

**T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİTKİ KORUMA ANABİLİM DALI
2021-YL-024**

**MISIR BİTKİSİNDE KULLANILAN BAZI
TOHUM İLAÇLARININ ALINIM TAŞINIMI VE
RİSKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Gülten ÖZŞİRVAN

**Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Cafer TURGUT**

AYDIN

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

01/04/2021

Gülten ÖZŞİRVAN

ÖZET

MISIR BİTKİSİNDE KULLANILAN BAZI TOHUM İLAÇLARININ ALINIM TAŞINIMI VE RİSKLERİNİN BELİRLENMESİ

Gülten ÖZŞİRVAN

Yüksek Lisans Tezi, Bitki Koruma Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cafer TURGUT

2021, 74 sayfa

Mısır, ülkemizde geniş alanlarda yetiştirilen kültür bitkisidir. Mısır bitkisinin yetiştirilmesi sırasında toprak kaynaklı ve erken dönem hastalık ve zararlılara karşı en fazla kullanılan yöntem tohum ilaçlamasıdır. Tohuma kaplama yöntemiyle uygulanan pestisitleri bitkiler kökler aracılığı ile alarak vejetasyon boyunca bitkiye taşınarak hem bitkinin vejetatif organlarında hem de polen ve daneye kadar ulaşabilmektedir. Bu tezde sistemik olarak bitkinin kökleri tarafından alınarak bitkiye taşınan thiamethoxam ve cyantraniliprole aktif maddeli tohum ilaçlarının vejetasyon boyunca toprakta, bitkinin kök, gövde, yaprak ve sonunda polende ve danede zamansal olarak değişiminin belirlenmesi ve modelleme yardımıyla risklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Mısır tohumları thiamethoxam ve cyantraniliprole etken maddeli ilaçlarıyla ayrı ayrı kaplanarak bu tohumlar tarlaya ekilmiştir. Mısır bitkisinin vejetasyonundan başlayıp hasat zamanında tamamlanan sekiz farklı örnekleme yapılmıştır. Mısır bitkisinin vejetatif aksamında bulunan 7,34 mg/kg thiamethoxam miktarı hasat döneminde 0,362 mg/kg düzeyine kadar düşmesine rağmen cyantraniliprole ise ilk örneklemede 0,305 mg/kg bulunmuş ve hasat zamanında 0,002 mg/kg düzeyinde bulunmuştur. Kökte thiamethoxam ise 2,24 mg/kg'dan hasat zamanına 0,003 mg/kg seviyesine düşmüştür. Cyantraniliprole konsantrasyonu ise 1,472 mg/kg başlangıç düzeyinden hasat döneminde tespit edilememiştir. Hayvanlara yapılan modelleme sonucunda thiamethoxam 0,006 ila 0,021 mg/kg cyantraniliprole ise 0,001 mg/kg vücut ağırlığı günlük olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak tohum ekilmeden önce tohum kaplama ile uygulanan tohum ilaçlarının vejetasyon süresi boyunca bitkide bulunabildiği ve hasat zamanına kadar taşınabildiği gösterilmiştir. Bu bitkilerin yem olarak tüketilmesi sonucu hayvanlarda risk oluşturabileceği ve tohum ilaçlarının riski ortaya çıkarılmıştır.

Anahtar Kelimeler: tohum kaplama, sistemik, thiamethoxam, cyantraniliprole.

ABSTRACT

DETERMINATION OF THE UPTAKE TRANSPORTATION AND RISK OF SOME SEED TREATMENT PESTICIDES USED IN CORN PLANT

Gülten ZŐİRVAN

M.Sc. Thesis, Department of Plant Protection Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Cafer TURGUT

2021, 74 pages

Corn is a cultivated plant grown in large areas in our country. During the cultivation of corn plants, the most used method against soil-borne and early stage diseases and pests is seed treatment. The pesticides applied to the seeds by the coating method can be transported to the plant throughout the vegetation by taking the pesticides through the roots, reaching both the vegetative organs of the plant as well as the pollen and grain. In this thesis, it is aimed to determine the temporal variation of thiamethoxam and cyantraniliprole active substances seed treatment that are systemically taken by the roots of the plant and transported to the plant in the soil, root, stem, leaf and finally pollen and grain of the plant during vegetation and to determine the risks with the help of modeling. Corn seeds were coated separately with thiamethoxam and cyantraniliprole active ingredients and these seeds were planted in the field. Eight different samplings were made, starting from the vegetation of the corn plant and ending at the harvest time. Although 7,34 mg/kg thiamethoxam in the vegetative part of the corn plant decreased to 0,362 mg/kg during the harvest period, cyantraniliprole was found to be 0,305 mg/kg in the first sampling and 0,002 mg/kg at harvest time. Thiamethoxam in the root has decreased from 2,24 mg/kg to 0,003 mg/kg at harvest time. Cyantraniliprole concentration could not be determined from the initial level of 1,472 mg/kg during the harvest period. As a result of the modeling in animals, thiamethoxam 0,006 to 0,021 mg/kg and cyantraniliprole was calculated as 0,001 mg/kg body weight per day. As a result, it has been shown that the seed pesticides applied by seed coating before planting the seed can be found in the plant during the vegetation period and can be transported until the harvest time. As a result of consuming these plants as feed, it has been revealed that there may be a risk in animals and the risk of seed pesticides.

Key Words: seed coating, systemic, thiamethoxam, cyantraniliprole.

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın belirlenmesinde ve gerçekleştirilmesinde bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Cafer TURGUT'a

Çalışma süresi boyunca deneyimlerini paylaşan Dr. Melis USLUY YALÇIN'a,

Denemelerimde laboratuvar ve araç gereçlerini kullanmama izin veren Dr. Levent ATATANIR'a toprak analizlerimin gerçekleşmesinde yardımcı olan laborant Ersin KARADEMİR'e

Laboratuvar ve arazi çalışmalarım boyunca yardımcı olan Zir. Müh. Zeliha ŞİMŞEK, Zir. Müh. Gamze İNCEDAYI, Zir. Müh. Neslican AYDIN KARAMANOĞLU, Zir. Müh. Özlem YETİŞ, Zir. Müh. Fadime CİVLEZ'e

Tez projemi destekleyen Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (ZRF-19032) birimine teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her aşamasında desteklerini esirgemeyen annem Ayşe ÖZŞİRVAN, ikizim Süheyla ÖZŞİRVAN ve kardeşim Yılmaz ÖZŞİRVAN'a teşekkür ederim.

Gülten ÖZŞİRVAN

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ	xi
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Mısırın Dünya’da ve Türkiye’de Yeri.....	2
1.2. Neonikotinoid Grubu İnkstisitler.....	4
1.3. Diamide Grubu İnkstisitler.....	6
2. KAYNAK ÖZETLERİ	8
2.1. Polen ve Nektarda Pestisit Kalıntısı ile İlgili Yapılan Çalışmalar	8
2.2. Toprakta Pestisit Kalıntısı ile İlgili Yapılan Çalışmalar	9
2.3. Bitkinin Organlarında (Gövde, Yaprak, Dane) Pestisit Kalıntısı ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1. Denemelerde Kullanılan İnkstisitler.....	19
3.1.1. Thiamethoxam.....	20
3.1.2. Cyantraniliprole.....	20
3.2. Mısır Bitkilerinden ve Toprakdan Örnek Alınması	21
3.3. Pestisit Kalıntılarının Ekstraksiyon İşlemi	24
3.4. Analizde Kullanılan Cihaz Değerleri	32
3.5. Gaz Kromatografi- Kütle Spektrometresi (GC-MS) Cihazı Şartları.....	33

3.6. Toprakta Organik Madde (%) Miktarı	34
3.7. Zamansal Pestisit Kinetiğinin Modellenmesi	36
3.8. Pestisit Risk Analizi ve Canlılar Tarafından Alınımının Tahmin Edilmesi ...	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
4.1. Mısır Bitkisindeki ve Topraktaki Pestisit Analiz Sonuçları	39
4.1.1. Thiamethoxam Kalıntıları	39
4.1.2. Cyantraniliprole Kalıntıları	46
4.2. Toprak Analiz Sonuçları.....	51
4.2.1. Thiamethoxam Toprak Analiz Sonuçları	51
4.2.2. Cyantraniliprole Toprak Analiz Sonuçları	52
4.3. İnsektisitlerin Bitkideki Kalıntı Miktarının ve Bitkiye Etkisinin Karşılaştırılması	54
4.4. İklim Verileri	57
4.5. Risk Hesaplaması	57
4.5.1. Thiamethoxam ile Kaplanmış Mısır Tohumlarından Elde Edilen Bitkilerin Hasat Döneminde Yem Olarak Tüketilmesiyle Oluşan Riskin Hesaplanması	58
4.5.2. Cyantraniliprole ile Kaplanmış Mısır Tohumlarından Elde Edilen Bitkilerin Hasat Döneminde Yem Olarak Tüketilmesiyle Oluşan Riskin Hesaplanması	59
5. SONUÇ	60
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	73

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

%85'lik H_3PO_4	: Konsantre Fosforik Asit
%96-98'lik H_2SO_4	: Konsantre Sülfürik Asit
$^{\circ}C$: Santigrat derece
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ADI	: Acceptable daily intake
atm	: Atmosfer
$C_2H_3NaO_2$: Sodyum Asetat
cm	: Santimetre
Cp.f	: Bitkide bulunan ilaç konsantrasyonu
d	: Gün
dk	: Dakika
DT50	: Topraktaki aktif madde miktarının %50'sinin degradasyona uğraması için geçmesi gereken süre
EDI	: Estimated daily intake ($\mu g/kg$ bw/day)
EPA	: United States Environmental Protection Agency
f	: Mısır (Bitki)
FAO	: Food and Agriculture Organization of the United Nations
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$: Amonyum Ferro Sülfat
FS	: Flowable Concentrate for Seed Treatment
g	: gram
GC / MS	: Gas Chromatography–Mass Spectrometer
Gcb	: Graphitized carbon black
ha	: Hektar

HQ	: Uzun vadeli kronik diyet riski
J9Z38	: {2-[3-bromo-1-(3-chloropyridin-2-yl)-1H-pyrazole-5-yl]-3,8dimethyl-4-oxo-3,4-dihydroquinazoline-6-carbonitrile}
$K_2Cr_2O_7$: Potasyum Dikromat
Kf	: Ürünün günlük tüketim miktarı (g/kg bw/day)
kg	: Kilogram
khz	: Kilohertz
L	: Litre
LC / MS-MS	: Liquid Chromatography-Mass Spectrometer
log Pow	: Oktanol-su dağılım katsayısı
M	: Metre
m^2	: Metrekare
mg	: Miligram
$MgSO_4$: Magnezyum Sülfat
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
MRL	: Maximum residue limit
$Na_3C_6H_5O_7$: Trisodium citrate
NaCl	: Sodyum Klorür
NaF	: Sodyum Flüorür
ND	: Not detected
ng	: Nanogram
p	: Her bir pestisit (İlacın adı)

pH	: Power of Hydrogen
ppb	: Milyarda bir
PSA	: Primary secondary amin
PTFE	: Politetrafloroetilen
QuEChERS	: Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe
R ²	: Determinasyon katsayısı
rpm	: Revolutions per Minute
RyR	: Ryanodin reseptörü
TE	:Tespit edilemedi
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
UPLC-MS/MS	: Ultra-Performance Liquid Chromatography Tandem Mass-Spectrometry
µg	: Mikrogram

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 2010-2019 yılları arasında Dünya’da mısır üretim miktarı	2
Şekil 3.1. İlaçsız (A) ve ilaçlanan (B) tohumlar	18
Şekil 3.2. Tohum ekim işlemi	19
Şekil 3.3. Thiamethoxam'ın molekül yapısı	20
Şekil 3.4. Cyantranilprole'nin molekül şekli	20
Şekil 3.5. Bitki örneklerinin alınması.....	22
Şekil 3.6. Bitkilerin ağırlıklarının ölçülmesi ve kök, gövde, yaprak olarak ayrılması.....	23
Şekil 3.7. Polen örneklerinin alınması	23
Şekil 3.8. Örneklere asetonitril eklenmesi	25
Şekil 3.9. Örneklerin ultra turrax cihazında parçalama	25
Şekil 3.10. Örneklerin santrifüjlenmesi.....	26
Şekil 3.11. Örneklerin faza ayrılması.....	26
Şekil 3.12. Üst fazın alınma işlemi	26
Şekil 3.13. Örneklerin vortekslenmesi	26
Şekil 3.14. Örneklerin viallere aktarılması.....	27
Şekil 3.15. Toprak örneklerinin cihazda karıştırılması	28
Şekil 3.16. Üst fazın alınması.....	28
Şekil 3.17. Örneklerin uçurulma işlemi	29
Şekil 3.18. Örneklerin enjektör ile alınması.....	29
Şekil 3.19. Polen örneklerin tartılması	30
Şekil 3.20. Örneklerin cihazda karıştırılması	30
Şekil 3.21. Örneklere karışım eklenmesi	30
Şekil 3.22. Örneklerin cam tüpe alınması	30
Şekil 3.23. Dane örneklerinin Retsch gm 300 cihazında parçalanması	31

Şekil 3.24. Örneklerin vortekslenmesi	31
Şekil 3.25. Örneklere karışım eklenmesi.....	31
Şekil 3.26. 8030-triple quadropole SHIMADZU LC/MS/MS cihazı.....	32
Şekil 3.27. SHIMADZU GC/MS cihazı.....	33
Şekil 3.28. Toprağın elekten geçirilmesi	35
Şekil 3.29. Toprağın tartım işlemi	35
Şekil 3.30. Toprağın erlenmayere koyulması.....	35
Şekil 3.31. $K_2Cr_2O_7$ ilave edilmesi	35
Şekil 4.1. Mısır bitkisinin kökündeki Thiamethoxam kalıntı miktarı model grafiği.....	40
Şekil 4.2. Mısır bitkisinin gövdede Thiamethoxam kalıntı miktarı model grafiği	41
Şekil 4.3. Mısır bitkisinin yaprakta Thiamethoxam kalıntı miktarı model grafiği	43
Şekil 4.4. Mısır bitkisinin kökte Cyantraniliprole kalıntı miktarı model grafiği...	47
Şekil 4.5. Mısır bitkisinin gövdede Cyantraniliprole kalıntı miktarı model grafiği	48
Şekil 4.6. Mısır bitkisinin yaprakta Cyantraniliprole kalıntı miktarı model grafiği	49
Şekil 4.7. Mısır bitkisinin topraktaki Thiamethoxam kalıntı miktarı model grafiği	52
Şekil 4.8. Mısır bitkisinin topraktaki Cyantraniliprole kalıntı miktarı model grafiği.....	53
Şekil 4.9. Günlük ortalama sıcaklık ve ortalama nem değerleri.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Türkiye’de 2019 yılı mısır üretimi yapılan ilk 10 il	3
Çizelge 3.1. Denemede kullanılan insektisitler	19
Çizelge 3.2. LC/MS/MS cihazı şartları pompa ve basınç limitleri.....	32
Çizelge 3.3. Kolon: C18 değerleri.....	32
Çizelge 3.4. LC/MS/MS Pompa Programı: Modül, zaman ve komut değerleri.....	33
Çizelge 3.5. GC Şartları	33
Çizelge 3.6. MS Şartları	34
Çizelge 3.7. MS-Oran, son sıcaklık (°C) ve tutma süresi (dk).....	34
Çizelge 4.1. Mısır bitkisinin kökündeki Thiamethoxam kalıntı miktarı (mg/kg) ve standart sapma	39
Çizelge 4.2. Mısır bitkisinin gövdesindeki Thiamethoxam kalıntı miktarı (mg/kg) ve standart sapma	41
Çizelge 4.3. Mısır bitkisinin yapraktaki Thiamethoxam kalıntı miktarı (mg/kg) ve standart sapma	42
Çizelge 4.4. Thiamethoxam parselindeki bitkilerin günlere göre ortalama bitki boyları ve kök, gövde, yaprak, dane ağırlığı.....	45
Çizelge 4.5. Mısır bitkisinin kökte Cyantraniliprole kalıntı miktarı (mg/kg) ve standart sapma.....	46
Çizelge 4.6. Mısır bitkisinin gövdede Cyantraniliprole kalıntı miktarı (mg/kg) ve standart sapma.....	47
Çizelge 4.7. Mısır bitkisinin yaprakta Cyantraniliprole kalıntı miktarı (mg/kg) ve standart sapma.....	48
Çizelge 4.8. Cyantraniliprole parselindeki bitkilerin günlere göre ortalama bitki boyları ve kök, gövde, yaprak, dane ağırlığı.....	50
Çizelge 4.9. Topraktaki Thiamethoxam kalıntı miktarı (mg/kg), Standart sapma ve Toprak nemi(%)	51
Çizelge 4.10. Topraktaki Cyantraniliprole kalıntı miktarı (mg/kg), standart sapma ve toprak nemi (%)	53

Çizelge 4.11. Mısır bitkisinde kök, gövde, yaprak ve toplam kalıntı miktarı (gövde+yaprak) (mg/kg)	54
Çizelge 4.12. Toprakta ve mısır bitkisinin kökünde bulunan iki insektisitte toplam kalıntı miktarının karşılaştırılması (mg/kg).....	55
Çizelge 4.13. Thiamethoxam ve Cyantraniliprole parselindeki bitkilerin günlere göre ortalama bitki boyları (cm) ve kök, gövde, yaprak, dane ağırlığı (g)..	56
Çizelge 4.14. Thiamethoxam etkili maddesinin günlük alım miktarı (mg/kg vücut ağırlığı günlük) ve beslenme yükü (mg/kg kuru madde) – (Hasatta)	58
Çizelge 4.15. Cyantraniliprole etkili maddesinin günlük alım miktarı (mg/kg vücut ağırlığı günlük) ve beslenme yükü (mg/kg kuru madde) – (70. günde).....	59

1. GİRİŞ

İnsanlar besin maddelerine duydukları ihtiyaçları hayvansal ve bitkisel ürünlerden karşılamaktadır. Çiftlik hayvanlarının besin ihtiyacında yem hammaddesi olarak büyük oranda bitkisel orijinli maddeler kullanılmaktadır. Tahıllar bu hammaddelerin başında gelmekte olup insanların ve hayvanların beslenmesinde önemli bir yeri bulunmaktadır (Emiroğlu, 2017). Dünya’da 785 milyon ton ile buğday ve çeltikten sonra en fazla üretimi yapılan tahıl mısırdır ve birim alandaki verimi arpa ve buğdayın yaklaşık iki katı kadardır. Türkiye’de yıllık 3,5 milyon ton mısır üretimi 550 bin hektarlık alanda gerçekleştirilmektedir (Özcan, 2009).

Mısır bitkisinin anavatanı Amerika kıtası olduğu bilinmektedir (Kün, 1997). Amerika kıtasının keşfinden sonra Dünya’ya yayılmıştır (Şahin, 2001). Türkiye’ye ise 1600’lü yıllarda geldiği bilinmektedir (Elçi vd., 1987). Amerika Birleşik Devletleri (ABD) mısır yetiştiren ülkelerde ilk sırada yer alırken ABD’yi mısır üretiminde Çin, Brezilya ve Arjantin takip etmektedir (FAO, 2021).

Mısır bitkisi buğdaygiller familyasında yer alan boyu 1,5-3 metre arasında değişen otsu bitkidir. Erkek ve dişi çiçekleri aynı bitki üzerinde farklı yerlerde bulunurlar. Dişi çiçekleri koçandaki püsküllerdir. Meyvesine mısır koçanı adı verilir. Koçanda 100-200 adet mısır tohumu bulunur (Anonim, 2019a).

Mısır bitkisinin daneleri insan beslenmesi olarak ekmek yapımı ve çerezlik olarak doğrudan kullanıldığı gibi nişasta, glikoz, sıvı yağ ve yem endüstrisinde değerlendirilirken otsu gövdesi hayvan yemi sanayiinde kullanılır. Bu şekilde aynı bölgede yetiştirilen mısırdan tane ve yem bitkisi elde edilmektedir (Şahin, 2001).

Dünyada üretilen mısırların yaklaşık % 90’lık kısmı hayvan yemi ve insan beslenmesinde bu oranın yaklaşık % 70’i hayvan yemi olarak, % 20’si insanlar tarafından tüketilmektedir. Geriye kalan yaklaşık % 10’ luk kısım ise, sanayide değerlendirilmektedir (Anonim, 2019b).

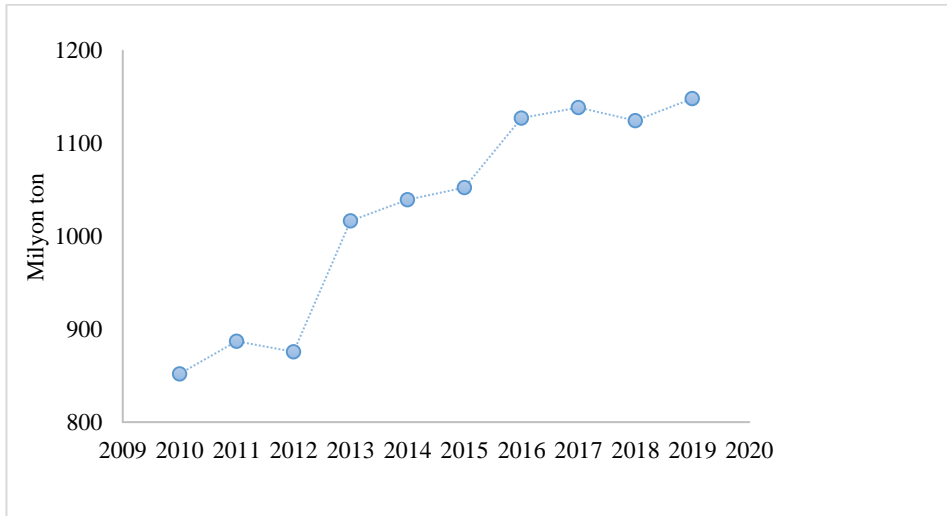
Mısır yetiştiriciliğinde en fazla kullanılan çeşit at dişi mısır ve sert mısır iken çerezlik olarak kullanılan cin mısır, şeker mısır ve ekonomik değeri olmayan kavuzlu mısır, unlu mısır ve mumlu mısır olmak üzere toplam 7 çeşit bulunmaktadır (Elçi vd., 1987). Türkiye’de üretimi yapılan mısırların % 80’i sert mısır çeşididir (Şahin, 2001).

Mısır bitkisinin çimlenmeye başladığı sıcaklık değeri 10-11 °C'dir (Uçak vd., 2010). Türkiye'de deniz seviyesinden yüksekliğin 1500 m ye kadar ve 250-2500 mm yağışın olduğu alanlarda üretimi yapılmaktadır (Demiray ve Kılıç, 2015).

Mısır bitkisinin farklı çeşitte toprakta tarımı yapılmaktadır. Ancak besin madde içeriği zengin, iyi hava alabilen, humuslu, su tutma kapasitesi iyi olan topraklarda gelişimi daha iyi olmaktadır. Tarlaya azotlu gübre verilmesi ve üst üste mısır ekilmemesi ile verimde artış sağlanmış olur (Şahin, 2001).

1.1. Mısırın Dünya'da ve Türkiye'de Yeri

Dünya'da 2010-2019 yıllarında mısır üretim miktarları 852,1 milyon – 1148,4 milyon ton arasında değişmektedir. Şekil 1.1.'de Dünya'da 2010-2019 yılları mısır üretim miktarları verilmiştir. 2010 yılında üretim miktarı 852,1 milyon ton, 2011 yılında 887,1 milyon ton iken 2012 yılında azalarak 875,6 milyon ton üretim miktarına düşmektedir. 2012 yılından sonra zaman ile artarak 2013 yılında 1016,8 milyon ton, 2014 yılında 1039,6 milyon ton, 2015 yılında 1052,6 milyon ton, 2016 yılında 1127,3 milyon ton, 2017 yılında 1138,6 milyon ton ile artış gösterirken 2018 yılında azalarak 1124,7 milyon ton miktarındadır. 2019 yılında ise 1148,4 milyon ton ha alanda hasat edilmekte ve 1148,4 milyon ton ile en yüksek üretim yapılmıştır (Şekil 1.1) (FAO, 2020).



Şekil 1.1. 2010-2019 yılları arasında Dünya'da mısır üretim miktarı (FAO, 2020)

Türkiye’de 2019 yılında en fazla mısır üretimi yapılan ilk 10 il Çizelge 1.1.’de verilmiştir ve Türkiye’de mısır 6,3 milyon dekar alanda ekilmekte, 6 milyon ton üretimi bulunmakta ve 939 kg/da verim alınmıştır (TÜİK, 2020a).

Çizelge 1.1. Türkiye’de 2019 yılı mısır üretimi yapılan ilk 10 il (TÜİK, 2020b)

İller	Ekilen Alan (Dekar)	Üretim Miktarı (Ton)
Konya	1.245.353	1.345.064
Adana	665.644	717.802
Şanlıurfa	465.908	354.710
Mardin	444.423	421.130
Karaman	334.889	346.464
Osmaniye	323.127	305.887
Sakarya	301.379	313.883
Kahramanmaraş	240.261	202.223
Manisa	233.979	259.359
Diyarbakır	208.638	229.295

Mısır bitkisinin yetiştirilmesinde karşılaşılan birçok hastalık ve zararlı bulunmaktadır. Bu hastalıklardan kök ve kökboğazı çürüklüğü (*Pythium* spp., *Fusarium* spp., *Rhizoctonia* spp., *Macrophomina phaseolina*) bitkinin fide devresinde görülür. Tohumların çürümesine neden olur. Mısır bitkisinde karşılaşılan zararlılardan mısır maymuncuğu (*Tanymecus dilaticollis*) mısırın 2-3 yapraklı dönemine kadar önemli ölçüde zararı devam etmektedir. Mısır fidelerinin gelişmesi ilerledikçe zarar azalmaktadır. Bozkurt (*Agrotis ipsilon*, *A. segetum*) toprakaltı zararlısı olup özellikle birinci ürün mısırdaki zararlı olmaktadır. Yoğun oldukları tarlalarda önemli ölçüde zarara neden olabilmektedir. Tel kurtları (*Agriotes* spp.) larvaları mısır bitkisinin toprak altı organlarına zarar vererek bitkilerin kurumasına neden olur. Erken dönemde karşılaşılan bu hastalık ve zararlılara karşı tohum ilaçlaması uygulanmaktadır. Ayrıca mısırdaki Yaprakpireleri (Hemiptera: Cicadellidae) bitki özsuğunu emerek zararlı olurlar. Yaprakpirelerinin birçok doğal düşmanı bulunmaktadır. Doğal düşmanların korunması durumunda, biyolojik mücadele ile zararlı baskı altında tutulabilmektedir. Ancak yeterli doğal düşman bulunmadığında tohum ilaçlaması önerilmektedir (Anonim, 2020a).

Tohum ilaçlaması tohumların çimlenmesine veya çimlenen tohumda zararlı olabilecek hastalık ve zararlılara karşı tohumların ilaçla kaplanmasıdır. Tohum ilaçlaması koruyucu ilaçlamaya örnektir (Anonim, 2018). Tohumluklar hastalık ve zararlılara karşı bir önlem olarak ilaçlanmaktadır. Tohumların ilaçlanmasındaki ana

amaç, tohumdaki hastalık (fungal) etmenlerini yok etmek veya etkisiz duruma getirerek sağlıklı fidelerin ve bitkilerin üretimini gerçekleştirmektir (Şehirli, 1998). Son yıllarda geliştirilmiş olan sistemik etkideki tohum ilaçları, bitkileri bir döneme kadar hem toprak hem de hava kaynaklı hastalık etmenlerinden koruyabilmektedir. Bu yüzden tohum ilaçlamalarında önemli derecede artış vardır (Birişik vd., 2018).

1.2. Neonikotinoid Grubu İsektisitler

Neonikotinoid grubu insektisitler, 1970 yılında kurşun bileşikleri üzerinde yapılan bir araştırmada tesadüfen düşük insektisit etkili bileşikler olarak Kaliforniya Modesto'da Shell Biyolojik Araştırma Merkezi'nde keşfedilmiştir. Kurşun bileşiklerinden ilk defa sentezlenen neonikotinoid insektisit nitiazindir (Kollmeyer vd., 1999).

İmidacloprid 1991 yılında piyasaya sürülen ilk neonikotinoid olup, 2008 yılına kadar Dünya'da glyphosate herbisitinden sonra ikinci sırada en çok satılan insektisit olmuştur (Simon-Delso vd., 2015). Sonraki yıllarda thiamethoxam kullanımı artarak imidacloprid'i (% 34) geçmiştir. 2012 yılında toplam neonikotinoid satışlarının % 38'ini temsil etmiştir. 2001 yılında thiamethoxam'ın metaboliti olan clothianidin ticarileştirilmiş ve 2012'ye kadar % 15 oranında neonikotinoid satışında yer almıştır (Bass vd., 2015).

Günümüzde ise neonikotinoidlerin % 60'ı toprağa veya tohuma uygulanmaktadır (Jeschke vd., 2011). Neonikotinoidler genellikle koruyucu fungusitler ile birlikte kullanılmaktadır (Krupke ve Long, 2015b). Thiamethoxam ve metabolitleri clothianidin ve imidacloprid tohum ilacı formülasyonlarında yaygın olarak kullanılan neonikotinoidlerdir (Girolami vd., 2009).

2000' li yılların başlarına kadar tohum ilaçlamasında kullanılan pestisitler karbamatlılar grubunda bulunan insektisitler iken, 2000'li yıllardan sonra neonikotinoid grubu insektisitler karbamatlı insektisitlerin yerini almıştır. Dünya'da payı 2005 yılında % 77 oranına kadar ulaşmış ve tohum ilaçlamasında kullanılan insektisitlerin büyük çoğunluğu neonikotinoid grubunda bulunmaktadır (Turgut, 2015). Neonikotinoid grubu insektisitlerin aktif bileşenlerinin fazla olması, geniş spektrumlu olması ve uygulama esnekliğinin olması bu grubun kullanım açısından olumlu özelliklerindedir (Elbert vd., 2008).

Neonikotinoid insektisitler nitromethylene, nitroimine veya cyanoimine grubuna sahiptir. Neonikotinoid insektisitler, merkezi sinir sistemindeki nikotik asetilkolin reseptörlerine bağlanarak nikotin benzeri uyarıcı etkilere neden olurlar. Böceklerde nikotik reseptörlere sıkı ve geri dönüşümsüz bir şekilde bağlanırlar. Bu nedenle böceklerdeki toksik etkileri, kuşlar ve memelilere göre daha şiddetlidir (Matsuda vd., 2001).

Neonikotinoid grubu insektisitler sistemik özelliğinden dolayı bitki kökü aracılığıyla alınarak yapraklara taşınır ve bitki dokularında birikimi olmaktadır (Krupke ve Long, 2015a).

Neonikotinoidlerin toprakta kalıcılığı ve suda çözünürlükleri yüksektir (Girolami vd., 2009). Böceklere karşı koruma sağlamak için bitki dokularında 5-10 ppb neonikotinoid konsantrasyonu yeterli olarak görülmektedir (Castle vd., 2005; Byrne ve Toscano 2006).

Neonikotinoidlerin yaygın kullanımının bir nedeni de kullanım esnekliğinin olmasıdır (Goulson, 2013). Yaprğa, toprağa köklere uygulama ve ağaçlara gövde enjeksiyonları olarak birden fazla yöntemle uygulanabilmektedir. Bununla birlikte, küresel olarak tüm neonikotinoid uygulamalarının yaklaşık % 60'ının tohum/toprak uygulamaları olarak kullanıldığı bildirilmektedir (Jeschke vd., 2011).

Neonikotinoidlerin omurgasızlara karşı yüksek toksisite göstermeleri, uzun süren kalıcılıkları, uygulanabilme kolaylığı ve esnekliği özellikleriyle Dünya'da en yaygın kullanılan pestisitler arasındadır (Bonmatin vd., 2015a).

Neonikotinoid grubu insektisitlerin, düşük riskli olarak kabul edilmesine rağmen, 20 yıldır sürekli kullanımı nedeniyle insektisit direnci sorununa (Szendrei vd., 2012) ve beklenmeyen çevresel etkilere (Goulson, 2013) neden olmuştur.

Neonikotinoidler küçük moleküllerdir ve suda oldukça çözünürler. Bitki tarafından alındıktan sonra, bu bileşikler ve metabolitleri bitki dokuları boyunca çoğunlukla ksilem yolu ile hareket eder (Nauen vd., 2008 ; Magalhaes vd., 2009).

İkinci nesil neonikotinoidlerin ilk temsilcisi olan thiamethoxam Neonikotinil alt sınıfında yer almaktadır (Maienfisch vd., 1999). 1998 yılında pazara sunulmuştur (Maienfisch vd., 2001a). Thiamethoxam böceklerin sinir sistemi üzerinde temas ve

mide yoluyla etki eden sistemik insektisittir. Tohumun çimlenmesinden itibaren kökler tarafından alınarak kotiledon, taze sürgün ve yapraklara taşınmaktadır. Uzun süreli kalıcı etkisi nedeniyle (6-8 hafta) tohum ilacı olarak bitkinin en hassas olduğu erken gelişme döneminde bitkileri zararlılara karşı korur. Etki süresi uzun ve düşük miktarlarda, böceklere yüksek etkinlik gösterir. 50.000 adet tohum için önerilen doz miktarı 52,5 ml'dir (Anonim, 2015).

1.3. Diamide Grubu İsektisitler

Diamide grubu insektisitler, umut verici yeni insektisit sınıflarından biri olarak yüksek insektisit özelliği ve yüksek memeli güvenliği nedeniyle ortaya çıkmıştır (Lahm vd., 2009). İlk diamide insektisidal bileşik olan flubendiamide, Nihon Nohyaku tarafından keşfedildi (Teixeira ve Andaloro, 2013). Diamidler lepidoptera zararlılarına karşı oldukça etkilidirler (Roditakis vd., 2015).

Diamide grubu insektisitler, yeni bir etki mekanizması olan yeni bir insektisit sınıfıdır. Böceklerin sinir sisteminde ryanodine reseptörüne (RyR) tutunmakta, böceğin düz ve çizgili kaslarındaki kalsiyum depolarının boşalması sonucunda kasların zayıflaması ile böceklerin paralyze olup ölmesine neden olmaktadır (Anonim, 2016a).

Cyantraniliprole ikinci nesil bir Antranilik diamide insektisittir. Antranilik diamidler kas fonksiyonunda kritik bir rol oynayan ryanodin reseptörlerini (RyR'ler) aktive eden etki şekline sahiptir (Lahm vd., 2005; Cordova vd., 2006). Cyantraniliprole, RyR'lere bağlanır ve kontrolsüz salım ve kalsiyumun kas hücrelerinden tükenmesine neden olur, böylece daha fazla kas kasılmasını önler ve ölüme yol açar. Cyantraniliprole, omurgalılar ve hedef olmayan organizmalar için çok düşük toksisiteye sahip, düşük riskli bir insektisittir. Çok çeşitli emici ve çiğneyici ağız tipine sahip böceklere karşı kök sistemik ve translaminar aktiviteye sahiptir (Sattelle vd., 2008). Böceklerde ryanodin reseptörlerinin aktivasyonu (beslemeyi bırakma, uyuşukluk, kas felci ve böceğin sonunda ölüme yol açan) hücreindeki iç kalsiyum düzensiz serbest kalsiyum homeostazı etkiler (Cordova vd., 2006).

Sial vd. (2011) böceklerin cyantraniliprole ve diğer insektisit kimyasal grupları arasında çapraz direnç göstermediğini bildirmişlerdir.

Mısır bitkisinin yetiştirilmesinde karşılaşılan hastalık ve zararlılara karşı mücadelede en fazla kullanılan yöntem tohum ilaçlamasıdır. Tohum ilaçlaması için son zamanlarda neonikotinoid ve diamide grubu insektisitler kullanılmaktadır. Bu insektisitler sistemik özellikte oldukları için bitkinin toprak üstü kısımlarına taşınır, polen ve nektar dokularında birikimi gerçekleşmektedir. Sistemik etkideki tohum ilaçlarının bitkideki taşınmasıyla polen, nektarda ve danede kalıntısı ile yapılan çalışma bulunmakta ancak bitkide yapılan çalışma bulunmamaktadır.

Bu tezde sistemik olarak bitkinin kökleri tarafından alınarak bitkiye taşınan thiamethoxam ve cyantraniliprole aktif maddelerin vejetasyon boyunca bitkinin organlarında (gövde, yaprak, dane), polende ve toprakta zamansal olarak değişiminin belirlenmesi ve toprakta kalıcılığın toprak özellikleri ve iklimle ilişkilendirilerek kinetiğinin belirlenmesi, ayrıca yem silaj olarak kullanılan bitkilerden oluşabilecek risklerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çünkü bu yemler için MRL limitleri bulunmamaktadır. Silaj olarak hasat edilmesi durumunda kullanılan ilaçların MRL limitlerinin tahmin edilmesi için model tasarımı, kalıntı miktarına göre zamansal risk tahminin yapılması ve bunun olası durumunun tahminidir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Polen ve Nektarda Pestisit Kalıntısı ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Kolza tohumları thiamethoxam, clothianidin ve imidacloprid ile ilaçlanmış, acetamiprid ve thiacloprid ise püskürtme yapılarak uygulanmıştır. Uygulanan tüm neonikotinoidler, polen ve nektar örneklerinde mevcuttur. Ancak en fazla bulunan neonikotinoidler thiamethoxam, thiacloprid ve acetamiprid'tir. Bu neonikotinoidler polen örneklerinin % 37, % 62 ve % 45'inde nektar örneklerinin % 65, % 64 ve % 51'inde bulunmaktadır. Thiamethoxam nektarda 4,2 ng/g polen örneklerinde ortalama 3,8 ng/g'dır (Pohorecka vd., 2012).

Neonikotinoid ile tohum ilaçlaması yapılmış mısır tohumlarından mısır bitkisi yetiştirilmiştir. 20 polen örneğinin 3'ünde thiamethoxam, 10'unda ise clothianidin tespit edilmiştir. Thiamethoxam 1,7 ppb ve clothianidin 3,9 ppb olarak bildirilmiştir (Krupke vd., 2012).

Clothianidin ile ilaçlanmış kanola tohumunda 130 gün boyunca düzenli olarak toplanan polen ve nektar örneklerinde polende 0,93 ppb nektarda ise 2,59 ppb clothianidin konsantrasyonu bildirilmiştir (Cutler ve Scott-Dupree, 2007).

Mısır tohumlarına neonikotinoid ile tohum ilaçlaması yapılmıştır. Mısır polenlerinde clothianidin 0,1-0,8 ng/g arasında iken organik alanlardan alınan polen örneklerinde saptanmadığı bildirilmiştir (Cutler ve Scott-Dupree, 2014).

Sera ve arazi koşullarında yapılan bir çalışmada ayçiçeğine 0,7 mg imidacloprid tohum başına uygulanmıştır. Arazi yetiştirme koşullarında polen ve nektarda kalıntı bulunamazken sera yetiştirme koşullarında ana bileşik polende $3,9 \pm 1,0$ µg/kg ve nektarda $1,9 \pm 1,0$ µg/kg bulunurken metaboliti bulunamamıştır (Schmuck vd., 2001).

Ayçiçeği ve mısır (tohum ilaçlaması olmadan) , önceki işlemlerden 2–18 µg/kg imidacloprid içeren topraklara ekildiğinde, polen ve nektarda imidacloprid tespit edilmemiştir (Schmuck vd., 2001 ; Charvet vd., 2004). Ayçiçeğinde tohuma uygulanan imidacloprid konsantrasyonları polenlerde, 13 ng/g olarak bildirilmiştir (Laurent ve Rathahao, 2003).

Imidacloprid ve metabolitlerini düşük seviyelerde tespit etmek için LC/APCI-MS/MS'e bağılı HPLC metodu geliştirilmiştir. Imidacloprid ile tohum ilaçlaması yapılan ayçiçeğinde 24 polen örneğinin % 58'inde, 1-11 µg/kg (ortalama 3 µg/kg) imidacloprid var iken % 25'inde 1 µg/kg'ı geçmeyen imidacloprid bulunmuş ve % 17'sinde imidacloprid tespit edilememiştir. Ayçiçeği çiçeklerinin ortalama 10 µg/kg imidacloprid içerdiği tespit edilmiştir. Mısırdaki ise tohum ilaçlaması yapılan örneklerde 5 polen örneği alınmıştır. Bu örneklerin 4'ünde 1-3 µg/kg (ortalama 2 µg/kg) imidacloprid var iken 1 örnekte imidacloprid tespit edilememiştir. Mısır bitkisinin çiçeklerinin ise 1-20 µg/kg (ortalama 10 µg/kg) imidacloprid içerdiği bildirilmiştir (Bonmatin vd., 2003). Diğer bir çalışmada ise ayçiçeği ve mısır polenlerinde ortalama 3 µg/kg imidacloprid konsantrasyonu bildirilmiştir (Bonmatin vd., 2005a).

2.2. Toprakta Pestisit Kalıntısı ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Kalıcı özellikte olmaları ve yüksek oranda kullanılmaları nedeniyle neonikotinoidler toprak kirletici maddeler olarak bildirilmiştir (Hladik vd., 2014; Giorio vd., 2017; Morrissey vd., 2015; Wood ve Goulson, 2017).

Clothianidin ile tohum ilaçlaması yapılmış tohumların ekilmesinde sonra yetiştirilen alandaki toprağa 2 üretim mevsimi içerisinde başka bir tohum ilaçlaması uygulanmamış olup buradan toprak örnekleri alınmıştır. QuEChErs yöntemi değiştirilerek ekstraksiyon yapılmış ve LC/MS-MS ile analiz edilmiştir. Alınan örneklerde toprak yüzeyinde clothianidin bulunmuştur. Bu neonikotinoidlerin kök sistemi tarafından alınarak çiçeklerde biriktiği ya da çiçekler üzerinden kök sistemine taşındığı bildirilmiştir (Krupke vd., 2012).

Birleşik krallık'ta daha önceden tohum ilaçlaması uygulanmış 18 bölge seçilerek buralarda bitkilerin yetiştiği tarlanın merkezinden ve tarım alanlarına girmeyen tarla kenarlarından toprak örnekleri alınmıştır. LC-MS / MS ile analiz yapılmıştır. 2013 yılı baharında alınan toprak örneklerinde; imidacloprid <0,09-10,7 µg/kg, thiamethoxam <0,02-1,50 µg/kg, clothianidin ise 0,02-13,7 µg/kg aralığında bulunmuştur. Clothianidin ilaçlı tahıl tohumlarının sonbahar 2012'de tohum ekiminin yapıldığı toprakta clothianidin 1,8-13,7 µg/kg'dır. 2011 sonbaharda tohumlara clothianidin ve metaboliti olan thiamethoxam uygulanmış olup topraklarda 10,3 µg/kg konsantrasyonda clothianidin bulunmuştur. Thiamethoxam'ın en son 2010 sonbahar 'da uygulandığı topraklarda clothianidin

bulunmuştur. Clothianidin 1 bölgede tespit edilirken thiamethoxam bu pestisitlerin son 3 yılda uygulaması yapılmayan 7 alanda bulunmuştur. Thiamethoxam ve clothianidin tarlalarının merkezinden alınan toprak örnekleri tarlaların kenarlarından alınan örneklere göre daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmasına rağmen imidacloprid’de bu farklılık daha az olarak bildirilmiştir (Jones vd., 2014).

İmidacloprid ile tohum ilaçlaması yapılmış tahıl tohumlarının uygulanmasında 7-8 ay sonra yetiştiği alandan toprak örnekleri alınmış HPLC ve LC-MS-MS ile analizi yapılmıştır. İmidacloprid 12,7-17,8 µg/kg konsantrasyonlarda bulunmuştur (Schmuck vd., 2001).

Tarla koşullarında yapılan denemede mısır tohumlar Gaucho 350 FS ticari formülasyon etkili tohum ilacı ile (imidacloprid: 1,0 mg / tohum) ilaçlanmış ve üçlü Quadropole HPLC-MS-MS ile analizi yapılmıştır. Tohum ekimi yapıldıktan 30 gün sonra imidacloprid konsantrasyonu, 652 µg/kg iken, tohum ekiminden 130 gün sonra (hasat zamanında) 11 µg/kg olarak bildirilmiştir (Donnarumma vd., 2011).

Bonmatin vd. (2005a) Fransa’da 2005 yılında toprakta imidacloprid konsantrasyonunu belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada LC/APCI/MS/MS ile analiz yapmışlardır. 74 toprak örneğindeki 7 toprak organik tarım alanlarından seçilmiş olup bu topraklarda imidacloprid tespit edilememiştir. 67 toprak örneklerinden elde edilen verilere göre; imidacloprid 1-100 µg/kg aralığında bulunmuştur. Toprakların % 15’i aynı yıl tohum ilaçlanması uygulanmış tohumların ekildiği alan olmasına rağmen toprakların % 91’inde (62 örnek) imidacloprid tespit edilmiştir. Aynı yıl tohum ilaçlaması uygulanmış tohumların ekildiği toprakların % 100 ünde imidacloprid tespit edilirken 1-2 yıl önce tohum ilaçlaması uygulanmış tohumların ekildiği alanların %97’sinde imidacloprid bulunmuştur. Ancak 1 yıl önce tohum ilaçlaması uygulanmış tohumların ekildiği alandaki topraktaki imidacloprid 2 yıl önceki toprak örneklerine göre daha az imidacloprid konsantrasyonu bildirilmiştir.

İmidacloprid ve metabolitlerini düşük seviyelerde tespit etmek için LC/APCI-MS/MS’e bağlı HPLC metodu geliştirilmiştir. 74 toprak örneğinde farklı türde topraklardan (alüvyon, kireçli ve killi) elde edilen sonuçlara göre topraklarda imidacloprid’in ortalama değeri 12 µg/kg’dır (Bonmatin vd., 2003).

1 veya 2 yıl önce imidacloprid ile tohum ilaçlaması yapılmış 33 toprak örneğinin % 78'inde ortalama 6 µg/kg % 19'unda 0,1-1 µg/kg imidacloprid tespit edilirken % 3'ünde imidacloprid tespit edilememiştir (<0,1 µg/kg). Elde edilen sonuçlar imidacloprid'in tohum ilaçlaması olarak uygulanmasa bile önceki uygulamalardan toprakta uzun süre kalıcı olduğunun göstergesidir. İmidaclopridin yarı ömrünün 3-6 ay olduğunu gösteren çalışmaları destekler sonuçlardır (Bonmatin vd., 2003).

Sur ve Stork (2003) tarafından yapılan çalışmada neonikotinoid grubu tohum ilaçlarında aktif maddenin % 6-20'sinin bitki tarafından absorbe edildiği bildirilmektedir. Bitki tarafından tohum ilaçlarındaki aktif maddenin absorbe edilmeyen % 80-98'lik oranının içindeki % 2'den küçük bir oran ekim sırasında toz olarak kaybolur (Tapparo vd., 2012). Aktif maddenin % 90'dan fazla oranı toprağa karışır (Goulson, 2013).

Organik madde içeriği yüksek olan topraklarda sızıntının daha düşük ve emilmenin (sorption) daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Cox vd., 1998; Selim vd., 2010). Dik yamaçlarda şiddetli yağış var olduğunda ve toprağın organik madde içeriği düşük ise neonikotinoidler toprağa bağlanmadan önce kolayca süzülebilirler (Scorza vd., 2004; Anhalt, vd., 2008; Selim vd., 2010; Thuyet vd., 2012). Laboratuvar ortamında yapılan çalışmada 65 cm yağış simülasyonu yapılarak uygulaması yapılan thiamethoxam'ın % 79'unun topraktan sızdığı ve çözünen organik karbonun neonikotinoidlerle rekabet ederek sızmanın arttığı ve toprakta hiçbir kalıntı bulunmadığını bildirilmiştir (Gupta vd., 2008).

Güneybatı Ontario'da topraktaki neonikotinoid kalıntısı ile ilgili yapılan çalışmada mısır üretimi yapılan 5 ilçedeki 18 mısır tarlasından örnekler alınmıştır. Toprağın ilk 5 cm'sinden ekimden hemen önce ve hemen sonra örnekler alınmıştır. Neonikotinoid kalıntısı ekimden önce alınan örneklerde 0,07-20,30 ng/g (ortalama 4,02 ng/g). Ekimden sonra alınan örneklerde ise 0,53-38,98 ng/g (ortalama 9,94 ng/g)'dir. Doğa koruma alanından toplanan toprak örneklerinde ise clothianidin 0,03-0,11 ng/g konsantrasyonlarda bildirilmiştir (Schaafsma vd., 2015).

Thiamethoxam'ın laboratuvar ortamında toprakta yarılanma süresi ile ilgili yapılan çalışmada kumlu tınlı toprakta 294–353 gün iken alüvyonlu killi toprakta 34–233 gün olarak bildirilmiştir (Anonim, 2001). Gonzalez-Pradas vd. (2002) İmidacloprid'in seralarda ilk uygulamadan sonraki 2 yıl içinde toprağın ilk 40 cm'sine nüfuz ettiğini bildirmişlerdir.

Guzsvány vd. (2006) pH'ın dört farklı neonikotinoidin (23°C'de) bozunması üzerindeki etkisini incelemiş ve imidacloprid ve thiamethoxam'ın alkali ortamda daha hızlı bozunmasını, pH 4 ve 7'te oranla sabit kaldığını bildirmişlerdir. Benzer şekilde, fipronil degradasyonu, pH'a bağlıdır; hidroliz yarılanma ömrü, pH 5,5'te 100 günden fazla iken, pH 12'de 2,4 ile 7 saate düşer (Bobé vd., 1997).

Xu vd. (2015) Daha önce 2-11 yıl arasında her yıl clothianidin ile ilaçlanmış mısır tohumu ile ekilen 14 bölgede çalışma gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada toprakta clothianidin 50 örnek sayısında maksimum 20,3 ng/g ortalama $7,0 \pm 4,2$ ng/g polende ise clothianidin 30 örnek sayısında maksimum 5,7 ng/g ortalama ise $1,8 \pm 1,7$ ng/g olarak bildirilmiştir.

İmidacloprid'in toprağa bir kere uygulamasından altı yıl sonra, *Rhododendron* çalı çiçeklerinde (*Rhododendron* shrub blossoms) 19 µg/kg konsantrasyonlarında bulunduğunu bildirilmiştir (Doering vd., 2004).

Cyantraniliprole'nin toprakta dağılımı, hesaplanan yarı ömür değerlerine göre mısır bitkilerinden daha yavaştır. Bir tohum ilaçlaması olarak uygulandıktan sonra, insektisit büyük kısmı toprağa girer ve burada bitki alımı, bozunması ve süzülmesi ile tipik olarak hızla düşer (Huseeth vd., 2014). Toprakta cyantraniliprole'nin ve metabolitinin kalıcılığı iklim, toprak yapısı, pH ve organik içerik olarak birincil faktörlerdir (He vd., 2016).

İmidacloprid ve metabolitlerini düşük seviyelerde tespit etmek için LC/APCI-MS/MS'e bağlı HPLC metodu geliştirilmiştir. İmidacloprid içeren kirlenmiş toprak veya tohum ile ilaçlı topraklardaki kolza, buğday, ayçiçeği ve mısırdaki çiçeklenmenin ilk aşamasında kapitüllerde (capitules) 2,5-7 µg/kg imidacloprid, çiçeklenme sırasında 5-10 µg/kg ortalama imidacloprid içerirken kapitüllerde 1,5 µg/kg ortalama çiçeklenme sırasında imidacloprid içermektedir. Elde edilen sonuçlar kolza, buğday, ayçiçeği ve mısırın çiçeklenme sırasında imidacloprid bulunduğunu gösterir (Bonmatin vd., 2003).

2.3. Bitkinin Organlarında (Gövde, Yaprak, Dane) Pestisit Kalıntısı ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Ayçiçeğinde tohuma uygulanan imidacloprid'in ilk yapraklardaki konsantrasyonları üst yapraklardan 20 kat daha fazla olarak bildirilmiştir (Laurent ve Rathahao, 2003). İmidacloprid ile tohum ilaçlaması yapılan ayçiçeklerinin saplarda ve yapraklarda ortalama 4,6 ng/g, çiçeklerde 8 ng/g ve polende 3 ng/g imidacloprid içerdiği bildirilmiştir (Bonmatin vd., 2003).

Bonmatin vd. (2005a) 6 µg/kg imidacloprid içeren toprağa tohum ilaçlanması uygulanmadan 5 çeşit ayçiçeği yetiştirilmiştir. Kapitularda ortalama 1-2 µg/kg imidacloprid tespit edilmiştir. Ayçiçeğinde bitki büyümeye devam ederken imidacloprid konsantrasyonu zamanla azalmıştır ancak ekimden yaklaşık 40-50 gün sonra imidacloprid konsantrasyonu azalmayı durdurarak aksine artmaya başlamıştır. İmidacloprid konsantrasyonu çiçeklenme sırasında önemli derecede artış göstermiştir. Çiçeklenme döneminde imidacloprid konsantrasyonu 2,5-9 µg/kg olarak 2 Ayçiçek çeşitleri arasında değiştiği bildirilmiştir.

Bonmatin vd. (2005b) imidacloprid ile tohum ilaçlaması yapılan (Gaucho, 1 mg /tohum) mısırın sapsı ve yapraklarındaki imidacloprid içeriği püskülleme sırasında sap ve yaprak ortalama 4,1 µg/kg (maksimum 10 ppb), erkek çiçeklerde 6,6 ng/g (panikül, maksimum 33,6 ng/g) ve polende 2,1 ng/g (maksimum 18 ng/g) iken örneklerin % 76'sı 1 µg/kg'dan fazla imidacloprid içerdiğini bildirmişlerdir.

Thiamethoxam ve metaboliti olan clothianidin'in konsantrasyonları birçok bitki türündeki bitki dokularında 0,1-7 ng/g olarak bildirilmiştir (Krupke vd., 2012; Stewart vd., 2014; Xu vd., 2016).

Soya fasulyesi tohumlarının her birine 0,0756 mg thiamethoxam uygulaması yapılmış ve soya fasulyesi çiçeklerinde clothianidin 1,1 ng/g, thiamethoxam ise 4,9 ng/g olarak bildirilmiştir (Camargo vd., 2019).

Imidacloprid ve thiamethoxam farklı uygulama dozlarında (her biri için 3,5 g/kg tohum, 5,25 g/kg tohum) pamuk tohumlarına uygulanmış olup çiçeklenme döneminde polen, nektar ve yaprak örnekleri toplanmıştır. QuEChERS yöntemi kullanılarak UPLC-MS/MS ile analiz yapılmıştır. İmidacloprid ve thiamethoxam çiçeklenme döneminde toplam 130 polen örneğinde, 130 nektar örneğinde ve 195

yaprak örneğinde tespit edilmiştir. Tüm polen ve yaprak örneklerinde ve nektar örneklerinin % 88,9'unda imidacloprid bulunurken, polen örneklerinin % 90'unda nektar örneklerinin % 55,6'sında ve yaprak örneklerinin % 53,8'inde thiamethoxam saptandı. Thiamethoxam konsantrasyonları polende 0-14,5 ng/g, nektarda ise 0-4,3 ng/g arasında değişmiştir. Imidacloprid konsantrasyonları polende 1,61- 64,58 ng/g arasında, nektarda ise 0-1,769 ng/g arasındadır. Yapraklarda imidacloprid konsantrasyonu 1,42-45,14 ng/g arasında değişirken thiamethoxam konsantrasyonu 0- 3,56 ng/g arasındadır (Jiang vd., 2018).

Botías vd. (2016) tohum ilaçlaması yapılan kolza tohumlarından yetişen bitkideki neonikotinoid konsantrasyonu polende 1,4-22 ng/g, yapraklarda ise 1,4-11 ng/g olarak tespit edilmiş olup yapraktaki neonikotinoid seviyeleri, kolza alanının kenarında yetişen hedef olmayan yabancı bitkilerle karşılaştırılmıştır. Yabancı bitkilerden toplanan yaprak örneklerinin % 52'sinde neonikotinoid kalıntıları \leq 0,02-106 ng/g olarak bildirilmiştir.

Thiamethoxam ve clothianidin neonikotinoid grubu tohum ilacı ile kaplanan mısır tohumların yakınında iki farklı yabancı ot bitkileri yetiştirilmiş ve yabancı otlar tarafından neonikotinoid alımı araştırılmıştır. HPLC ile analiz yapılmıştır. Thiamethoxam ve clothianidin alımı, gutasyon sıvısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Sistemik insektisitler clothianidin ve thiamethoxam, komşu kaplanmış mısır tohumlarından yabancı otlar tarafından alınmış olup her iki yabancı otun gutasyon sıvısında ortaya çıkmıştır. Elde edilen sonuçta çapraz kontaminasyon olduğu neonikotinoid aktif maddesi ile kaplanmış tohumlardan çıkan komşu bitkilerden topraktan alınmasıyla meydana gelebileceği saptanmıştır. Kaplama malzemesindeki yüksek miktarlarda aktif madde (tohum başına 1,22 mg clothianidin ve tohum başına 0,61 mg thiamethoxam) yüksek su çözünürlüğü nedeniyle toprak yoluyla kolayca hareket eder ve bu nedenle kaplanmamış tohumlardan yakınlarda ortaya çıkan bitkilerin kök bölgelerine ulaşabilir. Geniş çaplı kullanımlarından dolayı neonikotinoidler uzun yıllar boyunca her yerde bulunan kirleticiler haline geldiği bildirilmiştir (Mörtl vd., 2019).

Rouchaud vd. (1994) 90 g/ha'da tohum ilacı olarak imidacloprid uygulanmıştır. Ekimden sonraki ilk hafta 12,4 mg/kg yağ ağırlığındaki en yüksek konsantrasyon şeker pancarı yapraklarında bulunmuş ve ekimden sonraki 80 gün boyunca konsantrasyonlar 1 mg/kg'dan fazla bulunmuştur. Bununla birlikte, hasatta şeker

pancarının köklerinde veya yapraklarında imidacloprid saptanmadığı (LOD, 10 µg/kg) bildirilmiştir.

Mısır bitkisinin tohumlarına 100 kg tohuma 150 gram cyantraniliprole etkili maddesi olacak şekilde tohum ilacı olarak uygulanmış ve mısır bitkisinin belirli fenolojik dönemlerinde yaprak örnekleri alınmıştır. Yapraklarda 0,15-6,03 mg/kg değerleri arasında cyantraniliprole kalıntısı bildirilmiştir (Maiquel vd., 2020).

Mısır bitkisi ve topraktaki cyantraniliprole ve metabolitinin kalıntılarının belirlenmesi için tohum ilaçlaması uygulaması yapılmıştır. Mısır fidelerinin ortaya çıkmasından 1, 3, 5, 7, 10, 14, 21 gün sonra toprak ve bitki örnekleri alınmıştır. Mısır bitkisinde ve toprakta tohum ilaçlamasından sonra örnekleme süresinin uzamasıyla birlikte mısır bitkilerinde ve toprakta cyantraniliprole ve metabolitinin kalıntılarının kademeli olarak azaldığı bildirilerek 0,1-50 µg/L aralığında konsantrasyon bildirilmiştir (Ding vd., 2018).

Fransa'nın Alsace, Picardie, Champagne ve Midi-Pyrénées bölgelerinde kolza ve mısır alanlarında çalışma yapılmıştır. Thiamethoxam ile tohum ilaçlaması yapılan mısır bitkisinde yem toplayıcılığı yapan bal arılarından polen örnekleri toplanmıştır. Polende thiamethoxam kalıntılarının 1-7 µg/kg arasında ve clothianidin metabolitinin kalıntılarının ise 1-4 µg/kg arasında olduğu bildirilmiştir. Thiamethoxam ile tohum ilaçlaması yapılan kolza tohumlarında, arılardan toplanan polenlerde bulunan thiamethoxam ortalama kalıntıları <1-3,5 µg/kg arasında ve nektarda 0,65-2,4 µg/kg arasında olarak bildirilmiştir. 2005 yılında mısırdaki, çiçeklenme sırasında toplanan bitki dokusundaki thiamethoxam kalıntı seviyeleri, Champagne'da 4 µg/kg ile Midi-Pyrénées 'de 14 µg/kg arasında değişmiştir. Clothianidin metabolitinin kalıntı seviyeleri, test edilen tüm matrislerde, bitki dokusunda 3-12 µg/kg'dır. 2006 yılında ikinci yılında mısırdaki, çiçeklenme sırasında toplanan bitki dokusundaki thiamethoxam'ın kalıntı seviyeleri, Champagne'da 2 µg/kg ile Midi-Pyrénées 'de 26 µg/kg arasında değişmiştir. Clothianidin metabolitinin ortalama kalıntı seviyeleri, bitki dokusunda 2-8 µg/kg arasında değişen test edilen tüm matrislerde her zaman ana thiamethoxam'dan daha düşük veya eşit olarak bulunmuştur. 1 yıllık kolza tohumu denemelerinde, çiçeklenme sırasında toplanan bitki dokusundaki thiamethoxam'ın kalıntı seviyeleri Picardie'de <1,0 µg/kg Alsace'de 3 µg/kg arasında değişmiştir. Thiamethoxam ile tohum ilaçlaması yapılan arpa mahsulünün hasatından hemen sonra 1 veya 2 yıllık bir

rotasyonda thiamethoxam ile tohum ilaçlaması yapılan mısır tohumu ekildiğinde, polen ve nektar kalıntılarında herhangi bir artış olmamıştır. Bu, sonuçlar ile ürün rotasyonu uygulamalarından kalıntı taşınması veya birikmesi olmadığı bildirilmiştir (Pilling vd., 2013).

Mısır bitkisi tohumlarına (2 g/kg tohum) cyantraniliprole etkili maddesi ile tohum ilaçlaması uygulanmıştır. Mısır bitkisinin gövdesi ve bitkilerin etrafındaki toprak, tohum çıkışından sonra 1, 3, 5, 7, 10, 14, 21, 28 ve 35. günlerde örneklenmiştir. Mısır bitkileri ve topraktaki cyantraniliprole ve metaboliti örnekleme dönemleri boyunca kademeli olarak azalmıştır. Mısır bitkilerinin gövdesindeki cyantraniliprole kalıntıları ilkbaharda ile 0,18-8,73 mg/kg ve yaz aylarında 0,02-1,50 mg/kg'dır. İlkbahar mısır bitkileri ve yaz mısır bitkilerinin gövdesinde cyantraniliprole metaboliti kalıntıları, 34 gün sonra sırasıyla 0,005-0,18 mg/kg ve 0,0005-0,16 mg/kg arasındadır. Bahar mısır bitkilerinin gövdesinde cyantraniliprole'nin yarı ömrü (3,21 gün), yaz mısır bitkilerinin gövdesinden (3,02 gün) daha uzundur. İlkbaharda, topraktaki cyantraniliprole'nin kalıntı seviyeleri 0,038-1,85 mg/kg arasında değişirken metabolitin kalıntı seviyeleri 0,01-0,31 mg/kg arasında değişmiştir. Yaz aylarında, topraktaki cyantraniliprole ve metabolitin kalıntıları 34 gün sonra sırasıyla 0,006-1,19 mg/kg ve 0,0003-0,16 mg/kg arasındadır. Topraktaki cyantraniliprole'nin yarı ömrü, ilkbaharda 6,76 gün ile yazdakinden (5,03 gün) daha yüksektir (Zhang vd., 2019).

Mısır bitkisi tohumlarına cyantraniliprole ve chlorantraniliprole etkili maddeleri ile tohum ilaçlaması uygulanmıştır. Tohumun ortaya çıkmasından 5 gün sonra, cyantraniliprole ile ilaçlanan arazilerdeki mısır bitkilerinin yükseklikleri, ilaçlama yapılmayan arazilerdekenden önemli ölçüde daha yüksektir. Mısır tohumlarının ortaya çıkış oranları alan tedavileri arasında önemli bir fark yaratmamıştır. Cyantraniliprole ile ilaçlama yapılan parsellerdeki mısır bitkileri, ilaçlama yapılmayan kontrol parsellerinde bulunanlardan önemli ölçüde daha yüksek yüksekliklere sahiptir, ancak chlorantraniliprole ile ilaçlama yapılan parsellerdeki bitkilerden önemli ölçüde yüksek değildir (Zhang vd., 2019).

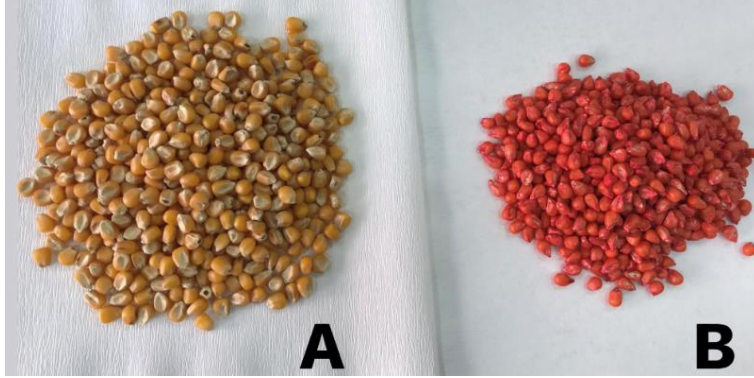
Chlorantraniliprole ve thiamethoxam'ın mısır, mısır samanı ve toprakta dağılım oranlarını ve kalıntılarını belirlemek amacıyla Çin'de yapılan çalışmada % 40 ıslatılabilir bir toz (% 20 chlorantraniliprole +% 20 thiamethoxam), hektar başına 118 g aktif madde (g/ha) uygulama oranında mısır samanına ve toprağa

püskürtülmüştür. Mısır samanı ve topraklarında chlorantraniliprole'nin yarılanma ömürleri sırasıyla 9,0-10,8 ve 9,5-21,7 gün olarak, mısır samanı ve toprakta thiamethoxam'ın yarılanma ömürleri ise sırasıyla 8,4-9,8 ve 4,3-11,7 gün olarak saptanmıştır. Mısır samanı, mısır ve topraktaki chlorantraniliprole ve thiamethoxam'ın kalıntıları, pestisitlere önerilen oranın 1 ve 1,5 katı kullanılarak (sırasıyla 72 g/ha ve 108 g/ha) 7 günlük aralıklarla iki ve üç kez püskürtüldükten sonra ölçülmüştür. Mısır samanı, mısır ve toprak örnekleri son işlemde sonra 7, 14 ve 28 günlük hasat öncesi aralıklarla örnekler toplanmıştır. Chlorantraniliprole kalıntısı, mısırdaki 0,01 mg/kg'ın altında, mısır samanında 0,01-0,31 mg/kg arasında ve toprakta 0,03-1,91 mg/kg arasında saptanmıştır. Thiamethoxam'ın kalıntı konsantrasyonları mısır ve mısır samanında <0,01, toprakta ise 0,01-0,03 mg/kg olarak saptanmıştır. Mısırdaki pestisit kalıntıları, 14 günlük hasat öncesi aralığın ardından 0,02 mg/kg maksimum kalıntı limitinden (MRL) daha düşük olarak bulunmuştur. Bu nedenle, 72 g/ ha önerilen doz olarak bildirilmiştir (He vd., 2016).

Mısır bitkilerinde fipronil tohum ilaçlaması ile 50 g/L konsantre (FS) ile 1: 83,3'lük bir dozajda (pestisit tohum ağırlık oranı) kaplanmış ve sonra ekilmiştir. Toprak, mısır tanesi ve mısır samanı örnekleri toplanmıştır. Mısır bitkilerinin ortalama yüksekliği yaklaşık 15 cm olduğunda mısır samanı rastgele toplanıp 0. günlük örnekler olarak alınmıştır. Daha sonra 1, 3, 7, 14, 21 ve 28. günlerdeki mısır samanları da örneklenmiştir. Mısır samanında, ilk fipronil konsantrasyonu 65,9 mg/kg iken 28 gün sonra % 89,1 parçalanma oranı ile 7,2 mg/kg'e düşmüştür. Mısır samanında fibronil desulfinyl ve fibronil sulfide tespit edilememiştir. Fipronil sulfone konsantrasyonu 3. günde 7,8 mg/kg'dır. Topraktaki yayılma çalışması için toprağa 24 g aktif bileşen 1 hektara 50 g/L Fipronil FS kullanılarak püskürtülmüştür. Toprak örnekleri 0-10 cm derinlikte ve çeşitli zaman aralıklarında 0 (2 saatlik püskürtme), 1, 3, 7, 14, 21, 28, 45 ve 60 gün. olarak toplanmıştır. Topraktaki fipronil kalıntıları, 60 günlük deney süresi boyunca % 93,9'lük bir parçalanma oranı ile 85,7'den 5,2 µg/kg'a düşmüştür. Aynı zamanda toprak ve mısır samanındaki fipronil metabolitlerinin konsantrasyonları da izlenmiştir. Toprakta, fipronil sulfone, fibronil sulfide ve fibronil desulfinyl konsantrasyonları 14. günde sırasıyla 58.5, 4.8 ve 12,6 µg/kg'a ulaşmıştır. Bununla birlikte, mısır samanında ne fibronil desulfinyl ne de fibronil sulfide saptanmadı; 3. günde fipronil sulfone konsantrasyonu 7,8 µg/kg'dır. Fipronil ve üç metabolitinin LOQ'ları toprak ve mısır tanesi için 5 µg/kg ve mısır samanı için 10 µg/kg olarak bildirilmiştir (Cheng vd., 2014).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Denemeler Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Araştırma ve Uygulama Çiftliği Arazisinde 26.04.2019 tarihinde ekimi gerçekleştirilen 1. ürün mısır bitkileri ile gerçekleştirilmiştir. Denemelerde kullanılan Pioneer marka P2088 çeşit sertifikalı mısır tohumları ekim öncesi Cruiser 350 FS ticari isimli thiamethoxam etken maddeli tohum ilacı ile 10 kg tohuma 27 ml ilaç, Fortenza 600 FS ticari isimli cyantraniliprole etken maddeli tohum ilacı ise 10 kg tohuma 15 ml ilaç olacak şekilde ayrı ayrı ilaçlanmıştır (Şekil 3.1). Deneme ilaçlanmış tohumlarla tesadüf blokları deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilerek sıra arası 70 cm ve sıra üzeri 20-25 cm olacak şekilde her parsel 714 m² olarak belirlenmiştir. Pnömatik mibzer ile ekim işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.1. İlaçsız (A) ve ilaçlanan (B) tohumlar



Şekil 3.2. Tohum ekim işlemi

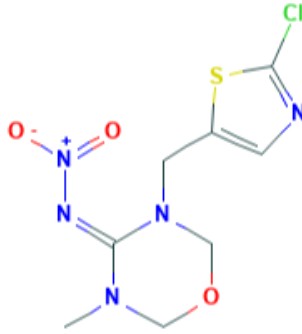
3.1. Denemelerde Kullanılan İsektisitler

Denemede kullanılan isektisitler, mısır bitkisinde tohum ilacı olarak yaygın olarak kullanılan ruhsatlı etkili maddelerin bilgileri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Denemede kullanılan isektisitler

İsektisit	Ticari Adı	Firma Adı	Etki Mekanizması	Grubu
Thiamethoxam	Cruiser 350 FS	Syngenta	Mide yolu ve temas (sistemik)	Neonikotinoid
Cyantraniliprole	Fortenza 600 FS	Syngenta	Mide yolu ve temas (sistemik)	Diamide

3.1.1. Thiamethoxam

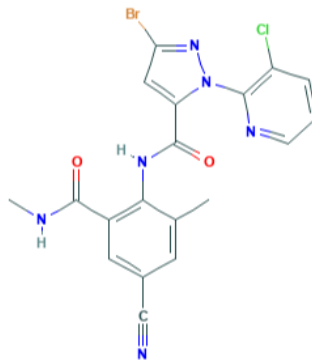


Şekil 3.3. Thiamethoxam'ın molekül yapısı

Neonikotinoid grubunda olan thiamethoxam (20 ° C'de 4,1 g/l) suda çözünen bir bileşiktir. Aktif maddenin bitkinin vasküler sisteminden alınmasına ve yer değiştirmesine izin verir (Maienfisch vd., 2001b). DT₅₀ (%50 parçalanma zamanı) pH 7'de suda fotoliz 2,7 gündür. Su tortusu DT₅₀ (%50 parçalanma zamanı) su sedimentinde 40 gündür (Anonim, 2012). Molekül ağırlığı 291,71 g/mol, suda çözünürlüğü 4,1 g/L, log P ow: -0,13'dür (Bonmatin vd., 2015b).

Ekin kamburböceği (*Zabrus* spp) Telkurtları (*Agriotes* spp.) Patates böceği (*Leptinotarsa decemlineata*) Pancar piresi (*Cheatocnema* Spp.) Toprakaltı zararlıları (*Collembola* spp., *Agriotes* spp., *Blaniulus* spp.) zararlılarına karşı tohum ilaçlaması olarak kullanılmaktadır (Anonim, 2020b).

3.1.2. Cyantraniliprole



Şekil 3.4. Cyantraniliprole'nin molekül şekli

Diamide grubundan olan cyantraniliprole'nin kimyasal formülü $C_{19}H_{14}BrClN_6O_2$, molekül ağırlığı 473,72 g/mol'dür. 20 ° C'de suda çözünürlüğü 14,2 mg/l, pH 7 de 20 °C'de oktanol-su ayrılma katsayısı Log P 2,02'dir. Su tortusu DT₅₀ (%50 parçalanma zamanı) 7,03 gündür (Anonim, 2019c).

Cyantraniliprole yüksek oranda suda çözünür, düşük log Pow değerine sahiptir ve bitkiler içinde oldukça hareketlidir. Bu mükemmel sistemik özellikler, bu insektisit in tohum ilacı olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Barry vd., 2014).

Cyantraniliprole mısırd a tohum ilacı olarak kullanıldığında kökler tarafından alınarak yukarıya doğru hareket eder xylem aracılığı ile bitki içine alınır. Toprakta tam sistemik bir aktif maddedir. Normalde mide yoluyla zararlıyı kontrol etmekle beraber bazen kontak etki de görülebilir. Lepidoptera, coleoptera, diptera ve hemiptera grubu birçok zararlıyı kontrol eder. 50.000 adet tohum için önerilen doz miktarı 30 ml/ünite'dir (Anonim, 2017).

3.2. Mısır Bitkilerinden ve Topraktan Örnek Alınması

Denemelerde örnek alımı işlemleri Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından yayınlanan; "Bitki veya Bitkisel Ürünlerde Bitki Koruma Ürünlerinin Kalıntı Denemelerinin Yapılması ile İlgili Standart Deneme Metodu"ndaki Sistematik örnekleme metotlarına göre yapılmıştır. Tohumlar çimlendikten ve iki yaprakçık oluştuğu gün ekimden 11 gün ve çıkıştan 6 gün sonra 0. gün olarak kabul edilerek 0, 1, 3, 7, 12, 28, 49, 70. gün ve hasat günü olan 122. günde bitki ve toprak örnekleri, polen çıkışı takip edilerek polen örnekleri (Şekil 3.7) ve hasatta dane örnekleri alınmıştır. 26.04.2019 mısır ekimi yapılan tohumların çıkış tarihi 2.05.2019 ekimden 6 gün sonradır. 0. gün örneği (ilk örnek) 07.05.2019' de alınmıştır.

Örnekleme için her parselin tamamından farklı yerlerinden en az 0,5 kg (12 bitki kök bölgesinden) bitki örneği alınmıştır (Şekil 3.5). Dane örnekleri ise en az 2 kg olacak şekilde alınmıştır. Toprak örnekleri Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından yayınlanan toprak örneği alımına göre yapılmıştır. Toprak yüzeyindeki bitki artıkları kürekle hafifçe temizlenmiştir. V şeklinde çukur açılarak, 3-4 cm kalınlığında 30 cm'lik toprak dilimi, üst toprak atılmadan alınmıştır. Örneklerin toplanmasında ve karıştırılmasında plastik kovalar kullanılmıştır. Araziyi temsil edecek şekilde alınan toprakların tamamı temiz naylon üzerine serilip iyice

karıştırılıp bitki ve taş parçaları ayıklanmıştır. Daha sonra bu karışımdan 1 kg kadar toprak temiz bir torbaya konularak, üzerine gerekli bilgileri yazılan 2 etiketten biri torbanın içine diğeri torbanın ağzına bağlanarak analiz için laboratuvara götürülmüştür. Toprağın fiziksel, kimyasal özelliklerine bakılmıştır. İklim verileri HOBO (U12 temp/RH/2 ext channels) cihazı ile kayıt altına alınmıştır. Toplanan örnekler günlük olarak soğuk zincirde laboratuvara getirilip ve mısır bitkisinin boyu ve ağırlığı ölçülüp; kök, gövde ve yaprak olarak ayrılarak (Şekil 3.6) toprak, dane ve polen örnekleri ile pestisit ekstraksiyon ve analizine kadar $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de karanlık ortamda derin dondurucuda saklanmıştır.



Şekil 3.5. Bitki örneklerinin alınması



Şekil 3.6. Bitkilerin ağırlıklarının ölçülmesi ve kök, gövde, yaprak olarak ayrılması



Şekil 3.7. Polen örneklerinin alınması

3.3. Pestisit Kalıntılarının Ekstraksiyon İşlemi

Bitki kısımlarının pestisit ekstraksiyonu işlemleri 2003 yılında Anastassiades ve arkadaşları tarafından geliştirilen Uluslararası AOAC (Analitik Topluluklar Birliği) dergisinde yayınlanan QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) ekstraksiyon metodu kullanılmıştır (Anastassiades vd., 2003). Çalışmada ise QuEChERS ekstraksiyon yöntemi örneklerimizin içeriğine göre modifiye edilerek geliştirilmiştir.

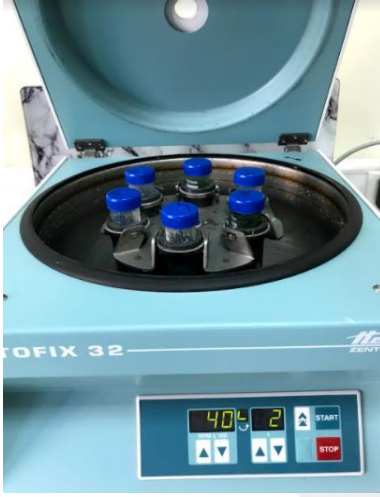
Araziden toplanıp laboratuvara getirilen örnekler öncelikle homojenize edildikten sonra $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tutulmuştur. Bu örnekler ekstraksiyon işlemlerinden önce dolaptan çıkarılarak oda sıcaklığında erimesi beklenmiştir. Daha sonra kök, gövde ve yaprak örnekleri 5 gram olacak şekilde tartılıp 50 ml'lik falkon tüplere aktarılmıştır. Bu örneklerin üzerine %1'lik asetik asit bulunan 10 ml asetonytril (Şekil 3.8) ve 10 ml saf su ilave edilerek 15 saniye vorteks cihazında karıştırılıp (Şekil 3.13) 1 gece buzdolabında bekletilmiştir. Ertesi gün 15 saniye vorteks cihazında karıştırılıp ultra turrax cihazında çok ince şekilde parçalanmıştır (Şekil 3.9). Daha sonra 15 saniye vorteks cihazında karıştırılmıştır. Daha sonra karışım 4 gram MgSO_4 ve 1 gram $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ eklenip, 1 dakika vortekslenmiş ve ardından 4000 rpm devirde 4 dakika santrifüjlenmiştir (Şekil 3.10). Üst faz eppendorf pipet yardımı ile 2 ml alınıp 15 ml'lik falkon tüplere aktarılmıştır (Şekil 3.12). Daha sonra üzerine klorofil içeren gövde ve yaprak örnekleri için GCB 'li karışım 0,05 gram PSA, 0,3 gram MgSO_4 , 0,005 gram GCB kök örnekleri için ise karışım 0,2 gram MgSO_4 ve 0,1 gram PSA ilave edilerek 30 saniye vortekslenip daha sonra 4000 rpm devirde 2 dakika santrifüjlenmiştir. Daha sonra üst faz medikal enjektör yardımıyla alınarak membran filtreden geçirilerek viallere aktarılmıştır (Şekil 3.14).



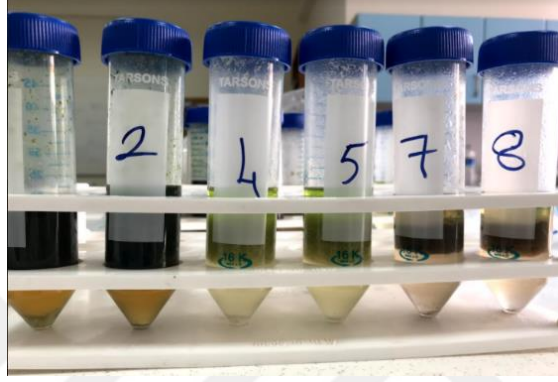
Şekil 3.8. Örneklere asetonitril eklenmesi



Şekil 3.9. Örneklerin ultra turrax cihazında parçalama



Şekil 3.10. Örneklerin santrifüjlenmesi



Şekil 3.11. Örneklerin faza ayrılması



Şekil 3.12. Üst fazın alınma işlemi



Şekil 3.13. Örneklerin vortekslenmesi



Şekil 3.14. Örneklerin viallere aktarılması

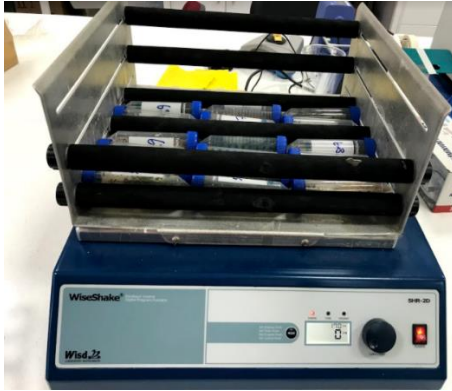
Hasat örnekleri kök, gövde ve yaprak kuru oldukları için su ile parçalama yapılmıştır ve daha sonra kuru yapraktan yaş yaprağa hesaplama yapılmıştır.

Thiamethoxam parselinde hasat günü olan 122. günde gövde örneklerinde 15 gram gövdeye 75 gram saf su ilave edilip blenderda parçalama yapılmıştır. Yaprak örneklerinde 15 gram yaprak'a 120 gram saf su ilave edilip blenderda parçalanmıştır. Kök örneklerinde ise 15 gram kök'e 45 gram saf su ilave edilip blenderda parçalanmıştır. Gövde, yaprak ve kök örneklerinin her birinden 10'ar gram tartılmıştır.

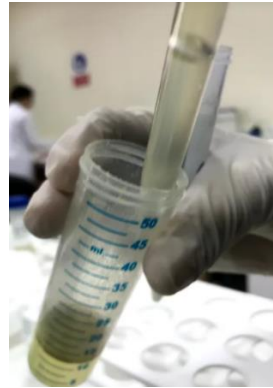
Cyantraniliprole parselinde hasat günü olan 122. günde gövde örneklerinde 15 gram gövdeye 75 gram saf su ilave edilip blenderda parçalama yapılmıştır. Yaprak örneklerinde 15 gram yaprağa 120 gram saf su ilave edilip blenderda parçalama yapılmıştır. Kök örneklerinde ise 15 gram kök e 60 gram saf su ilave edilip blenderda parçalama yapılmıştır. Gövde, yaprak ve kök örneklerinin her birinden 10'ar gram tartılmıştır. Bu örneklerin üzerine %1'lik asetik asit bulunan 10 ml asetonitril ilave edilerek 15 saniye vorteks cihazında karıştırılıp 1 gece buzdolabında bekletilmiştir. Ertesi gün 15 saniye vorteks cihazında karıştırılıp homojenizatör cihazında parçalama yapılmıştır. 15 saniye vorteks cihazında karıştırılmıştır. Daha sonra karışım 4 gram $MgSO_4$ ve 1 gram $C_2H_3NaO_2$ eklenip, 1 dakika vortekslenmiş ve ardından 4000 rpm devirde 4 dakika santrifüjlenmiştir. Üst faz eppendorf pipet yardımı ile 2 ml alınıp 15 ml'lik falkon tüplere aktarılmıştır.

Daha sonra üzerine klorofil içeren gövde ve yaprak örnekleri için GCB 'li karışım 0,05 gram PSA, 0,3 gram $MgSO_4$, 0,005 gram GCB kök örnekleri için ise karışım 0,2 gram $MgSO_4$ ve 0,1 gram PSA ilave edilerek 30 saniye vortekslenip daha sonra 4000 rpm devirde 2 dakika santrifüjlenmiştir. Daha sonra üst faz medikal enjektör yardımıyla alınarak membran filtreden geçirilerek viallere aktarılmıştır.

Derin dondurucuda $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bulunan toprak örnekleri 5 gram olacak şekilde tartılıp 50 ml'lik falkon tüplere aktarılmıştır. Örneklerin üzerine daha önceden hazırlanan aseton-metanol (1:1) karışımından 10 ml eklenip 2 dk vorteks cihazında karıştırılmıştır. 4 saat WiseShake SHR Digital Reciprocating Shaker cihazında karıştırılıp (Şekil 3.15) 1 gece $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de buzdolabında bekletilmiştir. Ertesi gün 2 dk vorteks cihazında karıştırılıp daha sonra 30 dk $28-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de saf su içinde ultrasonik banyo ile 400 khz frekansta bekletilmiştir. 1 saat WiseShake SHR Digital Reciprocating Shaker cihazında karıştırılıp 4000 rpm devirde 10 dakika santrifüjlenmiştir. Üst faz alınıp 15 ml'lik falkon tüplere içinde daha önceden hazırlanmış olan 0,15 g $MgSO_4$ üzerine eklenip, 30 saniye vortekslenip daha sonra 4000 rpm devirde 5 dakika bekletilip ve oluşan üst faz eppendorf pipet yardımı ile cam tüplere alınmıştır (Şekil 3.16). Labconca CentriVap Benchtop Centrifugal vakumlu konsantratör ile 1 atm basınç altında içindeki maddeler uçuncaya kadar çalıştırılmıştır (Şekil 3.17). Uçurulma işleminden sonra cam tüplerin içi 2 ml asetonitril ile iyice yıkanıp medikal enjektör yardımı ile alınıp membran filtreden geçirilerek viallere aktarılmıştır (Şekil 3.18).



Şekil 3.15. Toprak örneklerinin cihazda karıştırılması



Şekil 3.16. Üst fazın alınması



Şekil 3.17. Örneklerin uçurulma işlemi



Şekil 3.18. Örneklerin enjektör ile alınması

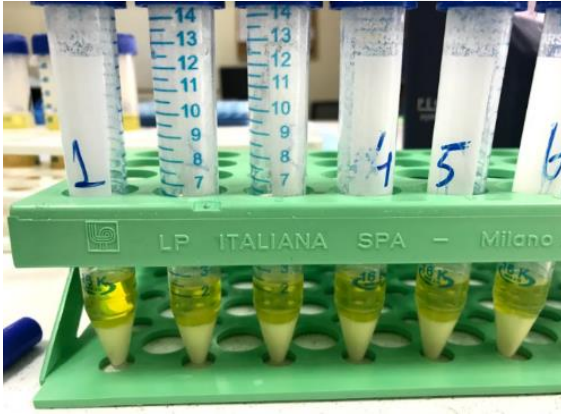
Derin dondurucuda $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bulunan polen örnekleri ise 2 gram olacak şekilde tartılıp (Şekil 3.19) 50 ml'lik falkon tüplere aktarılıp örneklerin üzerine 10 ml saf su eklenip 1 dk vorteks cihazında karıştırılıp 20 dk WiseShake SHR Digital Reciprocating Shaker cihazında karıştırılmıştır (Şekil 3.20). Bu örneklerin üzerine %1'lik asetik asit bulunan 10 ml asetonitril ilave edilerek 30 saniye vortekslenip 20 dk IKA Solids/Liquids Mixing cihazında karıştırılmıştır. Karışım 4 gram MgSO_4 , 1 gram NaCl , 1 gram $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 0.5 gram disodium hydrogen citrate eklenmiş 1 dk vorteks cihazında karıştırılıp 15 dk IKA Solids/Liquids Mixing cihazında karıştırılmıştır. 4000 rpm devirde 5 dakika santrifüjlenmiştir. Oluşan üst faz eppendorf pipet yardımı ile alınıp karışım 900 mg MgSO_4 , 150 mg PSA eklenmiştir (Şekil 3.21). Daha sonra 1 dk vortekslenip 4000 rpm devirde 5 dakika santrifüjlenmiştir. Oluşan üst faz eppendorf pipet yardımı ile cam tüplere alınmıştır. Labconco CentriVap Benchtop Centrifugal vakumlu konsantratör ile 1 atm basınç altında içindeki maddeler uçuncaya kadar çalıştırılmıştır. Uçurulma işlemi tamamlandıktan sonra cam tüplerin içi 2 ml asetonitril ile iyice yıkanıp (Şekil 3.22) medikal enjektör yardımı ile alınıp membran filtreden geçirilerek viallere aktarılmıştır.



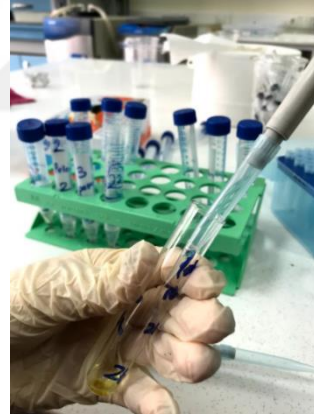
Şekil 3.19. Polen örneklerin tartılması



Şekil 3.20. Örneklerin cihazda karıştırılması



Şekil 3.21. Örneklerle karışım eklenmesi



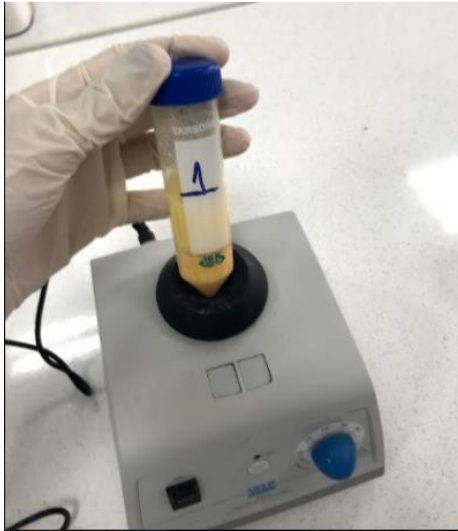
Şekil 3.22. Örneklerin cam tüpe alınması

Derin dondurucuda $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bulunan dane örnekleri Retsch gm 300 cihazında parçalanmıştır (Şekil 3.23). Daha sonra ise 10'ar gram olacak şekilde tartılıp 50 ml'lik falkon tüplere aktarılmıştır. Örneklerin üzerine %1'lik asetik asit bulunan 10 ml asetonitril ilave edilerek 15 saniye vorteks cihazında karıştırılıp 1 gece buzdolabında bekletilmiştir. Ertesi gün 1 dk vorteks cihazında karıştırılıp 30 dk IKA Solids/Liquids Mixing cihazında karıştırılmıştır. Daha sonra karışım 4 gram MgSO_4 ve 1 gram $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ eklenip, 1 dakika vortekslenmiş (Şekil 3.24) ve ardından 4000 rpm devirde 4 dakika santrifüjlenmiştir. Üst faz eppendorf pipet yardımı ile 2 ml alınıp 15 ml'lik falkon tüplere aktarılmıştır. Daha sonra üzerine karışım 0,2 gram MgSO_4 ve 0,1 gram PSA ilave edilerek (Şekil 3.25) 30 saniye vortekslenip daha

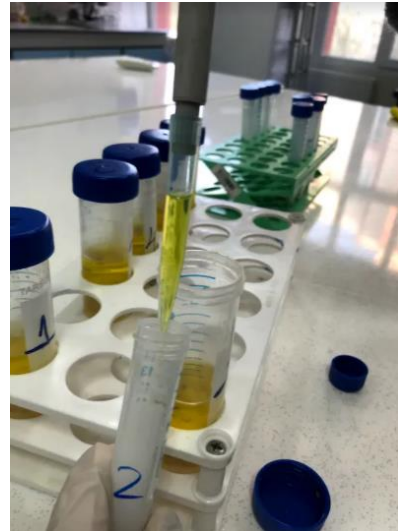
sonra 4000 rpm devirde 2 dakika santrifüjlenmiştir. Daha sonra üst faz medikal enjektör yardımıyla alınarak PTFE teflon membran filtreden geçirilerek viallere aktarılmıştır. Pestisit kalıntı analizleri LC/MS/MS (Sıvı Kromatografisi/Kütle/Kütle Spektrometresi) cihazında yapılmıştır.



Şekil 3.23. Dane örneklerinin Retsch gm 300 cihazında parçalanması



Şekil 3.24. Örneklerin vortekslenmesi



Şekil 3.25. Örneklere karışım eklenmesi

3.4. Analizde Kullanılan Cihaz Değerleri

Pestisit analizleri 8030-triple quadropole SHIMADZU marka LC/MS/MS cihazda gerçekleştirilmiş olup cihaz LC ve MS kısımlarından oluşmaktadır (Şekil 3.26).



Şekil 3.26. 8030-triple quadropole SHIMADZU LC/MS/MS cihazı

LC/MS/MS cihazının cihazdaki pompaları, basınç limitleri ve kolonla ilgili bilgileri Çizelge 3.2, Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'te yer almaktadır.

Çizelge 3.2. LC/MS/MS cihazı şartları pompa ve basınç limitleri

Pompa	
Mod	Çiftli Gradyan
Toplam Akış	0,4000 mL/dk
Pompa B Konsantrasyon	5,00%
Pompa B Eğrisi	0
Basınç Limitleri (Pompa A,B)	
Minimum	0 bar
Maximum	250-300 bar
Hücre Fırın Sıcaklığı	40 °C
Sıcaklık Limiti (Max)	85 °C

Çizelge 3.3. Kolon: C18 değerleri

Kolon C:18	
Arayüz Voltajı	4,5 kV
Gerçekleşme Zamanı	0,206 sn
Ara Yüz	ESI
DL Sıcaklık	250 °C
Sisleştirici Gaz Akışı	3L/dk
Kurutma Gazı	15L/dk
Isı Blok Sıcaklığı	400 °C

Çizelge 3.4. LC/MS/MS Pompa Programı: Modül, zaman ve komut değerleri

Zaman	Modül	Komut	Değer
6.50	Pompalar	Pompa B Konsantrasyon	95
7.50	Pompalar	Pompa B Konsantrasyon	95
8.00	Pompalar	Pompa B Konsantrasyon	5
12.00	Kontrolcü	Stop	

3.5. Gaz Kromatografi- Kütle Spektrometresi (GC-MS) Cihazı Şartları

Pestisit analizleri yapılan cihaz SHIMADZU marka 2010 plus model GC-MS'dir (Şekil 3.27). GC-MS cihazının GC şartları Çizelge 3.5'te verilmiştir. Analizler için Trb 5 ms, %5 fenilpolysiloxane ve %95 metil özelliklerindeki uzunluğu 15 m, kalınlık 0,25 mikrometre, çap 0,25 mm olan kapiler kolon kullanılmıştır.



Şekil 3.27. SHIMADZU GC/MS cihazı

Çizelge 3.5. GC Şartları

Enjeksiyon Portu	SPL 1
Enjeksiyon Sıcaklık Portu	INJ 1
Enjeksiyon Sıcaklığı	270 °C
Enjeksiyon Modu	Splitless
Sütun Fırın Sıcaklığı	90 °C
Taşıyıcı Gaz	He
Akış kontrol Modu	Basınç
Prim Basıncı	500-900
Basınç	62,7 kPa
Toplam Akış	50,0 mL/dk
Kolon akışı	1,85 mL/dk
Lineer Hız	71,3 cm/sn
Tavsiye Akışı	3 mL/dk
Bölünme Oranı	(-1)

Asıl pestisitlerin tanınması kütle/ağırlık (M/Z) ye göre MS cihazında yapılmaktadır. Çizelge 3.6'da ve Çizelge 3.7'de MS cihazının şartları ve MS sıcaklık programı gösterilmiştir.

Çizelge 3.6. MS Şartları

Arayüz Sıcaklığı	280 °C
İyon Kaynak Sıcaklığı	200 °C
Mikro Tarama Genişliği	0 dk
Dedektör Voltajı	0,3 kV
Çözücünün Kesilme Süresi	2.35 dk
Eşik Değer	150

Çizelge 3.7. MS-Oran, son sıcaklık (°C) ve tutma süresi (dk)

Oran	Son Sıcaklık (°C)	Tutma Süresi (dk)
-	90	0.20
50	150	0.00
10	200	0.00
15	300	3.00

3.6. Toprakta Organik Madde (%) Miktarı

Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümünde toprağın organik madde (%) analizi yapılmıştır.

Daha önceden kurutulan toprak 2 mm'lik elekten geçirildikten sonra bu topraktan bir miktar alınarak 0,15 mm'lik elekten geçirilmiştir (Şekil 3.28). Hassas terazide 0,5 g tartılarak (Şekil 3.29) 500 ml'lik erlenmayere koyulmuştur (Şekil 3.30). Üzerine ölçü silindiri yardımı ile 10 ml $K_2Cr_2O_7$ ilave edilmiş (Şekil 3.31) ve çözeltinin toprakla eyleme girmesi için erlen yavaş yavaş çalkalanmıştır. Ancak toprak çözelti karışımının erlenin iç yüzeyinin duvarında kalmamasına dikkat edilmiştir. Daha sonra ölçü silindiri yardımı ile karışıma 20 ml %96-98'lik H_2SO_4 ilave edilmiş ve karışım 30 sn çalkalanmıştır. Soğuması için ise 20-30 dk beklenmiştir. Hemen sonra karışıma dereceli silindir yardımı ile 170 ml saf su eklenmiştir. Daha sonra karışıma 10 ml %85'lik H_3PO_4 ilave edilmiş olup karışım soğumaya bırakılmıştır. Karışıma 0,2 g NaF ilave edilmiştir. Daha sonra karışıma 30 damla difenilamin çözeltisinden ilave edilmiş ve kısa zamanda 0,5 N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ titre edilmiştir. Bu aşamada $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ miktarı damla damla ilave edilerek karışım çalkalanmıştır. Titrasyonun tam bittiği noktada

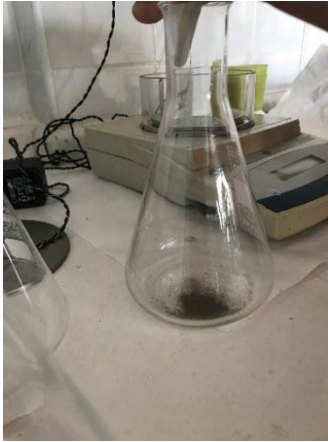
karişımın rengi menekşe (mor) renkten aniden yeşil renge dönmüştür. Koyu rengin yeşile döndüğü anda sarf edilmiş olan $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ miktarı ml olarak okunmuş ve örnek grubu için örnek ihtiva etmeyen iki adet tanık (blank) örnek alınıp aynı işlemlerle hazırlanmıştır (Walkley ve Black, 1934).



Şekil 3.28. Toprağın elekten geçirilmesi



Şekil 3.29. Toprağın tartım işlemi



Şekil 3.30. Toprağın erlenmayere koyulması



Şekil 3.31. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ilave edilmesi

$$\% \text{ Organik madde} = 10 \times \left(1 - \frac{\text{Titrazyonda harcanan A.F.S (ml)}}{\text{Tanık için harcanan A.F.S.(ml)}} \right) \times 1.34$$

10 = Alınan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ miktarı ml

1.34 = Düzeltme değeri olarak alınmıştır.

Topraktaki % organik madde yukarıdaki formül ile hesaplanmıştır.

Tanık değerimiz 20,6 örnek ise 19,3 olarak hesaplanmıştır. Denklemden yerine koyduğumuzda ise

$$\% \text{ Organik madde} = 10 \times \left(1 - \frac{19,3}{20,6}\right) \times 1,34 = 0,846 \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$

Toprakların organik madde sınır değerleri % 0-1 değerleri arasında ise çok düşük, % 1-2 değerleri arasında ise düşük, % 2-3 değerleri arasında orta, % 3-6 değerleri arasında yüksek ve > %6 değerinde olduğunda çok yüksek olarak bildirilmiştir (Schlinding ve Blume, 1960). Elde ettiğimiz sonuç 0,846 olarak bulunduğundan toprağın % organik madde miktarı çok düşük olarak belirlenmiştir.

3.7. Zamansal Pestisit Kinetiğinin Modellenmesi

Thiamethoxam ve cyantraniliprole'nin kinetik modellenmesi, kalıntı verileri birinci dereceden kinetik denkleme tabii tutularak değerlendirilmiştir (Malhat vd., 2018).

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

Bu denklemde C_0 ve C_t sırasıyla ilk anda ve t anındaki kalıntı konsantrasyonunu (mg/kg) temsil ederken, k dağılma hızı sabitidir (1/gün).

Kalıntıya kadar geçen süre miktar uygulamasından sonra başlangıç değerinin yarısına düşer yarı ömür ($t_{1/2}$) 2. denklem kullanılarak bulunmuştur (Malhat vd., 2018).

$$t_{1/2} = \ln(2)/k \quad (2)$$

3.8. Pestisit Risk Analizi ve Canlılar Tarafından Alınımının Tahmin Edilmesi

Mısırdaki pestisitlerin ortalama kalıntısı, aşağıdaki formül 1 ile hesaplanmıştır (Poulsen vd., 2005; Chen vd. 2011).

$$Cp.f = \frac{C_{avg.pos.p.f} \times N_{pos.p.f}}{N_{p.f}} \quad (\text{Formül 1})$$

EDI formül 2 ile hesaplanmıştır.

$$EDI_{p,f} = C_{p,f} \times K_f \text{ (Formül 2)}$$

$C_{p,f}$: Bitkide bulunan ilaç konsantrasyonu (p pestisitinin f maddesindeki ortalama içeriği mg/kg)

K_f : Ürünün günlük tüketim miktarı (g/kg bw/day)

EDI : Tahmin edilen günlük pestisit kalıntılarının günlük alımı ($\mu\text{g/kg}$ bw/day)

p : Her bir pestisit (İlacın adı)

f : Mısır (Bitki)

$C_{avg,pos,p,f}$: Mısır bitkisi içindeki p pestisitinin ortalama içeriği

$n_{pos,p,f}$: Tespit edilen kalıntılara sahip örnek sayısı

$N_{p,f}$: Pestisit için analiz edilen maddelerin sayısı

Ülkesel tahmini günlük alımın (NEDI) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Renwick, 2002).

$$NEDI = \sum F_i \times RL_i \times K$$

F_i : Günlük ürün tüketimi

RL_i : Üründeki kalıntı miktarı

K : İşleme için düzeltme faktörü

Ülkesel kısa vadeli alım (NESTI) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Renwick, 2002).

$$NESTI = \frac{\{U \times (HR-P) \times v + (F-U) \times (STMR-P)\}}{\text{ortalama vücut ağırlığı}}$$

U : Ürünün ağırlığı

F : Bu ürün için tam porsiyon tüketim miktarı

v : Değişkenlik faktörü

HR-P : Saptanan en yüksek kalıntı miktarı

STMR-P : Ortalama kalıntı miktarı



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Mısır Bitkisindeki ve Topraktaki Pestsit Analiz Sonuçları

Mısır bitkisinde tohuma uygulanan thiamethoxam ve cyantraniliprole etkili maddelerinin bitki organlarında ve toprak örneklerindeki takip işlemleri tohum ilaçlaması ile başlayarak hasat sonuna kadar devam etmiştir.

4.1.1. Thiamethoxam Kalıntıları

Tohumun thiamethoxam ile kaplanmasından sonra yetişen mısır bitkilerinin köklerinden örnek alım günleri, kalıntı miktarı (mg/kg) ve standart sapma değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

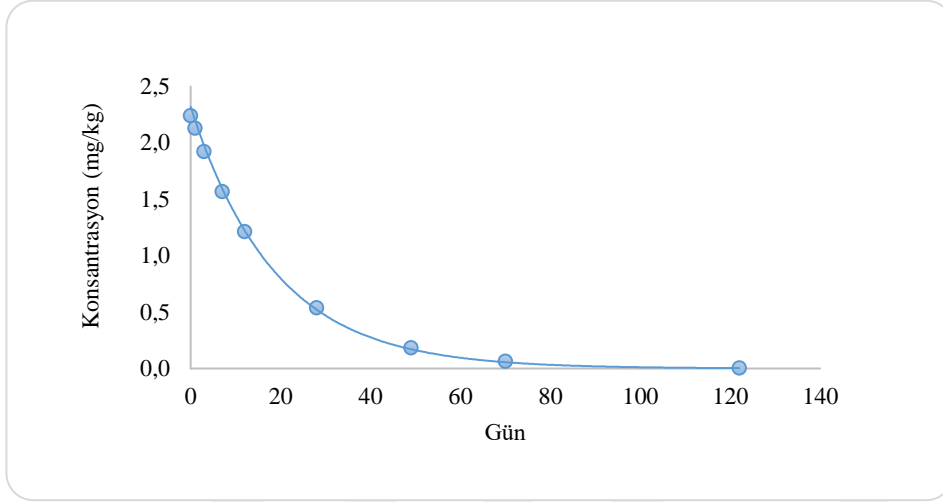
Mısır bitkisinin tohum çıkışı olduktan 5 gün sonra ilk örnek alınmıştır. İlk örnek alınan 5. gün sıfır gün olarak kabul edilmiştir Alınan ilk örnekte 0. günde kökte kalıntı miktarı 2,24 mg/kg ile en yüksek değerde bulunmuştur. 1. günde 2,129 mg/kg, 3. günde 1,922 mg/kg, 7. günde 1,567 mg/kg, 12. günde 1,215 mg/kg, 28. günde 0,537 mg/kg, 49. günde 0,184 mg/kg, 70. günde ise 0,063 mg/kg ile zaman içinde kalıntı miktarının azaldığı görülmektedir. Hasat günü olan 122. günde ise en düşük kalıntı miktarı olan 0,003 mg/kg değeri tespit edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Mısır bitkisinin kökündeki Thiamethoxam kalıntı miktarı (mg/kg) ve standart sapma

Günler	Kalıntı Miktarı	Standart Sapma
0	2,24	0,178
1	2,129	0,154
3	1,922	0,588
7	1,567	0,164
12	1,215	0,125
28	0,537	0,120
49	0,184	0
70	0,063	0
122	0,003	0,003

Şekil 4.1. de görüldüğü gibi ilk 28 günde hızlı bir şekilde kalıntı miktarı azalmış olmasına rağmen azalma hızının bundan sonra daha yavaş olduğu tespit edilmiştir. Hasat zamanında saptanan değerlerin çok düşük olduğu gözlemlenmiş ve buna benzer sonuçlar şekerpancarında yapılan bir çalışmada belirlenmiştir. Tohum ilacı olarak

uygulanana imidacloprid'i hasatta Şeker pancarının köklerinde saptanmadığını (LOD 0,01 mg /kg) bildirilmiştir (Rouchaud vd. 1994).



Şekil 4.1. Mısır bitkisinin kökündeki Thiamethoxam kalıntı miktarı model grafiği

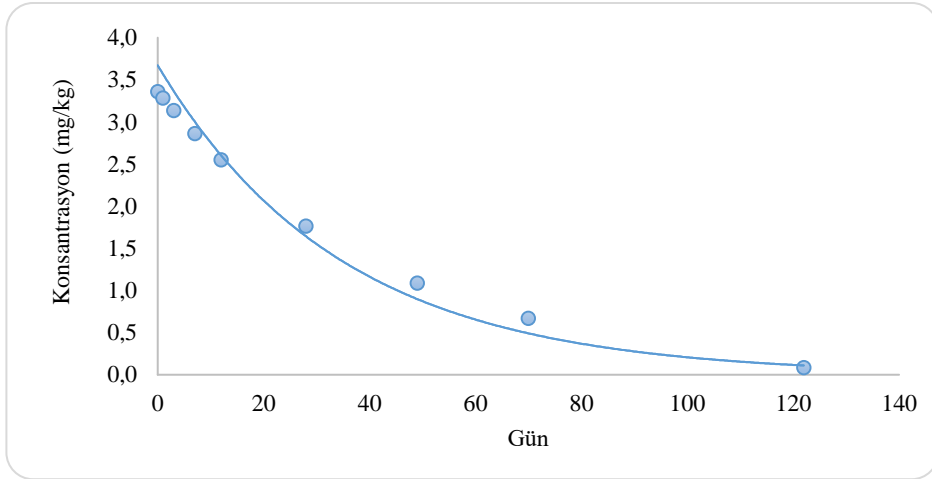
Şekil 4.1'de Thiamethoxam'ın kökteki model grafiği yer almaktadır. Ekstraksiyon işlemine yansıtılan hesaplamada modelleme sonucu hesaplanan değerler ile elde edilen değerler arasında iyi bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir. Birbirlerine yakınlık oranının r^2 değeri 0,9991 olarak bulunmuştur.

Mısır bitkisinin gövdesinde örneklemenin baŐlangıŐ günü olan 0. günde thiamethoxam kalıntı miktarı en yüksek değer olan 3,360 mg/kg olarak bulunmuş ve bu değer 1. günde 3,284 mg/kg değerine düşmüştür. 3. günde 3,136 mg/kg, 7. günde 2,860 mg/kg ve 12. günde 2,550 mg/kg ile kalıntı miktarı zaman iÇinde azalmaya devam ederek 28. günde 1,765 mg/kg, 49. günde 1,089 mg/kg, 70. günde 0,672 mg/kg olarak tespit edilmiştir. 122. gün olan hasat gününde ise 0,085 mg/kg ile en dŐk değer olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. Mısır bitkisinin gövdesindeki Thiamethoxam kalıntı miktarı (mg/kg) ve standart sapma

Günler	Kalıntı Miktarı	Standart Sapma
0	3,36	0,206
1	3,284	0,565
3	3,136	0,045
7	2,860	0,258
12	2,550	0
28	1,765	0
49	1,089	0
70	0,672	0
122	0,085	0,062

Şekil 4.2’de Thiamethoxam’ın gövdedeki model grafiği yer almaktadır. Ekstraksiyon işlemine yansıtılan hesaplamada modelleme sonucu hesaplanan değerler ile elde edilen değerler arasında iyi bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir. Verilerdeki değişkenliğin açıklanmasında regresyon denkleminin başarısının bir ölçüsü olarak kullanılan r^2 değeri 0,9798 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2. Mısır bitkisinin gövdede Thiamethoxam kalıntı miktarı model grafiği

Mısır bitkisinde yaprakta thiamethoxam kalıntı miktarı 0,277-3,98 mg/kg değerleri arasında tespit edilmiştir. En yüksek değer olarak 0. günde 3,98 mg/kg olarak bulunmuştur. 1. günde 3,903 mg/kg, 3. günde 3,750 mg/kg, 7. günde 3,461 mg/kg, 12. günde 3,132 mg/kg ile zaman içinde azalmaya devam etmiştir. 28. günde 2,274 mg/kg, 49. günde 1,494 mg/kg ve 70. günde 0,982 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Hasat günü olan 122. günde ise en düşük kalıntı değeri 0,277 mg/kg olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.3).

Farklı bitkilerde yapılan çalışmalarda bizim çalışmamıza göre çok düşük oranda bulunmuş, thiamethoxam kalıntısı yapraklarda 0-0,004 mg/kg (Pamuk) (Jiang vd. 2018) ve kolza bitkisinde ise 0,001-0,011 mg/kg olarak tespit edilmiştir (Botías vd. 2016). Farklı bitkilerin pestisit parçalanma metabolizmaları farklı olduğundan bu durum olağan olarak görülse de mısırın bitkisinin büyüme hızı ve metabolizması bu bitkilere göre daha hızlı olduğu bilinmektedir. Bitkinin metabolik faaliyetlerinin hızlılığı ilacın kökten alınıp bitkiye taşınmasını hızlandırarak miktar artışına sebep olabileceği tahmin edilmektedir.

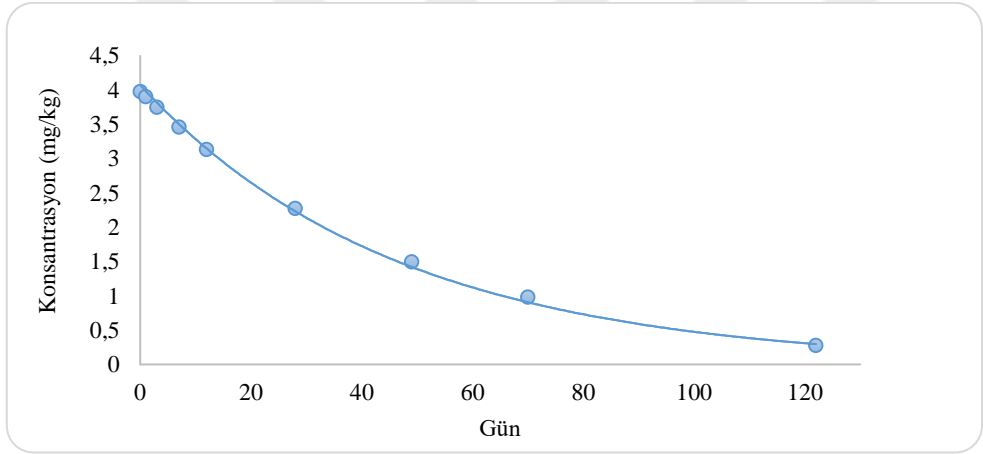
Çizelge 4.3. Mısır bitkisinin yapraktaki Thiamethoxam kalıntı miktarı (mg/kg) ve standart sapma

Günler	Kalıntı Miktarı	Standart Sapma
0	3,98	0,091
1	3,903	0,302
3	3,750	0,521
7	3,461	0,400
12	3,132	0
28	2,274	4,460
49	1,494	0
70	0,982	0
122	0,277	0

Rouchaud vd. (1994) 90 g/ha'da tohum ilacı olarak imidacloprid uygulamıştır. Ekimden sonraki ilk hafta 12,4 mg/kg yaş ağırlıktaki en yüksek konsantrasyon şeker pancarı yapraklarında bulunmuş ve ekimden sonraki 80 gün boyunca konsantrasyonlar 1 mg/kg'dan fazla bulunmuştur. Bununla birlikte, hasatta şeker pancarının köklerinde imidacloprid saptanmadığı (LOD 0,01 mg /kg) bildirilmiştir. Bildirilen sonuçta bizim sonuçlarımızda olduğu gibi kalıntı miktarı kademeli olarak azalmıştır.

Şekil 4.3'te Thiamethoxam'ın yapraktaki model grafiği yer almaktadır. Ekstraksiyon işlemine yansıtılan hesaplamada modelleme sonucu hesaplanan değerler ile elde edilen değerler arasında iyi bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir. Deneysel verilerin doğrusal bir eğriye ne kadar iyi uyduğunun en iyi ölçütü olan r^2 değeri 0,9976 olarak bulunmuştur. Yaprakta thiamethoxam kalıntısının miktarı daha

yüksek ve azalması köke ve gövdeye göre daha yavaş gözlenmiştir. Rouchaud vd. (1994) şekerpancarı yapraklarında yapmış olduğu çalışmada benzer sonuçlar elde etmiş ve ilk haftadaki konsantrasyonun 12,4 mg/kg miktarına kadar ulaştığını tespit etmişler ve 80 gün boyunca yapraktaki miktarın 1 mg/kg'ın altına düşmediğini vurgulamışlardır. Bunun tersine ise Pilling vd. (2013) yaptıkları çalışmalarda yapraktaki konsantrasyon miktarının maksimum 0,026 mg/kg miktarında olduğunu bulabilmişlerdir. Farklı bitkilerle yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Krupke vd., 2012; Stewart vd., 2014; Xu vd., 2016).



Şekil 4.3. Mısır bitkisinin yaprakta Thiamethoxam kalıntı miktarı model grafiği

Denemelerin başlamasından ve ilk örneklemeden 122 gün sonra alınan mısır danelerinde thiamethoxam kalıntısı tespit edilememiştir. Fakat ekimden 63 gün sonra alınan polen örneklerinde thiamethoxam kalıntısı 0,001 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Elde edilen değer Türk Gıda Kodeksinin thiamethoxam etkili maddesinin bal ve diğer arıcılık ürünlerindeki MRL değeri olarak bildirilen 0,05 mg/kg (Anonim, 2016b) değerinin altında olduğu görülmüştür.

Mısır bitkisinde thiamethoxam kalıntısı polende 0,0017 mg/kg (Krupke vd. 2012) olarak bildirilirken 0,001-0,007 mg/kg thiamethoxam ve 0,001-0,004 mg/kg clothianidin metaboliti kalıntısı polen örneklerinde bildirmişlerdir (Pilling vd., 2013). Kolza bitkisinde neonicotinoid konsantrasyonu polende 0,001-0,022 mg/kg (Botías vd. 2016) ve thiamethoxam konsantrasyonu polende ortalama 0,004 mg/kg (Pohorecka vd. 2012) olarak bildirilmiştir. Bildirilen sonuçlar polen örneklerinde bulunan kalıntı miktarına paralellik göstermektedir.

Thiamethoxam parselindeki bitkilerin ortalama boyu 11,5-241,2 cm arasında değişirken, ortalama kök ağırlığı 0,28-67,6 g arasındadır. Ortalama gövde ağırlığı 0,61-221 g, ortalama yaprak ağırlığı 0,79-56 g ve hasat günü ortalama dane ağırlığı 229 gramdır (Çizelge 4.4). Elde ettiğimiz sonuçlara benzer sonuçlar ise mısır çeşitlerinin tane ve silajlık veriminin belirlenmesi üzerine yapılan çalışmada bitki yaş ağırlığı 669 –1006 gram, yaprak ağırlığı 134,00–239,3 gram olarak bildirilmiştir (Koca ve Alp, 2019).

Çizelge 4.4. Thiamethoxam parselindeki bitkilerin günlere göre ortalama bitki boyları ve kök, gövde, yaprak, dane ağırlığı

Ortalama	0. gün	1. gün	3. gün	7. gün	12. gün	28. gün	49. gün	70. gün	122. gün
Bitki boyu(cm)	11,5	13,7	16,4	21,7	38,2	76,2	180,5	243,6	241,2
Kök ağırlığı(g)	0,28	0,35	0,67	0,67	2,93	18,50	48,1	136,6	193,1
Gövde ağırlığı(g)	0,61	0,61	0,89	1,57	11,51	96,60	287,3	352,4	631,4
Yaprak ağırlığı(g)	0,79	0,78	1,13	2,16	16,54	81,90	105,3	145	160
Dane ağırlığı(g) /koçan başına	-	-	-	-	-	-	-	-	229

4.1.2. Cyantraniliprole Kalıntıları

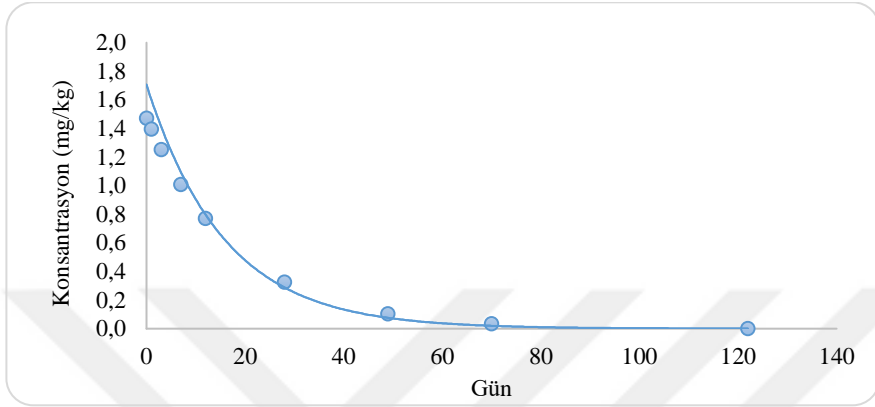
Diamide grubuna ait olan cyantraniliprole etkili maddeli insektisit in tohumların kaplanması dan sonra çimlenen bitkilerin kökündeki kalıntı miktarları Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Örnekleme nin başlangıç günü olan 0. günde kökte kalıntı miktarı en yüksek değ er olan 1,472 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bunu 1. günde 1,395 mg/kg, 3. günde 1,252 mg/kg, 7. günde 1,009 mg/kg, 12. günde 0,770 mg/kg, 28. günde 0,325 mg/kg kalıntı miktarı takip etmiştir. Kalıntı miktarı 49. günde 0,104 mg/kg, 70. günde 0,034 mg/kg'a ulaşmış ve hasat zamanında (122. gün) kalıntı tespit edilememiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Mısır bitkisinin kökte Cyantraniliprole kalıntı miktarı (mg/kg) ve standart sapma

Günler	Kalıntı Miktarı (Ct)	Standart Sapma
0	1,472	0,198
1	1,395	0,094
3	1,252	0,105
7	1,009	0,066
12	0,770	0,124
28	0,325	0,170
49	0,104	0,039
70	0,034	0,064
122	0	0

Şekil 4.4'de Cyantraniliprole'nin kökteki miktarının belirlenmesi için model grafiği yer almaktadır. Bir değişkenin içindeki varyasyonun ne kadarının diğ er değişken tarafından açıklandığını belirlememize yarayan r^2 değ eri 0,9884 olarak bulunmuştur. Hızlı bir şekilde kalıntı miktarının 48. güne kadar hızla düştüğü ve sonra çok yavaş şekilde kaldığı hesaplanmıştır. Mısır bitkisine yapılan çalışmada bulunduğumuz değ erlerin altında değ erler bulunmuştur. Ding vd. (2018) Mısır bitkisine cyantraniliprole tohum ilacı uygulaması yaptıktan sonra mısır fidelerinin ortaya çıkmasından 1, 3, 5, 7, 10, 14, 21 gün sonra toprak örnekleri alınmıştır. Cyantraniliprole ve metabolitinin kalıntılarının kademeli olarak azaldığı bildirilerek 0,1-50 $\mu\text{g/L}$ aralığında konsantrasyon bildirilmiştir.



Şekil 4.4. Mısır bitkisinin kökte Cyantraniliprole kalıntı miktarı model grafiği

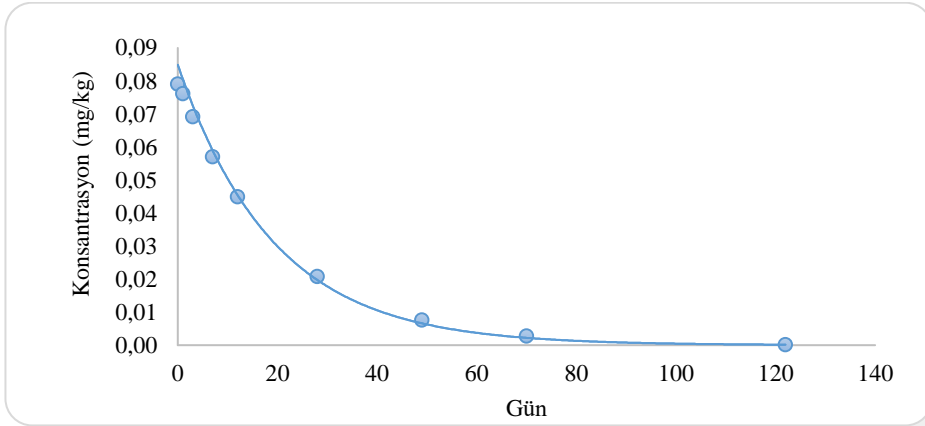
Mısır bitkisinin kökteki kalıntı miktarına bakıldığında mısır bitkisinin gövdesinde cyantraniliprole kalıntı miktarının daha az olduğu belirlenmiştir. İlk örnekleme yapıldığı 0. günde kalıntı miktarı 0,079 mg/kg bulunmuş ve bunu 1. günde 0,076 mg/kg, 3. günde 0,069 mg/kg, 7. günde 0,057 mg/kg, 12. günde 0,045 mg/kg, 28. günde 0,021 mg/kg, 49. günde 0,008 mg/kg ve 70. günde 0,003 mg/kg değerleri takip etmiştir. Hasat günü olan 122. günde ise kalıntı tespit edilememiştir (Çizelge 4.6). Mısır bitkisinde Çin'de yapılan bir çalışmada ise bizim değerlerimizin üzerinde kalıntı değerleri elde edilmiştir (Zhang vd., 2019). Denemelerinde 34. günden sonra konsantrasyon miktarının ciddi şekilde bizim sonuçlarımıza benzer şekilde azaldığını bildirmişlerdir.

Çizelge 4.6. Mısır bitkisinin gövdede Cyantraniliprole kalıntı miktarı (mg/kg) ve standart sapma

Günler	Kalıntı Miktarı (Ct)	Standart Sapma
0	0,079	0,008
1	0,076	0,003
3	0,069	0,006
7	0,057	0,022
12	0,045	0
28	0,021	0
49	0,008	0
70	0,003	0
122	0	0

Şekil 4.5.'te Cyantraniliprole'nin gövdedeki model grafiği yer almaktadır. Verilerdeki değişkenliğin açıklanmasında regresyon denkleminin başarısının bir ölçüsü olarak kullanılan r^2 değeri 0,9968 olarak bulunmuştur. Ayrıca ekstraksiyon

işlemine yansıtılan hesaplamada modelleme sonucu hesaplanan değerler ile elde edilen değerler arasında iyi bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir.



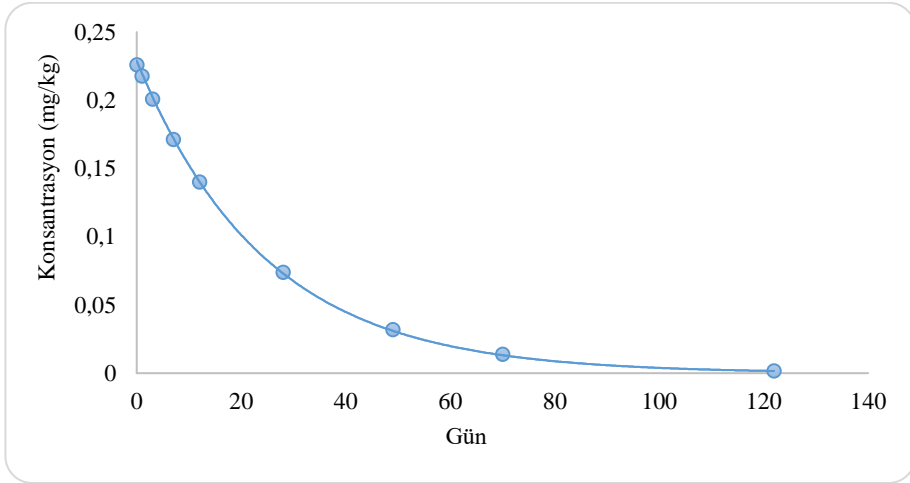
Şekil 4.5. Mısır bitkisinin gövdede Cyantraniliprole kalıntı miktarı model grafiği

Mısır bitkisinin yaprağında cyantraniliprole kalıntı miktarı başlangıç günü olan 0. günde 0,226 mg/kg ile en yüksek değerde bulunmuş ve bu değerden sonra kalıntı miktarı zaman ile azalmaktadır. 1. günde 0,218 mg/kg, 3. günde 0,201 mg/kg, 7. günde 0,171 mg/kg ve 12. günde 0,140 mg/kg olan kalıntı değeri 12. günden sonra daha hızlı şekilde düşmektedir. 28. günde 0,074 mg/kg, 49. günde 0,032 mg/kg, 70. günde 0,014 mg/kg olarak bulunmuştur Hasat günü olan 122. günde ise en düşük değer olan 0,002 mg/kg tespit edilmiştir (Çizelge 4.7). Bazı çalışmalarda mısır bitkisinde cyantraniliprole kalıntıları 0,15-6,03 mg/kg arasında bizim sonuçlarımızın değer aralığından başlayıp çok yüksek konsantrasyonlara kadar veri elde etmişlerdir (Maiquel vd. 2020).

Çizelge 4.7. Mısır bitkisinin yaprakta Cyantraniliprole kalıntı miktarı (mg/kg) ve standart sapma

Günler	Kalıntı Miktarı (Ct)	Standart Sapma
0	0,226	0,009
1	0,218	0,059
3	0,201	0,007
7	0,171	0,004
12	0,140	0
28	0,074	0
49	0,032	0
70	0,014	0
122	0,002	0

Şekil 4.6'da Cyantraniliprole'nin yapraktaki model grafiği yer almaktadır. Ekstraksiyon işlemine yansıtılan hesaplamada modelleme sonucu hesaplanan değerler ile elde edilen değerler arasında iyi bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir. Deneysel verilerin doğrusal bir eğriye ne kadar iyi uyduğunun en iyi ölçütü olan r^2 değeri 0,9998 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.6. Mısır bitkisinin yaprakta Cyantraniliprole kalıntı miktarı model grafiği

Danede ve polende cyantraniliprole kalıntısı bulunamamıştır. Benzer sonuçlar ise mısır bitkisinde tohum ilaçlaması yapılan örneklerde 5 polen örneği alınmıştır. Bu örneklerin 1 tanesinde imidacloprid tespit edilememiştir. (Bonmatin vd., 2003).

Cyantraniliprole parselindeki bitkilerin ortalama bitki boyu 12,25-225 cm arasında iken ortalama kök ağırlığı 0,31-57,5 g arasında değişmektedir. Ortalama gövde ağırlığı 0,63-209 gram, ortalama yaprak ağırlığı 0,83-44,6 g ve hasattaki ortalama dane ağırlığı 226 gramdır (Çizelge 4.8). Elde ettiğimiz sonuçlara paralel değerler ise Aydın'da ikinci ürün mısırdaki bitki sıklığının verim, verim öğeleri ve kalite özellikleri üzerine etkisi konulu çalışmada Pioneer P2088 çeşidinde bitki boyu 204,6-212,6 cm ortalama 205,7 cm olarak, koçanda tane ağırlığı 173,8- 225,0 gram ortalama ise 203,6 gram olarak bildirilmiştir (Koca ve Zayim, 2020).

4.2. Toprak Analiz Sonuçları

4.2.1. Thiamethoxam Toprak Analiz Sonuçları

Topraktaki thiamethoxam kalıntı miktarı Çizelge 4.9.'da verilmiştir. Başlangıçta 0,769 mg/kg bulunan kalıntı miktarı 1. günde 0,466 mg/kg, 3. günde 0,172 mg/kg, 7. günde 0,023 mg/kg, 12. günde 0,002 mg/kg olarak tespit edilmiştir. 28. günden deneme sonuna kadar alınan örneklerde thiamethoxam kalıntısına rastlanılmamıştır. Bizim çalışmamızın aksine tohum ilaçlaması uygulanan tohumların ekildiği yerden toprak örneği alarak analiz yapan Jones vd. (2014) ise kalıntı miktarını <0,02-1,50 µg/kg aralığında yani çok düşük düzeyde tespit edebilmişlerdir.

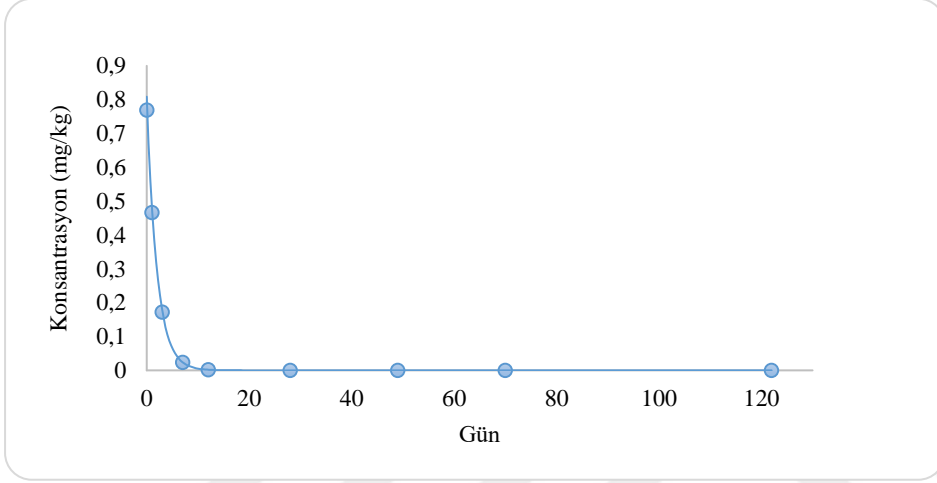
Çizelge 4.9. Topraktaki Thiamethoxam kalıntı miktarı (mg/kg), Standart sapma ve Toprak nemi(%)

Günler	Kalıntı Miktarı (Yaş Toprak)	Kalıntı Miktarı (Kuru Toprak)	Standart Sapma (Yaş Ağırlık)	Toprak Nemi (%)
0	0,769	0,827	0,091	7,56
1	0,466	0,516	0,302	10,68
3	0,172	0,189	0,521	10,04
7	0,023	0,025	0,400	7,92
12	0,002	0,002	0	1,93
28	0	0	0	3,11
49	0	0	0	4,66
70	0	0	0	4,14
122	0	0	0	2,49

Mısır tohumları imidacloprid tohum ilacı ile (1,0 mg/tohum) ilaçlanmıştır. Tohum ekimi yapıldıktan 30 gün sonra topraktaki imidacloprid konsantrasyonu, 652 µg/kg iken, tohum ekiminden 130 gün sonra (hasat zamanında) 11 µg/kg olarak bildirilmiştir (Donnarumma vd., 2011). Bildirilen sonuçların elde ettiğimiz sonuçlar gibi kalıntı miktarı zaman içinde azalmaktadır.

Şekil 4.7'te Thiamethoxam'ın topraktaki model grafiği yer almaktadır. Ekstraksiyon işlemine yansıtılan hesaplamada modelleme sonucu hesaplanan değerler ile elde edilen değerler arasında iyi bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir. Birbirlerine yakınlık oranının r^2 değeri 1 olarak bulunarak değerler arasında artan doğrusal bir ilişki olduğu ve eğrinin tüm noktalardan geçtiği belirlenmiştir.

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi topraktaki kalıntı miktarı diğer köke, yaprağa ve gövdeye göre çok hızlı şekilde azalmış ve 28. günden itibaren tespit edilememiştir.



Şekil 4.7. Mısır bitkisinin topraktaki Thiamethoxam kalıntı miktarı model grafiği

4.2.2. Cyantraniliprole Toprak Analiz Sonuçları

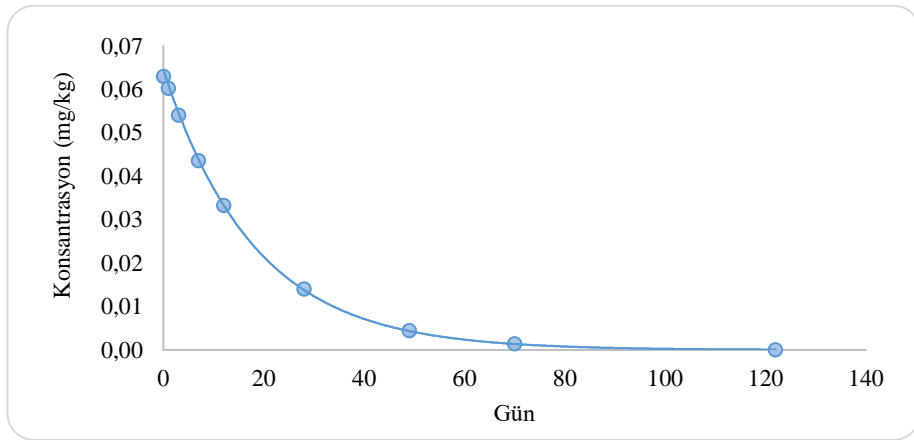
Çizelge 4.10.’da topraktaki cyantraniliprole kalıntı miktarı (mg/kg) yer almaktadır. TE- 0,063 mg/kg değerleri arasında kalıntı tespit edilmiştir. 0. günde 0,063 mg/kg ile en yüksek değer olarak yer almaktadır. 1. günde 0,060 mg/kg, 3. günde 0,054 mg/kg, 7. günde 0,044 mg/kg, 12. günde 0,033 mg/kg, 28. günde 0,014 mg/kg, 49. günde 0,005 mg/kg ve 70. günde 0,001 mg/kg’dir. Hasat günü olan 122. günde ise kalıntı tespit edilememiştir. Bulduğumuz sonuçlara benzer sonuçlar ise Zhang vd. (2019) mısır tohumlarına cyantraniliprole tohum ilacı uygulaması yapmışlardır. Tohum çıkışından sonra 1, 3, 5, 7, 10, 14, 21, 28 ve 35. günlerde örneklenmiştir. İlkbaharda toprakta 0,038-1,85 mg/kg, yaz aylarında 0,006-1,19 mg/kg aralığında olduğu bildirilmiştir. Huseeth vd. (2014) cyantraniliprole’nin tohum ilaçlaması olarak uygulandıktan sonra, insektisitinin büyük kısmının toprağa girdiği ve burada bitki alımı, bozunması ve süzülmesi ile hızla olarak düştüğünü bildirmişlerdir. Diğer bir çalışma ise chlorantraniliprole etkili maddesi mısır bitkisine ve toprağa püskürtülerek uygulanmıştır. Mısır samanı, mısır ve toprak örnekleri uygulama işleminden sonra 7, 14 ve 28 günlük hasat öncesi aralıklarla örnekler toplanmıştır. Chlorantraniliprole kalıntısı, mısırdaki 0,01 mg/kg’ın altında, mısır samanında 0,01-0,31 mg/kg arasında ve toprakta 0,03-1,91 mg/kg arasında saptanmıştır. Mısırdaki pestisit kalıntıları, 14 günlük hasat öncesi aralığın ardından 0,02 mg/kg maksimum

kalıntı limitinden (MRL) daha düşük olarak bulunmuştur (He vd., 2016). Bildirilen sonuçlar elde ettiğimiz sonuçlara paralellik göstermektedir.

Çizelge 4.10. Topraktaki Cyantraniliprole kalıntı miktarı (mg/kg), standart sapma ve toprak nemi (%)

Günler	Kalıntı Miktarı (Yaş Toprak)	Kalıntı Miktarı (Kuru Toprak)	Standart Sapma (Yaş Ağırlık)	Toprak Nemi (%)
0	0,063	0,068	0,001	7,21
1	0,060	0,065	0,001	8,96
3	0,054	0,059	0	9,37
7	0,044	0,048	0,001	8,21
12	0,033	0,035	0	6,33
28	0,014	0,014	0	2,49
49	0,005	0,005	0	4,82
70	0,001	0,001	0	3,56
122	0	0	0	2,4

Şekil 4.8.'te Cyantraniliprole'nin topraktaki model grafiği yer almaktadır. Ekstraksiyon işlemine yansıtılan hesaplamada modelleme sonucu hesaplanan değerler ile elde edilen değerler arasında iyi bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir. Birbirlerine yakınlık oranının r^2 değeri 0,9998 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.8. Mısır bitkisinin topraktaki Cyantraniliprole kalıntı miktarı model grafiği

4.3. İnektisitlerin Bitkideki Kalıntı Miktarının ve Bitkiye Etkisinin Karşılaştırılması

Thiamethoxam ve cyantraniliprole etkili maddelerinin bitkideki (gövde+yaprak) kalıntı miktarları karşılaştırıldığında thiamethoxam etkili maddesinin kalıntı miktarının hasat günü olan 122. günde tespit edilen değerin cyantraniliprole etkili maddesinin başlangıç günü olan 0. günden bile daha fazla olduğu görülmektedir. Bu farklılığın tohumlara uygulanan ilaç miktarlarının farklı olması, etkili maddelerinin bulunduğu grupların farklı olması ve etkili maddelerin kimyasal özelliklerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11. Mısır bitkisinde kök, gövde, yaprak ve toplam kalıntı miktarı (gövde+yaprak) (mg/kg)

Gün	Thiamethoxam				Cyantraniliprole			
	Kök	Gövde	Yaprak	Gövde+Yaprak	Kök	Gövde	Yaprak	Gövde+Yaprak
0	2,24	3,36	3,98	7,34	1,472	0,079	0,226	0,305
1	2,129	3,284	3,903	7,187	1,395	0,076	0,218	0,294
3	1,922	3,136	3,750	6,886	1,252	0,069	0,201	0,27
7	1,567	2,860	3,461	6,321	1,009	0,057	0,171	0,228
12	1,215	2,550	3,132	5,682	0,770	0,045	0,140	0,185
28	0,537	1,765	2,274	4,039	0,325	0,021	0,074	0,095
49	0,184	1,089	1,494	2,583	0,104	0,008	0,032	0,04
70	0,063	0,672	0,982	1,654	0,034	0,003	0,014	0,017
122	0,003	0,085	0,277	0,362	0	0	0,002	0,002

Thiamethoxam ve cyantraniliprole etkili maddelerinin mısır bitkisinde kalıntı miktarları (toprak ve kök) karşılaştırıldığında thiamethoxam etkili maddesinin topraktaki kalıntı miktarının başlangıç günü olan 0. gün, 1. gün ve 3. günde daha fazla olduğu 7. gün ve 12. günde ise cyantraniliprole etkili maddesinin kalıntı miktarının daha fazla olduğu diğer günlerde ise thiamethoxam etkili maddesinde kalıntı tespit edilemediği tespit edilmiştir. Bu farklılığın cyantraniliprole etkili maddesinin yüksek oranda suda çözünmesinden meydana geldiği tahmin edilmektedir. Kökteki kalıntı miktarlarına bakıldığında thiamethoxam parselindeki örneklerin cyantraniliprole parselindeki örneklere göre daha fazla kalıntı miktarı içerdiği görülmektedir (Çizelge 4.12). Türk Gıda Kodeksi pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliğine göre thiamethoxam etkili maddesinin mısırdaki MRL değeri 0,05 mg/kg, cyantraniliprole etkili maddesinin mısırdaki MRL değeri 0,01 mg/kg olarak bildirilmiştir (Anonim, 2016b). Elde ettiğimiz thiamethoxam

sonuçlarının Türk Gıda Kodeksi'nin bildirdiği MRL limitlerini aştığı cyantraniliprole sonuçlarının ise MRL limitlerinin altında olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.12. Toprakta ve mısır bitkisinin kökünde bulunan iki insektisitte toplam kalıntı miktarının karşılaştırılması (mg/kg)

Gün	Thiamethoxam		Cyantraniliprole	
	Toprak (yaş)	Kök	Toprak (yaş)	Kök
0	0,769	2,24	0,063	1,472
1	0,466	2,129	0,060	1,395
3	0,172	1,922	0,054	1,252
7	0,023	1,567	0,044	1,009
12	0,002	1,215	0,033	0,770
28	0	0,537	0,014	0,325
49	0	0,184	0,005	0,104
70	0	0,063	0,001	0,034
122	0	0,003	0	0

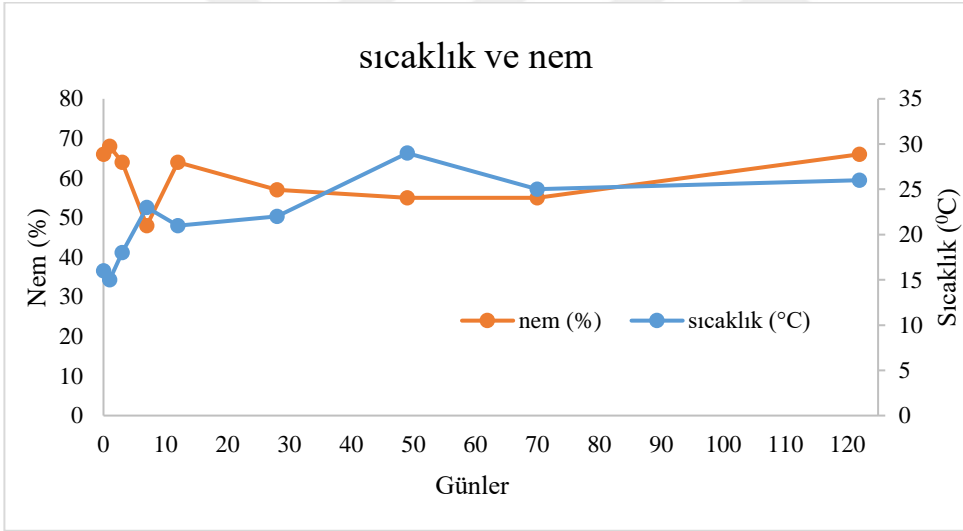
Thiamethoxam ve cyantraniliprole parselindeki bitkilerin ortalama boyu ve ağırlığı karşılaştırıldığında iki parsel arasında önemli bir fark bulunamamıştır (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.13. Thiamethoxam ve Cyantraniliprole parselindeki bitkilerin günlere göre ortalama bitki boyları (cm) ve kök, gövde, yaprak, dane ağırlığı (g)

Gün	Thiamethoxam					Cyantraniliprole				
	Bitki Boyu	Kök Ağırlığı	Gövde Ağırlığı	Yaprak Ağırlığı	Dane Ağırlığı /Koçan	Bitki Boyu	Kök Ağırlığı	Gövde Ağırlığı	Yaprak Ağırlığı	Dane Ağırlığı /Koçan
0	11,5	0,28	0,61	0,79	-	12,25	0,31	0,63	0,83	-
1	13,7	0,35	0,61	0,78	-	13,15	0,41	0,67	0,88	-
3	16,4	0,67	0,89	1,13	-	16	0,72	0,93	1,12	-
7	21,7	0,67	1,57	2,16	-	21,5	1,01	1,79	2,56	-
12	38,2	2,93	11,51	16,54	-	41,1	3,41	13,4	18,25	-
28	76,2	18,50	96,60	81,90	-	77,1	17,2	93,7	73,6	-
49	180,5	48,1	287,3	105,3	-	177,3	56,8	314	119,4	-
70	243,6	136,6	352,4	145	-	239	120	357	116	-
122	241,2	193,1	631,4	160	229	225	164,2	597	127,4	226

4.4. İklim Verileri

Günlük ortalama sıcaklık ve ortalama nem değerleri kayıt altına alınmıştır. 07.05.2019 tarihinde ortalama sıcaklık değeri 16 °C, nem % 66, 1. günde ortalama sıcaklık 15 °C nem % 68, 3. günde ortalama sıcaklık değeri 18 °C, nem %64, 7. günde ortalama sıcaklık değeri 23 °C, nem % 48, 12. günde ortalama sıcaklık değeri 21 °C, nem % 64, 28. günde ortalama sıcaklık değeri 22 °C, nem % 57, 49. günde ortalama sıcaklık değeri 29 °C, nem % 55, 70. günde ortalama sıcaklık değeri 25 °C, nem % 55 iken hasat günü olan 122. günde ise ortalama sıcaklık değeri 26 °C ve nem % 66'dır (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Günlük ortalama sıcaklık ve ortalama nem değerleri

4.5. Risk Hesaplaması

Thiamethoxam ve cyantraniliprole parselinde hasat günü olan 122. gündeki yaprak ve gövde örneklerinde modelleme yapılarak yem silaj bitkilerindeki risk hesaplaması yapılmıştır.

4.5.1. Thiamethoxam ile Kaplanmış Mısır Tohumlarından Elde Edilen Bitkilerin Hasat Döneminde Yem Olarak Tüketilmesiyle Oluşan Riskin Hesaplanması

Thiamethoxam parseli hasat gününde günlük alım miktarı (mg/kg vücut ağırlığı günlük) ve beslenme yükü (mg/kg kuru madde) hesaplanmıştır. Büyükbaş hayvanlarında 500 kg canlı ağırlığında günlük 12 kg besin tüketiminde ette thiamethoxam 0,021 mg/kg, büyükbaş hayvanlarında 650 kg canlı ağırlığında günlük 25 kg besin tüketiminde sütte thiamethoxam 0,021 mg/kg olarak bulunmuştur. Bulduğumuz değerlerin daha düşük değerler ise 37 koyun sütü örneği ve 31 inek sütü örneğinde 0,0005-0,001 mg / kg (Fedrizzi vd., 2019), Sütte alınan örneklerin %90'ından fazlasında en az bir neonikotinoid tespit edilerek ortalama $16,1 \pm 13,1 \times 10^{-5}$ µg/ml (Lachat ve Glauser, 2018) ve inek sütünde 0,01 ile 0,04 mg/kg (Seccia vd., 2008) değerleri arasında neonikotinoid konsantrasyonu ile tespit edilmiştir Avrupa birliği (0,01-0,05 mg/kg) tarafından belirlenen maksimum kalıntı limitlerine (MRL'ler) eşit veya bundan düşük olduğu bildirilmiştir. Küçükbaş hayvanlarda kümes hayvanlarında 1,9 kg canlı ağırlığındaki 0,13 kg besin tüketiminde yumurta tavuğunda 0,006 mg/kg thiamethoxam konsantrasyonu hesaplanmıştır. Bobwhite Bildircinının (*Colinus virginianus*) karaciğer dokularında eser miktarda neonikotinoid bileşikleri tespit edildiği bildirilmiştir (Ertl vd., 2018). Beslenme yükü ise kuru madde olarak sığırdaki 0,72 mg/kg, süt ineğinde 0,54 mg/kg ve yumurta tavuğunda 0,09 mg/kg olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.14.) (OECD, 2009) (OECD, 2013).

Çizelge 4.14. Thiamethoxam etkili maddesinin günlük alım miktarı (mg/kg vücut ağırlığı günlük) ve beslenme yükü (mg/kg kuru madde) – (Hasatta)

	Günlük Alım Miktarı (mg/kg vücut ağırlığı günlük)	Beslenme Yükü (mg/kg kuru madde)
Sığır	0,021	0,72
Süt ineği	0,021	0,54
Yumurta tavuğu	0,006	0,09

4.5.2. Cyantraniliprole ile Kaplanmış Mısır Tohumlarından Elde Edilen Bitkilerin Hasat Döneminde Yem Olarak Tüketilmesiyle Oluşan Riskin Hesaplanması

Cyantraniliprole parseli hasat gününde günlük alım miktarı (mg/kg vücut ağırlığı günlük) ve beslenme yükü (mg/kg kuru madde) bütün değerleri 0 olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle 70. gündeki değerler hesaplanmıştır. Büyükbaş hayvanlarında 500 kg canlı ağırlığında günlük 12 kg besin tüketiminde ette cyantraniliprole 0,001 mg/kg, büyükbaş hayvanlarında 650 kg canlı ağırlığında günlük 25 kg besin tüketiminde sütte cyantraniliprole 0,001 mg/kg olarak bulunurken küçükbaş hayvanlarda kümes hayvanlarında 1,9 kg canlı ağırlığındaki 0,13 kg besin tüketiminde yumurta tavuğunda cyantraniliprole konsantrasyonu tespit edilememiştir. Beslenme yükü ise kuru madde olarak sığırdaki 0,003 mg/kg, süt ineğinde 0,003 mg/kg olarak bulunurken yumurta tavuğunda tespit edilememiştir (Çizelge 4.15.) (OECD, 2009) (OECD, 2013).

Çizelge 4.15. Cyantraniliprole etkili maddesinin günlük alım miktarı (mg/kg vücut ağırlığı günlük) ve beslenme yükü (mg/kg kuru madde) – (70. günde)

	Günlük Alım Miktarı (mg/kg vücut ağırlığı günlük)	Beslenme Yükü (mg/kg kuru madde)
Sığır	0,001	0,003
Süt ineği	0,001	0,003
Yumurta tavuğu	0	0

5. SONUÇ

Mısır bitkisinin tohumları tohum ilaçları ile kaplandıktan sonra mısır bitkisinin belirli fenolojik dönemlerinde örnekler alınmıştır. Mısır bitkisinin yetiştirilmesinde vejetasyon boyunca tohumun ilaçlanması dışında herhangi bir pestisit uygulaması yapılmamıştır. Tohuma uygulanan thiamethoxam ve cyantraniliprole etkili maddelerinin insektisitlerin toprakta vejetasyon süresi boyunca kalıntısının bulunabileceği ve bitkide ise hasata kadar uygulanan tohum ilaçlarının kalıntıları tespit edilebilmiştir. Bitkinin vejetatif aksamında thiamethoxam kalıntısının cyantraniliprole kalıntısına oranla daha yüksek bulunmuştur. Thiamethoxam kalıntı miktarı 0,362-7,34 mg/kg, cyantraniliprole kalıntı miktarı 0,002-0,305 mg/kg değerleri arasında vejetasyon süresi boyunca alınan bitki örneklerinde saptanmıştır. Başlangıç gününden hasat gününe kadar geçen sürede thiamethoxam ve cyantraniliprole kalıntı miktarının zaman içinde azaldığı belirlenmiştir ve özellikle tohuma kaplanan bir ilacın vejetasyon süresi boyunca bitkide taşınarak risk oluşturabileceği gösterilmiştir Yapılan modelleme ile tohum ilacı ile kaplanan mısır tohumlarından elde edilen bitkilerin hasat döneminde yem olarak tüketilmesiyle thiamethoxam etkili maddesi büyükbaş hayvanlarda ette ve sütte küçükbaş hayvanlarda ise yumurta tavuğunda tespit edilirken cyantraniliprole etkili maddesi hasat döneminden önce alınan 70. gün örneklerinde ette ve sütte model yardımıyla bunun bulunabileceği ve küçükbaş hayvanlarda yumurta tavuğunda tespit yumurtaya kadar ulaşamayacağı hesaplanmıştır. Bu tohum ilaçlarından yetişen bitkilerin yem olarak kullanılması ile canlılarda risk oluşturulabileceği saptanmıştır. Thiamethoxam ve cyantraniliprole neredeyse tüm vejetasyon boyunca bitkide tespit edilmesine rağmen danede tespit edilememiştir. Buna karşın thiamethoxam polende tespit edilmesi bunun ayrıca arılara risk oluşturabileceğinin de göstergesidir. Bu çalışmadan elde edilen veriler ışığında tohum ilaçlarının toprakta belli bir süre kalıp risk oluşturabileceği ve bunun yanında en büyük riskin mısırın silajlık olarak tüketilmesiyle oluşabileceği gösterilmiştir. Bu kapsamda mısır silajında kabul edilebilir değerlerin oluşturulması ve buna göre tohum ilacı kullanım planlaması yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Štajnbaher, D., Schenck, F. J. 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, 86: 412-431.
- Anhalt, J.C., Moorman, T.B., Koskinen, W.C. 2008. Degradation and sorption of imidacloprid in dissimilar surface and subsurface soils. **Journal of Environmental Science and Health B; Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes**, 43: 207–213.
- Anonim (2012). PPDB: Pesticide Properties DataBase online, University of Hertfordshire [<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>.], Erişim Tarihi: 21.06.2014.
- Anonim (2019c). PPDB: Pesticide Properties DataBase online, University of Hertfordshire [<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1662.htm>], Erişim Tarihi: 13.01.2020.
- Anonim (30.01.2001). Evaluation of the New Active Thiamethoxam in the New Product Cruiser 350 FS Insecticide Seed Treatment. National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals [<https://apvma.gov.au/sites/default/files/publication/14076-prs-thiamethoxam.pdf>], Erişim Tarihi: 30.12.2019.
- Anonim, 2015. (https://www.syngenta.com.tr/sites/g/files/zhg251/f/cruiser_350_fs_etiket.pdf?token=1522761732), Erişim tarihi: 04.12.2019.
- Anonim, 2016a. (http://www.dupont.com.tr/content/dam/dupont/products-and-services/crop-protection/documents/tr_tr/LABELS/Coragen%2020%20SC%20etiket%2006.10.2016.pdf), Erişim tarihi: 04.12.2019.
- Anonim, 2016b. (<https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2016/11/20161125M1-1.htm>), Erişim Tarihi: 12.12.2020.
- Anonim, 2017. (https://www.syngenta.com.tr/sites/g/files/zhg251/f/fortenza_600_fs_etiket.pdf?token=1542951705), Erişim tarihi: 04.12.2019.
- Anonim, 2018. Bitki koruma ile ilgili tanımlar [<https://www.sorhocam.com/indir.asp?id=843&bitki-koruma-ile-ilgili-tanimlar-pdf/>], Erişim Tarihi: 21.12.2018.

- Anonim, 2019a. (<https://www.saglikaktuel.com/bitki-ansiklopedisi-misir-nedir-faydalari-nelerdir-1660.htm>), Erişim tarihi: 02.12.2019.
- Anonim, 2019b. (<https://arastirma.tarimorman.gov.tr/ttae/Sayfalar/ Detay.aspx? SayfaId=89>), Erişim tarihi: 02.12.2019.
- Anonim, 2020a. Mısır hastalık ve zararlıları ile mücadele, Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü [https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/ Uretici_Bilgi_Kosesi/Dokumanlar/misir.pdf], Erişim tarihi: 24.12.2020.
- Anonim, 2020b. (<https://bku.tarim.gov.tr/Kullanım/TavsiyeArama>). Erişim tarihi: 15.01.2020.
- Barry, J.D., Portillo, H.E., Annan, I.B., Cameron, R.A., Clagg, D.G., Dietrich, R.F., Watson, L.J., Leighty, R.M., Ryan, D.L., McMillan, J.A., Swain, R.S., Kaczmarczyk, R.A. 2014. Movement of cyantraniliprole in plants after foliar applications and its impact on the control of sucking and chewing insects. **Pest Manag Sci**, 71: 395–403.
- Bass, C., Denholm, I., Williamson, M.S., Nauen, R. 2015. The global status if insect resistance to neonicotinoid insecticides. **Pestic. Biochem. Physiol**, 121: 78–87.
- Birişik, N., Özdem, A., Karahan, A., Sezgen, M., Ertük, S., Alkan, M., Çakır, E., Elibüyük, E., Koca, E., Aksu, P., Doğan, F., Aydar, A., Sabahoğlu, Y., Yılmaz, A., Kodan, M., Güler, Y., Erdurmuş, G., Yiğit, N., Bozkurt, V., Yıldırım, A., Bayram, Y. 2018. Teoriden Pratiğe Kimyasal Mücadele. Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Bobé, A., Coste, C.M., Coope, J. 1997. Factors influencing the adsorption of fipronil on soils. **J Agric Food Chem**, 45: 4861–4865.
- Bonmatin, J. M., Giorio, C., Girolami, V., Goulson, D., Kreutzweiser, D.P., Krupke, C., Liess, M., Long, E., Marzaro, M., Mitchell, E.A.D., Noome, D.A., Simon-Delso, N., Tapparo, A. 2015a. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. **Environ Sci Pollut Res Int**, 22: 35–67.
- Bonmatin, J. M., Giorio, C., Girolami, V., Goulson, D., Kreutzweiser, D.P., Krupke, C., Liess, M., Long, E., Marzaro, M., Mitchell, E.A.D., Noome, D.A., Simon-Delso, N., Tapparo, A. 2015b. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. **Environ Sci Pollut Res Int**, 22: 35–67.

- Bonmatin, J.M., Marchand, P.A., Charvet, R., Moineau, I., Bengsch, E.R., Colin, M.E. 2005b. Quantification of imidacloprid uptake in maize crops. **J Agric Food Chem**, 53: 5336-5341.
- Bonmatin, J.M., Moineau, I., Charvet, R., Collin, M.E., Fleche, C., Bengsch, E.R. 2005a. Behavior of imidacloprid in fields. Toxicity for honey bees, In: *Environmental Chemistry: Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems* (Lichfourse, E., Schwarzbauer, J. and Robert. D., Eds.), Springer, pp. 483–494, New York.
- Bonmatin, J.M., Moineau, I., Charvet, R., Fleche, C., Colin, M.E., Bengsch, E.R. 2003. A LC/APCI-MS/MS method for analysis of imidacloprid in soils, in plants, and in pollens. **Analytical Chemistry**, 75: 2027-2033.
- Botías, C., David, A., Hill, E.M., Goulson, D., 2016. Contamination of wild plants near neonicotinoid seed-treated crops, and implications for non-target insects. **Science of the Total Environment**, 566–567: 269–278.
- Byrne, F.J., Toscano, N.C. 2006. Uptake and persistence of imidacloprid in grapevines treated by chemigation. **Crop Protection**, 25: 831–834.
- Camargo, C., Snow, D.D., Onanong, S., Hunt, T.E., Siegfried, B.D. 2019. Residues of thiamethoxam and mefenoxam in vegetative and floral tissue of soybean at the early reproductive stage resulting from seed treatments. **Crop Protection**, 119: 134-140.
- Castle, S.J., Byrne, F.J., Bi, J.L., Toscano, N.C. 2005. Spatial and temporal distribution of imidacloprid and thiamethoxam in citrus and impact on *Homalodisca coagulata* (Say) populations. **Pesticide Management Science**, 61: 75–84.
- Charvet, R., Katouzian-Safadi, M., Colin, M.E., Marchand, P.A., Bonmatin, J.M. 2004. Systemic insecticides: new risk for pollinator insects. **Annales Pharmaceutiques Françaises**, 62: 29–35.
- Chen, C., Qian, Y., Chen, Q., Tao, C., Li, C., Li, Y. 2011. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Xiamen, China. **Food Control**, 22: 1114-1120.
- Cheng, Y., Dong, F., Liu, X., Xu, J., Meng, W., Liu, N., Chen, Z., Tao, Y., Zheng, Y. 2014. Simultaneous determination of fipronil and its major metabolites

- in corn and soil by ultraperformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Anal. Methods**, 6: 1788–1795.
- Cordova, D., Benner, E.A., Sacher, M.D., Raul, J.J., Sopa, J.S., Lahm, G.P., Selby, T.P., Stevenson, T.M., Flexner, L., Gutteridge, S., Rhoades, D.F., Wu, L., Smith, R.M., Tao, Y. 2006. Anthranilic diamides: a new class of insecticides with a novel mode of action, ryanodine receptor activation. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, 84: 196–214.
- Cox, L., Koskinen, W.C., Yen, P.Y. 1998. Influence of soil properties on sorption-desorption of imidacloprid. **Journal of Environmental Science & Health Part B**, 33: 123–134.
- Cutler, G.C., Scott-Dupree, C. 2007. Exposure to clothianidin seed-treated canola has no long-term impact on honey bees. **J Econ Entomol**, 100: 765–772.
- Cutler, G.C., Scott-Dupree, C.D. 2014. A field study examining the effects of exposure to neonicotinoid seed-treated corn on commercial bumble bee colonies. **Ecotoxicology**, 23: 1755-1763.
- Demiray, Y.G., Kılıç, H. 2015. Bingöl Ekolojik şartlarına Uygun Tane Mısır (*Zea mays* L.) Çeşitlerinin Belirlenmesi. 11. Tarla Bitkileri Kongresi Poster Bildirileri, Cilt I. (7-10 Eylül 2015), pp. 255-258, Çanakkale.
- Ding, J., Xu, C., Zhang, W., Zou, N., Mu, W. 2018. Determination of cyantraniliprole and its metabolite in maize plant and soil by QuEChERS and ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Chinese Journal of Pesticide Science**, 20: 83-89.
- Doering, J., Maus, C., Schoening, R. 2004. Residues of Imidacloprid WG 5 in Blossom Samples of *Rhododendron* sp (variety Nova Zembla) after Soil Treatment in the Field Application. 2003, Sampling 2003 and 2004, Bayer Cropscience AG. Report No G201806/32.
- Donnarumma, L., Pulcini, P., Pochi, D., Rosati, S., Lusco, L., Conte, E. 2011. Preliminary study on persistence in soil and residues in maize of imidacloprid. **J Environ Sci Health B**, 46: 469–472.
- Elbert, A., Haas, M., Springer, B., Thielert, W., Nauen, R. 2008. Applied aspects of neonicotinoid uses in crop protection. **Pest Management Science**, 64: 1099–1105.

- Elçi, Ş., Kolsarıcı, Ö., Geçit, H.H., 1987. Tarla bitkileri, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları.: 1008, Ofset Basım: 30, Ankara.
- Emiroğlu, M. 2017. Türkiye'nin Beslenme Problemi ve Buğday Üretimi. **Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi**, 22: 1-2.
- Ertl, H. M., Mora, M. A., Boellstorff, D. E., Brightsmith, D., Carson, K. 2018. Potential effects of neonicotinoid insecticides on northern bobwhites. **WILDLIFE SOCIETY BULLETIN**, 42: 649-655.
- FAO, 2020. (<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>) Erişim Tarihi: 23.12.2020.
- FAO, 2021. (<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>) Erişim Tarihi: 13.01.2021.
- Fedrizzi, G., Altafini, A., Armorini, S., Al-Qudah, K. M., Roncad, P. 2019. LC–MS/MS Analysis of Five Neonicotinoid Pesticides in Sheep and Cow Milk Samples Collected in Jordan Valley. **Bull Environ Contam Toxicol**, 102: 347–352.
- Giorio, C., Safer, A., Sánchez-Bayo, F., Tapparo, A., Lentola, A., Girolami, V., van Lexmond, M.B., Bonmatin, J.M., 2017. An update of the Worldwide Integrated Assessment (WIA) on systemic insecticides. Part 1: new molecules, metabolism, fate and transport. **Environ. Sci. Pollut. Res.** (Electronic Journal), DOI: 10.1007/s11356-017-0394-3, Erişim [<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-017-0394-3>]
- Girolami, V., Mazzon, L., Squartini, A., Mori, N., Marzaro, M., Di Bernardo, A., Greatti, M., Giorio, C., Tapparo, A. 2009. Translocation of neonicotinoid insecticides from coated seeds to seedling guttation drops: a novel way of intoxication for bees. **Journal of Economic Entomology**, 102: 1808-1815.
- Gonzalez-Pradas, E., Urena-Amate, M.D., Flores-Cespedes, F., Fernandez-Perez, M., Garratt, J., Wilkins, R.J. 2002. Leaching of imidacloprid and procymidone in a greenhouse of southeast of Spain. **Soil Sci Soc Am J**, 66: 1821–1828.
- Goulson, D. 2013. An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides. **Journal of Applied Ecology**, 50: 977–987.

- Gupta, S., Gajbhiye, V.T., Gupta, R.K. 2008. Soil dissipation and leaching behavior of a neonicotinoid insecticide thiamethoxam. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 80: 431–437.
- Guzsvány, V., Csanádi, J., Gaál, F. 2006. NMR study of the influence of pH on the persistence of some neonicotinoids in water. **Acta Chim Slov**, 53: 52–57.
- He, M., Song, D., Jia, H.C., Zheng, Y. 2016. Concentration and dissipation of chlorantraniliprole and thiamethoxam residues in maize straw, maize, and soil. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, 51: 594–601.
- Hladik, M.L., Kolpin, D.W., Kuivila, K.M. 2014. Widespread occurrence of neonicotinoid insecticides in streams in a high corn and soybean producing region, USA. **Environ Pollution**, 193: 189–196.
- Huseth, A.S., Groves, R.L. 2014. Environmental fate of soil applied neonicotinoid insecticides in an irrigated potato agroecosystem. **PloS One** [Electronic Journal], 9:e97081, Erişim [<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0097081>]
- Jeschke, P., Nauen, R., Schindler, M., Elbert, A. 2011. Overview of the status and global strategy for neonicotinoids. **J Agric Food Chem**, 59: 2897-2908.
- Jiang, J., Ma, D., Zou, N., Yu, X., Zhang, Z., Liu, F., Mu, W. 2018. Concentrations of imidacloprid and thiamethoxam in pollen, nectar and leaves from seed-dressed cotton crops and their potential risk to honeybees (*Apis mellifera* L.). **Chemosphere**, 201: 159-167.
- Jones, A., Harrington, P., Turnbull, G. 2014. Neonicotinoid concentrations in arable soils after seed treatment applications in preceding years. **Pest Management Science**, 70: 1780-1784.
- Koca, Y.O., Alp, O. 2019. Aydın Bölgesinde Yetiştiriciliği Yapılan Mısır (zea mays) Çeşitlerinin Tane ve Silajlık Verimlerinin Belirlenmesi. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aydın.
- Koca, Y.O., Zayim, M. 2020. İkinci Ürün Koşullarında Bitki Sıklığının Mısır (zea mays l.) Çeşitlerinde Verim, Verim Öğeleri ve Kalite Özellikleri Üzerine Etkisi. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aydın.

- Kollmeyer, W.D., Flattum, R.F., Foster, J.P., Powell, J.E., Schroeder, M.E., Soloway, S. 1999. Discovery of the nitromethylene heterocycle insecticides. In: *Neonicotinoid Insecticides and the Nicotinic Acetylcholine Receptor*, (Yamamoto, I. and Casida, J.E., Eds.), Springer, pp. 71–89, New York.
- Krupke, C.H., Hunt, G.J., Eitzer, B.D., Andino, G., Given, K. 2012. Multiple routes of pesticide exposure for honey bees living near agricultural fields. **PLoS One** [Electronic Journal], 7:e29268, Erişim [<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0029268>]
- Krupke, C.H., Long, E.Y. 2015a. Intersections between neonicotinoid seed treatments and honey bees. **Current opinion in insect science**, 10: 1-6.
- Krupke, C.H., Long, E.Y. 2015b. Intersections between neonicotinoid seed treatments and honey bees. **Current opinion in insect science**, 10: 8–13.
- Kün, E. 1997. Tahıllar II (Sıcak İklim Tahılları). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları Ders Kitabı, 432, Ankara.
- Lachat, L., Glauser, G. 2018. Development and Validation of an Ultra-Sensitive UHPLC–MS/MS Method for Neonicotinoid Analysis in Milk. **J. Agric. Food Chem.**, 32: 8639–8646.
- Lahm, G.P., Cordova, D., Barry, J.D. 2009. New and selective ryanodine receptor activators for insect control. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, 17: 4127-4133.
- Lahm, G.P., Selby, T.P., Freudenberger, J.H., Stevenson, T.M., Myers, B.J., Seburyamo, G., Smith, B.K., Flexner, L., Clark, C.E., Cordova, D. 2005. Insecticidal anthranilic diamides: a new class of potent ryanodine receptor activators. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, 15: 4898–4906.
- Laurent, F.M., Rathahao, E. 2003. Distribution of [C14]imidacloprid in sunflowers (*Helianthus annuus* L.) following seed treatment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 51: 8005-8010.
- Magalhaes, L.C., Hunt, T.E., Siegfried, B.D. 2009. Efficacy of neonicotinoid seed treatments to reduce soybean aphid populations under field and controlled conditions in Nebraska. **J Econ Entomol**, 102: 187–195.

- Maienfisch, P., Angst, M., Brandl, F., Fischer, W., Hofer, D., Kayser, H., Kobel, W., Rindlisbacher, A., Senn, R., Steinemann, A., Widmer, H. 2001b. Chemistry and biology of thiamethoxam: a second generation neonicotinoid. **Pest Manag Sci**, 57: 906-913.
- Maienfisch, P., Huerlimann, H., Rindlisbacher, A., Gsell, L., Dettwiler, H., Haettenschwiler, J., Sieger, E., Walti, M. 2001a. The discovery of thiamethoxam: a second-generation neonicotinoid. **Pest Management Science**, 57: 165-176.
- Maienfisch, P., Brandl, F., Kobel, W., Rindlisbacher, A., Senn, R. 1999. CGA 293'343: a novel, broad-spectrum neonicotinoid insecticide. In: *Nicotinoid Insecticides and the Nicotinic Acetylcholine Receptor*, (Yamamoto, I. and Casida, J.E. Eds.), Springer-Verlag, pp.177– 209, Tokyo.
- Maiquel, P. P., Adriano, A. M., Regina, S. S., Renato, Z., Clérison, R. P., Fábio, M. A. S., Jerson, V. C. G. 2020. Translocation of chlorantraniliprole and cyantraniliprole applied to corn as seed treatment and foliar spraying to control *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae). **PLOS ONE** (Electronic Journal), : DOI: 10.6084/m9.figshare.11894319, Erişim [[https:// doi.org/10.1371/journal.pone.0229151](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0229151)]
- Malhat, F., Kasiotis, K. M., Shalabay, S. 2018. Magnitude of cyantraniliprole residues in tomato following open field application: pre-harvest interval determination and risk assessment. **Environ Monit Assess**, 190: 116.
- Matsuda, K., Buckingham, S. D., Kleier, D., Rauh, J. J., Grauso, M., Sattelle, D. B. 2001. Neonicotinoids: insecticides acting on insect nicotinic acetylcholine receptors. **Trends in Pharmacological Sciences**, 22: 573-580.
- Morrissey, C.A., Mineau, P., Devries, J.H., Sanchez-Bayo, F., Liess, M., Cavallaro, M.C., Liber, K., 2015. Neonicotinoid contamination of global surfacewaters and associated risk to aquatic invertebrates: a review. **Environ. Int**, 74: 291–303.
- Mörtl, M., Darvas, B., Vehovszky, A., Győri, J., Székács, A. 2019. Contamination of the guttation liquid of two common weeds with neonicotinoids from coated maize seeds planted in close proximity. **Science of the Total Environment**, 649: 1137–1143.

- Nauen, R., Reckmann, U., Thomzik, J., Thielertand, W., Baur, P. 2008. Biological profile of spirotetramat (Movento®)—a new two-way systemic (ambimobile) insecticide against sucking pest species. **Bayer Crop Sci J**, 61: 245–278.
- OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development), 2013. Guidance document on residues in livestock - Series on pesticides No. 73. [[http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono\(2013\)8&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono(2013)8&doclanguage=en)], Erişim Tarihi : 09.01.2021.
- OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development), 2009. Guidance Document on Overview of Residue Chemistry Studies Series on Pesticides, No. 32; Series on Testing and Assessment, No. 64. [[http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono\(2009\)31&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono(2009)31&doclanguage=en)], Erişim Tarihi: 09.01.2021.
- Özcan, S. 2009. Modern dünyanın vazgeçilmez bitkisi mısır: genetiği değiştirilmiş (Transgenik) mısırın tarımsal üretime katkısı. **Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi**, 2: 1–34.
- Pilling, E., Campbell, P., Coulson, M., Ruddle, N., Tornier, I. 2013. A Four-Year Field Program Investigating Long-Term Effects of Repeated Exposure of Honey Bee Colonies to Flowering Crops Treated with Thiamethoxam. **PLoS One** [Electronic Journal], 8:e77193, Erişim [<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0077193>]
- Pohorecka, K., Skubida, P., Miszczak, A., Semkiw, P., Sikorski, P., Zagibajlo, K., Teper, D., Kołtowski, Z., Skubida, M., Zdańska, D., Bober, A. 2012. Residues of neonicotinoid insecticides in bee collected plant materials from oilseed rape crops and their effect on bee colonies. **Journal of Apicultural Science**, 56: 115-134.
- Poulsen, M.P., Andersen, J.H., Petersen, A., Hartkop, H. 2005. Pesticides. In: Food Monitoring, Danmarks Tekniske Universitet, pp.1998-2003, Danimarka.
- Renwick, A. G. 2002. Pesticide residue analysis and its relationship to hazard characterisation (ADI/ARfD) and intake estimations (NEDI/NESTI). **Pest Management Science**, 58: 1073–1082.

- Roditakis, E., Vasakis, E., Grispou, M., Stavrakaki, M., Nauen, R., Gravouil, M., Bassi, A. 2015. First report of *Tuta absoluta* resistance to diamide insecticides. **Journal of Pest Science**, 88: 9–16.
- Rouchaud, J., Gustin, F., Wauters, A. 1994. Soil biodegradation and leaf transfer of insecticide imidacloprid applied in seed dressing in sugar beet crops. **Bull Environ Contam Toxicol**, 53: 344-350.
- Sattelle, D.B., Cordova, D., Cheek, T.R. 2008. Insect ryanodine receptors: molecular targets for novel control chemicals. **Invertebrate Neuroscience**, 8: 107–119.
- Schaafsma, A., Limay-Rios, V., Baute, T., Smith, J., Xue, Y. 2015. Neonicotinoid Insecticide Residues in Surface Water and Soil Associated with Commercial Maize (Corn) Fields in Southwestern Ontario. **PLOS ONE** [Electronic Journal], 10: e0118139, Erişim [<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0118139>]
- Schlichting, E., Blume, H. P. 1960. *Bodenkundliches Praktikum*. P. 209. Series No: 9. ASA Inc. Pub. Madison, Wisconsin, pp.1179-1237, USA.
- Schmuck, R., Schoning, R., Stork, A., Schramel, O. 2001. Risk posed to honeybees (*Apis mellifera* L. Hymenoptera) by an imidacloprid seed dressing of sunflowers. **Pest Management Science**, 57: 225-238.
- Scorza, R.P., Smelt, J.H., Boesten, J., Hendriks, R.F.A., van der Zee, S.E.A.T.M. 2004. Preferential flow of bromide, bentazon, and imidacloprid in a Dutch clay soil. **Journal of Environmental Quality**, 33: 1473–1486.
- Seccia, S., Fidente, P., Montesano, D., Morrica, P. 2008. Determination of neonicotinoid insecticides residues in bovine milk samples by solid-phase extraction clean-up and liquid chromatography with diode-array detection. **Journal of Chromatography A**, 1214: 115-120.
- Selim, H.M., Jeong, C.Y., Elbana, T.A. 2010. Transport of Imidacloprid in soils: miscible displacement experiments. **Soil Science**, 175: 375-381.
- Sial, A.A., Brunner, J.F., Garczynski, S.F., 2011. Biochemical characterization of chlorantraniliprole and spinetoram resistance in laboratory-selected obliquebanded leafroller, *Choristoneura rosaceana* (Harris)

- (Lepidoptera: Tortricidae). **Pesticide Biochemistry and Physiology**, 99: 274–279.
- Simon-Delso, N., Amaral-Rogers, V., Belzunces, L.P., Bonmatin, J.M., Chagnon, M., Downs, C., Furlan, L., Gibbons, D.W., Giorio, C., Girolami, V., Goulson, D., Kreuzweiser, D.P., Krupke, C.H., Liess, M., Long, E., McField, M., Mineau, P., Mitchell, E.A.D., Morrissey, C.A., Noome, D.A., Pisa, L., Settele, J., Stark, J.D., Tapparo, A., van Dyck, H., van Praagh, J., van der Sluijs, J.P., Whitehorn, P.R., Wiemers, M. 2015. Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): trends, uses, mode of action and metabolites. **Environmental Science and Pollution Research**, 22: 5–34.
- Stewart, S.D., Lorenz, G.M., Catchot, A.L., Gore, J., Cook, D., Skinner, J., Mueller, T.C., Johnson, D.R., Zawislak, J., Barber, J. 2014. Potential Exposure of Pollinators to Neonicotinoid Insecticides from the Use of Insecticide Seed Treatments in the Mid-Southern United States. **Environ. Sci. Technol.**, 48: 9762–9769.
- Sur, R., Stork, A. 2003. Uptake, translocation and metabolism of imidacloprid in plants. **Bulletin of Insectology**, 56: 35–40.
- Szendrei, Z., Grafius, E., Byrne, A., Ziegler, A. 2012. Resistance to neonicotinoid insecticides in field populations of the Colorado potato beetle (Coleoptera: Chrysomelidae). **Pest Management Science**, 68: 941–946.
- Şahin, S. 2001. Türkiye’de Mısır Ekim Alanlarının Dağılışı ve Mısır Üretimi. **G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 21: 73-90.
- Şehirali, S. 1988. Yemelik Dane Baklagiller. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayın No: 1089. s.435. Ankara.
- Tapparo, A., Marton, D., Giorio, C., Zanella, A., Solda, L., Marzaro, M., Vivan, L., Girolami, V. 2012. Assessment of the environmental exposure of honeybees to particulate matter containing neonicotinoid insecticides coming from corn coated seeds. **Environmental Science and Technology**, 46: 2592–2599.
- Teixeira, L.A., Andalaro, J.T. 2013. Diamide insecticides: Global efforts to address insect resistance stewardship challenges. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, 106: 76-78.

- Thuyet, D.Q., Jorgenson, B.C., Wissel-Tyson, C., Watanabe, H., Young, T.M. 2012. Wash off of imidacloprid and fipronil from turf and concrete surfaces using simulated rainfall. **Science of the Total Environment**, 414: 515–524.
- Turgut, C. 2015. Adnan Menderes Üniversitesi Ders Notları.
- TÜİK, 2020a. (<https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=tarim-111&dil=1>) Erişim Tarihi: 23.12.2020.
- TÜİK, 2020b. (<https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?locale=tr>) Erişim Tarihi:25.12.2020.
- Uçak, A.B., Ertek, A., Güllü, M., Aykanat, S., Akyol, A. 2010. Bazı İklim Parametrelerinin Çukurova’da Yetiştirilen Mısır Bitkisi Verim ve Kalitesine Etkileri. **GOÜ, Ziraat Fakültesi Dergisi**, 27: 9-19.
- Walkley, A., Black, I. A. 1934. An examination of determining method for determining organic soil matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, 37: 29–37.
- Wood, T.J., Goulson, D., 2017. The environmental risks of neonicotinoid pesticides: a review of the evidence post 2013. **Environmental Science and Pollution Research**, 24: 17285–17325.
- Xu, T., Dyer, D.G., McConnell, L.L., Bondarenko, S., Allen, R., Heinemann, O. 2015. Clothianidin in agricultural soils and uptake into corn pollen and canola nectar after multiyear seed treatment applications. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 35: 311-321.
- Xu, T., Dyer, D.G., McConnell, L.L., Bondarenko, S., Allen, R., Heinemann, O. 2016. Clothianidin in agricultural soils and uptake into corn pollen and canola nectar after multiyear seed treatment applications. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 35: 311–321.
- Zhang, Z., Xu, C., Ding, J., Zhao, Y., Lin, J., Liu, F., Mu, W. 2019. Cyantraniliprole seed treatment efficiency against *Agrotis ipsilon* (Lepidoptera: Noctuidae) and residue concentrations in corn plants and soil. **Pest Manag Sci**, 75: 1464–1472.