucu akışkan adı verilmektedir.

Çalışma sistemine göre soğutucu akışkan kompresöre (1) doymuş buhar olarak girer ve izantropik olarak sıkıştırılır. Daha sonra (2) halinde kızgın buhar olarak yoğuşturucuya girer ve akışkandan çevreye ısı geçişi sonucu yoğuşturucudan (3) halinde doymuş sıvı olarak ayrılır. Akışkan daha sonra bir genişleme valfi ile buharlaştırıcı basıncına kısılır ve böylece soğutucu akışkanın sıcaklığı ısı çekilecek ortam sıcaklığının altına düşer. Soğutucu akışkan sıvı-buhar karışımı olarak buharlaştırıcıya (4) girer ve ortamdan ısı alarak tümüyle buharlaşır ve kompresöre girer ve çevrim Şekil 1’de gösterildiği gibi tamamlanır.



Şekil 1. Isı Pompası Çalışma Sistemi

Isı pompaları, ısı kaynaklarına göre su kaynaklı, hava kaynaklı, güneş kaynaklı ve toprak kaynaklı olarak dörde ayrılmaktadır.

Çalışmamızda, düşük debili termal kaynak kullanacağımızdan kullanım suyu ısıtma sistemimizde su kaynaklı ısı pompası kullanımı tercih edilmiştir. Bu sebeple ısı pompası firma katalog değerleri incelenerek cihaz giriş sıcaklıklarının minimum 25°C - 45°C aralığında olduğu tespit edilmiştir. Özellikle düşük sıcaklıktaki atık ısıdan ısı geri kazanımı sağlanmasında ısı pompaları öncelikle tercih edilmektedirler. Jeotermal kaynağımızın sıcaklığı ısı pompası kullanımı için yüksek olduğu, ayrıca debimizin de düşük olması sebebi ile jeotermal kaynağımızın ilk etapta termal havuzlarda kullanılarak, günlük kullanım sonrası havuzlardan çıkan atık suyun depolanıp kullanılmasının daha uygun olacağı görülmektedir. Tarif ettiğimiz şekilde, jeotermal atık suyun enerjisinden faydalandığımız takdirde maksimum çalışma sıcaklıklarına çıkılabileceği, kullanılmış su re-enjekte edilmeden önce atık ısı enerjisinin tekrar geri kazanılarak enerji tasarrufu sağlanmış olacaktır. Yukarıda hesapladığımız boyler hacmine uygun olacak şekilde ısı pompası gücü hesabı yapılır ise;

Buradan otelin (termal otel olduğu için) günlük su ısıtma ihtiyacının 8 saat olduğu düşünülerek Eşitlik 4’te hesaplanmış;

$$Q = 210 \text{ kw} \times \frac{8}{24} \text{ saat} = 210 \times \frac{1}{3} = 70 \text{ kw} \quad (4)$$

gücünde ısı pompası seçilmesinin uygun olacağı görülmüştür.

Bulgular

Boylar kapasitesi ve ısı pompası gücü tespit edildikten sonra kullanılacak yakıtların enerji giderleri ve diğer klasik sistemlerin ilk yatırım maliyetleri tespit edilerek karşılaştırmalı olarak tüm sistemlerin amortisman süreleri karşılaştırılacaktır.

Enerji Giderlerinin Tespiti

Hesaplamalarda 70 kW kapasiteli ısı pompası kullanılacağı düşünülerek COP değeri piyasa verilerine göre ortalama 4 alınmıştır. Isı pompası için örnek yakıt maliyeti Tablo 2’de verilen teknik verilere göre hesaplanmıştır. Yakıt tüketimi için Eşitlik 5 kullanılarak (Makine Mühendisleri Odası, 2022) diğer enerji (yakıt) türlerine göre aynı hesaplamalar yapılmış ve enerji giderleri karşılaştırılmıştır.

$$B_y = \frac{Q_{yıl}}{H_u \cdot \eta_k} \quad (5)$$

Eşitlik 5’te, (B_y) yıllık yakıt tüketimini, (H_u) terimi kullanılan yakıtın alt ısıl değerini, (η_k) ise kazan verimini göstermektedir. Bu çalışmada yakıt olarak; elektrik, linyit kömürü, fuel-oil (kalorifer yakıtı) ve dökme LPG kullanılmıştır. Tablo 2’de çalışmamızda kullanılan yakıt türlerinin alt ısıl değerleri, yanma verimleri ve yakıt birim fiyatları gösterilmiştir. Eşitlik 5 ve 6 kullanılarak yıllık yakıt maliyetleri hesaplanmıştır.

Tablo 2. Bazı Yakıt Türlerinin Alt Isıl Değerleri, Yanma Verimleri ve Yakıt Birim Fiyatları

Yakıt Türü	Yakıt Alt Isıl Değeri	Yanma Verimi (%)	Yakıt Birim Fiyatı (KDV Dahil) TL
Elektrik	1 kw	400 (COP:4)	1.47 kw h ⁻¹ *
Yerli Kömür	4 832 kcal	65	5.60 kg TL ⁻¹
Kalorifer Yakıtı(Fuel-Oil)	9 200 kcal	82	14.22 kg TL ⁻¹ **
LPG (Saha içi gömme tank-Mix)	11 000 kcal	92	25.18 kg TL ⁻¹ ***

* 06.04.2023 <https://www.enerjiatlas.com/elektrik-fiyatları/>

** 03.04.2023 <https://bildirim.epdk.gov.tr/bildirim-portal/faces/pages/tarife/petrol/yonetim/bultenSorgula.xhtml>

*** 03.04.2023 <https://bildirim.epdk.gov.tr/bildirim-portal/faces/pages/tarife/lpg/yonetim/bultenSorgula.xhtml>

Yıllık ısıtma enerjisi ihtiyacına göre yıllık yakıt maliyeti Eşitlik 6’dan hesaplanmıştır;

$$M_y = B_y \cdot C_{fyak} \quad (6)$$

Eşitlik 6’da (M_y) Yıllık yakıt maliyeti (B_y) Yıllık yakıt miktarı (m^3) ve (C_{fyak}) Yakıt birim fiyatını (m^3 TL⁻¹) göstermekte olup, elektrik için kwh, kömür, fuel-oil ve LPG için TL kg⁻¹ birimleri kullanılmıştır. Isı pompası yıllık toplam yakıt tüketim değerleri hesabı için Tablo 3’te belirtilen teknik veriler kullanılarak;

Tablo 3. Isı Pompası Teknik Verileri

Teknik Veriler	Birim Değerler
Isı Pompası Kapasitesi	70 kw (60 200 kcal)
COP Değeri	4
Günlük ısıtma süresi	8 saat
Yıllık ısıtma Süresi	8 x 365=2 920 saat
Isıtma enerjisi	Elektrik
Isı pompası enerji tüketimi (kw h ⁻¹)	70 kw
Saatlik enerji tüketimi (cop:4 için)	4.50 kw
Yıllık Isı Enerjisi ($Q_{yıl}$)	70 x 2 920=204 400 kwh
Birim fiyat	1.47 TL h ⁻¹

Isı pompası için yıllık enerji maliyeti için;

$$B_y = \frac{204\,400 \text{ kwh}}{4.5 \text{ kw} \times 1}$$

$$B_y = 45\,422 \text{ h}$$

Buradan bulunan değer (6) numaralı eşitlikte yerine yazılır ise;

$$M_y = 45\,422 \text{ h} \times 1.47 \text{ TL h}^{-1} = 66\,770 \text{ TL}$$

Yıllık elektrik tüketim değeri hesaplanmış olur.

Aynı şekilde katı yakıt kazanı, Fuel-oil (sıvı, gaz yakıtlı kazan) ve LPG'li (gömme tank, dökme gazlı) duvar tipi yoğuşmalı kazan kurulumu için ayrı ayrı yıllık toplam yakıt tüketim değerleri hesaplanmış ve Tablo 4' te tüm veriler sunulmuştur. Yıllık toplam yakıt değerleri Şahin vd., (2019) tarafından yapılan tez çalışmasında 2019 yılı verileri hesaplanmış ve bu çalışmamızda veriler güncellenerek 2023 yılı tarife fiyatları referans alınmıştır.

Tablo 4. Isı Pompası ve Diğer Yakıt Türleri Yıllık Tüketim Değerleri

Yakıt Türü	Yıllık Toplam Yakıt Tüketim Fiyatı KDV Dahil
Elektrik	66 770.67 TL
Yerli Kömür	156 710.14 TL
Kalorifer Yakıtı (Fuel-oil)	165 671.29 TL
LPG (saha içi gömme tank)	218 687.80 TL

Tablo 4 incelendiğinde ısı pompası kullanımının yakıt maliyetine göre sıralandığında birinci sırada olduğu bunun yanında, yerli kömür kullanımına göre %17, kalorifer yakıtı fuel-oil kullanımına göre %57, LPG kullanımına göre %58 daha tasarruflu olduğu görülmekte yakıt sarfiyatı bakımından ısı pompasının kârlı olduğu düşünülmektedir. Uzun süreçte kar oranını hesaplayabilmek için ilk yatırım maliyet analizinin, işletme giderlerinin, bakım onarım giderlerinin de hesaplara katılması gerekmektedir.

Yatırım Maliyetlerinin Tespiti

Çalışma alanımızda bulunan termal otelin jeotermal ısıtma sistemi ile klasik ısıtma sistemleri arasında ekonomik karşılaştırmaları yapabilmek için ikinci olarak sistemlerin ilk yatırım maliyetlerini de hesaplamak gerekir. Sistemin ilk yatırım maliyeti için Şahin vd., (2019) tarafından yapılan tez çalışmasında 2019 yılı maliyet fiyatları hesaplanmış ve Tablo 5.' te veriler güncellenerek 2023 yılı ÇŞB birim poz fiyatları referans alınmıştır.

2023 yılı Türkiye Cumhuriyeti Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı mekanik tesisat birim fiyatları referans alınarak ısı pompası için örnek olarak ilk yatırım maliyeti verileri Tablo 5'te hazırlanmıştır.

Tablo 5. Isı Pompası Yatırım Maliyetleri

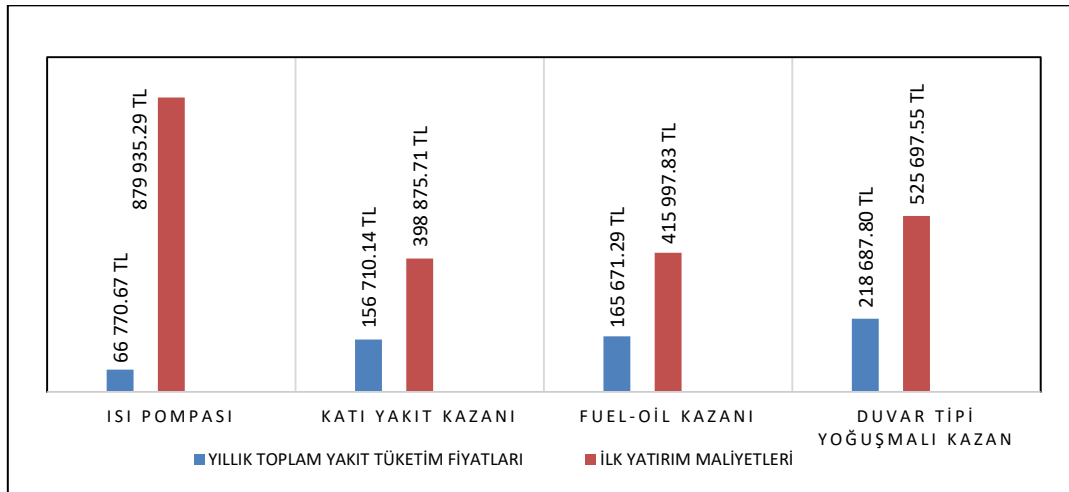
Poz Numarası	Malzeme Adı	Birimi	Miktarı	2023 Birim Poz Fiyatı (TL)	Toplam (TL)
25.175.1412	2000lt Minimum sıcak su debisi 2210 lt h ⁻¹ (40.0 kPa) tek serpantinli dik boyler	Adet	2	37 827.06	75 654.12
25.307.1108	Ön yalıtımlı çelik boru 3" dış çapı Ø 160 mm	Metre	40	610.69	24 427.60
25.350.3009	Değişken devirli (frekans konvertörlü)Islak Rotorlu sirkülasyon pompası	Adet	2	33 025.00	66 050.00
25.500.2109	(20-28) m ³ h ⁻¹ (5 - 10) mSS Isıtma Kapasitesi 80 Kw, Soğutma Kapasitesi 64 Kw Su / Toprak Kaynaklı Isı pompaları	Adet	1	391 591.99	391 591.99
Diğer	Vanalar, borular, fittings malzeme, boru yalıtımları, manyetik filtre	-	-	-	322 211.58
Özel Pozlar	Montaj, işçilik, elektrik işleri ve otomasyon	-	-	-	100 500.00
				Toplam	879 935.29

Isı pompası için ilk yatırım maliyeti verileri bulunduktan sonra aynı şekilde katı yakıt kazanı (kömürlü), Fuel-oil (sıvı, gaz yakıtlı kazan) ve LPG'li (gömme tank, dökme gazlı) duvar tipi yoğuşmalı kazan kurulumu için ayrı ayrı ilk yatırım maliyetleri hesaplanmış ve Tablo 6' da sunulmuştur.

Tablo 6. Isı Pompası ve Diğer Sistemler için Yatırıma Maliyeti Verileri (Şahin, 2019)

Cihaz Türü	İlk Yatırım Maliyeti Verileri (TL)
Isı Pompası	879 935.29
Katı Yakıt Kazanı	398 875.71
Fuel-Oil Kazanı	415 997.83
Duvar Tipi Yoğuşmalı Kazan	525 697.55

Tablo 4 ve Tablo 6' da dört farklı enerji kaynağı için yıllık yakıt giderleri ve her bir sistem için ilk yatırım maliyet verileri Şekil 2'de grafik halinde gösterilmiştir.

**Şekil 2.** İlk Yatırım ve Enerji Tüketim Maliyetlerinin Karşılaştırılması

Hesaplanan maliyet analizlerine göre kullanılabilir sistemlerin amortisman süreleri de göz önünde bulundurularak ısıtma sistemlerinin verimi, avantaj ve dezavantajları yönünden karşılaştırmasını yapmak daha uygun olacaktır. Tablo 7'de örnek olarak ısı pompası ve fuel-oil kazanı kullanılması durumunda gerekli amortisman süresi hesaplanmıştır (Kılıç ve Adalı, 2021).

Tablo 7. Amortisman Süresi için Gerekli Değerler (Isı Pompası-Fuel Oil Kazanı)

Isıtma Sistemi	İlk Yatırım Maliyeti (A)	İlk Yatırım Maliyeti (B)	Yıllık Yakıt Tüketimi (C)	Yıllık Yakıt Tüketimi (D)	Amortisman Süresi
Isı Pompası	879 935.29 TL	-	66 770.67	-	4.69 Yıl
Fuel-Oil Kazanı	-	415 997.83	-	165 671.29	

Örnek Amortisman Süresi Hesabı;

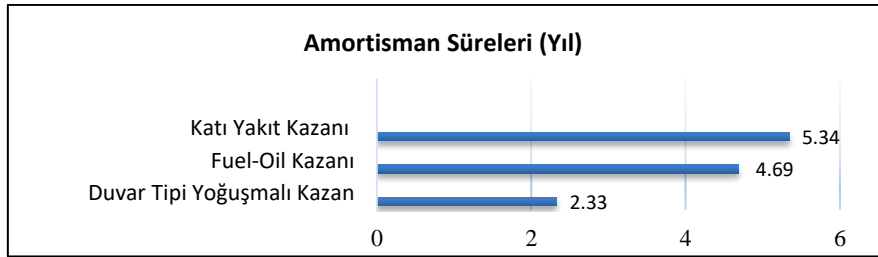
Amortisman Süresi = (A-B) / (D-C) için buradan;

Amortisman Süresi = (879 935.29 – 415 997.83) / (165 671.29 – 66 770.67)

Amortisman Süresi = (463 937.46) / (98 900.62)

Amortisman Süresi = 4.69 Yıl olarak hesaplanmıştır.

Aynı şekilde ısı pompası ile diğer yakıt türlerine de göre amortisman süreleri hesaplanmış ve hesaplanan sürelerle Şekil 3'te amortisman süreleri grafiği gösterilmiştir.

**Şekil 3.** Isı Pompası ve Diğer Yakıt Türleri Amortisman Süreleri Grafiği

Amortisman sürelerine bakıldığında, ısı pompası kullanımının getireceği enerji kârı yaklaşık 4.69 yıl sonra kendini amorti edecek şekilde ortaya çıkmaktadır. İlk yatırım maliyeti açısından en düşük maliyete sahip, katı yakıt kazanı kurulumu olmuştur. Bunun yanında yıllık toplam yakıt tüketim değerlerine bakıldığında ise en yüksek maliyet fuel-oil yakıtı kullanımında gerçekleşmiştir. Katı yakıt kazanı ve fuel-oil kazanlarının kullanımının getireceği dezavantajlara bakıldığında kullanım ömrünün kısa olması, işletme giderlerinin ve arıza oranının yüksek olması ayrıca yakıt depolama alanına ihtiyaç olması sebebi ile ısı pompasının uzun vadede getireceği avantaj yönünden kullanımının son sistem kurulan bir termal otel için işletme yönünden de kârlı olacağı düşünülmektedir.

Tartışma ve Sonuç

Alternatif enerji kaynaklarından jeotermal enerji; yenilenebilir, kesintisiz, çevre kirliliği oluşturmayan temiz ve düşük maliyetli olması sebebi ile yakın gelecekte ülkelerin önemli enerji kaynağı konumuna gelmesi beklenmektedir. Mevcut alanlarda yapılacak arama ve sondaj çalışmaları ile yeni sahaların keşfedilmesi halinde ülkemiz gelecek yıllarda yaşanabilecek enerji ihtiyacının bir bölümünü yerli kaynaklardan karşılayabilecektir. Yapılan çalışmalarla jeotermal enerjinin doğrudan kullanımında son on yılda hızla artan bir gelişme gözlenmektedir. Jeotermal enerjinin doğrudan kullanım kapasitesi 2009 yılında 820 MW iken 2018 yılı güncel verilerine göre 5 000 MW kapasiteye çıktığı görülmektedir.

Ülkemiz jeotermal enerji kaynaklarının tümüne yakınının düşük entalpili olması, bu kaynakların değerlendirilmesi sürecinde endüstriyel alan ve konut ısıtması için kullanılması gerektiğini ortaya çıkarmaktadır. Yatırımcı ve işletmecilerin, jeotermal kaynakları, konut ısıtması ve endüstriyel alanda kullanmalarına yönelik yatırım yapmaları ülke ekonomisine katkıda bulunarak, petrol için harcanan döviz giderlerimizi büyük oranda azaltacağından önem kazanmaktadır.

Sıcaklığı 30-60 °C' ler arasında değişen jeotermal su, konutların ısıtılmasını kolay ve pratik bir şekilde sağlamaktadır. Daha düşük sıcaklıklara sahip jeotermal kaynaklardan yararlanmanın en verimli yöntemi ise ısı pompası kullanmaktır. Fatsa İlçesi Ilıca jeotermal alanının mevcut debi ve sıcaklığı ile kullanım suyu ısıtma sisteminde kullanılabileceği gösterilmiştir.

Yapılan bu çalışmada; Ordu İli Fatsa İlçesi Ilıca Mahallesi sıcak su bölgesinde bulunan termal otelin kullanım suyu ısıtma sistemi tasarlanarak ısı pompasının kullanımının, diğer yakıtlarla ve ısıtma sistemleri ile yakıt ve yatırım maliyeti analizleri karşılaştırılması yapılmıştır. Şahin vd. (2019) tarafından bulunan sonuçlar karşılaştırılmış ve güncel 2023 fiyatları ile tekrar değerlendirilerek sonuca ulaşılmıştır. 2023 yılı güncel yakıt ve enerji maliyetleri hesaplanarak ısı pompasının kömür kullanımına göre % 57, kalorifer yakıtı fuel-oil kullanımına göre % 59, LPG kullanımına göre % 69 daha avantajlı olduğu görülmüştür. Yatırım maliyeti açısından bakıldığında ise hesaplama yapılan diğer yakıt sistemlerine göre yüksek olduğu görülmektedir. Yakıt ve enerji maliyetlerinin her ikisi beraber değerlendirildiğinde amortisman süresinin yaklaşık 4.69 yılda kendisini amorti edeceği ve uzun süreli kullanımlarda diğer yakıt (fosil yakıtlar, petrol ve türevleri, kömür, vb.) sistemlerine göre kârlı olacağı, ilk yatırım maliyetinde öne çıkan yüksek fiyatın yakıt maliyeti ile beraber avantajlı duruma geçeceği görülmektedir. Isı pompası kullanımı klasik sistemlere kıyasla ısı enerjisi giderini azaltmakta ve bu yönde önemli bir enerji kazancı sağlamaktadır. Ayrıca, ısı pompasının kullanımı ile atık ısının değerlendirilmiş olması, bakım masraflarının az olması, aşınma sorunu olmaması, kullanım ömrünün uzun olması, düşük sıcaklıklarda çalışması durumunda dahi sistem veriminin yüksek olması, en önemlisi de alternatif yakıt türlerine ve bu sistemlere göre çevre kirliliği oluşturmaması gibi avantajlar elde edildiğinden sistemde ısı pompasının tercih edilmesinin doğru olduğu görülmektedir (Şahin, vd., 2019).

Çalışma kapsamında yapılan incelemeler, alanın jeotermal potansiyelinin belirlenmesine yönelik yapılan araştırmalar, kapasite ve potansiyel olarak verilen değerlere bakıldığında; mevcut saha geliştirildiğinde, rezervuar işletme sistemleri değiştirildiğinde (örneğin re-enjeksiyon uygulaması yapılması vb.) yeni sondajlar yapılarak revize edilebilecek ve yükseltilebilecek değerdedir. Mevcut sahamız hakkında yapılan çalışmalara ilave olarak yeni jeolojik, jeofizik ve jeokimya çalışmaları arttıkça ve daha fazla veri üretildikçe daha yüksek debi ve sıcaklıklara ulaşmanın mümkün olacağı düşünülmektedir. Bunun için bölgede jeotermal araştırmaların artarak devam etmesi gerekmektedir. Ordu ili ve ilçelerinde yapılabilecek sondaj çalışmaları ile jeotermal kaynakların farklı uygulamalarda kullanılabileceği bu sayede yöre halkına uzun vadede katkı sağlayacağı kaçınılmazdır. Çalışmalar sonrasında belirlenecek jeotermal kaynaklar sayesinde bölge ekonomisine ve turizmine katkıda bulunabilecek uygulamaların (yol ve konut ısıtma, termal turizm, sera, kurutma, enerji üretimi vb.) yapılabileceği çok açıktır.

Destek ve Teşekkür

Bu çalışma, Doç. Dr. Mehmet Sami Güler danışmanlığında ve Dr. Öğr. Üyesi İlhan Volkan Öner'in ikinci danışmanlığında, Tuncay Şahin tarafından tamamlanan "Ordu İli Fatsa İlçesi Jeotermal Enerji Potansiyelinin Isıtma Sistemlerinde Kullanımı" başlıklı yüksek lisans tezinden üretilmiştir (Tez No. 595712).

Yazar Katkısı

Tuncay Şahin, verilerin toplanması, hesaplamaların yapılması, literatürün hazırlanması makalenin yazılması işlemlerini gerçekleştirdi. *Mehmet Sami Güler*, yüksek lisans danışmanlığı, konunun belirlenmesi, literatür araştırması, makalenin düzenlemesi ve kontrolü işlemlerini gerçekleştirdi. *İlhan Volkan Öner*, yüksek lisans ikinci danışmanlığı, literatürün taranması, makalenin düzenlemesi ve kontrolü işlemlerini gerçekleştirdi.

Etik

Bu makalenin yayınlanmasıyla ilgili herhangi bir etik sorun bulunmamaktadır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını belirtmektedir.

ORCID

Tuncay Şahin  <https://orcid.org/0000-0002-7666-3869>

Mehmet Sami Güler  <https://orcid.org/0000-0003-0414-7707>

İlhan Volkan Öner  <https://orcid.org/0000-0003-3065-0189>

EKLER

1. Kullanım Suyu Isıtma Projesi

Kaynaklar

- Akkuş, İ. ve Alan, H. (2016). *Türkiye'nin jeotermal kaynakları, projeksiyonlar, sorunlar ve öneriler raporu*. TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları. https://www.jmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=8581&tipi=58&sube=0
- Akkuş, İ., Akıllı, H. ve Ceyhan, S. (2005). *Türkiye jeotermal kaynakları envanteri*. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü.
- Altaş, S. (2010). *Kızılcahamam jeotermal merkezi ısıtma sistemi ile klasik merkezi ısıtma sisteminin karşılaştırılması*. [Yüksek lisans tezi]. Gazi Üniversitesi.
- Anonim, (2019). Isı pompası nedir? Isı pompası nasıl çalışır? <https://www.tesisat.org/isi-pompasi-nedir-isi-pompasi-nasil-calisir.html> adresinden 16 Mart 2021 tarihinde alınmıştır.
- Çentez, M., (2011, 11 Nisan). Yer altından gelen enerji: Jeotermal. <http://www.elektrikport.com/seykor-rehberi/yer-altindangelen-enerjijeotermal/2856#ad-image-0> adresinden 16 Mart 2021 tarihinde alınmıştır.
- Demiral, D., Yenice Y. E. ve Balta, M. T. (2010). Jeotermal kaynaklı ısı pompasının hidronik ısıtma sistemlerine entegrasyonu. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 26 (2), 112-124. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/erciyesfen/issue/25574/269777>
- Enerji Kentleri Birliği, (2022). Türkiye jeotermal kentsel ısıtma verileri. <http://ekb.gov.tr/Icerik-217-JeotermalEnerji> adresinden 16 Mart 2021 tarihinde alınmıştır.
- Gültekin, F., Temizel H.E. ve Ersoy F.A., (2015, Kasım 4-6). Sarmaşık (Fatsa-Ordu) jeotermal sularının hidrojeokimyası [Sözlü sunum]. 3. üncü Jeotermal Kaynaklar Sempozyumu ve Sergisi, TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası, Ankara.
- JEÇGR, (1996). Madencilik özel ihtisas komisyonu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu. Jeotermal enerji çalışma grubu raporu (Dpt. 2441, Öik. 497). T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı. https://www.emo.org.tr/ekler/02a35b1563d0db5_ek.pdf?tipi=38&turu=X&sube=0
- Kılıç, M. Y., ve Adalı, S. (2021). Yeşil bir villanın tasarım maliyetinin klasik villa tasarım maliyetiyle karşılaştırılması. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9(2), 822-835. <https://doi.org/10.29130/dubited.820515>
- Makine Mühendisleri Odası (2018). *Sihhi Tesisat Proje Hazırlama Esasları* (Yayın No. 260/9).
- Makine Mühendisleri Odası (2022). *Kalorifer Tesisatı Proje Hazırlama Teknik Esasları* (Yayın No. 352).
- Miroslav V. K., Aleksandar S. A., Vaclav H., Vladimir M. M. ve Melissa B. (2020). Shallow geothermal energy integration in district heating system: An example from Serbia. *Renewable Energy*, 147(2), 2791-2800. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.11.103>
- Öztürk, H. H., Yaşar B. ve Eren Ö., (2010, Ocak). Tarımda enerji kullanımı ve yenilenebilir enerji kaynakları [Sözlü sunum]. Türkiye Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi, Ankara.

- Self, S. J., Reddy, B. V. ve Rosen, M. A., (2013). Geothermal heat pump systems: Status review and comparison with other heating options. *Applied Energy*, 101, 341-348. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.01.048>
- Şahmerdan, O. (2020). Oylat jeotermal merkezi ısıtma sisteminin eşdeğer doğalgazlı merkezi ısıtma sistemiyle teknik ve mali açıdan karşılaştırılması ve termoekonomik analizi. [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Bursa Uludağ Üniversitesi.
- Şahin, T., Güler, M. S. ve Öner, İ. V. (2019). Ordu ili Fatsa ilçesi jeotermal enerji potansiyelinin ısıtma sistemlerinde kullanımı [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Ordu Üniversitesi.
- Şener, M. F., Baba, A., Uzelli, T., Akkuş, İ. ve Mertoğlu, O., (2022). *Türkiye jeotermal kaynaklar strateji raporu*. Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü. <https://mapeg.gov.tr/Home/Announcement/1424>
- Tangaç, Ö.F. ve Erzenoğlu Z. (1986). *Fatsa (Sarmaşık) kaplıcası Ilıca-1 sıcak su sondajı kuyu bitirme raporu*. MTA Enerji Hammadde Etüt ve Arama Dairesi Başkanlığı, Ankara.
- Uluşahin, A., (2009, Haziran). *Enerji gereksiniminde bazı gerçekler, jeotermal enerji ve yasal durum*. V. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu [Sözlü Sunum]. Diyarbakır, Türkiye. https://www.emo.org.tr/ekler/ca1581359aabfb2_ek.pdf
- Uzel, Ö. F. (1992). *Ordu-Fatsa-Sarmaşık kaplıcası Ilıca-2 sıcak su sondajı kuyu bitirme raporu*. MTA Enerji Hammadde Etüt ve Arama Dairesi Başkanlığı.
- Yenal, O., Usman, N. ve Kanan, E., (1976). *Türkiye maden suları*. İstanbul Üniversitesi İstanbul Tıp Fakültesi Tıbbi Radyoloji ve Hidro-Klimatoloji Kürsüsü Kâğıt Basım İşleri A.Ş.

EK

Tuzlu Koşullarda Bentonit Uygulamasının Makarnalık ve Ekmeklik Buğdayların Kuru Madde Verimi ve Mineral Besin Elementleri Üzerine Etkisi

Fatma Dilay Aha¹ , Faruk Özkutlu¹ 

¹Ordu Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Ordu

Geliş Tarihi / Received Date: 04.05.2023

Kabul Tarihi / Accepted Date: 19.06.2023

Öz

Abiyotik stres etmenlerinden olan tuzluluk, bitki gelişmesinde gerilemeye ve önemli oranda ürün kaybına neden olmaktadır. Deneme, sera koşullarında tesadüf parselleri deneme desenine göre saksı denemesi şeklinde yürütülmüştür. Denemede, tuzlu koşullarda (4000 mg NaCl kg⁻¹ toprak) ve artan bentonit (%0, %5 ve %10) dozları uygulanmıştır. Denemede bir ekmeklik (Vittorio) ve bir makarnalık (Cesare) buğday çeşitleri yetiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, tuzlu koşullarda artan dozlarda bentonit uygulamaları sonucunda ekmeklik ve makarnalık buğdayların kuru madde verimlerinin arttığı belirlenmiştir. Ekmeklik buğdayların makarnalık buğdaylara göre daha fazla kuru madde ürettiği saptanmıştır. En fazla kuru madde verimi ekmeklik buğdayda %10 bentonit uygulamasından 150 mg bitki⁻¹ olarak belirlenmiştir. Tuzlu koşullarda ve artan (%0, %5 ve %10 toprak) dozlarda bentonit uygulamaları sonucunda, ekmeklik ve makarnalık buğday çeşitleri kontrol saksılarıyla kıyaslandığında; yeşil aksam fosfor, potasyum, demir, bakır ve çinko konsantrasyonunda artış meydana gelirken kalsiyum, magnezyum, sodyum, mangan ve bor konsantrasyonları ise azalmalar meydana gelmiştir. Özellikle kumlu topraklarda orta derecede tuzluluk sorunu olan alanlara bentonit uygulamasının buğdayda mineral beslenme problemlerinin bazılarının giderilmesine katkısı olacağından %5 düzeyinde bentonit uygulanmasını önerebiliriz.

Anahtar Kelimeler: ekmeklik buğday, makarnalık buğday, NaCl, bentonit

The Effect of Bentonite Application on Dry Matter Yield and Mineral Nutritional Elements of Durum and Bread Wheats in Salt Conditions

Abstract

Salinity, which is one of the abiotic stress factors, causes regression in plant growth and significant yield loss. The experiment was carried out as a pot experiment in greenhouse conditions according to the randomized plot design. In the experiment, increased doses of bentonite (0, 5% and 10%) were applied in saline conditions (4000 mg NaCl kg⁻¹ soil). One bread (Vittorio) and one durum (Cesare) wheat cultivars were grown in the experiment. According to the results obtained, it was determined that the dry matter yields of bread and durum wheats increased as a result of increasing doses of bentonite in salty conditions. It was determined that bread wheat produced more dry matter than durum wheat. The highest dry matter yield was obtained as 150 mg plant⁻¹ from 10% bentonite application in bread wheat. As a result of bentonite applications in saline conditions and increasing (0%, 5% and 10% soil) doses, when compared to the control pots of bread and durum wheat varieties; While the concentration of green parts phosphorus, potassium, iron, copper and zinc increased, calcium, magnesium, sodium, manganese and boron concentrations decreased. Since the application of bentonite to the areas with moderate salinity problem, especially in sandy soils, will contribute to the elimination of some of the mineral nutrition problems in wheat, we can recommend the application of bentonite at the level of 5%.

Keywords: Bread wheat, durum wheat, NaCl, bentonite

Giriş

Tarım alanlarında en önemli amaçlardan bir tanesi, ürünlerde yüksek verim ve kaliteyi elde ederek daha fazla gelir elde etmektir. Günümüzde, artan nüfusa bağlı olarak insanların gıda ihtiyaçlarını karşılamaya yönelik olarak yüksek tarımsal üretimi elde edebilmek ve sürdürülebilirliğini korumak önemlidir (Kılıç ve Korkmaz, 2012). Son yıllarda, bu amaçla tarımsal alanlardaki ürünlerin verimliliğini kısıtlayan kuraklık, sıcaklık, sel baskını, bitki besin elementi noksanlıkları ile toksisite ve tuzluluk gibi çeşitli stres etmenlerin ortadan kaldırılması veya olumsuz etkisinin minimize edilmesi için organik ve inorganik uygulamalar yapılmaktadır (Karnez vd., 2021). Son yıllarda, Türkiye tarım topraklarının büyük bir bölümünün organik madde içeriklerinin düşük olması ve diğer uygun olmayan toprak özelliklerinden dolayı tarım topraklarının bitki yetiştirilmesinde uygun ortama sahip olması ve toprakların verimliliklerinin artması için organik toprak düzenleyicileri, hayvan gübresi, kompost, biocar, leonardit, zeolit, gıda ve bentonit gibi materyaller kullanılmaktadır (Eleroğlu ve Korkmaz, 2016). Bitkisel üretimde topraklarda birçok stres etmeni bulunmakla birlikte tuzluluk stresi verimliliği kısıtlayan en önemli ve en yaygın olanlardan birisidir (Dinler vd., 2021; Korkmaz vd., 2020; Uyanık vd., 2014). Dünyada tarım yapılan arazilerin 0.34×10^9 (%23) hektarlık kısmını tuzlu toprakların oluşturdukları, Türkiye’de ise sulanabilir arazilerin yaklaşık %32.5 inde drenaj, tuzluluk ve alkalilik sorunu olduğu açıklanmıştır (Güngör ve Erözel, 1994). Toprak tuzluluğunun yüksek olması durumunda toprağın verimliliği olumsuz etkilenmektedir. Tuzlu topraklarda bitkiler tuz stresine girerek bitkilerde ihtiyaçtan fazla miktarda Na iyonu birikmektedir. Bitkiler bünyelerine fazla miktarda Na aldıklarında bitki sitoplazmasında biriken Na, protein sentezinin gerilemesine ve enzim aktivitesinin düşmesine sebep olarak bitkilere toksik etki yapmaktadır. Bu durumun neticesinde de bitkilerde yüksek miktardaki Na kaynaklı toksik etki K’un alınımını engellemektedir. Tuzlulukta Na iyonundan başka klor (Cl^{-1}) anyonu da özellikle NO_3^{-} alımı üzerine olumsuz etkileri sonucunda bitkilerde iyon dengesinde bozulmalara yol açmaktadır (Ekbc vd., 2017; Güneş vd., 1994; Munns ve Tester, 2008). Kanber ve Ünlü (2010) tarafından, topraktaki tuz konsantrasyonu arttıkça bitkilerin topraktan su almalarının zorlaştığı, toprak yapısının bozulduğu ve bitki büyümesinin yavaşladığı açıklanmıştır. Kültür bitkileri tuza dayanım olarak farklı tepkiler vermektedir. Bazı bitkiler tuzluluğa karşı daha hassas iken, bazı bitkiler daha dayanıklıdır. Buğday bitkisi tuza orta derecede dayanıklı bitki olarak sınıflandırılmaktadır. Dünyada tahılların en önemlileri arasında yer alan buğday (*Triticum aestivum* L.), pirinç ve mısırdan sonra üçüncüdür (Guo vd., 2018; Korkmaz vd., 2009). Dünyada üretilen buğdayın neredeyse %60’ı gıda olarak tüketilmekte ve artan gelir seviyeleri ve insan nüfusu arttıkça, küresel olarak buğday talebinin önümüzdeki birkaç on yılda (2020–2050) tahmini olarak %70 oranına artması beklenmektedir (Vitale, 2020). Buğdaya olan talep sürekli artmakta olup verimliliğini kısıtlayan stres etmenlerin ortadan kaldırılması en önemli araştırmaları oluşturmaktadır. Topraklara özellikle de kumlu topraklara bentonit ilavesiyle sorunlu tarım alanlarında fiziksel ve kimyasal özelliklerinde iyileşmeler olduğu ortaya konulmuştur. Bu tür topraklarda yetiştirilen bitkilere de daha fazla iyon taşındığında saptanmıştır. Bitkilerde tuzun etkisi, ozmotik basınç ve iyonik gerilime bağlı olarak büyüme ve gelişme gerililiği olarak görülmektedir (Ashraf ve Foolad, 2007). Bu araştırmada, tuzlu toprağa artan dozlarda bentonit uygulamasıyla tuzluluğun neden olduğu zararlanmanın hafiflemesi ve buğdayın gelişimi ile mineral beslenme üzerine etkisi araştırılmıştır.

Materyal ve Yöntem

Araştırma, Ordu Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü Araştırma Seralarında gerçekleştirilmiştir. Denemede toprak materyali Giresun ili Aydınlar köyü çiftçi tarlasından 0-30 cm derinlikten alınıp 4 mm elekten geçirilip saksılara 1.75 kg doldurulmuştur. Denemede, ekmeçlik (Vittorio) ve makarnalık (Cesare) çeşitleri kullanılmıştır. Denemede kullanılan toprak ve bentonitin fiziksel ve kimyasal analiz değerleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Denemede Kullanılan Toprağın ve Bentonitin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Toprak Özellikleri		Bentonit Özellikleri	
Tekstür	Kumlu-Tın	SiO ₂ (%)	65.61
pH	5.96	pH	7-9
EC, µs cm ⁻¹	171	EC, µs/cm	180
Kireç, %	0.6	Kireç, %	0.8
O.M. %	2.28	Al ₂ O ₃ , %	14.17
N, %	0.21	Na ₂ O, %	0.99
P, mg kg ⁻¹	2.28	TiO ₂ , %	0.12
K, mg kg ⁻¹	921	K ₂ O, %	1.5
Ca, mg kg ⁻¹	5201	CaO, %	3.11
Mg, mg kg ⁻¹	323	MgO, %	2.07
Fe, mg kg ⁻¹	30.7	Fe ₂ O ₃ , %	1.22
Cu, mg kg ⁻¹	1.12	Kızdırma Kaybı	4.7
Zn, mg kg ⁻¹	5.52	KDK (me/100g)	85
Mn, mg kg ⁻¹	30.8	Şişme (2 gr/ml)	9

Sera Denemesinin Yürütülmesi

Araştırma, sera koşullarında tesadüf parselleri deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak saksı denemesi yürütülmüştür. Ekimden önce her saksıya 4000 mg NaCl kg⁻¹ şekilde iki defada (yarısı ekimden önce yarısı ekimden 1 hafta sonra) verilmiştir. Denemede, artan bentonit (%0, %5 ve %10) dozları topraklara homojen şekilde karıştırılmıştır. Bunlardan başka, temel gübreleme olarak her saksıya Ca(NO₃)₂·4H₂O formundan 200 mg N kg⁻¹ ve potasyum dihidrojen fosfat (KH₂PO₄) formundan 100 mg P kg⁻¹ ve 125 mg K kg⁻¹ ekimden önce topraklara uygulanmıştır. Temel gübreler ve deneme amacına uygun tuz ve bentonit uygulamaları toprağa homojen olarak karıştırıldıktan sonra, saksı başına en az 10 tohum ekilmiştir. Çimlenme tamamlandıktan 5 gün sonra her saksıda 6 bitki kalacak şekilde seyreltme yapılmıştır. Bitkiler ihtiyaçlarına göre 56 gün boyunca saf su ile sulanmış olup büyüme farklılıklarının oluştuğu dönemde yeşil aksamı hasat edilmiştir.

Bitki Örneklerinde Yapılan Analizler

Yeşil aksam toplam mineral besin elementleri (P, K, Ca, Mg, Na, Fe, Cu, Zn, Mn, B) belirlenmek amacıyla mikrodalgada yaş yakma yöntemine göre, 0.2 g örnek üzerine 2 ml saf su, 2 ml H₂O₂ (%30'luk) ve 4 ml HNO₃ (%65'lik) içeren karışımla yakılmıştır (CEM MARS, microwave Acceleration Reaction System). Ölçümler, ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer; Varian ICP-OES Vista Pro) cihazında saptanmıştır.

Bulgular ve Tartışma

Yeşil Aksam Kuru Madde Verimi

Araştırmada yetiştirilen, tuzlu (4000 mg NaCl kg⁻¹) koşullarda 3 farklı bentonit (%0, %5 ve %10) dozları altında yetiştirilen ekmeklik (Vittorio) ve makarnalık (Cesare) buğday bitkilerinin yeşil aksam kuru madde ağırlıkları Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2. Tuzlu Koşullarda Artan Dozlarda Bentonit Uygulamalarının Ekmeklik ve Makarnalık Buğdayda Yeşil Aksam Kuru Madde Ağırlığı Üzerine Etkisi (mg bitki⁻¹)

Bentonit Uygulaması	Ekmeklik Buğday		Makarnalık Buğday	
% 0	127	± 11	70	± 6
% 5	132	± 4	126	± 3
% 10	150	± 12	95	± 3

Tuzlu koşullarda artan bentonit uygulamaları sonucunda ekmeklik ve makarnalık buğdayların kuru madde veriminde farklılıklar olduğu saptanmıştır. Tuzlu toprakta artan bentonit dozları altında yetiştirilen ekmeklik buğday çeşidinde yeşil aksam kuru madde miktarı kontrolde 127 mg bitki⁻¹ iken Bentonit %5 ve %10 uygulamalarında sırası ile 132 ve 150 mg bitki⁻¹ arttığı belirlenmiştir. Bu durum, muhtemelen bentonitin artan dozlarıyla yeşil aksama daha fazla yararlı iyonların taşındığı ve Na alımının azalmasıyla ilişkilidir. Brohi vd. (1990) tarafından yapılan araştırmada, kireçsiz kahverengi orman toprağına bentonit ve azot uygulanmasıyla mısır bitkisinin yeşil aksam kuru madde miktarının olumlu etkilendiği belirtilmiştir. Yapılan diğer bir araştırmada da benzer sonuçlar bulunmuş olup söz konusu araştırma, Doğu Uganda'daki kumlu topraklarda 2.5 t ha⁻¹ Ca-bentonit uygulamasının tahıl ve baklagil bitkisinin verimi kontrol bitkileri ile karşılaştırıldığında mısır, darı, sorgum, ve yerfıstığının veriminde sırasıyla % 11, %20, %14 ve %5 oranlarında arttığı açıklanmıştır (Semalulu vd., 2017). Literatür bilgilerinden görüldüğü gibi bentonit uygulamasının kontrole göre bazı mineral elementleri daha fazla taşıyarak kuru madde verimini artışına neden olduğunun açıklanması tarafımızdan elde edilen bulgularımızla benzer özellik göstermektedir.

Tuzlu Koşullarda Artan Dozlarda Bentonit Uygulamalarının Buğday Çeşitlerinde Fosfor (P), Potasyum (K), Kalsiyum (Ca) ve Magnezyum (Mg) Konsantrasyonları Üzerine Etkisi

Deneme toprağına 4000 mg NaCl kg⁻¹ uygulanmasıyla yaratılan tuzlu koşullarda bentonitin (%0, %5 ve %10) dozlarının uygulanması altında yetiştirilen ekmeklik (Vittorio) ve makarnalık (Cesare) buğdayların yeşil aksam P, K, Ca ve Mg konsantrasyonlarında kontrollerle (bentonit 0) kıyaslandığında önemli farklılıklar olduğu saptanmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. Tuzlu Koşullarda Artan Dozlarda Bentonit Uygulamalarının Ekmeklik ve Makarnalık Buğdayda Yeşil Aksam Makro Besin Elementleri Konsantrasyonu Üzerine Etkisi

Çeşit	Besin Elementi	Bentonit Uygulamaları		
		% 0	% 5	% 10
Ekmeklik Buğday	P, %	0.34	0.44	0.42
	K, %	4.59	4.58	4.53
	Ca, %	0.63	0.60	0.59
	Mg, %	0.18	0.16	0.14
Makarnalık Buğday	P, %	0.37	0.47	0.40
	K, %	2.91	3.08	2.92
	Ca, %	0.82	0.73	0.73
	Mg, %	0.13	0.12	0.11

Ekmeklik buğdayda kontrol uygulamasında yeşil aksam P konsantrasyonu %0.34 iken %5, ve %10 bentonit uygulamalarında sırası ile %0.44 ve %0.42 olarak bulunmuştur. Benzer sonuç makarnalık buğday çeşidinde de elde edilmiştir. Buna göre, makarnalık buğdayda kontrol uygulamasında yeşil aksam fosfor konsantrasyonu %0.37 olarak belirlenirken bentonit %5 ve %10 uygulamalarında sırası ile %0.47 ve %0.40 olarak tespit edilmiştir. Ekmeklik ve makarnalık buğdaylarda %5 bentonit uygulamasında en yüksek P konsantrasyonu elde edildiği belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda ekmeklik buğdayda Cd0 uygulamasında artan bentonit uygulamaları ile kontrole kıyaslandığında aralarında çok önemli farkların olmamasına karşın makarnalık buğday olan Cesare çeşidinde kontrolde yeşil aksam K konsantrasyonu %2.91'den %5 bentonit uygulaması sonucunda %3.08

düzeyine arttığı saptanmıştır. Bu durum muhtemelen tuz zararından etkilenen bitkilerde iyonların serbest hale gelmesiyle bitkiler tarafından daha fazla alınması olarak açıklanabilir. Bu bulguyu destekleyen başka bir araştırmada, tuz stresinin olduğu ortamda birikmiş bulunan NaCl moleküllerinin iyonizasyona uğrar ve buna bağlı olarak oluşan Cl⁻ iyonları pH'yı düşürmekte ve bu düşüşe bağlı olarak zar proteinlerinin hidrojen bağlarının kopmasıyla proteinlerden ve protein pompalarından K ve Ca gibi iyonlar da koparak ortama dağılmaktadır. Böylece, zararın zararlanması oranında ortamda serbest iyon konsantrasyonu artmakta ve bitkiler tarafından alıma hazır durumda olduğu açıklanmıştır (Öztürk vd., 2003). Tuzlu koşullarda bitkilerde bazı elementler kontrole göre artması veya azalması iyon dengesizliğinden ileri gelmektedir. Yapılan araştırmada, tuzlu koşullarda artan bentonit uygulamaları altında yetiştirilen Vittorio ekmeçlik buğday çeşidinde kontrole göre azalmaların olduğu bulunmuştur. Buna göre, kontrol uygulamasında yeşil aksam Ca konsantrasyonu %0.63 iken %5 ve %10 bentonit uygulamalarında %0.60 ve %0.59 olarak saptanmıştır. Ayrıca, hem ekmeçlik hem de makarnalık buğday çeşitlerinin Mg konsantrasyonlarında önemli bir değişiklik olmadığı da saptanmıştır. Topraklarda tuzluluk yüksek düzeyde olduğunda bitki kök sistemine zarar görmekte ve böylece bitkiler tarafından iyonların alınımında dengesizlikler olmaktadır. Bu araştırma sonuçlarında görüldüğü gibi bentonit uygulamasının hem %5 hem de %10 uygulamasında yeşil aksam kontrole göre daha fazla P ve K taşınmasına karşılık Ca alınımında azalmalara neden olduğu saptanmıştır.

Bentonit Uygulamalarının Ekmeçlik ve Makarnalık Buğday Çeşitlerinde Sodyum (Na), Demir (Fe), Bakır (Cu), Çinko (Zn) ve Mangan (Mn) Konsantrasyonları Üzerine Etkisi

Tuzlu 4000 mg NaCl kg⁻¹ uygulandığı koşullarda 3 farklı bentonit (%0, %5 ve %10) dozlarının uygulanması altında yetiştirilen ekmeçlik (Vittorio) ve makarnalık (Cesare) buğdayların yeşil aksam Na, Fe, Cu, Zn ve Mn konsantrasyonları kontrol ile karşılaştırıldığında farklılıkların olduğu belirlenmiştir (Tablo 4).

Tablo 4. Tuzlu Koşullarda Artan Dozlarda Bentonit Uygulamalarının Ekmeçlik ve Makarnalık Buğdayda Yeşil Aksam Mikro Besin Elementleri Konsantrasyonu Üzerine Etkisi

Çeşit	Besin Elementi	Bentonit Uygulamaları		
		%0	%5	%10
Ekmeçlik Buğday	Na, %	0.87	0.67	0.62
	Fe, mg kg ⁻¹	66	71	73
	Cu, mg kg ⁻¹	6.63	7.85	7.87
	Zn, mg kg ⁻¹	33	38	36
	Mn, mg kg ⁻¹	155	72	63
Makarnalık Buğday	Na, %	4.62	3.79	3.72
	Fe, mg kg ⁻¹	58	61	61
	Cu, mg kg ⁻¹	6.85	6.69	6.57
	Zn, mg kg ⁻¹	43	39	32
	Mn, mg kg ⁻¹	115	61	43

Yapılan çalışmada, tuzlu koşullarda ekmeçlik buğdayda da kontrol uygulamasında yeşil aksam Na konsantrasyonu %0.87 iken bentonitin %5 ve %10 uygulamalarında sırasıyla %0.67 ve %0.62 olmuştur. Benzer eğilim Cesare makarnalık buğday çeşidinde de kontrol uygulamasında yeşil aksam Na konsantrasyonu %4.62 olarak belirlenirken bentonit %5 ve %10 uygulamalarında sırası ile %3.79 ve %3.72 olarak elde edilmiştir. Araştırma sonuçlarında ekmeçlik buğday ve makarnalık buğday çeşitlerinin Na biriktirme kapasitelerinin farklı olduğu saptanmıştır. Makarnalık buğday çeşidinin ekmeçlik buğday çeşidine göre yaklaşık 5.3 kat daha fazla Na biriktirdiği belirlenmiştir. Denemede, buğdaylarda yeşil aksam Na birikmesine bağlı olarak kuru madde verimi azalması ve iyon dengesizliği oluşturmuştur. Buna göre, aşırı Na biriktiren makarnalık buğdayda K konsantrasyonunda yaklaşık olarak 1.5 kat oranında önemli azalma olduğu bulunmuştur. Tuz stresinin bitkilerdeki genel etkisi, özellikle Na⁺ ve Cl⁻ gibi iyonların toksik etkisi olup ilerleyen gelişme dönemlerinde bitkide besin

alımında ve taşınmasında azalma veya toksisite olmasına neden olmaktadır (Dinler vd., 2021; Khan ve Panda, 2008; Korkmaz vd., 2020; Marschner, 1995) bu etkinin sonucu olarak bitkinin vejetatif, generatif verimini ve kalitesi olumsuz etkilenmektedir. Bu olumsuz etkiden kaynaklı örneğin; tuz stresinde bitkilerde aşırı miktarlarda biriken Na, K'un alımını engellemektedir (Atak vd., 2006; Parida ve Das, 2005).

Denemede, artan bentonit dozları uygulamaları sonucunda ekmeklik ve makarnalık buğdayda yeşil aksam demir konsantrasyonunda kontrole göre artışlar oluşturduğu saptanmıştır. Denemede diğer önemli bir bulguda ekmeklik ve makarnalık buğdayda artan bentonit doz uygulamalarıyla yeşil aksam Mn konsantrasyonunda kontrole göre önemli oranda azalmalar oluşturmasıdır. Buna göre; ekmeklik buğday çeşidinin kontrol uygulamasında yeşil aksam Mn konsantrasyonu 155 mg kg^{-1} iken bentonit %10 uygulanmasıyla 2.4 kat azalarak 63 mg kg^{-1} olduğu saptanmıştır. Benzer durum makarnalık buğday çeşidinde de en yüksek doz olan %10 bentonit uygulanmasıyla kontrole göre 2.67 kat azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi tuz stresi altında yetişen bitkilerde iyon dengesizliği olabilmektedir. Tuzlu koşullarda bentonit uygulamalarının tuz zararını doğrudan değil de dolaylı olarak hafiflettiği tespit edilmiştir.

Sonuç ve Öneriler

Kumlu topraklara bentonit ilavesi toprakların su düzenini ve fiziksel özelliklerini iyileştirmektedir. Bu çalışmada, tuzlu koşullarda artan dozlarda bentonit uygulanmasının mineral besin elementleri üzerine etki ettiği saptanmıştır. Özellikle hem ekmeklik hem de makarnalık buğdayların tuzluluktan kaynaklı Na iyonu alımlarının farklı olduğu ve ekmeklik buğday çeşidinin makarnalık buğday çeşidine kıyasla 5.3 kat daha az Na iyonu aldığı belirlenmiştir. Buğday tuz stresine orta derecede dayanıklı olduğu bilinmekle beraber ekmeklik çeşidin tuz stresine daha dayanıklı olduğu tespit edilmiştir. Bentonit ve tuzluluk arasındaki ilişki ise dolaylı olarak artan bentonit uygulamalarıyla Na alımının azalmasına bağlı olarak buğdayda büyümede iyileşmeye neden olduğu saptanmıştır.

Destek ve Teşekkür

Bu çalışma, Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Koordinasyon Birimi (B-2118) tarafından desteklenmiştir. Bu çalışma, Faruk Özkutlu danışmanlığında Fatma Dilay Aha tarafından tamamlanan "Tuzlu Koşullarda Bentonit Uygulamasının Makarnalık ve Ekmeklik Buğdayların Kadmiyum Alımına Etkisi" başlıklı yüksek lisans tezinden üretilmiştir (Tez No. 10536408).

Yazar Katkısı

Fatma Dilay Aha, saksı çalışmasının kurulmasında, yürütülmesinde ve laboratuvar çalışmalarında yer aldı. *Faruk Özkutlu*, verilerin değerlendirilmesinde ve makale yazımında yer aldı. Yazarlar makaleyi birlikte, okudu ve onayladı.

Etik


Bu makalenin yayınlanmasıyla ilgili herhangi bir etik sorun bulunmamaktadır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını belirtmektedir.

ORCID

Fatma Dilay AHA  <https://orcid.org/0009-0000-2747-0422>


Faruk ÖZKUTLU  <https://orcid.org/0000-0002-8651-3346>

Kaynaklar

- Ashraf, M. ve Foolad, M. R. (2007). Roles of glycine betaine and proline in improving plant abiotic stress resistance. *Environmental and Experimental Botany*, 59, 206-216. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2005.12.006>
- Atak, M., Kaya, M. D, Okcu, G., Çıkılı, Y. ve Çiftçi, C. Y, (2006). Effects of NaCl on germination, seedling growth and water uptake of Triticale. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 30(1), 39-47. <https://journals.tubitak.gov.tr/cgi/viewcontent.cgi?article=2083&context=agriculture>
- Brohi, R., Durak, A. ve Erşahin, S. (1990). Kireçsiz kahverengi orman toprağına ilave edilen bentonitin mısır bitkisinin kuru madde miktarı ile n kapsamı üzerine etkisi. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6(1). <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/82644>
- Dinler, B. S., Cetinkaya, H., Akgun, M. ve Korkmaz, K. (2021). Simultaneous treatment of different gibberellic acid doses induces ion accumulation and response mechanisms to salt damage in maize roots. *Journal of Plant Biochemistry and Physiology*, 9(3), 258. <https://www.longdom.org/open-access/simultaneous-treatment-of-different-gibberellic-acid-doses-induces-ion-accumulation-and-response-mechanisms-to-salt-damage.pdf>
- Ekbic, E., Cagiran, C., Korkmaz, K., Kose, M. A. ve Aras, V. (2017). Assessment of watermelon accessions for salt tolerance using stress tolerance indices. *Ciência e Agrotecnologia*, 41, 616-625. <https://doi.org/10.1590/1413-70542017416013017>
- Eleroğlu, H. ve Korkmaz, K. (2016). Farklı organik gübrelerin tohumluk patates (*solanum tuberosum* l.) çeşitlerinde verim ve kalite üzerine etkileri. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 4(7), 566-578. <https://doi.org/10.24925/turjaf.v4i7.566-578.711>
- Günes, A., Post, W. H. K., Kirkby, E. A. ve Aktas, M. (1994). Influence of partial replacement on nitrate by amino acid nitrogen or urea in the nutrient medium on nitrate accumulation in NFT grown winter lettuce. *Journal Plant and Nutrition*, 17(11), 1929-1938. <https://doi.org/10.1080/01904169409364855>
- Güngör, Y. ve Erözel, Z. (1994). *Drenaj ve arazi ıslahı*. Ankara Ün. Ziraat Fak.
- Guo, G., Lei, M., Wang, Y., Song, B. ve Yang, J. (2018). Accumulation of As, Cd, and Pb in sixteen wheat cultivars grown in contaminated soils and associated health risk assessment. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 15, 2601. <https://doi.org/10.3390/ijerph15112601>
- Kanber, R. ve Ünlü, M. (2010). *Water and soil salinity in agriculture*. CU Faculty of Agriculture Publication.
- Karnez, E., Göldoğan, Ö., Ercan, N., Korkmaz, K., ve Aysan, Y. (2021). Domateste bakteriyel benek hastalığının mücadelesinde vermikompost uygulamasının etkisi. *Mustafa Kemal Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 26(3), 726-735. <https://doi.org/10.37908/mkutbd.986521>
- Khan, M. H. ve Panda, S. K. (2008). Alterations in root lipid peroxidation and antioxidative responses in two rice cultivars under NaCl-salinity stress. *Acta Physiologiae Plantarum*, 30, 81-89. <https://doi.org/10.1007/s11738-007-0093-7>
- Kılıç R. ve Korkmaz K. (2012). Kimyasal gübrelerin tarım topraklarında artık etkileri. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, 5(2), 87-90. <https://bibad.gen.tr/index.php/bibad/article/view/184>
- Korkmaz, K. Ibrikci, H. Karnez, E. Buyuk, G. Ryan, J. Ulger, A.C. ve Oguz H. (2009). Phosphorus Use Efficiency of Wheat Genotypes Grown in Calcareous Soils. *Journal of Plant Nutrition*, 32:12, 2094-2106. <https://doi.org/10.1080/01904160903308176>
- Korkmaz, K., Akgün, M., Kırılı, A., Özcan, M. M., Dede, Ö. ve Kara, Ş. M. (2020). Effects of gibberellic acid and salicylic acid applications on some physical and chemical properties of rapeseed

- (*Brassica napus* L.) grown under salt stress. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 8(4), 873-881. <https://doi.org/10.24925/turjaf.v8i4.873-881.3044>
- Marschner H, (1995). *Saline soil in: Mineral nutrition of higher plants*. Academic Press.
- Munns, R. ve Tester, M. (2008). Mechanisms of salinity tolerance. *Annu. Rev. Plant Biol.*, 59, 651-681. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.59.032607.092911>
- Öztürk, L., Karanlık, S., Özkutlu, F., Cakmak, İ. ve Kochian, LV. (2003). Shoot biomass and zinc/cadmium uptake for hyperaccumulator and non-accumulator *Thlaspi* species in response to growth on a zinc-deficient calcareous soil. *Plant Science*, 164(6), 1095-1101. [https://doi.org/10.1016/S0168-9452\(03\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0168-9452(03)00118-3)
- Parida, A. K. ve Das, A. B. (2005). Salt tolerance and salinity effects on plants: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*, 60(3), 324-349. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.06.010>
- Salt, D. E. ve Rauser, W. E. (1995). Mg ATP-dependent transport of phytochelatin across the tonoplast of oat roots. *Plant Physiology.*, 107, 1293-1301. <https://doi.org/10.1104/pp.107.4.1293>
- Semalulu, O., Elobu, P., Namazzi, S., Kyebogola, S. ve Mubiru, D. N. (2017). Higher cereal and legume yields using Ca-bentonite on sandy soils in the dry eastern uganda: Increased productivity versus profitability. *Univers. J. Agric. Res*, 5(2), 140-147. <https://doi.org/10.13189/ujar.2017.050209>
- Üyanık, M., Kara, Ş. M. ve Korkmaz, K. (2013). Bazı kışlık kolza (*Brassica napus* L.) çeşitlerinin çimlenme döneminde tuz stresine tepkilerinin belirlenmesi. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 20, 368-375. <https://doi.org/10.15832/tbd.61947>
- Vitale, J., Adam, B. ve Vitale, P. (2020). Economics of wheat breeding strategies: Focusing on Oklahoma hard red winter wheat. *Agronomy*, 10, 238. <https://doi.org/10.3390/agronomy10020238>

Gemlik Zeytin Çeşidinde Sulama ve Gübrelemenin Meyve Kalitesi Üzerine Etkileri

Olcaç Çelik¹ , Mehmet Ali Sarıdaş² , Sevgi Paydaş Kargı² 

¹Düziçi İlçe Tarım ve Orman Müdürlüğü, Osmaniye

²Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Adana

Geliş Tarihi / Received Date: 06.06.2023

Kabul Tarihi / Accepted Date: 26.06.2023

Öz

Bu çalışmanın amacı; Gemlik zeytin çeşidinde sulama ile çiçeklenme öncesi ve sonrası dönemlerde yapraklardan yapılan farklı gübre uygulamalarının meyve ağırlığı, eni, boyu, indeksi (boy/en), et ve çekirdek ağırlıkları, et oranı üzerine etkilerini incelemektir. Çalışmada mineral ($KNO_3+H_3BO_3+ZnSO_4$ ve Üre+ $MgSO_4$) ve organomineral gübreler (Raykat Growth, Raykat Start ve Fitomare) kullanılmış, Kontrol ağaçlara su püskürtülmüştür. Çalışma sonucunda, meyve ağırlığı bakımından en yüksek değer çiçeklenme öncesi, sulama yapılan Fitomare uygulamasında 6.0 g, en düşük değer ise çiçeklenme sonrası sulama yapılmayan $KNO_3+H_3BO_3+ZnSO_4$ gübre uygulamasında 1.7 g olarak elde edilmiştir. Sulama ile birlikte Üre+ $MgSO_4$ gübre uygulamasının meyve en değerini 24.3 mm'ye, meyve boy değerini 39.7 mm'ye, et ağırlığını ise 3.4 g'a ulaştırdığı tespit edilmiştir. Meyve et oranı, sulama yapılan ağaçlarda %77, sulama yapılmayan ağaçlarda %65 olarak belirlenmiştir. Çekirdek ağırlıkları 0.8 g olarak saptanmış olup, incelenen faktörlerin çekirdek ağırlığı üzerine etkisinin olmadığı görülmüştür. Araştırmada incelenen gübreler arasında Raykat Growth ve Fitomare organomineral gübreler sulamalı ve sulamasız koşullarda ön plana çıkarken, bunları sulamalı koşulda Üre+ $MgSO_4$ mineral gübre izlemiştir. Özellikle meyve kalite kriterlerinden sofralık değerlendirme için önemli olan tane ağırlığı bakımından sulama ile birlikte Üre+ $MgSO_4$ gübresi diğer gübrelere göre daha etkin olmuştur.

Anahtar Kelimeler: organomineral gübre, meyve irilik, kuraklık

Effects of Irrigation and Fertilization on Fruit Quality of Gemlik Olive Cultivar

Abstract

The objective of this study is to investigate the impact of irrigation and various fertilizer applications derived from leaves during pre- and post-flowering periods on the fruit weight, width, length, index (height/width), flesh and seed weights, as well as the flesh ratio in the Gemlik olive cultivar. In the study, mineral fertilizers ($KNO_3+H_3BO_3+ZnSO_4$ and Urea+ $MgSO_4$) as well as organomineral fertilizers (Raykat Growth, Raykat Start, and Fitomare) were applied. Meanwhile, control trees were subjected to water spray. According to the study findings, the Fitomare application, which was irrigated before flowering, yielded the highest fruit weight value of 6.0 g. On the other hand, the $KNO_3+H_3BO_3+ZnSO_4$ fertilizer application, which was not irrigated after flowering, resulted in the lowest fruit weight value of 1.7 g. The study revealed that the combined application of Urea+ $MgSO_4$ fertilizer with irrigation had a significant impact. It increased in fruit width to 24.3 mm, fruit height to 39.7 mm, and flesh weight to 3.4 g. Furthermore, the fruit-flesh ratio was found to be 77% in irrigated trees compared to 65% in non-irrigated trees. The seed weights were found to be consistent at 0.8 g, indicating that the examined factors had no significant effect on seed weight. In terms of fertilizers investigated in the study, Raykat Growth and Fitomare organomineral fertilizers demonstrated prominence in both irrigated and non-irrigated conditions, with Urea+ $MgSO_4$ mineral fertilizers also showing effectiveness in irrigated conditions. Among the various fertilizers tested, Urea+ $MgSO_4$ fertilizer combined with irrigation demonstrated superior effectiveness in terms of fruit weight, which holds particular significance for table evaluation, a key criterion for fruit quality assessment.

Keywords: organomineral fertilizer, fruit size, drought

Giriş

Zeytin, kurak ve sıcak yazlarla karakterize edilen, tipik bir Akdeniz iklim bitkisidir. Dünya zeytin üretiminin %90'lık kısmını Akdeniz'e kıyısı olan ülkeler gerçekleştirmektedir. Zeytin, Akdeniz mutfağında çok önemli bir yere sahiptir. Son on yılda Türkiye'nin zeytin ağacı sayısı 90 milyondan 170 milyona çıkmıştır. Covid-19 pandemisi, özellikle sağlıklı beslenmenin, bağışıklık sistemini güçlü tutmanın ve gıda arzının ne kadar önemli olduğunu, ülkelerin kendilerine yetebilecek gıdaları üretme kapasitelerine sahip olmaları gerektiğini ortaya koymuştur.

Ülkemizde zeytin dikim alanları, 2000 yılından sonra devlet desteğiyle yaklaşık %20 oranında artış göstermiştir. Önümüzdeki yıllarda da Türkiye'de zeytin üretim değerleri artış gösterecektir. Ancak Ülkemizde zeytin yetiştiriciliği yapılan alanlar yarı kurak ve kurak bölgelerde olup, zeytinin gereksinim duyduğu dönemlerde yeterli düzeyde yağış düşmemektedir. Zeytin kuraklığa dayanıklı bir bitki olmakla birlikte, kurağa toleransı; bölge, çeşit, üretim sistemleri, gübre uygulamaları, budama gibi koşullara göre çok değişmektedir. Bu bağlamda insan sağlığı, gelir kaynağı ve çevre açısından çok önemli olan yüzyılın bitkisi zeytinde çalışmalar yürütmek hem bilimsel hem de pratik açıdan çok büyük önem taşımaktadır.

Dünya zeytin üretiminde genel olarak 4. sırada, üretim alanında 6. sırada yer alan Türkiye, önemli zeytin üreticisi ülkeler arasında bulunmaktadır (FAO, 2023). Ülkemizde üretilen zeytinin %61'lik bölümü zeytinyağına işlenmekte, %39'luk bölümü ise sofralık olarak değerlendirilmektedir (TÜİK, 2023). Üretim alanlarının %30'unu sulanabilir, %70'ini ise kuru koşullara sahip bahçeler oluşturmaktadır. Öte yandan zeytinin Türkiye'de ve Dünya'daki talebi hızla artmaktadır. Talebin artmasında insanların bilinçlenmesi, sağlıklı beslenmeye yönelmesi ve zeytinyağının tıbbi nitelikleri, tüketiminin hızla artmasını sağlamaktadır. Özellikle gelişmiş olan ülkelerde ve ülkemizde sağlıklı beslenmeyle birlikte zeytine ve zeytinyağına talebin artmasıyla yeni üretim alanları devreye girmiştir. Türkiye'de Akdeniz kıyılarında yoğun olarak yetiştiriciliği yapılan zeytinin, gübre kullanımıyla birlikte birim alana düşen verimi artmıştır. Sofralık zeytinde kalite kriterleri; görünüş, renk, acılık, meyve etinin çekirdeğe oranı, uygun yağ oranı, şeker miktarı, meyve sertliği, meyve etinin çekirdekten kolay ayrılması ve meyve kabuğu elastikiyeti olarak sıralanabilmektedir (Güngör, 2010; Marsilio, 2002; Tetik, 2005). Sofralık zeytinde kaliteye etki yapan faktörlerin başında hammadde olarak zeytin meyvesi gelmektedir. Bunun dışında işletmenin yapısı, zeytinin işlenmesi, depolama, ambalajlama ve piyasa koşulları gibi faktörler sıralanabilmektedir. İyi bir hammadde temin edebilmek için zeytin tarımının çok iyi yapılması vurgulanmaktadır. Başka bir deyimle, yetiştiriciliği yapılan zeytin çeşidine uygun gübreleme, sulama, terbiye ve budama, hasat şekli, toprak işleme, kısaca hasat zamanına kadar tüm işlemler iyi bir hammadde teminine etki yapmaktadır (Pastor ve Cobo, 1997). Sofralık zeytinde kaliteyi etkileyen faktörlerin başında görünüş gelmektedir. Zeytinlerin meyve büyüklükleri homojen olmalıdır. Sofralık zeytin çeşitleri etli ve özellikle et çekirdek oranı yüksek olmalıdır. Meyve eti düşük ya da orta seviyelerde yağ (ortalama %20) ve uygun miktarda şeker içermelidir.

Zeytin ağacı, ihtiyaç duyduğu toprak suyunun düşük olduğu seviyelerde olması halinde hayatını devam ettirmekle birlikte sulanması halinde; vejetatif büyüme, tomurcuk sayısı ve çiçeklenme, yüksek oranda meyve bağlama, iri meyve elde etme ile ağaç başına verim ve daha fazla yağ üretimi gerçekleştirmektedir (Michelakis, 2000). Özkaya (2004), ise Gemlik zeytin çeşidine farklı dönemlerde uyguladığı bazı yaprak gübrelerinin meyve verim ve kalitesi üzerine etkilerini araştırmıştır. Söz konusu çalışmada gübreler; çiçeklenme öncesi (Şubat sonu veya Mart başı), meyveler mercimek büyüklüğünde (Mayıs sonu veya Haziran başı), tohum sertleşme safhasında (Hasat öncesinde) olmak üzere 3 dönemde uygulanmıştır. Çiçek ve meyve hedeflenerek iki farklı multimineral yaprak gübresi (10-33-21+1.8 B ve 8-16-40 multimineral), yapıştırıcı olarak da Fertivant kullanılmıştır. Özellikle çiçeklenme öncesi %1'lik dozun etkili olduğu, hatta %1.8 düzeyinde bor bulunduran gübrenin çiçeklenmenin artmasına daha fazla etki yaptığı görülmüştür. Ayrıca çiçeklenme sonrası potasyumun meyve kalitesinde etkili olduğu gözlenmiştir. Başka bir çalışmada Sofo vd. (2007), zeytin ve diğer bitki türlerinin kurağa dayanıklılığı ile ilgili yaptıkları çalışmalarda, zeytinin diğer bitki türlerine göre kurağa farklı uyum mekanizması geliştirdiğini ve diğer bitki türlerine göre daha yüksek bir toleransa sahip

olduğunu belirtmişlerdir. Ayvalık ve Gemlik zeytin çeşitlerinin farklı sulama koşullarındaki morfolojik tepkilerini inceleyen Kaya (2012), Ayvalık çeşidinin kuraklığa dayanımının Gemlik çeşidine göre daha fazla olduğu bulmuştur. Yapılan sulama uygulamalarında, su miktarı düştükçe Gemlik çeşidinin daha duyarlı hale geldiği görülmüştür. Bu durumda, Ayvalık çeşidinin sulama ile ilgili sıkıntıların daha fazla olduğu yerlerde yağlık olarak yetiştirilmesi tavsiye edilirken, sulama ile ilgili olanakların olmadığı arazilerde, genellikle sofralık olarak yetiştirilen Gemlik çeşidinin önerilmemesi gerektiğine dikkat çekilmiştir. Merken ve vd. (2012), bağlarda organomineral gübrelerin, kalite kriterleri ve verime olan etkisini araştırmışlar ve iki yıl süren çalışma sonucunda; organomineral gübre uygulamalarında salkım ağırlığı ve sayısı, verim, tane ağırlığı ve suda çözünür toplam kuru madde verilerinde artış olduğunu bulmuşlardır. Öte yandan Günay (2014), ayçiçeği bitkisine farklı dozlarda organomineral ve mineral gübreleri uyguladığı çalışmada, verim ve kalite özellikleri ile birlikte bitkilerde besin elementi içeriklerini incelemiştir. Çalışma sonucunda; tane verimi, bin tane ağırlığı, tabla çapı ve ağırlığı, bitki boyu, sap kalınlığı verilerinde özellikle organomineral gübre uygulamalarında artış olduğu görülmüştür. Yine ayçiçeğinde verim üzerine farklı gübrelerden Hexaferm 6-10-10 adlı organomineral gübrenin ön plana çıktığı rapor edilmiştir (Süzer ve Çulhacı, 2016).

Gündeşli (2016), iki yıl süreyle Gemlik çeşidine yapraktan farklı dozlarda bor uygulayarak meyve tutma düzeylerini incelemiştir. Bitkilere ilkbaharda çiçeklenme başlamadan üç hafta önce yapraktan üç farklı dozda bor uygulanmasının (250 ppm, 500 ppm, 750 ppm), meyve tutma oranında kontrole göre artış sağladığı, somak sayısı ile çiçek verimliliğinin %50 oranında arttığı rapor edilmiştir. Uygulama yapılan 250 ppm ve 500 ppm bor dozlarının kontrole göre verimde yüksek oranlarda artış sağladığına da dikkat çekilmiştir.

Süzer ve Çulhacı (2017), kuru tarla koşullarında, farklı organomineral gübreler ile çiftçi uygulaması olan inorganik kompoze gübrelerin ekmeçlik buğdayda verim üzerine etkilerini incelemiştir. Sonuç olarak, kuru koşullarda yetiştirilen kışık ekmeçlik buğdayda birim alandan en yüksek tane verimi elde etmek için tabana organomineral gübrenin, üstten ise inorganik gübrenin orantılı bir şekilde uygulanması tavsiye edilmiştir. Benzer şekilde yine buğdayda, kimyasal ve organomineral gübre uygulamalarının verim ve kalite kriterleri üzerine etkilerinin karşılaştırıldığı başka bir çalışma sonucunda, en yüksek tane verimi için 16-15+OM ile %26 Azot+OM içerikli organomineral gübrelerin birlikte uygulanması gerektiği bildirilmiştir (Atıcı, 2020).

Soğan yetiştiriciliğinde organomineral (OMG) ve mineral gübrelerin (MG) 6 farklı kombinasyonunun verim ve kalite üzerine etkilerini araştıran Daş (2020), organomineral gübrelerin, mineral gübrelerle kombine edilerek uygulanmasının baş soğan yetiştiriciliğinde verim, kalite ve bitki besleme üzerine olumlu etkiler yaptığını gözlemlemiştir. Ayrıca organomineral ve mineral gübrenin eşit düzeyde uygulandığı kombinasyonunun (OMG %50 + MG %50), tek başına mineral gübre uygulamasına göre daha başarılı sonuçlar verdiğine de dikkat çekilmiştir.

Ataman (2021), Kilis ilinde yetiştirilen Kilis Yağlık, Saurani, Arbequina ve Gemlik zeytin çeşitlerinden farklı hasat zamanlarında aldığı meyve örneklerinde yaptığı analizlerde, tane özellikleri ve yağ oranı açısından farklılıklar olduğunu ortaya koymuştur. Genel olarak Ekim ayından Aralık ayına doğru ölçülen parametrelerde artışlar olduğu, bunun da nedeninin metrekaresine düşen yağışların artmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir. Başka bir deyimle tanelerin irileştiği, yağ miktarının arttığı bildirilmiştir. Denemedeki en küçük meyveleri Arbequina, en büyük meyveleri ise Saurani çeşitlerinin ürettikleri tespit edilmiştir. Temmuz ayından itibaren birer ay aralarla beş farklı fizyolojik dönemde hasat edilen Çekişte, Memecik, Yamalak sarısı, Eşek zeytini ve Gemlik zeytin çeşitlerine ait meyvelerde incelemeler yapan Gülcemal (2021), çalışmada; meyve eni ve boyu, çekirdek eni ve boyu, toplam meyve ağırlığı, meyve et ağırlığı, çekirdek ağırlığı, meyve et/çekirdek oranı, meyve et sertliği, meyve nem içeriği ile yağ oranı, serbest yağ asitleri içeriği, protein içeriği, serbest aminoasit miktarı, toplam fenolik ve flavonoid madde içeriği, klorofil ve karatenoid miktarları, tokoferol, çözünebilir ve indirgen şeker miktarlarını belirlemiştir. Araştırmacı Temmuz ayından Kasım ayına doğru incelenen bazı parametrelerde önemli düzeyde fark yaratacak şekilde artışlar olduğuna dikkat çekmiştir. Bu bağlamda meyve ve çekirdek boyutlarında artışlar olduğu, meyve et sertliği ile meyve

nem içeriğinde azalmalar görüldüğü bildirilmiştir. Yağ oranlarında artış, çözünebilir şeker, indirgen şeker, toplam çözünebilir protein ve klorofil miktarlarında azalış tespit edilmiştir.

Sarı (2021), Güney Ege Bölgesi'nde dokuz ilçedeki bahçeden (Çine, Koçarlı, Söke, Bayındır, Milas, Fethiye, Bordum, Torbalı, Selçuk) aldığı, Memecik zeytin çeşidine ait örneklerde yaptığı pomolojik analizlerde; en iri meyvelerin Bayındır ve Çine, en küçük meyvelerin ise Koçarlı ve Fethiye ilçelerinde olduğunu bildirmiştir.

Turan (2022), Kilis Yağlık zeytin çeşidinde boncuklanmanın meyve yağ oranı ve kalitesi üzerine etkilerini, Kilis merkez (Ekrem Çetin, Küplüce ve Söğütlüdere) ve ilçelerinde (Elbeyli, Musabeyli ve Polateli) belirlenen altı farklı lokasyonda yürütmüştür. Çalışmada ağaçların boncuklanma durumu, yaprak boyutu, somak ağırlığı, somaklardaki meyve ağırlığı, meyvesiz somak ağırlığı, boncuklu meyve ağırlığı, boncuklu meyve oranı ve sayısı, kuzey ve güney yöndeki meyve sayısı, meyve eni, boyu ve ağırlığı belirlenmiştir. Ayrıca, bahçelerden tek hasatta alınan zeytinlerden elde edilen zeytinyağlarının yağ oranı, serbest asitlik derecesi ve yağ asitleri kompozisyonları incelenmiştir. Sonuç olarak; fizyolojik bir olay olan boncuklanmanın çevre koşullarından etkilendiği, yağ kalitesi üzerinde olumsuz etkisinin bulunmadığı, ancak küçük meyve oluşumu nedeniyle tane veriminin azaldığı belirlenmiştir.

Kömürcü (2022), Ayvalık zeytin çeşidinde yavaş salınımlı gübre uygulamalarının meyve verim ve kalite özellikleri üzerine etkileri konusundaki çalışmasında, ağaç başına verimin kontrol grubunda 32.30 kg olduğunu bildirmiştir. Uygulama dozları ağaç başına verime etki yapmış olup, en yüksek verim 48.33 kg ile 500 g dozundan elde edilmiştir. Meyve ağırlığı kontrol grubunda 3.14 g olarak gerçekleşirken, 500 g dozunda 4.15 g olarak tespit edilmiştir.

Şahin (2023), Çanakkale'nin Eceabat ilçesinde yetiştiriciliği yapılan Arbequina, Ayvalık ve Gemlik zeytin çeşitlerinin pomolojik özellikleri ile zeytinyağlarında bazı biyokimyasal özellikleri belirlediği çalışmasında, zeytinleri Ekim ayında hasat etmiştir. Söz konusu zeytin meyvelerinde; meyve eni, boyu, ağırlığı, çekirdek eni ve ağırlığı, olgunlaşma indeksi, meyve/et oranı, meyve indeksi analizleri yapılmıştır. Zeytin meyvelerinden elde edilen yağlarda ise peroksit değeri, toplam polifenol içeriği, ultraviyolede özgül absorban, kırılma indisi, serbest yağ asitleri içeriği, iyot değeri, yağ asidi metil esterlerinin bileşimi gibi analizler gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, peroksit değeri, toplam fenol değerleri, UV absorban değerleri, kırılma indisi, serbest asitlik ve iyot sayısı değerlerinin Türk Gıda Kodeksi ve pirina yağı tebliğinde natürel sızma zeytinyağları için olması gereken değerlere uygunluk gösterdiği görülmüştür.

Bu çalışmanın yürütüldüğü Osmaniye, zeytin dikili alanlarının en hızlı geliştiği illerden birisidir. Osmaniye ilinde zeytin üretimi ve alanı bakımından Merkez, Kadirli ve Düziçi ilçeleri ön plana çıkmaktadır. Osmaniye ilinin Düziçi İlçesinde zeytin tarımında önemli atılımlar gerçekleşmektedir.

Bu çalışma, Ülkemizde yetiştiriciliği yaygın olarak yapılan Gemlik zeytin çeşidinde, Osmaniye İli Düziçi İlçesi'nde rakımı 400 m olan çiftçi bahçesinde gerçekleştirilmiştir. Deneme, sulanan ve sulanmayan koşullarda yetiştirilen Gemlik zeytin çeşidine, çiçeklenme öncesi ve sonrası dönemlerde yapraklardan yapılan farklı mineral ve organomineral gübre uygulamalarının özellikle sofralık zeytin yetiştiriciliğinde ön plana çıkan bazı meyve kalite kriterleri üzerine etkilerini belirlemek amacıyla 2019-2020 yılı yetiştirme sezonunda yürütülmüştür.

Materyal ve Yöntem

Bu çalışma, 2019-2020 yetiştirme sezonunda, Osmaniye ili Düziçi ilçesi Yeniceharuniye mahallesinde, deniz seviyesinden yüksekliği 400 m, koordinatları 36°28' N – 37°16' E olan çiftçiye ait bir zeytin bahçesinde yürütülmüştür. Pomolojik analizler Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü laboratuvarında yapılmıştır.

Denemede, bitkisel materyal olarak dikim aralığı 6x6 m olan 13 yaşındaki Gemlik zeytin çeşidi kullanılmıştır. Denemenin yürütüldüğü bahçede zeytin ağaçları 2018 yılında hasattan sonra budanmıştır. Bahçede hastalık ve zararlılara karşı talimatlara uygun bir şekilde mücadele yapılmıştır.

Çalışmada sulanan ve sulanmayan ağaçlara, çiçeklenme öncesi ve sonrası dönemlerde, yapraktan 5 farklı gübre ($\text{Üre}+\text{MgSO}_4$, $\text{KNO}_3+\text{H}_3\text{BO}_3+\text{ZnSO}_4$ ile yeni organomineral gübrelerden ticari isimleri Raykat Start-300cc/100lt su, Raykat Growth-300cc/100lt su ve Fitomare-300cc/100lt su) ile Kontrol (su) uygulaması yapılmıştır. Uygulamalar 3 tekerrürlü ve her tekerrürde 1 ağaç olacak şekilde düzenlenmiştir. Denemede toplam 72 ağaç kullanılmıştır. Sulanan ve sulanmayan parseller arasında izolasyona dikkat edilmiştir.

Materyal

Denemede bitkisel materyal olarak, Osmaniye ilinde en fazla yetiştiriciliği yapılan “Gemlik” zeytin çeşidi kullanılmıştır. Çeşidin meyveleri orta büyüklükte olup, yuvarlağa yakın silindirdir. Erken yaşta meyveye yatan bu çeşidin verimi yüksek ve düzenlidir. Siyah sofralık olarak değerlendirilen en önemli çeşittir. Bu çeşidin yüksek adaptasyon yeteneği ve düzenli ürün vermesi nedeniyle Ülkemizdeki geniş bir yayılma alanına sahiptir.

Deneme bahçesinde her ağaca taban gübresi olarak 750 g 18:46:0 DAP gübresi (%18 azot, %46 fosfor) verilmiştir. Söz konusu gübreleme çiftçi tarafından yapılan rutin bir uygulama olup, bahçeden uygulama öncesi alınan yaprak örneklerinde çok az düşük seviyedeki bor elementi dışında bütün makro ve mikro besin elementlerinin yeterli olması bahçenin oldukça bakımlı bir bahçe olduğunu göstermiştir. Bu nedenle çalışmada yenilik olarak ağaçlara farklı mineral ve organomineral sıvı gübreler çiçeklenmeden önce veya sonra tek doz olmak üzere bir defa yapraktan uygulanmıştır. Kontrol ağaçlara sadece su püskürtülmüştür.

Denemede organomineral gübre uygulamaları olarak, Atlantica Agricola firmasına ait NPK'lı sıvı 3 adet organomineral gübre firmanın çiftçi için önerdiği talimata göre 300cc/100lt su olacak şekilde; $\text{ÜRE}+\text{MgSO}_4$ uygulaması, üreden %0.5'lik, magnezyum sülfattan %0.5'lik dozlar karıştırılarak; $\text{KNO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{ZnSO}_4$ uygulaması ise, her üç gübrenin %0.5'lik dozları karıştırılarak yapraktan uygulanmıştır.

Organomineral gübrelere ait bilgiler aşağıda sunulmuştur.

Raykat Start içeriğinde; serbest amino asitler % 4, mannitol % 0.1, toplam azot (N) % 6, nitrik azot (N) % 4.3, organik azot (N) % 0.9, amonyum azotu (N) % 0.8, fosfor pentaoksit (P_2O_5) suda çözünür % 4.0, potasyum oksit (K_2O) suda çözünür % 3, demir (Fe) EDDHA % 0.1, bor (B) suda çözünür % 0.03, çinko (Zn) EDTA % 0.02 bulunmaktadır.

Raykat Growth içeriğinde; serbest amino asitler %4, mannitol %0.1, toplam azot (N) %6, nitrik azot (N) %4.3, organik azot (N) %0.9, amonyum azotu (N) %0.8, fosfor pentoksit (P_2O_5) suda çözünür %4.0, potasyum oksit (K_2O) suda çözünür % 3, demir (Fe) EDDHA %0.1, bor (B) suda çözünür %0.03, çinko (Zn) EDTA %0.02 , molibden (Mo) suda çözünür %0.01, manganez (Mn) EDTA %0.07, bakır (Cu) EDTA %0.01 bulunmaktadır.

Fitomare içeriğinde; mannitol %0.5, serbest amino asitler %2, toplam azot (N) %5.5, organik Azot (N) %0.4, nitrik (N) azot %2.3, amonyak (N) azot %2.8, fosfor pentaoksid (P_2O_5) suda çözünür %3, suda çözünür potasyum oksit (K_2O) %3.5, suda çözünür bor (B) %0.35, suda çözünür molibden (Mo) %0.2 bulunmaktadır.

Metot

Sulama Uygulamaları: Denemede toplam 72 ağaç kullanılmıştır. Denemede kullanılan zeytin ağaçlarının yarısı sulanıp yarısı sulanmamıştır.

Sulama yapılan uygulamalarda 36 ağaca damlama sulama sistemi kullanılarak; Ağustos ayı sonu, Eylül ayı ortası ve Ekim ayı başında olmak üzere 3 kez sulama yapılmıştır. Bu uygulamaların zamanları ve süreleri çiftçinin önceki tecrübelerine göre gerçekleştirilmiştir.

Sulama yapılmayan uygulamalarda ise 36 ağaca sadece yetiştirme sezonu boyunca gerçekleşen yağışlar dikkate alınmıştır. “Osmaniye Meteoroloji Müdürlüğü Düziçi İklim İstasyonu” nun 2019 ve 2020 yılı kayıtlarına göre; 2019 yılında en düşük sıcaklık Ocak ayında -1.5°C , en yüksek sıcaklık Mayıs

ayında 38.1°C, ortalama sıcaklık 18.65°C, toplam yağış miktarı 842.2 mm, ortalama nispi nem %61.8 olarak tespit edilmiştir. 2020 yılında en düşük sıcaklık Şubat ayında -5.6°C, en yüksek sıcaklık Eylül ayında 43.4°C, ortalama sıcaklık 18.87°C, toplam yağış miktarı 613.1 mm, ortalama nispi nem %60.4 olarak ölçülmüştür. Özellikle ağaçların suya ihtiyaç duyduğu yaz aylarındaki (Haziran-Eylül) yağışların çok az olması bu koşullardaki ağaçların sulanmayan ve neredeyse kurak koşullarda yetiştiriciliği yansıttığı düşünülmektedir.

Yapraktan yapılan gübre uygulamalarında Ferti-Vant organik içerikli yayıcı yapıştırıcı kullanılmıştır. Kontrol ve gübre uygulamaları, çiçeklenme öncesi 14 Mart 2020 tarihinde ya da çiçeklenme sonrası 22 Mayıs 2020 tarihinde tek doz olmak üzere sabah saatlerinde, otomatik sırt pompası kullanılarak yapılmıştır.

İncelenen Parametreler

Her tekerrürde 50 adet zeytin meyvesinin 0.05 grama duyarlı terazide tek tek tartılmasıyla meyve ağırlığı (g); meyvenin orta eksenindeki en geniş mesafeden dijital kumpas ile meyve eni (mm); meyvenin stil ucu ile meyve sapı arasındaki mesafeden dijital kumpas ile meyve boyu (mm); meyve boy değerlerinin meyve en değerlerine bölünmesiyle meyve indeksi; meyvenin çekirdekleri çıkarıldıktan sonra meyve etinin 0.05 grama duyarlı terazide tartılmasıyla meyve et ağırlığı (g); meyvenin çekirdeklerinin 0.05 grama duyarlı terazide tartılması çekirdek ağırlığı (g) ölçülmüş olup, meyve et ağırlığının tüm meyve ağırlığına bölünmesiyle de meyve et oranı (%) hesaplanmıştır.

Çalışmada; sulama, gübreleme ve uygulama zamanı olmak üzere üç faktör incelenmiş olup, "Tesadüf Bloklarında Faktöriyel Düzen" deneme desenine göre 3 tekerrürlü her tekerrürde 1 ağaç olacak şekilde kurulmuştur. Toplamda 72 ağaç kullanılmıştır. Analizlerde her tekerrürde 50 adet meyve kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen verilere JMP istatistik paket programı kullanılarak varyans analizi uygulanmış ve farklıların saptanmasında LSD testinden yararlanılmıştır. Hesapla bulunan yüzde değerler birbirlerine yakın olduğundan açı transformasyonu uygulanmadan varyans analizi yapılmıştır.

Bulgular ve Tartışma

Düziçi'nde sulama yapılan ve yapılmayan koşullarda yetiştirilen Gemlik zeytin çeşidine, çiçeklenme öncesi ve sonrası dönemlerde, yapraktan yapılan farklı mineral ve organomineral sıvı gübrelerin meyve kalite özellikleri üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmadan elde edilen sonuçlar, aşağıda alt başlıklar ve tablolar halinde sunulmuş ve tartışılmıştır.

Meyve Ağırlığı (g)

Sulama ile farklı dönemlerde gübre uygulamalarının Gemlik zeytin çeşidinde meyve ağırlık değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Meyve ağırlık değeri üzerine sulamanın etkisi istatistiksel olarak önemli bulunurken, farklı gübre uygulamalarının ve gübrelerin uygulanma dönemlerinin teksele etkileri ile bütün faktörlerin ikili ve üçlü interaksiyonları arasındaki farklar önemsiz olmuştur.

Deneme kapsamında incelenen Gemlik zeytin çeşidinin meyve ağırlık değerleri sulama yapılan koşullarda ortalama 3.9 g iken, sulama yapılmayan ağaçlardan ortalama olarak 2.4 g ağırlığında meyveler derilmiştir. Sulama yapılan ağaçların meyve ağırlığı, sulanmayan koşullarda yetiştirilen ağaçlara göre % 62.5 daha fazla olmuştur. Bu sonuçlar Gemlik zeytin çeşidinde sulamanın meyve ağırlığı üzerine 1.62 kattan fazla olumlu etki yaptığını göstermiştir.

En yüksek meyve ağırlık değeri 3.7 g olarak Üre+MgSO₄ ile Fitomare gübre uygulamalarından elde edilmiştir. Bu uygulamaları Raykat Start (2.9 g), Raykat Growth (2.9 g), Kontrol (2.9 g) ve KNO₃+H₃BO₃+ZnSO₄ (2.8 g) uygulamaları izlemiştir. Yapraktan yapılan gübre uygulamalarının en yüksek ve en düşük değeri arasındaki fark 0.9 g olmuştur.

Gübre Uygulaması X Sulama etkileşiminde, en ağır meyveleri (4.9 g), sulama yapılan Fitomare organomineral gübre sağlamıştır. Söz konusu uygulamayı sulama yapılan Üre+MgSO₄ (4.2 g)

izlemiştir. En düşük değer (1.9 g) sulama yapılmayan Kontrol grubundan elde edilmiştir. Gübre uygulaması sulama ile birlikte 3.4 g ile 4.9 g ağırlığında zeytin meyvelerinin oluşmasını sağlamıştır. Sulanmayan koşullarda Üre+MgSO₄ gübresi, 3.3 g ağırlığında zeytin meyveleri üretirken, sulanmayan ve gübre verilmeyen Kontrol uygulamasına (1.9 g) göre meyve iriliğini iki kata (1.73 kat) yakın arttırmıştır.

Tablo 1. Sulanan ve Sulanmayan Koşullarda Yetiştirilen Gemlik Zeytin Çeşidine, Çiçeklenme Öncesi ve Sonrası Dönemlerde Yapıktan Yapılan Gübre Uygulamalarının Meyve Ağırlık Değerleri (g)

Uygulama	Uygulama Dönemi	Sulama		Uyg x Uyg Dönemi	Uygulama Ort.
		Var	Yok		
Kontrol	Ç. Öncesi	4.4	1.9	3.1	2.9
	Ç. Sonrası	3.5	1.9	2.7	
Uyg x Sulama		3.9	1.9		
Üre+ MgSO ₄	Ç. Öncesi	4.4	4.3	4.4	3.7
	Ç. Sonrası	4.0	2.2	3.1	
Uyg x Sulama		4.2	3.3		
KNO ₃ +	Ç. Öncesi	3.4	2.2	2.8	2.8
H ₃ BO ₃ +ZnSO ₄	Ç. Sonrası	3.8	1.7	2.8	
Uyg x Sulama		3.6	2.0		
Raykat Start	Ç. Öncesi	3.6	2.4	3.0	2.9
	Ç. Sonrası	3.4	2.4	2.9	
Uyg x Sulama		3.5	2.4		
Raykat Growth	Ç. Öncesi	3.8	2.4	3.1	2.9
	Ç. Sonrası	3.0	2.5	2.7	
Uyg x Sulama		3.4	2.4		
Fitomare	Ç. Öncesi	6.0	2.4	4.2	3.7
	Ç. Sonrası	3.8	2.7	3.3	
Uyg x Sulama		4.9	2.5		
Sulama Ort.		3.9 A	2.4 B		
LSD _{sulama} *** ² : 0.47		LSD _{dönem} : Ö.D.		LSD _{sul x dön} : Ö.D.	
LSD _{uygxdön} : Ö.D.		LSD _{uygxsul} : Ö.D.		LSD _{uygxdönxsul} : Ö.D.	

Ortalamalar arasındaki farklar ayrı harflerle gösterilmiştir.

*Ö.D.: Önemli Değil, ***: P≤0,001; **: P≤0,01; *: P≤0,05.*

Gübre Uygulaması X Dönem etkileşiminde, en yüksek meyve ağırlıklarını, çiçeklenme öncesi Üre+MgSO₄ uygulaması 4.4 g olarak verirken, Fitomare organomineral gübre 4.2 g ağırlığında meyvelerin elde edilmesini sağlamıştır. En düşük değer 2.7 g olarak çiçeklenme sonrası Kontrol ve Raykat Growth uygulamalarından alınmıştır.

Denemedeki en ağır meyveler, çiçeklenme öncesi sulama yapılan Fitomare uygulamasında 6.0 g; en hafif meyveler ise çiçeklenme sonrası sulama yapılmayan KNO₃+H₃BO₃+ZnSO₄ gübre uygulamasında 1.7 g olarak elde edilmiştir. Söz konusu iki değer arasında 4.3 g'lık bir fark vardır.

Denemede, meyve ağırlığında meydana gelen farklılığın temel nedeninin sulama olduğu gözlenmiştir. Ancak sulamanın Fitomare organomineral gübre uygulaması ile birlikte daha etkin olduğu, sulama yapılmayan koşullarda ise Üre+MgSO₄ gübresinin diğer uygulamalardan daha ağır meyvelerin elde edilmesini sağladığı gözlenmiştir. Zeytinlerde meyvenin tane iriliği, çeşide, ağacın yaşına, ağacın bulunduğu bölgenin iklim ve coğrafi koşullarına, yapılan tarımsal uygulamalara ve periyodisite gösterip göstermemesine göre değişebilmektedir (Kiritsakis ve Markakis, 1988). Canözer (1991), İzmir'de yürüttüğü çalışmada, deneme kapsamında incelediği zeytin çeşitlerinin meyve ağırlıklarının 1.76-7.50 g arasında değiştiğini, Gemlik çeşidinde ise bu değeri 3.72 g olarak ölçtüğünü bildirmiştir. Yapılan bu çalışmada söz konusu değere sulama koşullarında ulaşılabilmektedir. Patumı vd. (2002), zeytinde yaptığı çalışmada olgunlaşmayla birlikte su içeriğinin artmasına bağlı olarak meyve boyunda ve ağırlığında artışların başladığını tespit etmişlerdir. Ekinci (2010), Domat, Ayvalık, Gemlik

ve Memecik, Gökçeada zeytin çeşitlerinin meyve ağırlıklarının en yüksek 9.75 g olarak Domat çeşidinde olduğunu ve bu değeri sırasıyla Gemlik (5.40 g), Ayvalık (4.87 g) ve Memecik (4.80 g) çeşitlerinin izlediğini rapor etmiştir. Ekinci (2010)'nin Gemlik çeşidine ait sonuçları, çiçeklenme öncesi sulama yapılan Fitomare uygulamasından elde edilen değere yakın seyretmiştir. Kutlu vd. (2011), Gemlik çeşidinde yaptıkları çalışmada, meyve ağırlık değerlerini 2006 yılında 4.31-4.66 g, 2007 yılında ise 2.17-3.31 g olarak bulmuşlardır. Sarı (2021), Memecik zeytin çeşidinde meyve ağırlık değerlerinin birinci deneme yılında 2.48 g (Çine ilçesi) ile 6.13 g (Selçuk ilçesi), ikinci deneme yılında 2.85 g (Koçarlı ilçesi) ile 5.78 g (Bayındır ilçesi) arasında değiştiğini tespit etmiştir. Bu çalışmalar meyve ağırlık değerlerinin yıllara ve lokasyonlara göre önemli düzeyde değişebildiğini açıkça göstermektedir. Bu görüş Kiritsakis ve Markakis (1988) tarafından daha önce de bildirilmiştir. Berk (2019), farklı zeytin çeşitleriyle yaptığı çalışmada Gemlik çeşidinin meyve ağırlık değerini 4.49 g olarak belirlemiştir. Ataman (2021), Kilis ilinde yetiştirilen farklı zeytin çeşitlerinin meyve ağırlık değerlerinin 2.21-9.04 g arasında dağılım gösterdiğini, Aralık ayında Gemlik çeşidinde bu değeri 7.53 g olarak ölçtüğünü bildirmiştir. Gülcemal (2021), Gemlik zeytin çeşidinde meyve ağırlığını Temmuz ayında 2.57 g, Kasım ayında 3.75 g olarak belirlemiştir. Şahin (2023), Çanakkale'nin Eceabat ilçesinde Gemlik çeşidinin meyve ağırlığını 4.73 g olarak belirlemiştir. Söz konusu değerlere Osmaniye/Düziçi koşullarında tamamlanan bu çalışmada sulama yapılan Fitomare ve Üre+MgSO₄ gübre uygulamaları ile ulaşılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalar ile yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar birbirlerine yakın seyretmiş olup, sulamayla zeytinde meyve ağırlığının önemli ölçüde arttığı, bazı gübre uygulamalarının iriliğin artmasına daha da fazla katkı sağladığı gösterilmiştir.

Meyve Eni (mm)

Gemlik zeytin çeşidinde sulama ile farklı dönemlerde gübre uygulamalarının meyve en değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Meyve en değeri üzerine deneme kapsamında incelenen 3 faktörün hem basit hem de ikili ve üçlü interaksiyonları arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur.

Tablo 2. Sulanan ve Sulanmayan Koşullarda Yetiştirilen Gemlik Zeytin Çeşidine, Çiçeklenme Öncesi ve Sonrası Dönemlerde Yapıktan Yapılan Gübre Uygulamalarının Meyve En Değerleri (mm)

Uygulama	Uygulama Dönemi	Sulama		Uyg x Uyg Dönemi	Uygulama
		Var	Yok		
Kontrol	Ç. Öncesi	17.7	12.6	15.1	14.9
	Ç. Sonrası	16.1	13.1	14.6	
Uyg x Sulama		16.9	12.8		
Üre+ MgSO ₄	Ç. Öncesi	31.2	14.0	22.6	19.1
	Ç. Sonrası	17.5	13.6	15.5	
Uyg x Sulama		24.3	13.8		
KNO ₃ + H ₃ BO ₃ +ZnSO ₄	Ç. Öncesi	16.1	13.8	14.9	14.8
	Ç. Sonrası	16.7	12.6	14.7	
Uyg x Sulama		16.4	13.2		
Raykat Start	Ç. Öncesi	16.2	14.3	15.3	15.2
	Ç. Sonrası	16.4	14.1	15.2	
Uyg x Sulama		16.3	14.2		
Raykat Growth	Ç. Öncesi	30.0	14.3	22.2	18.6
	Ç. Sonrası	15.6	14.3	15.0	
Uyg x Sulama		22.8	14.3		
Fitomare	Ç. Öncesi	17.3	14.3	15.8	15.8
	Ç. Sonrası	16.9	14.8	15.9	
Uyg x Sulama		17.1	14.6		
Sulama Ort.		19.0	13.8		
LSD _{sulama} : Ö.D ¹	LSD _{dönem} : Ö.D.	LSD _{sulxdön} : Ö.D.	LSD _{uyg} : Ö.D		
LSD _{uygxdön} : Ö.D.	LSD _{uygxsul} : Ö.D	LSD _{uygxdönxsul} : Ö.D.			

Ö.D.: Önemli Değil

Sulama yapılan ağaçlardan meyve eni ortalama 19.0 mm olan zeytinler alınırken, sulama yapılmayan ağaçlardan ortalama 13.8 mm enine sahip meyveler hasat edilmiştir.

En yüksek meyve en değeri (19.1 mm) Üre+MgSO₄ gübre uygulamasından elde edilmiş ve bunu yakın bir değerle Raykat Growth (18.6 mm) organomineral gübre uygulaması izlemiştir. Gübre uygulamalarından; Fitomare 15.8 mm, Raykat Start 15.2 mm, Kontrol 14.9 mm ve KNO₃+H₃BO₃+ZnSO₄ 14.8 mm gibi birbirlerine yakın meyve enine sahip zeytinler üretmişlerdir.

Gübre Uygulama X Sulama etkileşiminde, en yüksek meyve eni (24.3 mm) sulama yapılan Üre+MgSO₄ gübre uygulamasından alınmıştır. Bu uygulamayı Raykat Growth organomineral gübre (22.8 mm) izlemiştir. En düşük değer sulama yapılmayan Kontrol grubundan (12.8 mm) elde edilmiştir.

Meyve eni en yüksek 31.2 mm olarak çiçeklenme öncesi sulama yapılan Üre+MgSO₄ gübre uygulamasından alınmıştır. Bu değeri ona çok yakın meyve en değerine sahip meyveler oluşturan sulama yapılan, çiçeklenme öncesi, Raykat Growth organomineral gübre uygulaması 30.0 mm ile izlemiştir. En düşük değer ise 12.6 mm olarak sulama yapılmayan koşullardaki çiçeklenme sonrası KNO₃+H₃BO₃+ZnSO₄ ile çiçeklenme öncesi Kontrol uygulamalarından elde edilmiştir.

Denemede, her ne kadar istatistiksel olarak önemli olmasa da; meyve eninde meydana gelen farklılıkların sulama ve gübrelemeden kaynaklandığı görülmüştür. Sulama yapılan koşullarda Üre+MgSO₄, Raykat Growth gübre uygulamalarının söz konusu parametre üzerine fazla etki yaptığı dikkati çekmiştir. Sulama yapılmayan koşullarda ise Fitomare organomineral gübrenin (14.6 mm) diğer uygulamalardan daha iyi değerler ortaya koyduğu gözlemlenmiştir.

Canözer (1991), Gemlik çeşidinde meyve en değerini 17.9 mm, boy değerini ise 22.3 mm boy olarak ölçtüğünü bildirmiştir. Kaynaş vd. (1996), meyve en değerlerini, Halhalı çeşidinde 16.80 mm, Gemlik çeşidinde ise 16.50 mm olarak tespit etmişlerdir. Ekinci (2010) meyve en değerini en fazla Domat çeşidinde 20.33 mm, en az 16.65 mm ile Gökçeada çeşidinde belirlemiştir. Aynı çalışmadaki ölçümlerde Gemlik çeşidinde meyve en değeri 18.18 mm olarak saptanmıştır. Ataman (2021), meyve en değerini Gemlik çeşidinde 17.41 mm, Arbequina çeşidinde ise 13.70 mm olarak tespit etmiştir. Gülcemal (2021), Gemlik zeytin çeşidinde meyve en değerini Temmuz ayında 15.21 mm, Kasım ayında 17.28 mm olarak belirlemiştir. Sarı (2021), Güney Ege ilçelerinde Memecik zeytin çeşidinin meyve en değerlerinin önemli farklılıklar gösterdiğini, birinci deneme yılında 13.76 mm (Çine ilçesi) ile 19.61 mm (Selçuk ilçesi) arasında değiştiğini, ikinci deneme yılında ise 15.58 mm (Selçuk ilçesi) ile 19.38 mm (Bayındır ilçesi) arasında değiştiğini bildirmiştir. Başka bir deyimle aynı çeşitte bile meyve en değerlerinin yıllara, yakın da olsa farklı ekolojilere, bakım koşullarına göre önemli düzeyde değişiklikler gösterdiği ifade edilebilir. Turan (2022), Kilis Yağlık zeytin çeşidinde meyve en değerlerinin Kilis/Küplüce'de 13.11 mm ile Kilis/Elbeyli'de 17.40 mm arasında dağılım gösterdiği rapor edilmiştir. Şahin (2023), Çanakkale'nin Eceabat ilçesinde Gemlik çeşidinin meyve en değerini 18.19 mm olarak belirlemiştir.

Osmaniye/Düziçi koşullarında tamamlanan bu çalışmada 12.6 mm ile 31.2 mm arasında dağılım gösteren meyve en değerlerinin, daha önce sonuçlandırılan çalışmalardan bazı uygulamaların etkileriyle düşük kaldığı ve fakat sulama, gübreleme gibi uygulamaların etkileriyle o değerlerden oldukça yüksek düzeylerde seyrettiği dikkati çekmiştir.

Meyve Boyu (mm)

Zeytinlerin meyve boy değerleri Tablo 3'te verilmiştir. Meyve boy değeri üzerine deneme kapsamında incelenen 3 faktörün hem basit hem de ikili ve üçlü interaksiyonları arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur.

Meyve boy değerleri sulama yapılan koşullarda ortalama 25.2 mm, sulama yapılmayan ağaçlarda ise ortalama 22.5 mm olarak ölçülmüştür.

Tablo 3. Sulanan ve Sulanmayan Koşullarda Yetiştirilen Gemlik Zeytin Çeşidine, Çiçeklenme Öncesi ve Sonrası Dönemlerde Yapıktan Yapılan Gübre Uygulamalarının Meyve Boy Değerleri (mm)

Uygulama	Uygulama Dönemi	Sulama		Uyg x Uyg Dönemi	Uygulama
		Var	Yok		
Kontrol	Ç. Öncesi	23.8	19.0	21.4	20.8
	Ç. Sonrası	21.0	19.3	20.1	
Uyg x Sulama		22.4	19.2		
Üre+ MgSO ₄	Ç. Öncesi	39.7	20.5	30.1	25.8
	Ç. Sonrası	22.7	20.1	21.4	
Uyg x Sulama		31.2	20.3		
KNO ₃ + H ₃ BO ₃ +ZnSO ₄	Ç. Öncesi	21.8	20.1	21.0	25.0
	Ç. Sonrası	38.4	19.6	29.0	
Uyg x Sulama		30.1	19.9		
Raykat Start	Ç. Öncesi	22.3	20.4	21.4	24.7
	Ç. Sonrası	22.1	33.9	28.0	
Uyg x Sulama		22.2	27.2		
Raykat Growth	Ç. Öncesi	23.1	21.1	22.1	24.9
	Ç. Sonrası	21.3	34.0	27.6	
Uyg x Sulama		22.2	27.6		
Fitomare	Ç. Öncesi	23.0	20.3	21.7	21.9
	Ç. Sonrası	22.7	21.3	22.0	
Uyg x Sulama		22.9	20.8		
Sulama Ort.		25.2	22.5		
LSD _{sulama} : Ö.D ¹		LSD _{dönem} : Ö.D.	LSD _{sul x dön} : Ö.D.	LSD _{uyg} : Ö.D	
LSD _{uygxdön} : Ö.D.		LSD _{uygxsul} : Ö.D	LSD _{uygxdönxsul} : Ö.D.		

Ö.D.: Önemli Değil

En yüksek meyve boyu Üre+MgSO₄ gübre uygulamasında 25.8 mm olarak elde edilmiştir. Bu değeri sırasıyla KNO₃+H₃BO₃+ZnSO₄ (25.0 mm), Raykat Growth (24.9 mm) ve Raykat Start (24.7 mm) gübre uygulamaları birbirlerine yakın seyreden meyve boy değerleriyle takip etmiştir. Öte yandan Fitomare organomineral gübre uygulaması 21.9 mm meyve boyuna sahip zeytinler ile en düşük düzeydeki (20.8 mm) değeri veren Kontrol uygulamasına yakın değerler alınmasına neden olmuştur.

Gübre Uygulama X Sulama etkileşiminde, en yüksek meyve boyu (31.2 mm) sulama yapılan Üre+MgSO₄ gübre uygulamasından alınırken, en düşük değer sulama yapılmayan Kontrol grubundan (19.2 mm) elde edilmiştir.

Meyve boyunda en yüksek değer sulama yapılan çiçeklenme öncesi Üre+MgSO₄ uygulamasından 39.7 mm olarak, en düşük değer ise sulama yapılmayan çiçeklenme öncesi Kontrol uygulamasından 19.0 mm olarak ölçülmüştür. Söz konusu iki değer arasında 2 kattan daha fazla bir fark vardır.

Genel olarak, sulama yapılan koşullarda Üre+MgSO₄ ve KNO₃+H₃BO₃+ZnSO₄ gübrelerinin meyve boyuna etki yaptığı görülmüştür. Sulama yapılmayan koşullarda ise Raykat Growth organomineral gübrenin (27.6 mm) diğer uygulamalardan daha iyi değerler ortaya koyduğu gözlenmiştir.

Gemlik çeşidinde meyve boy değerini; Kaynaş vd. (1996), 20.60 mm, Ekinci (2010), 23.12 mm, Halil (2019), Kahramanmaraş'ta 21.11 mm, Ataman (2021), Kilis koşullarında 22.17 mm, Gülcemal (2021), 21.75 mm, Şahin (2023), Çanakkale'nin Eceabat ilçesinde 23.37 mm olarak tespit etmişlerdir. Sarı (2021), Güney Ege ilçelerinden Memecik zeytin çeşidine ait meyvelerde boy değerlerinin yıllara ve ilçelere göre önemli varyasyonlar gösterdiğini; birinci deneme yılında 20.43 (Söke ilçesi) mm ile 26.47 (Selçuk ilçesi) mm arasında, ikinci deneme yılında ise 21.39 mm (Koçarlı ilçesi) ile 27.10 mm (Bodrum ilçesi) arasında değiştiğini rapor etmiştir. Turan (2022), Kilis yağlık zeytin çeşidinde en düşük meyve boy değerini 17.10 mm ile Küplüce lokasyonunda belirlerken, bu açıdan en yüksek değeri 21.20 mm

ile Elbeyli'de ölçmüştür. Çalışmalar diğer zeytin çeşitlerinde de meyve boy değerlerinin farklı ekolojilerden ve deneme yıllarından önemli düzeyde etkilendiğini ortaya koymuştur.

Önceki çalışmalardan, Gemlik zeytin çeşidinde meyve boy değerlerinin 20.60 mm ile 23.12 mm arasında dağılım gösterdiği özetlenebilir. Aynı çeşidin sonuçlandırılan bu çalışmada farklı uygulamalara göre 19.0 mm ile 39.7 mm arasında değişen meyve boy değerleri ortaya koyduğu dikkati çekmiştir. Farklı ekoloji, ağaç yaşı, periyodisite vb gibi durumlar dışında bu çalışmadaki sulama ve gübreleme uygulamalarının meyve boyunda önceki çalışmalara göre iki kata yakın fark yarattığı gözlemlenmiştir.

Meyve İndeksi (Boy/En)

Meyve indeks değerleri Tablo 4'de verilmiştir. Meyve indeks değeri üzerine sulama, farklı gübre uygulamaları, gübrelerin uygulanma dönemleri ile bu üç faktörün oluşturduğu ikili ve üçlü etkileşimler arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. Deneme kapsamında incelenen Gemlik zeytin çeşidinde meyve indeksi sulama yapılan ağaçlarda ortalama 1.5, sulama yapılmayan ağaçlarda ortalama 1.6 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda sulama yapılmayan ağaçlardan sulama yapılanlara göre biraz daha oval meyveler elde edildiği düşünülmektedir.

Tablo 4. Sulanan ve Sulanmayan Koşullarda Yetiştirilen Gemlik Zeytin Çeşidine, Çiçeklenme Öncesi ve Sonrası Dönemlerde Yapıktan Yapılan Gübre Uygulamalarının Meyve İndeks Değerleri (Boy/En)

Uygulama	Uygulama Dönemi	Sulama		Uyg x Uyg Dönemi	Uygulama
		Var	Yok		
Kontrol	Ç. Öncesi	1.4	1.5	1.5	1.4
	Ç. Sonrası	1.3	1.5	1.4	
Uyg x Sulama		1.4	1.5		
Üre+ MgSO ₄	Ç. Öncesi	2.3	1.5	1.9	1.6
	Ç. Sonrası	1.3	1.5	1.4	
Uyg x Sulama		1.8	1.5		
KNO ₃ + H ₃ BO ₃ +ZnSO ₄	Ç. Öncesi	1.4	1.5	1.4	1.7
	Ç. Sonrası	2.2	1.6	1.9	
Uyg x Sulama		1.8	1.5		
Raykat Start	Ç. Öncesi	1.4	1.4	1.4	1.6
	Ç. Sonrası	1.4	2.4	1.9	
Uyg x Sulama		1.4	1.9		
Raykat Growth	Ç. Öncesi	1.4	1.5	1.4	1.7
	Ç. Sonrası	1.4	2.5	1.9	
Uyg x Sulama		1.4	2.0		
Fitomare	Ç. Öncesi	1.3	1.4	1.4	1.4
	Ç. Sonrası	1.3	1.4	1.4	
Uyg x Sulama		1.3	1.4		
Sulama Ort.		1.5	1.6		
LSD _{sulama} : Ö.D ¹	LSD _{dönem} : Ö.D.	LSD _{sulxdön} : Ö.D.	LSD _{uyg} : Ö.D		
LSD _{uygxdön} : Ö.D.	LSD _{uygxsul} : Ö.D	LSD _{uygxdönxsul} : Ö.D.			

Ö.D.: Önemli Değil

Çalışmada uygulama dönemlerinin ve farklı gübre uygulamalarının meyve indeksi üzerine etkileri önemli olmamakla birlikte, en yüksek meyve indeks değeri 1.7 olarak KNO₃+H₃BO₃+ZnSO₄ ve Raykat Growth gübre uygulamalarından elde edilmiştir. Kontrol ve Fitomare organomineral gübre uygulamalarından en düşük (1.4) meyve indeks değerleri hesap edilmiştir.

Gübre Uygulama X Sulama etkileşiminde, en yüksek meyve indeks değeri (2.0) sulama yapılmayan Raykat Growth organomineral gübreden alınmıştır. En düşük değer (1.3) ise sulama yapılan Fitomare organomineral gübreden elde edilmiştir.

Denemedeki indeks değeri; en yüksek çiçeklenme sonrası sulama yapılmayan Raykat Growth uygulamasında 2.5 olarak, en düşük değer (1.3) ise çiçeklenme sonrası sulama yapılan Kontrol, Üre+MgSO₄, Fitomare ve çiçeklenme öncesi sulama yapılan Fitomare uygulamalarında tespit edilmiştir.

Canözer (1991), Gemlik çeşidinde meyve indeks değerlerini 1.24, Ayvalık çeşidinde 1.22, Büyük Topak Ulak çeşidinde 1.07, Domat çeşidinde 1.37, Kilis Yağlık çeşidinde 1.17, Memecik ve Uslu çeşitlerinde ise 1.32 olarak hesaplamıştır. Ataman (2021), Kilis’de farklı çeşitlerde yaptığı ölçümlerde meyve indeks değerlerinin 1.015 – 1.354 arasında dağılım gösterdiğini, bu açıdan en düşük değer 1.015 ile Gemlik, en yüksek değer ise 1.354 ile Saurani çeşitlerinden elde edildiğini bildirmiştir. Şahin (2023), Çanakkale’nin Eceabat ilçesinde Gemlik çeşidinin indeks değerini 1.28 olarak hesaplamıştır.

Düziçi koşullarında Gemlik zeytin çeşidinde sonuçlandırılan bu çalışma genel olarak değerlendirildiğinde, sulama yapılan meyvelerin indeks değerleri başka bir deyimle meyve boyunun enine oranında daha yuvarlağa yakın oval şekilli, sulanmayan koşullarda ve bazı gübre uygulamalarında ise daha uzun oval şekilli oldukları, ancak bu sonuçların önceki çalışma sonuçlarından biraz yüksek düzeylerde seyrettiği belirlenmiştir.

Meyve Et Ağırlığı (g)

Sulama ve farklı dönemlerdeki gübre uygulamalarının meyve et ağırlık değerleri Tablo 5’te verilmiştir.

Tablo 5. Sulanan ve Sulanmayan Koşullarda Yetiştirilen Gemlik Zeytin Çeşidine, Çiçeklenme Öncesi ve Sonrası Dönemlerde Yapıktan Yapılan Gübre Uygulamalarının Meyve Et Ağırlık Değerleri (g)

Uygulama	Uygulama Dönemi	Sulama		Uyg x Uyg Dönemi	Uygulama
		Var	Yok		
Kontrol	Ç. Öncesi	3.4	1.1	2.2	2.0AB
	Ç. Sonrası	2.6	1.1	1.8	
Uyg x Sulama		3.0ab ¹	1.1f		
Üre+ MgSO ₄	Ç. Öncesi	3.4	1.5	2.5	2.3A
	Ç. Sonrası	3.0	1.4	2.2	
Uyg x Sulama		3.2a	1.4def		
KNO ₃ + H ₃ BO ₃ +ZnSO ₄	Ç. Öncesi	2.5	1.4	2.0	1.9B
	Ç. Sonrası	2.8	1.1	1.9	
Uyg x Sulama		2.7bc	1.2ef		
Raykat Start	Ç. Öncesi	2.4	1.6	2.0	2.0AB
	Ç. Sonrası	2.4	1.5	2.0	
Uyg x Sulama		2.4c	1.5de		
Raykat Growth	Ç. Öncesi	2.8	1.5	2.2	2.0AB
	Ç. Sonrası	2.2	1.6	1.9	
Uyg x Sulama		2.5c	1.5de		
Fitomare	Ç. Öncesi	3.0	1.6	2.3	2.3A
	Ç. Sonrası	2.9	1.9	2.4	
Uyg x Sulama		3.0ab	1.7d		
Sulama Ort.		2.8 A	1.4 B		
LSD _{sulama} ² : 0.19		LSD _{dönem} : Ö.D.		LSD _{sulxdön} : Ö.D.	
LSD _{uygxdön} : Ö.D.		LSD _{uyg x sul*} : 0.45		LSD _{uygxdönxsul} : Ö.D.	

Ortalamlar arasındaki farklar ayrı harflerle gösterilmiştir.

Ö.D.: Önemli Değil, ***: P≤0,001; **: P≤0,01; *: P≤0,05

Meyve et ağırlığı üzerine sulama ve gübre uygulamalarının basit etkileri ile Gübre Uygulama X Sulama interaksiyon etkisi istatistiksel olarak önemli bulunurken, gübre uygulanma dönemleri ile diğer ikili ve üçlü interaksiyonlar arasındaki farklar istatistik olarak önemsiz olmuştur.

Zeytin meyve et ağırlığı üzerine sulamanın etkili olduğu ve sulama yapılan ağaçlardan 2.8 g et ağırlığına sahip meyveler alınırken, sulama yapılmayan ağaçlardan 1.4 g seviyesinde et ağırlığı olan meyveler toplanmıştır. Sulama yapılan ağaçların meyve et ağırlığında, sulanmayan koşullarda yetiştirilen ağaçlara göre % 100'lük bir artış olmuştur.

Farklı gübre uygulamaları arasında en yüksek meyve et ağırlığı 2.3 g ile Üre+MgSO₄ ve Fitomare gübre uygulamalarından elde edilmiştir. Söz konusu uygulamaları sırasıyla 2.0 g meyve et ağırlığı ile Raykat Growth, Kontrol, Raykat Start ve 1.9 g meyve et ağırlığı ile KNO₃+H₃BO₃+ZnSO₄ uygulamaları izlemiştir.

Meyve et ağırlığına istatistiksel anlamda etkisi olan Gübre Uygulama X Sulama etkileşiminde, en yüksek meyve et ağırlığı (3.2 g) sulama yapılan Üre+MgSO₄ gübresinden elde edilmiştir. Bunu sırasıyla aynı istatistiksel grupta yer alan sulama koşullarındaki Kontrol (3.0 g) ve Fitomare (3.0 g) organomineral gübre uygulamaları izlemiştir. En düşük meyve et ağırlığı (1.7 g) ise, sulama yapılmayan Fitomare organomineral gübreden alınmıştır. Söz konusu ikili interaksiyonda en yüksek ve en düşük değer arasında 1.5 g gibi çok önemli bir fark vardır. Sulamanın gübre uygulamalarıyla birlikte meyve et ağırlığında çok önemli artışlar sağladığı, sulamasız koşullarda ise Fitomare organomineral gübrenin 1.7 g değeriyle Kontrol uygulamasından yaklaşık 0.6 g'lık daha iri ete sahip meyve üretilmesini sağladığı dikkati çekmiştir.

Meyve et ağırlığında en yüksek değer (3.4 g), çiçeklenme öncesi sulama yapılan Kontrol ve Üre+MgSO₄ uygulamalarından, en düşük değer (2.2 g) ise, çiçeklenme sonrası sulama yapılan Raykat Growth organomineral gübre uygulamasından elde edilmiştir. Sulama yapılmayan koşullarda ise en yüksek değer (1.9 g) çiçeklenme sonrası Fitomare organomineral gübre uygulamasından elde edilmiştir.

Yapılan bu çalışmada, meyve et ağırlığında meydana gelen farklılığın temel nedeninin sulama olduğu, söz konusu parametre üzerine sulamanın Üre+MgSO₄ gübre uygulaması ile birlikte daha da fazla etki yaptığı ortaya konulmuştur. Sulama yapılmayan koşullarda ise Fitomare organomineral gübrenin diğer uygulamalardan daha iyi sonuç verdiği dikkati çekmiştir.

Halil (2019), Kahramanmaraş'ta yürüttüğü çalışmada, farklı zeytin çeşitlerindeki meyve et ağırlık değerlerini en yüksek olarak Domat çeşidinde 5.24 g, en düşük olarak ise Gemlik çeşidinde 2.21 g olarak tespit etmiştir. Ataman (2021), meyve et ağırlık değerini en yüksek Aralık ayında hasat edilen Saurani'de 8.46 g, en düşük değeri ise Ekim ayında hasat edilen Arbequina çeşidinde 2.03 g olarak belirlemiştir. Aynı çalışmada Gemlik çeşidinde Ekim ayında 5.71 g olan et ağırlık değeri Aralık ayında 7.06 g'a yükselmiştir. Gülcemal (2021), yine Gemlik zeytin çeşidinde meyve et ağırlığı değerini Temmuz ayında 1.85, Kasım ayında 2.71 g olarak belirlemiştir. Halil (2019), tarafından elde edilen değerler, Düziçi ekolojisinde tamamlanan bu çalışmanın sulamalı koşullarda elde edilen meyve et ağırlık değerlerinden biraz düşük ancak sulamasız koşullardakilerden biraz yüksek düzeyde olup, Gülcemal (2021)'in sonuçlarıyla paraleldir. Ataman (2021), tarafından bildirilen meyve et ağırlık değeri ise bu çalışmadaki ve Halil (2019) tarafından tespit edilen değerlerden oldukça yüksektir.

Meyve Et Oranı (%)

Meyve et oranı değeri üzerine sulama ile Gübre Uygulama X Sulama interaksiyonu arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunurken, diğer faktörler ve bunların etkileşimleri arasındaki farklar önemsiz olmuştur (Tablo 6). Sulama yapılan ağaçlardan meyve et oranı %77 seviyesine kadar çıkarken, sulama yapılmayan ağaçlarda bu oran %65 olarak belirlenmiştir. Gübre uygulamalarının meyve et oranı üzerine etkileri %69 ile %74 gibi dar bir alanda dağılım göstermiştir.

İstatistiksel olarak da önemli bulunan Gübre Uygulama X Sulama etkileşimindeki meyve et oranları, sulanan koşullarda Üre+MgSO₄ (%81), Kontrol (%80), KNO₃+H₃BO₃+ZnSO₄ (%79), Fitomare (%78), Raykat Start (%76) gübreleriyle birbirlerine çok yakın değerler ortaya koymuşlardır. Aynı koşuldaki Raykat Growth (%72) gübre uygulaması bu oranlardan biraz daha düşük seyretmiştir. Ancak sulama yapılmayan koşullarda, %69 meyve et oran değeriyle, Fitomare organomineral gübrenin diğer

uygulamalardan daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Söz konusu etkileşimin, sulamasız Kontrol uygulamasından %9 daha fazla olduğu da dikkati çekmiştir.

Tablo 6. Sulanan ve Sulanmayan Koşullarda Yetiştirilen Gemlik Zeytin Çeşidine, Çiçeklenme Öncesi ve Sonrası Dönemlerde Yapıktan Yapılan Gübre Uygulamalarının Meyve Et Oranı Değerleri (%)

Uygulama	Uygulama Dönemi	Sulama		Uyg x Uyg Dönemi	Uygulama
		Var	Yok		
Kontrol	Ç. Öncesi	81	60	70	70
	Ç. Sonrası	79	60	70	
Uyg x Sulama		80a ¹	60f		
Üre+ MgSO ₄	Ç. Öncesi	81	66	73	73
	Ç. Sonrası	81	64	72	
Uyg x Sulama		81a	65de		
KNO ₃ + H ₃ BO ₃ +ZnSO ₄	Ç. Öncesi	79	66	73	71
	Ç. Sonrası	79	60	70	
Uyg x Sulama		79a	63ef		
Raykat Start	Ç. Öncesi	77	67	72	71
	Ç. Sonrası	75	65	70	
Uyg x Sulama		76ab	66de		
Raykat Growth	Ç. Öncesi	77	66	72	69
	Ç. Sonrası	66	67	66	
Uyg x Sulama		72bc	66de		
Fitomare	Ç. Öncesi	80	68	74	74
	Ç. Sonrası	76	70	73	
Uyg x Sulama		78a	69cd		
Sulama Ort.		77 A	65 B		
LSD _{sulama} ^{***2} : 0.20 LSD _{dönem} : Ö.D. LSD _{sulxdön} : Ö.D. LSD _{uyg} : Ö.D					
LSD _{uygxdön} : Ö.D. LSD _{uygxsul} *: 0.50 LSD _{uygxdönxsul} : Ö.D.					

Ortalamalar arasındaki farklar ayrı harflerle gösterilmiştir.

Ö.D.: Önemli Değil, ***: P≤0,001; **: P≤0,01; * : P≤0,05

Denemedeki en yüksek meyve et oran değerlerinin sulama yapılan koşullarda çiçeklenme öncesi ve sonrası Üre+MgSO₄ (%81) ile çiçeklenme öncesi Kontrol (%81) uygulamalarında hesaplandığı, sulama yapılmayan koşullarda ise bu açıdan en iyi oranın çiçeklenme sonrası Fitomare (%70) oganomineral gübreden elde edildiği belirlenmiştir. Sulamasız çiçeklenme öncesi ve sonrası Kontrol ile çiçeklenme sonrası KNO₃+H₃BO₃+ZnSO₄ uygulamaları en düşük meyve et oranlarının (%60) alındığı etkileşimler olmuşlardır.

Denemede, meyve et oranında meydana gelen farklılığın temel olarak sulamadan kaynaklandığı gözlenmiştir. Gemlik çeşidinde meyve et oranını Toplu (2000) %82.9; Gündoğdu (2011), %85.36; Sevgin ve Caner (2019), %85; Şahin (2023), % 86.34 olarak tespit etmişlerdir. Sonuçlandırılan bu çalışmada meyve et oranı %60 ile %81 arasında dağılım göstermiştir. Bu sonuçlara göre, diğer araştırmacıların verilerine Düziçi koşullarında sulama yapılması halinde ulaşılabilmiştir.

Çekirdek Ağırlığı (g)

Deneme kapsamında incelenen zeytinlerde çekirdek ağırlık değerleri Tablo 7'de verilmiştir. Çekirdek ağırlığı üzerine deneme kapsamında incelenen üç faktörün ayrı ayrı ve bunların ikili, üçlü etkileşimleri arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur.

Sulama yapılan ve yapılmayan ağaçlardan elde edilen meyvelerin çekirdek ağırlıkları ortalama 0.8 g olarak saptanmıştır. Farklı gübre uygulamalarının çekirdek ağırlığı üzerine etkileri, KNO₃+H₃BO₃+ZnSO₄ gübre uygulamasında 0.7 g, diğer bütün gübre uygulamalarında 0.8 g olarak belirlenmiştir.

Tablo 7. Sulanan ve Sulanmayan Koşullarda Yetiştirilen Gemlik Zeytin Çeşidine, Çiçeklenme Öncesi ve Sonrası Dönemlerde Yapıktan Yapılan Gübre Uygulamalarının Çekirdek Ağırlık Değerleri (g)

Uygulama	Uygulama Dönemi	Sulama		Uyg x Uyg Dönemi	Uygulama
		Var	Yok		
Kontrol	Ç. Öncesi	0.8	0.7	0.8	0.8
	Ç. Sonrası	0.7	0.8	0.7	
Uyg x Sulama		0.8	0.7		
Üre+ MgSO ₄	Ç. Öncesi	0.8	0.8	0.8	0.8
	Ç. Sonrası	0.8	0.8	0.8	
Uyg x Sulama		0.8	0.8		
KNO ₃ + H ₃ BO ₃ +ZnSO ₄	Ç. Öncesi	0.7	0.7	0.7	0.7
	Ç. Sonrası	0.8	0.7	0.7	
Uyg x Sulama		0.7	0.7		
Raykat Start	Ç. Öncesi	0.8	0.8	0.8	0.8
	Ç. Sonrası	0.8	0.8	0.8	
Uyg x Sulama		0.8	0.8		
Raykat Growth	Ç. Öncesi	0.8	0.8	0.8	0.8
	Ç. Sonrası	0.7	0.8	0.8	
Uyg x Sulama		0.8	0.8		
Fitomare	Ç. Öncesi	0.8	0.8	0.8	0.8
	Ç. Sonrası	1.0	0.8	0.9	
Uyg x Sulama		0.9	0.8		
Sulama Ort.		0.8	0.8		
LSD _{sulama} : Ö.D ¹		LSD _{dönem} : Ö.D.		LSD _{uyg} : Ö.D	
LSD _{uygxdön} : Ö.D.		LSD _{uygxsul} : Ö.D		LSD _{uygxdönxsul} : Ö.D.	

Ö.D.: Önemli Değil

Denemedeki en yüksek çekirdek ağırlık değeri, sulanan ve çiçeklenme sonrası Fitomare uygulaması yapılan ağaçlardan alınan meyvelerde 1.0 g olarak ölçülmüştür.

Gemlik çeşidinde çekirdek ağırlık değerini Canözer (1991) 0.52 g; Ekinci (2010), 0.53 g; Ataman (2021), 0.657 g; Gülcemal (2021), 2.56 g; Şahin (2023), 0.63 g olarak tespit etmişlerdir. Aynı çeşidin çekirdek ağırlık değerleri, Düziçi koşullarında 0.8 g olarak saptanmış olup, önceki çalışmalardan biraz yüksek seyretmiştir. Ekoloji ve yapılan uygulamaların, bu sonuçlara neden olduğu düşünülmektedir.

Sonuç ve Öneriler

Araştırmada incelenen gübreler arasında Raykat Growth ve Fitomare organomineral gübreler sulamalı ve sulamasız koşullarda ön plana çıkmıştır. Bunları sulamalı koşulda Üre+MgSO₄ mineral gübre izlemiştir. Özellikle meyve kalite kriterlerinden tane ağırlığı bakımından Üre+MgSO₄ gübresi diğer gübrelere göre daha etkin olmuştur.

Gemlik Zeytin çeşidi sofralık olarak yetiştiriliyorsa meyve iriliği ve kabuk yapısının iyi olması nedeniyle sulanmasında yarar vardır. Başka bir deyimle sulama, taban gübresine ilave olarak yaprak gübresi meyve iriliğine çok etkili olmaktadır. Gübrelerin tek doz uygulanmasındaki başarıların farklı doz ve fazla sayıda uygulamalarla nasıl değişebileceğinin, başka organomineral gübreler ve bunların dozları ile kurağa dayanımı arttıran ozmoprotektanlarla denemelerin kurulması, gerek sulama gerekse gübreleme uygulamalarının ekonomik analizlerinin yapılması, farklı rejimdeki su ile sulanan bahçelerde, ticari öneme sahip başka çeşitlerde ve ekolojilerde denemeler kurulması önerilmektedir.

Destek ve Teşekkür

Bu çalışma, Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Koordinasyon Birimi (FYL-2019-12430) tarafından desteklenmiştir. Maddi desteklerinden ötürü Ç.Ü. BAP koordinasyon birimine ve denemenin kendi arazisinde kurulmasına izin veren çiftçimiz Mehmet Yavşan'a teşekkür ederiz.

Bu makale, Prof. Dr. Sevgi Paydaş Kargı danışmanlığında Olcay Çelik tarafından tamamlanan "Düziçi (Osmaniye)'nde Sulanan ve Sulanmayan Gemlik Zeytin Çeşidine Yapıpraktan Yapılan Gübre Uygulamalarının Meyve Verim ve Kalitesi ile Zeytinyağı İçeriğine Etkileri" başlıklı yüksek lisans tezinden üretilmiştir (Tez No. 733023).

Yazar Katkısı

Olcay Çelik, deneme bahçesini belirledi, uygulamaları ve analizleri yaptı ve denemeyi yürüttü. *Mehmet Ali Sarıdaş*, uygulamaların yapılması ile verilerin istatistiksel analizlerini gerçekleştirdi. *Sevgi Paydaş Kargı*, denemenin kurulmasını, uygulamaların ve analizlerin yapılmasını, kısaca denemenin baştan sona yürütülmesini takip etti. Yazarlar makaleyi birlikte yazdı, okudu ve onayladı.

Etik

Bu makalenin yayınlanmasıyla ilgili herhangi bir etik sorun bulunmamaktadır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını belirtmektedir.

ORCID

Olcay Çelik  <https://orcid.org/0000-0002-4446-4654>

Mehmet Ali Sarıdaş  <https://orcid.org/0000-0002-5180-1874>

Sevgi Paydaş Kargı  <https://orcid.org/0000-0001-5781-8581>

Kaynaklar

- Ataman, E. (2021). *Kilis ilinde yetiştirilen bazı zeytin çeşitlerinin farklı hasat zamanlarına göre tane özellikleri ile yağ veriminin araştırılması*. [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Kilis 7 Aralık Üniversitesi.
- Atıcı, C. T. (2020). *Kimyasal ve organomineral gübre uygulamasının buğday bitkisinin verim ve bazı kalite özellikleri üzerine etkisi*. [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- Berk, G. (2019). *Bazı zeytin çeşitlerinde hasat dönemlerinin zeytin ve zeytinyağı kalitesine etkileri*. [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi] Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi.
- Canözer, Ö. (1991). *Standart zeytin çeşitleri kataloğu* (No:334, Seri:16). Tarım ve Köyşleri Bakanlığı, Tarımsal Üretim ve Geliştirme Genel Müdürlüğü, Bornova Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü.
- Daş, E. (2020). *Çukurova bölgesinde soğan (Allium cepa L.) yetiştiriciliğinde organomineral gübrelerin verim ve kaliteye etkileri* [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Çukurova Üniversitesi.
- Ekinci, E. (2010). *Gökçeada zeytininin, önemli zeytin çeşitleriyle morfolojik, pomolojik ve genetik özellikler bakımından karşılaştırılması* [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Çanakkale On Sekiz Mart Üniversitesi.
- FAO, (2023). <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QV> adresinden 22 Temmuz 2023 tarihinde alınmıştır.
- Gülcemal, N. (2021). *Bazı zeytin (Olea europea L.) çeşitlerinin farklı gelişim dönemlerinde görülen pomolojik ve fizyolojik değişimlerin incelenmesi* [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi.
- Günay, A. (2014). *Organomineral gübre uygulamalarının ayçiçeğinin verim ve kalite parametreleri üzerine etkileri* [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Ege Üniversitesi.

- Gündeşli, M. A. (2016). İlbaharda yaprakdan bor uygulamasının gemlik zeytin çeşidinde meyve tutumu üzerine etkisi, *Meyve Bilimi Dergisi*, 3(2), 13-19. <https://dergipark.org.tr/en/pub/meyve/issue/27295/287389>
- Gündoğdu, M. A. (2011). *Bazı yerli ve yabancı zeytin çeşitlerinin fenolojik ve pomolojik özellikleri ile zeytinyağı bileşenlerinin aylık değişimlerinin incelenmesi* [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi] Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi.
- Güngör, Ö. F. (2010). *Farklı yörelerde yetiştirilen gemlik zeytininden sofralık siyah zeytin elde edilmesi sırasında temel bileşenlerinde meydana gelen değişimler üzerine bir araştırma* [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Ege Üniversitesi.
- Halil, S. (2019). *Değişik zeytin çeşitlerinde yağ ve protein içeriği ile morfolojik ve pomolojik özelliklerinin araştırılması* [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- Kaya, Ü. (2012). Ayvalık ve gemlik zeytin fidanlarında farklı sulama düzeylerinin bazı büyüme parametreleri üzerine etkisi, *Zeytin Bilimi*, 3(1), 35-42. <https://dergipark.org.tr/en/pub/zeytin/issue/28965/309891>
- Kaynaş, N., Sütçü, A. R. ve Fidan, A. E. (1996). *Zeytinde adaptasyon (Marmara Bölgesi)*. Atatürk Bahçe Kültürleri Merkez Araştırma Enstitüsü, Bilimsel Araştırma ve İncelemeler, Yayın No: 82.
- Kiritsakis, A. ve Markakis, P. (1988). Olive oil: A review. *Advances in Food Research*, 31(1988), 453-482. [https://doi.org/10.1016/S0065-2628\(08\)60170-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2628(08)60170-6)
- Kömürcü, M. (2022). *Ayvalık zeytininde yavaş salınlı gübre uygulamalarının meyve verim ve kalite özelliklerine etkisi* [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Ege Üniversitesi.
- Kutlu, E. ve Şen, F. (2011). Farklı hasat zamanlarının gemlik zeytin (*Olea europea L.*) çeşidinde meyve ve zeytinyağı kalitesine etkileri. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 48(2). 85-93. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/zfdergi/issue/5101/69641>
- Marsilio, V. (2002). Sensory analysis of table olives. *Olivae*, 90, 32-41.
- Merken, Ö., Ünal, A., İnan, M. S. ve Karabat, S. (2012). *Sultani çekirdeksiz üzüm çeşidinde farklı form ve dozdaki organomineral gübrelerin verim ve kaliteye olan etkileri üzerine bir araştırma*. Manisa Bağcılık Araştırma Enstitüsü Organomineral Gübre Raporu. <https://www.unaldi.com.tr/bagcilik-arastirma-enstitusu-organomineral-gubre-raporu/>
- Michelakis, N. (2000) Water requirements of olive tree on the various vegetative stages. *Proceedings of the International Course on Water Management and Irrigation of Olive Orchards*, 39-49, Cyprus.
- Özkaya, M. T. (2004). Gemlik zeytin çeşidinde farklı dönemlerde uygulanan bazı yaprak gübrelerinin meyve verim ve kalitesi üzerine etkileri. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 10(3), 353-357. https://doi.org/10.1501/Tarimbil_0000000919
- Pastor, M. ve Cobo, M. (1997). *Zeytin yetiştirme teknikleri*. Dünya Zeytin Ansiklopedisi, Uluslararası Zeytinyağı Konseyi.
- Patumi, M., Andria, R., Marsilio, V., Fontanazza, G., Morelli, G. ve Lanza, B. (2002). Olive and olive oil quality after intensive monocone olive growing (*Olea europaea L.*, cv. Kalamata) in different irrigation regimes. *Food Chemistry*, 77(1), 27-34. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00317-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00317-X)
- Sarı, İ. (2021). *Güney ege bölgesi memecik zeytin çeşidinde meyve ve yağ özelliklerinin karşılaştırılması* [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi.

- Sevgin, N. ve Caner, S. (2019). Mardin ve Şırnak illerinde yetiştiriciliği yapılan bazı zeytin genotiplerinin meyve ve yağ özelliklerinin belirlenmesi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi* 7(1), 54–59. <https://doi.org/10.30910/turkjans.679908>
- Sofo, A., Manfreda, S., Dichio, B., Fiorentino, M. ve Xiloyannis, C. (2007). The olive tree: A paradigm for drought tolerance in Mediterranean climates. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 12(1), 293-301. <https://doi.org/10.5194/hess-12-293-2008>
- Süzer, S. ve Çulhacı E. (2017). Farklı organomineral ve inorganik kompoze gübrelerin kışlık ekmeklik buğday tane verimi ve bazı verim unsurları üzerine etkileri. Tarımsal Araştırma Enstitüsü. *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi*, 5(2), 87-92. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/tbbbd/issue/32854/365411>
- Süzer, S. ve Çulhacı, E. (2016). *Effects of different organomineral and inorganic ompound fertilizers on seed yield and someyield components of sunflower (Helianthus annuus L.)*. 19th International Sunflower Conference, Edirne, Turkey. https://www.isasunflower.org/fileadmin/documents/19thISCEDIRNE2016/Crop_production_and_management/suzer.pdf
- Şahin, U. (2023). *Çanakkale'nin Eceabat ilçesinde yetiştiriciliği yapılan bazı zeytin çeşitlerinin (Olea europaea L.) pomolojik özellikleri ile zeytinyağı kalite bileşenlerinin belirlenmesi* [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi.
- Tetik, H. D. (2006, Eylül 15-17). *Sofalık zeytinin kalitesine etki eden faktörler* [Sözlü sunum]. Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Sempozyum ve Sergisi, İzmir, Türkiye.
- Toplu, C. (2000). *Hatay ili değişik üretim merkezlerindeki zeytinliklerin verimlilik durumları, fenolojik, morfolojik ve pomolojik özellikleri ile beslenme durumları üzerindeki araştırmalar* [Yayımlanmamış doktora tezi]. Çukurova Üniversitesi.
- TUİK, (2023). <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=Tarım?-111> adresinden 22 Temmuz 2023 tarihinde alınmıştır.
- Turan, E. (2022). *Kilis yağlık zeytin çeşidinde boncuklanmanın yağ oranı ve kalitesi üzerine etkilerinin araştırılması* [Yayımlanmamış yüksek lisans tezi]. Kilis 7 Aralık Üniversitesi.

Experimental Investigation of Increasing the Liquefaction Velocity of Crystallized Flower Honey

Mithat Akgün¹ , Turgay Şahin¹ 

¹Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yenilenebilir Enerji Anabilim Dalı, Ordu

Geliş Tarihi / Received Date: 13.06.2023

Kabul Tarihi / Accepted Date: 22.06.2023

Abstract

After the honey is harvested from the bee colony, it is removed from the honeycomb with mechanization and stored as a liquid in cans or barrels. Honey crystallizes depending on the chemical structure, type of its, and impurity or ambient temperature. In Turkey, liquid (wax) honey is generally not consumed as crystallized. For this reason, honey is liquefied and packaged again. When the honey crystallizes, which is stored in tin cans, an air oven or hot water pool is usually used as a liquefaction medium. The liquefaction time of honey depends on the type of its, melting medium, the ambient temperature, and the geometry of the honey container. As the ambient temperature and melting time increase, both chemical and color-taste changes occur in honey. In this experimental study, crystallized honey stored in tin cans (18 dm³) was liquefied in an air-type oven at 50°C using two different methods (conventional and mechanical vibratory). During liquefaction, time-dependent temperature changes were determined in honey's x and y axes. Moisture, diastase, proline, and HMF (Hidroksimetilfurfural) changes in the heat-treated honey were measured. As a result of the obtained data, it was determined that the mechanical vibration liquefaction time was 35% shorter than the conventional liquefaction time. At the end of the heat treatment with both methods, the change of chemical values in honey was found to be in accordance with the Turkish Food Code.

Keywords: flower honey, crystallization, liquefaction methods, characteristics of honey, mechanical vibration

Kristallenmiş Çiçek Balının Sıvılaştırma Hızının Artırılmasının Deneysel İncelenmesi

Öz

Ballar arı kolonisinden hasat edildikten sonra mekanizasyonla bal peteğinden çıkarılarak kutu veya fıçılarda sıvı olarak depolanmaktadır. Balın kimyasal yapısı, türü ve içerdiği yabancı maddeler veya ortam sıcaklığına bağlı olarak bal kristalize olmaktadır. Türkiye’de genel olarak sıvı (wax) bal kristalize olarak tüketilmemektedir. Bu nedenle bal tekrar sıvılaştırılarak paketlenmektedir. Dikdörtgen prizma kutularda depolanan bal kristalleştiğinde sıvılaştırma ortamı olarak genellikle havalı fırın veya sıcak su havuzu kullanılmaktadır. Balın sıvılaştırma süresi balın tipine, sıvılaştırma ortamına, ortam sıcaklığına ve bal kabının geometrisine bağlıdır. Ortam sıcaklığı ve sıvılaştırma süresi arttıkça balda hem kimyasal hem de renk ve tat değişimleri olmaktadır. Bu deneysel çalışmada, dikdörtgen prizma kutularda (18 dm³) depolanan kristalize bal 50 °C’deki havalı tip fırında sıvılaştırılması iki farklı yöntem (geleneksel ve mekanik titreştirici) ile gerçekleştirildi. Sıvılaştırma sırasında balın x ve y eksenlerinde zamana bağlı sıcaklık değişimi belirlenmiştir. Isıl işlem görmüş balın içeriğindeki nem, diastaz, prolin ve HMF (Hidroksimetilfurfural) değişimleri ölçülmüştür. Elde edilen veriler sonucunda mekanik titreşimli sıvılaştırma süresi geleneksel sıvılaştırma süresine göre %35 daha kısa olduğu tespit edilmiştir. Her iki yöntem ile yapılan ısıl işlem sonunda baldaki kimyasal değerlerin değişimi Türk Gıda Kodeksine uygun olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: çiçek balı, kristalizasyon, sıvılaştırma metotları, balın özellikleri, mekanik titreşim

Introduction

Flower honey is a sweet and thick liquid of different colors produced from the nectars contained in the essence of flowers by bees. Honey bees convert into honey by combining with their own enzymes nectars collect of their. The moisture, color and other components of honey depend on the type of flowers, the altitude of the region and climatic conditions. Generally honey contains 10-20% water, 70-80% sugar, vitamins, minerals, proteins and amino acids (Ouchemoukh et al., 2007). While the initial humidity of the nectar that the bees take from the flower and put into the comb is 25-45%, this humidity in the hive is reduced to 16-23% by the bees depending on the climatic conditions of the region and the bee genus.

The event that the sugary substance in honey becomes saturated in terms of dextrose ratio and the dextrose molecules become crystalline is considered crystallization. The liquid honey harvested from the honeycomb turns into a cream-like structure over time and then becomes a solid crystal with the growth and condensation of the crystals. The balance between the two main sugar groups, fructose, and glucose, in combination with honey, causes honey to crystallize quickly or slowly. Other factors affecting crystallization are water content and storage temperature. In general, temperatures of 10°C and below reduce the viscosity of honey, delaying the formation and spreading of crystals. However, the crystallization of honey accelerates if the temperature values fluctuate between 10-20°C. Another factor affecting crystallization is foreign particles in honey. The presence of unwanted substances such as pollen, seed particles, and wax crumbs in honey accelerates crystallization (Yao et al., 2003).

Heating and pasteurization in honey are generally used to prevent the crystal structure of honey to become liquid and to prevent crystallization that will occur over time. The heating process stops the fermentation as a result of killing the micro-organisms in honey, reduces the amount of water it contains, increases its fluidity, and also provides ease of marketing. In general, the heating process is done with a double benmary and air-type ovens, but microwave and infrared radiation and ultrasonic bath methods have also been tried (Hebbar et al., 2003; Sandhu, 1986; Thrasyvoulou, 1994). Bogdanov et al. (2014) stated that the heat transfer bain-marie water pool is the most suitable method. However, due to some inconveniences caused by this method, air-type heaters have started to be used more widely. In addition, microwave and infrared radiation applications for the liquefaction of honey were made by Hebbar et al. (2003), and they stated that the liquefaction time could be shorter than traditional methods. Kabbani et al. (2011) heated it at different temperatures and times at 40 kHz using an ultrasonic bath and showed that the crystal structure of honey deteriorates rapidly in experiments performed at temperatures below 50 °C.

When the heating process applied to honey is not applied correctly and in a controlled manner, the nutritional and quality value of honey (Dias, invertase, HMF) is lost. If honey is heated at a high temperature or for a very long time, the taste and aroma of honey change, and its color becomes darker. With the loss of the diastase enzyme, fructose is broken down and an increase in the amount of hydroxymethyl furfural (HMF) occurs. For this reason, the way to be followed by heating honey should be to destroy the microorganisms that will cause fermentation and keep it at the lowest temperature to prevent crystallization and for as little time as possible (Güney, 2010).

Heating affects the color, taste, and texture of honey. Therefore, alternative methods such as filtration, additives, pasteurization, and preheating prevent crystallization in honey. Crystallized honey is generally not consumed in this form. Crystallization must be removed in order to both supply and package honey to the consumer. Before packaging, honey is heated to a maximum temperature of 50 °C, and its crystallization is removed (Güney, 2010).

The time-dependent liquefaction curve of crystallized honey and the total liquefaction time depend on the heating methods, the selected temperature, the type of honey, the storage geometry, and the amount of honey. In conventional heaters (oven, benmary), while the temperature of the heating medium is by natural convection, conduction from the outer surface of the container to the inner

surface of the honey and from the inner surface of the honey to the honey by only conduction at the beginning of the heating, natural convection becomes dominant in the liquefaction of honey later on.

The liquefied honey, which is heated and lightened during natural convection, completes its cycle upwards along the heated wall along the solid-liquid (crystallized honey) interface. This flow licks the solid-liquid interface and heat transfer to the solid surface occurs. Following the heat transfer, the liquefied honey flows down the solid-liquid interface. The convection effect of melting honey causes liquefaction in the upper layer of honey to be faster. Thus, while liquefaction continues, the melting shape is curved (Pal & Joshi, 2001). However, towards the end of the liquefied process, as the flow rate of honey will decrease in the middle of the tank, the natural convection effect on the solid surface will decrease and the total liquefaction time will increase due to a small amount of honey (De Lucia & Bejan, 1990). As it is known, prolongation of the liquefaction time will cause undesirable changes in honey. The schematic view of the heat transfer to the honey in the oven and the liquefaction of honey is given in Figure 1.

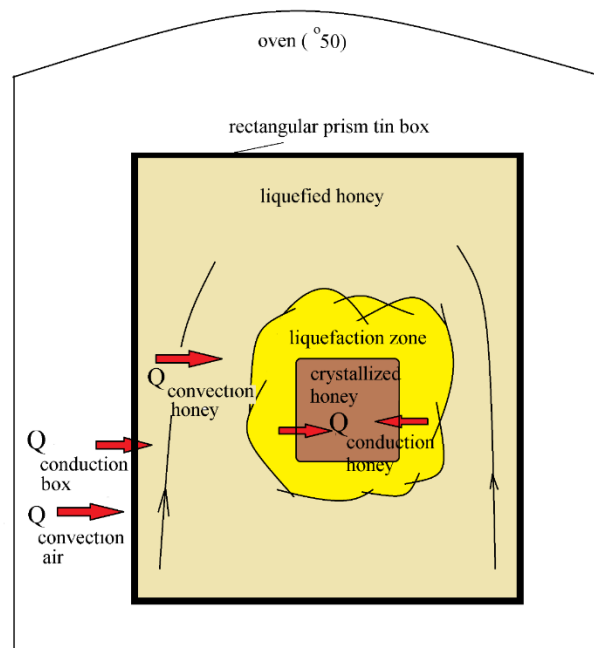


Figure 1. Schematic View of Liquefaction of Honey in the Container

In this experimental study, it was aimed to shorten the liquefaction time of crystallized honey stored in the tin can (18 dm^3) and thus eliminate the deterioration in food values caused by the long liquefaction time of conventional air-type liquefiers. For this purpose, a machine has been designed and manufactured that transforms the natural convection mechanism that occurs in conventional liquefaction processes into forced convection. It has been oscillate made to honey in the tin can at a certain frequency and amplitude during the liquefaction by this machine. The liquefaction of honey by traditional methods has been studied in the literature. With this study, the effects of forced convection on the liquefaction geometry, liquefaction time and food properties of honey have been revealed and an important contribution has been made to the literature.

Material and Method

The flower honey used this experimental study was harvested from Çorum/Mecitözü region. The honey was stored as 24 kg in the two tin cans at dimensions of 236x236x350 mm. The honey nectar of the region consists of highland flowers and sunflowers.

It has been manufactured by designing a mechanical vibrator that can transmit the outdoor temperature more quickly and homogeneously to the center of the honey by converting the natural

convection mechanism of the honey to forced convection in order to ensure that the inner heat of the oven is transmitted to the center of the honey.

The experimental setup in which the honey is vibrated is given in Figure 2. The tin placed in the chamber is vibrated mechanically by means of eccentric parts connected to the shaft, which take the rotational power from the electric motor. The speed of the electric motor has been reduced by gear systems and the gear on the shaft that allows vibration movement rotates at 60 rpm and the vibration amplitude is 70 mm.

The amplitude was determined as 70 mm so that the maximum mobility of the liquefied honey does not exceed the distance between the thermocouples.

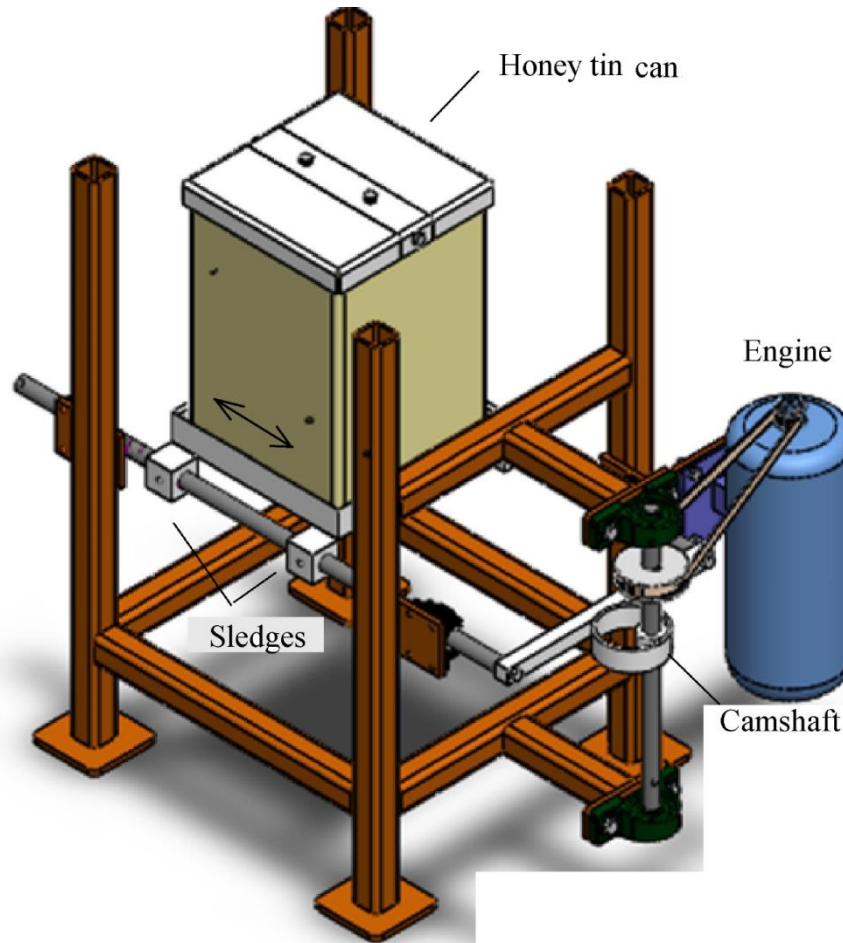


Figure 2. The Experimental Setup of Mechanical Melting (with Vibrator)

Temperature-measuring elements are placed inside the tin can with 20 T-type thermoelements on the x-axis (horizontal) and y-axis (vertical) in a way that does not disturb the heat convection as given in Figure 3.

Thermocouples were placed into the tin can in the form of ladder steps so as not to interfere with natural transport during liquefaction and not to create flow resistances. The movable legs which the thermocouples are attached are made of thin dry wood in order not to conduct heat conduction in the honey and to prevent errors in temperature measurements.

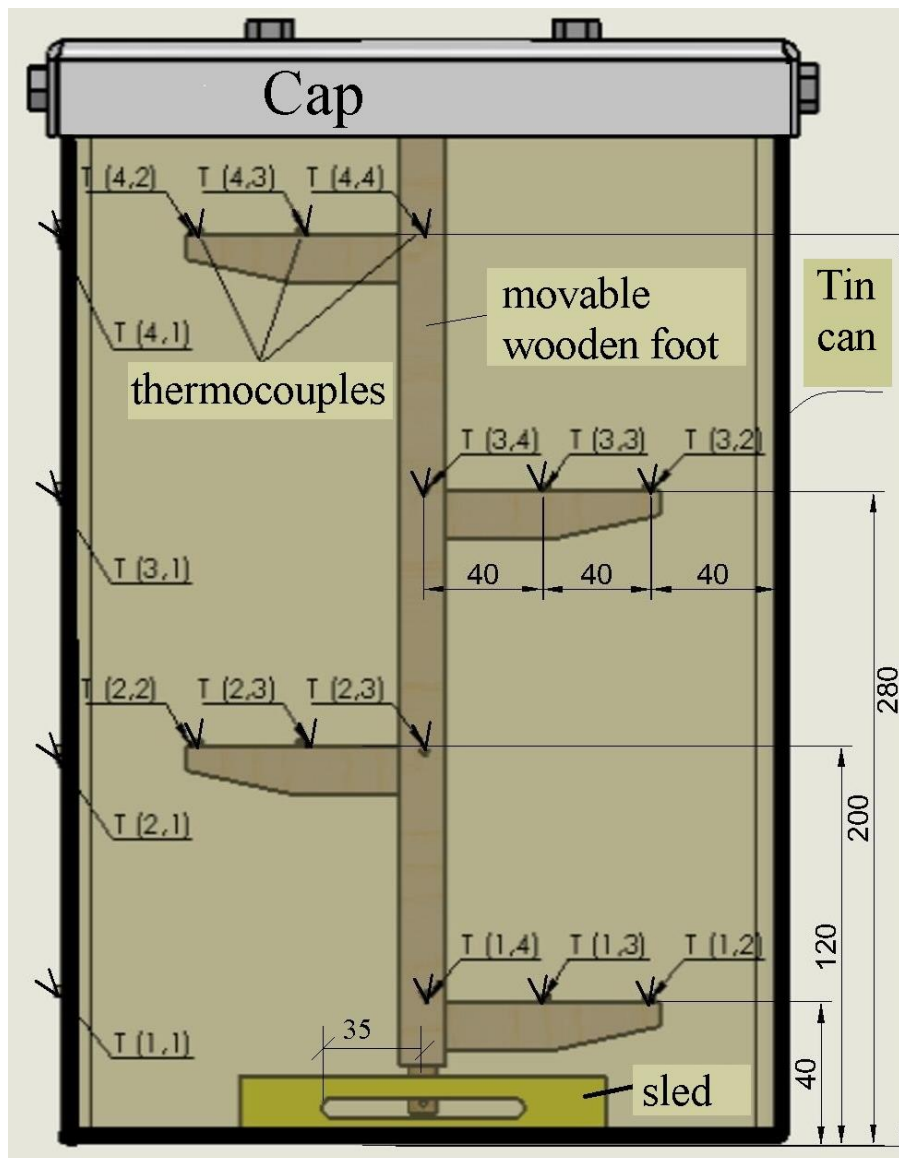


Figure 3. Layout Plan of Thermocouples in the Tin Can

Experiments were carried out in the mechanical liquefaction system placed in the air drying chamber of Ordu Apiculture Research Institute. 18 dm³ tin can to be used in the 24 kg flower honey experimental setup was placed in a box and crystallized in cold storage. In the traditional liquefaction experiment, the crystallized honey container was liquefied by natural convection in a preheated oven at a constant temperature of 50 °C. This temperature was chosen because it is given in the literature as the highest value at which honey will not deteriorate during liquefaction.

In the second experiment, the crystallized honey container was placed on the mechanical vibrator in the same environment and the liquefaction process was carried out to activate the heat transfer by forced convection with the mechanical vibrator. In both liquefaction methods, temperatures were measured with thermoelements, and when the temperature measured by all thermoelements reached approximately 45°C, the experiments were terminated since the honey became liquid.



Figure 4. Crystallized and Liquefied Honey in Tin Can

A view of from crystallized and liquefied honey is given in Figure 4. HMF, proline, diastase, and moisture values were measured in the laboratory of Ordu Apiculture Research Institute on crystallized and liquefied honey samples to compare the quality of honey.

Results and Discussion

During the liquefaction process with the traditional method (natural convection), the time-dependent local temperature changes in the horizontal (x) and vertical (y) directions (4 different points at 40 mm distances from the horizontal tin side surface and 80 mm intervals vertically) are graphically given in Figure 5.

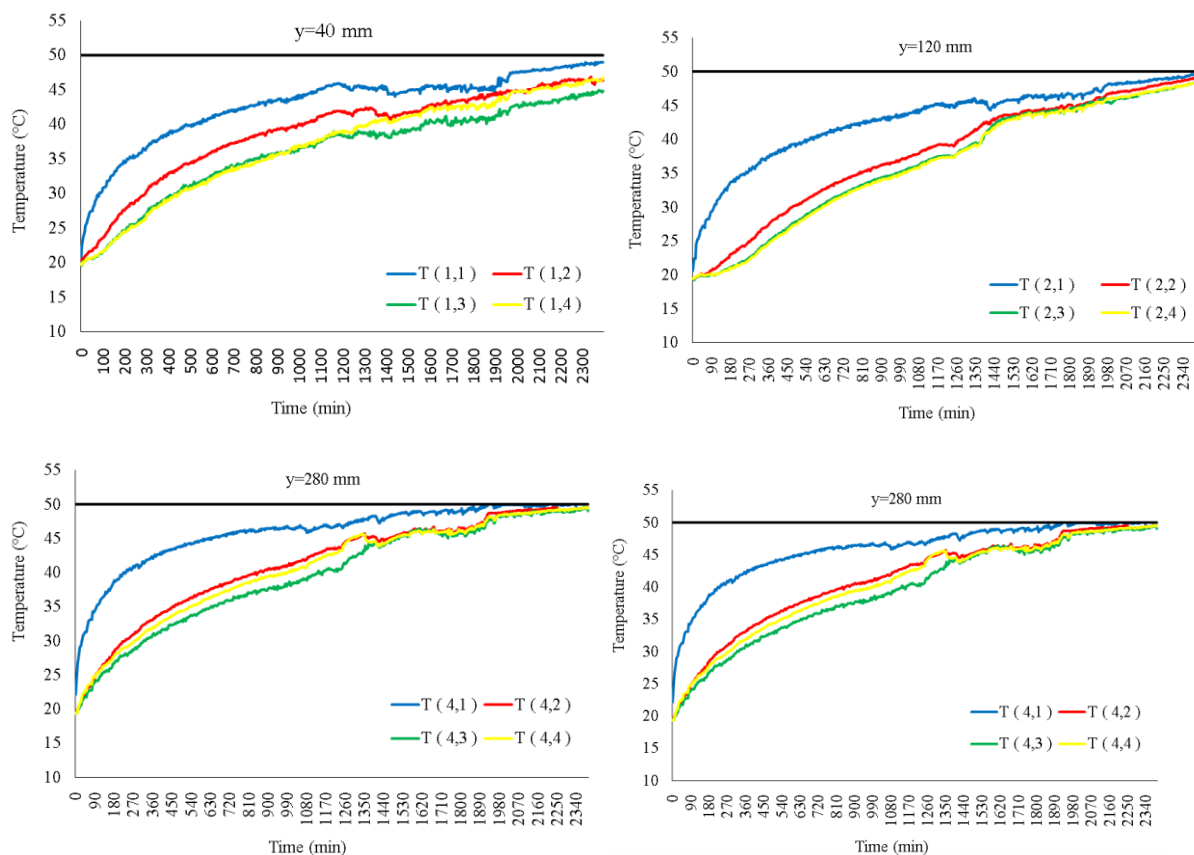


Figure 5. Time-Dependent Temperature Change in the Horizontal (X) Direction at Y distances in Conventional Liquefaction

When the graphs in Figure 5 are examined, the temperatures similarly decrease as you move away from the surface of the container at each height ($y=40$ mm, 120 mm, 200 mm, 280 mm). When the $T(y, 3)$ point at each altitude reached 39 °C, there was a temperature fluctuation with other points and the temperatures remained approximately constant for a certain period. The reason for this is the initiation of mass movement due to the liquefaction of honey in this direction and the rapid transfer of heat due to the increase in heat convection. While the oven temperature was 50 °C, the inner surface temperature of the container reached an average of 47 °C at the end of liquefaction. The latest liquefaction took place at the $T(y,3)$ point and at different distances in the y direction (40mm, 120 mm, 200 mm, 280 mm) at the $T(y,3)$ point, the time when the temperature of the dissolved honey reached 45 °C and the liquefaction ended was 2390 minutes, respectively. It is 1960 min., 1950 min., 1620 min. It has been determined that the liquefaction process of honey by natural convection is approximately 40 hours under this storage (18 dm³) condition in air melting systems at 50 °C.

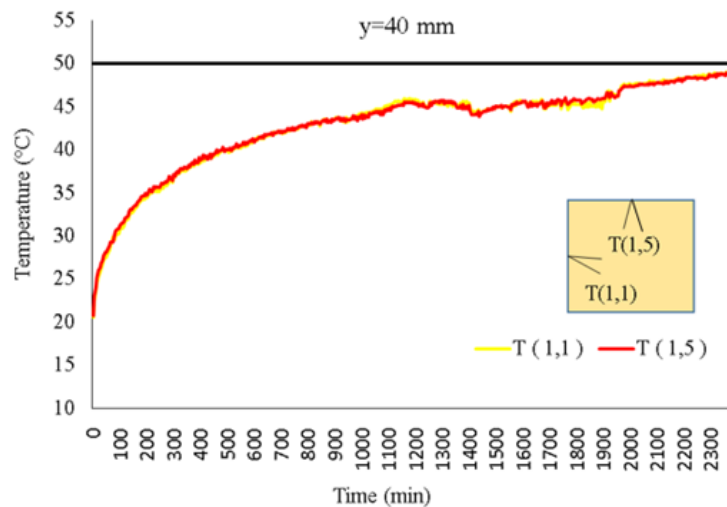


Figure 6. Temperature Change on Both Inner Surfaces of the Container in Conventional Liquefaction

In the graph given in Figure 6, point $T(1,1)$ is in the direction of vibration, and point $T(1,5)$ represents the temperature measurement point on the inner surface of the container at 90° perpendicular to the vibration. It is seen that the temperatures measured on the inner surface of the honey container at the same height are approximately equal during liquefaction. This situation is approximately the same in natural convection for temperature values measured at different altitudes.

In the liquefaction experiment using a mechanical vibrator, the initial liquefaction temperature of crystallized honey was measured in the range of $18-19$ °C at all points.

The time-dependent local temperature changes in the horizontal and vertical (x, y) directions during the liquefaction process of honey with a mechanical vibrator are given in Figure 7 as graphics. These graphs show fluctuations in temperature values over time. The main reason for this is the displacement of cold hot regions due to the mobility of liquefied or partially crystallized honey due to forced convection.

When examining the graph in Figure 7, temperature fluctuations were observed when the temperature on the surface of the container was moved away from 40 °C at every height ($y=40$ mm, 120 mm, 200 mm, 280 mm). This situation started when the temperature of honey in the inner regions reached 37 °C. Due to the mobility of the vessel, the crystallized honey will dissolve and transfer heat by forced convection and indicate the beginning of a turbulent movement.

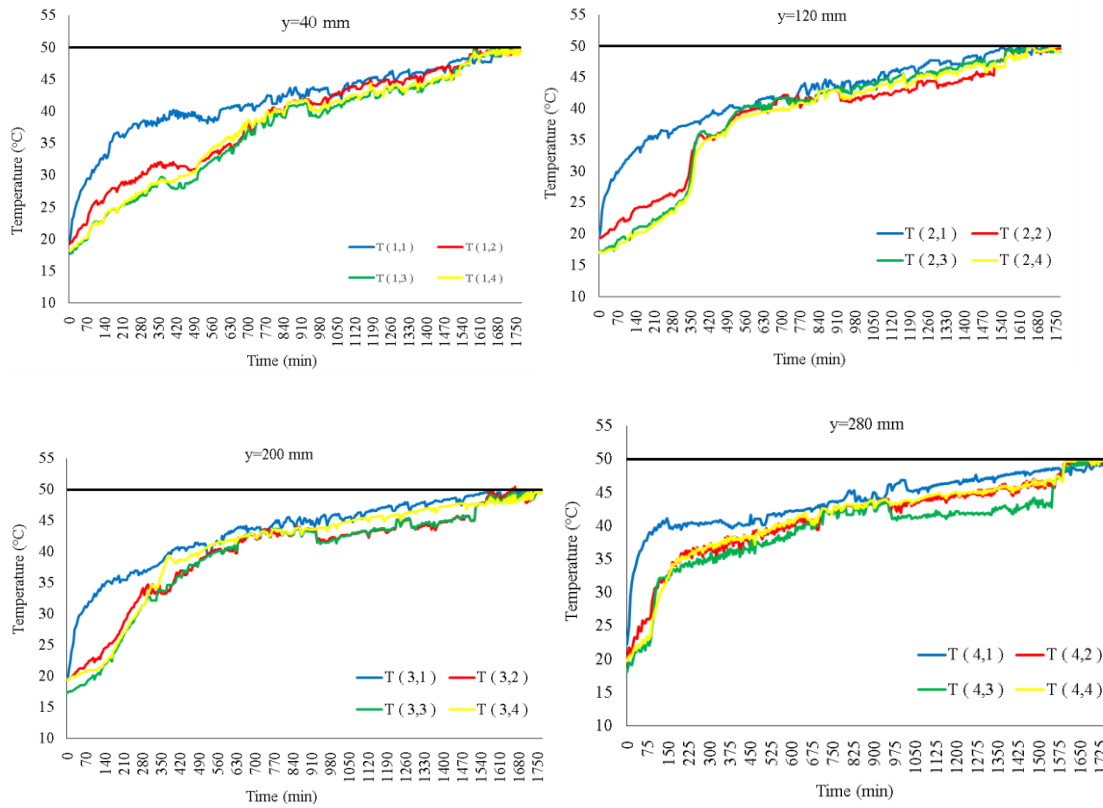


Figure 7. Temperature Change in Horizontal (X) Direction in Y Direction in Liquefaction by Mechanical Vibration

While the oven temperature was 50 °C, the inner surface temperature of the container reached an average of 49 °C at the end of liquefaction. The latest liquefaction took place at the T(y,3) point and at different distances in the y direction (40 mm, 120 mm, 200 mm, 280 mm) at the T(y,3) point, the temperature of the dissolved honey reached 45 °C and the ending of liquefaction time was found to be 1525 mins, 1535 mins, 1545 mins, and 1560 mins, respectively. In air-mechanized melting systems at 50 °C, under this storage (18 dm³) condition, the liquefaction of honey in the y direction at the T(y,3) point was approximately at the same time and it was determined that it was 26 hour. The experiments were terminated when the honey temperature reached 49 °C at each point.

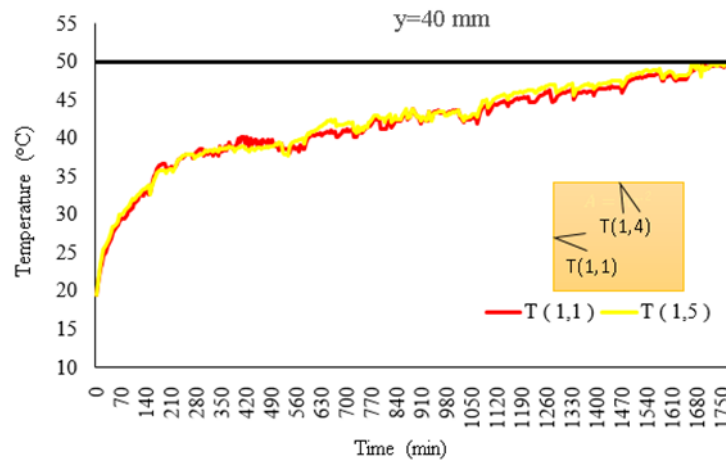


Figure 8. Temperature Change on Both Inner Surfaces of the Container in Liquefaction by Mechanical Vibration

Although the temperatures measured perpendicular to each other on the inner surface of the honey container at the same height are approximately equal to each other during liquefaction, it is seen in Figure 8 that when the honey temperature reaches 40 °C, the temperature on the surface perpendicular to the vibration T(1,5) increases slightly after the 10th hour compared to the temperature at the T(1,1) point.

This situation is similar to the temperature values measured at the T(y,1) points. Temperature fluctuations are higher above 40°C and this fluctuation is much less on both surfaces of the container compared to the inner regions. The comparison curves of horizontal and vertical temperature changes of conventional method (G.Y.) and mechanical vibrator (M.T.) honey liquefaction systems are given in Figure 9-10.

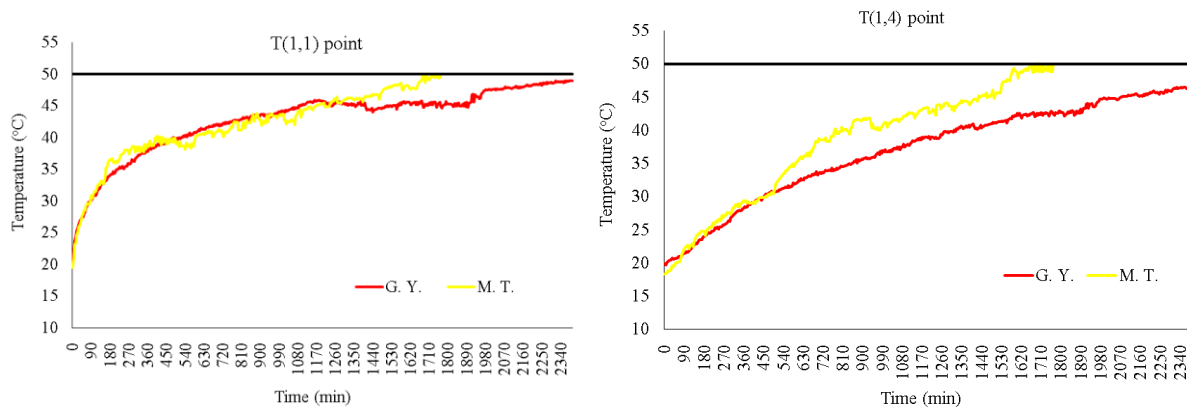


Figure 9. Local Temperature Comparison Graphs for Y=40 mm

While the temperatures were similar in both liquefaction processes up to 44 °C and 1355 mins at the T(1,1) point on the inner surface of the honey container given in Figure 9, a rapid temperature increase was observed in the liquefaction system with mechanical vibrator after this time and the mechanical vibrator was 30% shorter at this point to complete the process. While the temperature separation at the T(1,4) point in the middle of the honey pot took place at a lower temperature and time (31 °C and 500 mins), the mechanical vibrator completed the liquefaction process in a 33% shorter time.

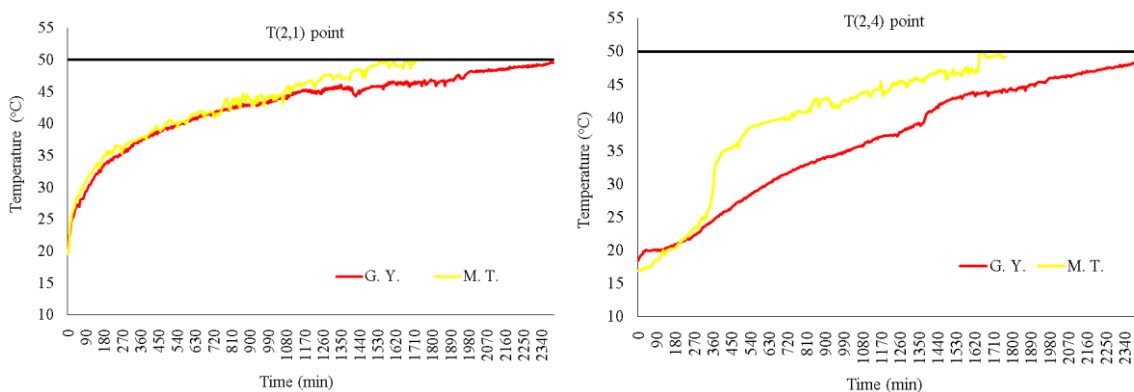


Figure 10. Local Temperature Comparison Graphs for Y=120mm

While the temperatures were similar in both liquefaction processes up to 43 °C and 1095 mins at the T(2,1) point on the inner surface of the honey container given in Figure 10, an increase in temperature was observed in the liquefaction system with mechanical vibrator after this time, and at this point, the mechanical vibrator liquefied in a 32% shorter time to complete the process. While the temperature separation at the T(2,4) point in the middle of the honey pot took place at a lower temperature and time (24 °C and 325 mins), the mechanical vibrator completed the liquefaction process in a 30% shorter time.

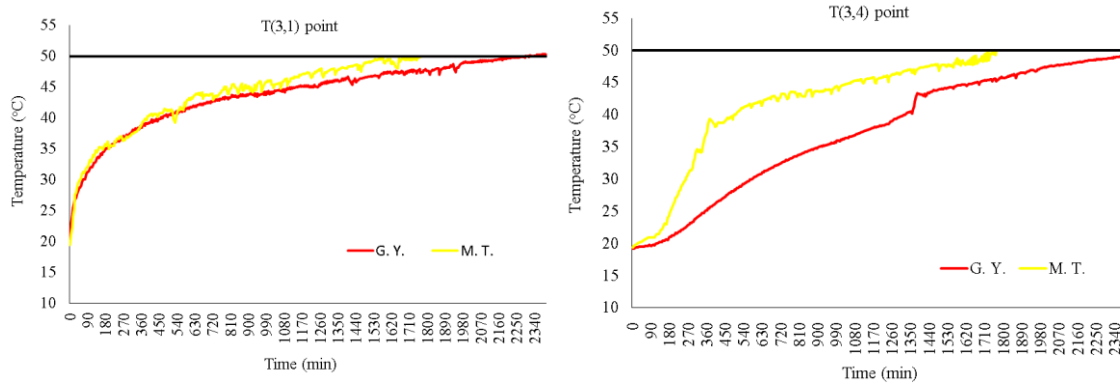


Figure 11. Local Temperature Comparison Graphs for Y=200 mm

While the temperatures were similar in both liquefaction processes up to 41 °C and 570 mins at the T(3.1) point on the inner surface of the honey container given in Figure 11, an increase in temperature was observed in the liquefaction system with mechanical vibrator after this time, and at this point, the mechanical vibrator liquefied in 29% less time to complete the process. While the temperature separation at the T(2,4) point in the middle of the honey pot took place at a lower temperature and time (22 °C and 90 mins), the mechanical vibrator completed the liquefaction process in a 27.7% shorter time at this point.

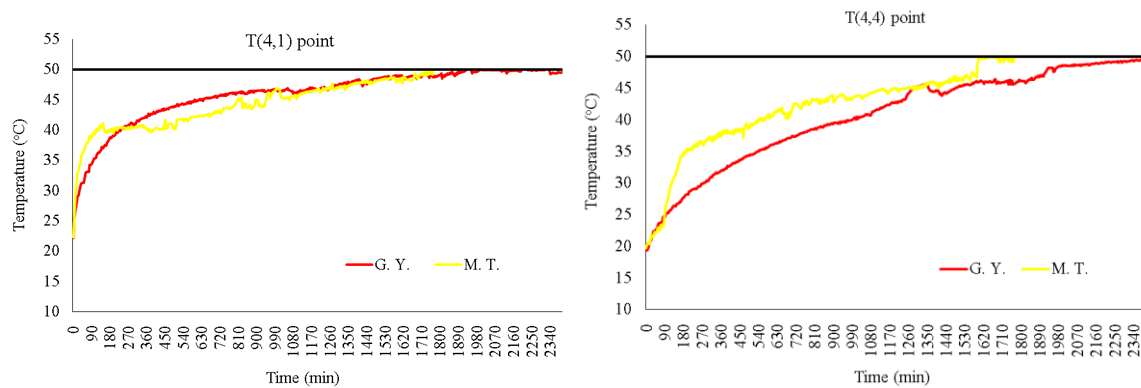


Figure 12. Local Temperature Comparison Graphs for Y=280 mm

While the temperatures were similar in both liquefaction processes up to 40 °C and 260 mins at the T(4,1) point on the inner surface of the honey container given in Figure 12, an increase in temperature was observed in the liquefaction system with mechanical vibrator after this time, and liquefaction took 12% in a shorter time with the mechanical vibrator on the surface of the container to complete the process. While the temperature separation at the T(2,4) point in the middle of the honey pot took place at a lower temperature and time (22 °C and 60 mins), the mechanical vibrator completed the liquefaction process in a 28.3% shorter time.

In the middle of the honey container, when the temperature of honey reaches approximately 49 °C, depending on the height (40 mm, 120 mm, 200 mm, 280 mm), the liquefaction times of honey with the help of conventional liquefaction method and a mechanical vibrator are 1600/2390, 1670/2390, 1730/2395 and 1590/2220 minutes. As expected, in the traditional air honey liquefaction system, the bottom and top of the container liquefied early, while the middle parts liquefied later. However, in the honey liquefaction system with a mechanical vibrator, the height caused by the difficult convection had little effect on the liquefaction time.

Honey Analysis

The analysis results of the samples taken before and after liquefaction from honey liquefied with the help of the traditional liquefaction method and mechanical vibrator are given in Table 1. The humidity (g/100g) value is below the desired value, and as expected, it is about the same as raw honey for both liquefaction processes.

Proline values (304.6) decreased by approximately 1% compared to raw honey in both liquefaction processes. This decrease is negligible. Diastase number decreased by approximately 10% in conventional liquefaction and increased by 10% in mechanical vibratory liquefaction. The number of HMFs increased in both kinds of honey in the heat treatment process. These expected increases are well below the maximum HMF value (40).

Table 1. Food Analysis Results of Crystallized Honey Before and After Liquefaction

Order Number	Name of the Analysis	Honey Notification Value	Raw Honey (Crystallized)	Heat Treated Honey (50 °C) (Traditional liquefaction)	Heat Treated Honey (50 °C) (Mechanical liquefaction)
1	Proline	min. 300	304.6	301.2	300.2
2	Fructose (g/100g)	-	37.7	37.4	37.4
3	Glucose(g/100g)	-	33.9	33.5	33.6
4	Fructose + Glucose(g/100g)	min. 60	71.6	70.9	71
5	Fructose/ Glukoz	0.9-1.4	1.11	1.12	1.11
6	Sucrose (g/100g)	max. 5	nd	nd	nd
7	Maltose(g/100g)	-	1	1.4	0.9
8	Humidity(g/100g)	max. 20	16.99	16.06	16.98
9	Briks	-	81.66	81.3	81.31
10	pH	-	4.06	4.08	3.97
11	Electrical conductivity	max. 0.8	0.258	0.26	0.221
12	Free Acidity (meq/kg)	max. 50	11	11	13
13	Diastase Count	min. 8	9.5	8.8	10.7
14	HMF	max. 40	0.8	1.1	2.4

* nd; not determined

Conclusion and Suggestions

As a result of time-dependent temperature changes and food analysis of honey liquefied by both methods in a tin can (18 dm³),

1. The conventional liquefaction of honey in the air oven (natural convection) took 40 hours, while it took 26 hours with the mechanical vibrator (forced convection). Therefore, liquefaction with the mechanical vibrator was realized in a 35% shorter time.
2. Liquefaction with mechanical vibration does not have the effect of spoiling the food properties of honey.
3. Since the machine is not complicated, it is cheap to manufacture and easy to maintain and repair.

Suggestions for future work,

1. Liquefaction studies should be carried out at different ambient temperatures and temperature curves of honey based on time in the x and y directions should be obtained.

2. By changing the vibration amplitude and frequency, the time-dependent liquefaction behavior of honey in the x and y directions should be revealed.
3. The economic analysis of the manufactured system should be done.

Support and Acknowledgements

This study was produced from the master's thesis titled "Mechanical Increasing of the Melting Rate of Crystallized Flower Honey" completed by Turgay Şahin under the supervision of Mithat Akgün (Thesis No. 613655).

Author Contribution

Mithat Akgün prepared the experimental environment and followed the experimental process. Turgay Şahin carried out the data collection and experimental process. The authors co-authored, read, and approved the article.

Ethic

There are no ethical issues with the publication of this article.

Conflict of Interest

The authors state that there is no conflict of interest.

ORCID

Mithat Akgün  <https://orcid.org/0000-0002-5514-1236>

Turgay Şahin  <https://orcid.org/0009-0007-4122-3058>

References

- Bogdanov, S., Ruoff, K., & Oddo, L. P., (2004). Physico-chemical method for the characterisation of unifloral honeys: A review. *Apidologie*, 35, 4-17. <https://doi.org/10.1051/apido:2004047>
- De Lucia, M., & Bejan, A. (1990). Thermodynamics of energy storage by melting due to conduction or natural convection. *J. Solar Energy Eng.*, 112(2), 110-116. <https://doi.org/10.1115/1.2929642>
- Ghazali, H. M., Ming, T. C., & Hashim, D. M. (1994). Effect of micro-wave heating on the storage and properties of starfruit honey. *ASEAN Food Journal*, 9(1). 30–35. <http://agris.upm.edu.my:8080/dspace/handle/0/5162>
- Güney, F. (2010). Isıtma ile balın yapısında meydana gelen olumsuz değişiklikler. *Ordu'da Gıda Güvenlięi Dergisi*, 11, 30-34. https://arastirma.tarimorman.gov.tr/aricilik/Belgeler/makale/faz%C4%B12010_1.pdf
- Hebbar, H. U., Nandini, K. E., Lakshmi, M. C., & Subramanian, R. (2003). Microwave and infrared heat processing of honey and its quality. *Food Science and Technology Research*, 9(1), 49-53. <https://doi.org/10.3136/fstr.9.49>
- Kabbani, D., Sepulcre, F., & Wedekind, J. (2011). Ultrasound-assisted liquefaction of rosemary honey: Influence on rheology and crystal content. *Journal of Food Engineering*, 107(2), 173-178. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.06.027>
- Ouchemoukh, S., Louaileche, H., & Schweitzer, P. (2007). Physicochemical characteristics and pollen spectrum of some Algerian honeys. *Food Control*, 18, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2005.08.007>

- Pal, D., & Joshi, Y. (2001). Melting in a side heated tall enclosure by a uniformly dissipating heat source. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44(2), 375-387. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(00\)00116-2](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(00)00116-2)
- Sandhu, C. (1986). Infrared radiative drying in food engineering: A process analysis. *Technol. Prog.*, 2, 109–119.
- Thrasylvoulou, A., Manikis, J., & Tselios, D. (1994). Liquefying crystallized honey with ultrasonic waves. *Apidologie*, 25, 297-302. <https://doi.org/10.1051/apido:19940304>
- Yao, L., Bhandri, B. R., Datta, N., Singanusong, R., & D'Arcy, B. R. (2003). Crystallisation and moisture sorption properties of selected australian honeys. *Sci Food Agric.*, 83, 884-888. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1421>



ORDU ÜNİVERSİTESİ
BİLİM ve TEKNOLOJİ
DERGİSİ

Ordu Üniversitesi Cumhuriyet Yerleşkesi
Cumhuriyet Mahallesi No:218 Müzik ve Sahne Sanatları
Fakültesi Binası 3. Kat Fen Bilimleri Enstitüsü 52200
Altınordu/ORDU

Tel: 0 452 226 52 00
Faks: 0 452 226 52 20

<http://btd.odu.edu.tr>
<https://dergipark.org.tr/tr/pub/ordubtd>