

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİTKİ KORUMA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
2022-YL-028

**AYÇİÇEĞİNDE KULLANILAN TOHUM İLAÇLARININ BAL
ARILARINA OLAN ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

FADİME CİVLEZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Cafer TURGUT

AYDIN-2022

TEŞEKKÜR

Cumhuriyetimizin kurucusu, Başkomutan Mareşal Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK ‘Milli ekonominin temeli tarımdır. Bunun içindir ki tarımda kalkınmaya büyük önem vermekteyiz. Köylere kadar yayılacak programlı ve pratik çalışmalar bu amaca yayılmayı kolaylaştıracaktır.’ demiştir. Ülkemizin bu günlere gelmesinde ve tarıma vermiş olduğu değer sayesinde Ulu Önder Atatürk’e sonsuz minnetimi sunarım.

En büyük teşekkürüm hem lisans hem yüksek lisans eğitiminde tez danışman hocam olan değerli Prof. Dr. Cafer Turgut’a olacaktır. Çalışmamın her aşamasında değerli fikirlerini benimle paylaşarak sürekli yol gösteren ve benden kaynaklanan eksiklikleri hoşgörü ile karşılayarak yapıcı eleştiriler yapan hocama ne kadar teşekkür etsem azdır.

Zirai eğitimin boyunca bana yol gösteren ve tarımsal faaliyet alanında ufku genişleten tüm değerli hocalarıma,

Üniversiteye başladığım andan itibaren her zaman yanımda olan ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen Dr. Melis YALÇIN’a,

Laboratuvar ve arazi çalışmalarım boyunca her koşulda beni yalnız bırakmayan, keyifli bir şekilde çalışarak bana eşlik eden ekip arkadaşım Yük. Zir. Müh. Özlem Yetiş’e,

Tez yazım aşamasında bana yardımcı olan ve kıymetli fikirlerini benimle paylaşan değerli tez jüri üyelerimden Prof. Dr. Mehmet KARAGÖZ ve Prof. Dr. Mehmet Ali MAZMANCI’ya,

Tüm hayatım boyunca bana hem annelik hem babalık yapan, her zaman benim için en iyisini dileyen ve beni bugünlere getiren babaannem Fatma CİVLEZ ve halam Birsal KARADEMİR’e

Tez projemi destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na (Proje No: TOVAG 1180522) teşekkürü bir borç bilirim.

Fadime CİVLEZ

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ayçiçeğinin (<i>Helianthus annuus L.</i>) Ana Vatanı, Yayılma Alanları ve Ekonomik Önemi.....	2
1.2. Bal Arıları (<i>Apis mellifera L.</i>)	5
1.3. Neonikotinoid Grubu İnkstisitler	7
1.4. Phenylamidler Grubu Fungisitler	9
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	10
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	17
3.1. Denemelerde Kullanılan Pstisitler	19
3.1.1. Thiamethoxam	21
3.1.2. Clothianidin	22
3.1.3. Metalaxyl-M	23
3.2. Bal Arılarında Toksikolojik Testler.....	24
3.2.1. Çalışma Kapsamında Kullanılan Arılar.....	24
3.2.2. Ölü Arı, Polen ve Baldaki Pstisit Kalıntılarının Belirlenmesi	25

3.3. Kimyasallar.....	29
3.4. Analizde Kullanılan Cihaz Değerleri	30
3.5. İstatistiksel Analizler	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	32
4.1. İklim Verileri	32
4.2. Uygulanan Tohum İlaçlarının Arı Ölümlerine Etkisi.....	33
4.3. Uygulanan Tohum İlaçlarının Arılarda Kalıntı Miktarının Tespiti	37
4.4. Uygulanan Tohum İlaçlarının Bala Etkisi	39
4.5. Polende Tohum İlaçlarının Kalıntı Seviyesinin Belirlenmesi	41
3. SONUÇ.....	43
KAYNAKLAR.....	45
BİLİMSEL ETİK BEYANI	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Santigrat Derece
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
cm	: Santimetre
CNS	: Kolinerjik Sinir Sistemini
dk	: Dakika
EPA	: Environmental Protection Agency (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı)
FAO	: Food and Agriculture Organization of the United Nations (Gıda ve Tarım Örgütü)
FS	: Flowable Concentrate for Seed Treatment (Tohum muamelesi için akışkan konsantrel)
GC	: Gaz Kromatografi
kg	: Kilogram
LC-MS/MS	: Liquid Chromatography-Mass Spectrometer (Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi)
LD₅₀	: Populasyonun %50' Sini Öldüren Doz
mg	: Miligram
MgSO₄	: Magnezyum Sülfat
ml	: Mililitre
MRL	: Maximum Residue Limit (Maksimum Kalıntı Limiti)
MSS	: Merkezi Sinir Sistemi
ng	: Nanogram
ppb	: Milyarda bir
PSA	: Primary Secondary Amin

QuEChERS	: Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli)
rpm	: Revolutions per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
RyR	: Ryanodin reseptörü
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
UHPLC	: Ultra Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
WHO	: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
µg	: Mikrogram



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Ülkelere göre 2020 yılında yapılan ayçiçeği ihracatı (FAO, 2022).....	3
Şekil 3.1. Sanbro çeşidi ayçiçeği tohumu.....	17
Şekil 3.2. Ayçiçeğinin yetiştirildiği tül sera ve açık alan.....	18
Şekil 3.3. İlaçlama yapılan tohumlar (A=Kontrol, B=Aprin, C=Crusier ve D=Poncho).....	18
Şekil 3.4. Ayçiçeği yetiştirme sezonu boyunca yapılan sulama işlemi.....	19
Şekil 3.5. Thiamethoxam'ın kimyasal yapı gösterimi.....	21
Şekil 3.6. Clothianidin'in kimyasal yapı gösterimi.....	22
Şekil 3.7. Metalaxyl-M'in kimyasal yapı gösterimi.....	23
Şekil 3.8. Anadolu bal arısı (<i>Apis mellifera anatolica</i>).....	24
Şekil 3.9. Bal arılarında popülasyon gelişimi ve üretim etkinliği takibi.....	25
Şekil 3.10. Ölü arı örneği toplama işlemi.....	25
Şekil 3.11. Ölü arı örneği sayım işlemi.....	26
Şekil 3.12. Polen örneği alımı.....	28
Şekil 3.13. Bal örneklerinin ekstraksiyon işlemi.....	29
Şekil 3.14. 8030-triple quadropole SHIMADZU LC/MS/MS cihazı.....	30
Şekil 4.1. Haftalık ortalama sıcaklık ve ortalama nem değerleri.....	33

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Dünya ayçiçeği verileri (USDA, 2021).....	3
Çizelge 1.2. Türkiye ayçiçeği verileri (TÜİK, 2021).....	4
Çizelge 1.3. Türkiye’de 2020 yılında illere göre yağlık ayçiçeğinde ekim alanı, verim ve üretim.	4
Çizelge 1.4. Türkiye’de arı kovan sayısı ve bal üretimi (TEPGE, 2022).....	6
Çizelge 3.1. Ayçiçeği tohumlarının ilaçlanmasında çalışmada kullanılan pestisitlerin etkili madde, doz, ruhsat grubu ve ticari isimleri.....	20
Çizelge 3.2. Uygulama alanına yerleştirilen kovan numaraları.	26
Çizelge 3.3. Tül seradan toplanılan ölü arı örneklerinin pestisit ekstraksiyon ve kalıntı işlemi için birleştirildiği örnek günleri.....	27
Çizelge 3.4. Açık alandan toplanılan ölü arı örneklerinin pestisit ekstraksiyon ve kalıntı işlemi için birleştirildiği örnek günleri.....	27
Çizelge 3.5. Kullanılan kimyasallar.	30
Çizelge 3.6. Kolon: C18 değerleri.....	30
Çizelge 3.7. LC/MS/MS cihazı pompa özellikleri.	31
Çizelge 3.8. LC/MS/MS cihazı basınç limitleri.	31
Çizelge 3.9. LC/MS/MS Pompa Programı: Modül, zaman ve komut değerleri.	31
Çizelge 4.1. Tül serada toplanılan ölü arı sayısı ve ortalama ölü arı sayısı.	34
Çizelge 4.2. Açık alanda toplanılan ölü arı sayısı ve ortalama ölü arı sayısı.....	36
Çizelge 4.3. Ölü arıda ortalama pestisit kalıntı değerleri (µg/kg).	37
Çizelge 4.4. Tül serada alınan ölü arı örneklerinde pestisit kalıntı değerleri (µg/kg).....	38
Çizelge 4.5. Açık alandaki ölü arı örneklerinde pestisit kalıntı değerleri (µg/kg).	38
Çizelge 4.6. Balda pestisit kalıntı değerleri (µg/kg).....	40
Çizelge 4.7. Polende pestisit kalıntı değerleri (µg/kg).....	41

ÖZET

AYÇİÇEĞİNDE KULLANILAN TOHUM İLAÇLARININ BAL ARILARINA OLAN ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ

Civlez F. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitki Koruma Programı, Yüksek Lisans Tezi, Aydın, 2022.

Amaç: Ayçiçeğinde kullanılan tohum ilaçlarının bitkiye taşınması sonucunda arılar için farklı riskler oluşmaktadır. Tohum ilacı olarak kullanılan pestisitlerde metalaxyl-M, thiamethoxam ve clothianidin etkili maddeli tohum ilaçlarının arılara toksikolojik etkilerinin tarlada ve tül serada belirlenmesi, bu pestisitlerin kalıntılarının arılarda, polende ve balda belirlenerek oluşturabilecekleri risklerin hesaplanması amaçlanmıştır.

Materyal ve Yöntem: Ayçiçeği tohumlarında metalaxyl-M, thiamethoxam ve clothianidin etkili maddeleri tohum ilaçlaması yapılarak ekim gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, tül seralara ve açık alanlara arı kovanları yerleştirilip günlük ölü arı takibi yapılmıştır. Ayçiçeği çiçeklenme döneminde bitkilerden polen örneği alınmıştır. Çiçeklenme döneminin bitmesiyle kovanlardan bal örneği alınmıştır. Toplanan bal ve polen örneklerinde, ekstraksiyon işlemi modifiye edilmiş QuEChERS metoduna göre yapılmıştır. Daha sonra pestisit analizleri LC-MS/MS cihazında gerçekleştirilmiştir. Metalaxyl-M, thiamethoxam ve clothianidin etken maddelerinin arılara karşı risk durumu hesaplanmıştır.

Bulgular: Arı, bal ve polende konsantrasyon düzeyi tespit edilmiştir. Polende clothianidin 221,5 µg/kg thiamethoxam 79,5 µg/kg ve metalaxyl-M 53 µg/kg değerinde bulunmuştur. Tül seradan temin edilen balda clothianidin 1,65 µg/kg thiamethoxam 2,12 µg/kg bulunurken açık alanda clothianidin 1,79 µg/kg, thiamethoxam 1,89 µg/kg olarak saptanmıştır. Tül seradan toplanılan arıda clothianidin 0,56 µg/kg, thiamethoxam 4,85 µg/kg düzeyinde açık alanda bulunan örneklerde clothianidin 1,43 µg/kg, thiamethoxam 4,93 µg/kg tespit edilmiştir. Arı ve bal örneklerinin hiçbirinde metalaxyl-M konsantrasyon düzeyine rastlanılmamıştır. Günlük ölü arı takibi yapılan deneme alanında en yüksek ölüm

clothianidin ile tohum muamelesi yapılan parselde tespit edilmiştir. Ayrıca ortalama ölü arı sayısının tül serada ve açık alanda farklılık gösterdiği tespit edilmiştir.

Sonuç: Çalışmada kullanılan tohum ilaçlarının arı, bal ve polene etkisi değerlendirilmiştir. Sistemik etkiye sahip olan tohum ilaçlarının, bal arılarına karşı önemli bir risk oluşturduğu tespit edilmiştir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde ayçiçeği ekiminde uygulanan clothianidin, thiamethoxam ve metalaxyl-M bal arıları için önemli bir tehdit oluşturabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ayçiçeği, Balarısı, Thiamethoxam, Clothianidin, Metalaxyl-M, Kalıntı, Tohum İlaçları



ABSTRACT

DETERMINATION ON THE EFFECTS OF SEED TREATMENT USED IN SUNFLOWER ON HONEY BEE

Civlez F. Aydın Adnan Menderes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Plant Protection Program, Master Thesis, Aydın, 2022.

Objective: Different risks occur for the bees as a result of the transportation of the seed coated pesticides used for sunflower. It is aimed to determine the toxicological effects of seed coated pesticides metalaxyl –M, thiamethoxam and clothianidin to bees in the field and greenhouse and to calculate the risks they may pose by determining the residues of these pesticides in bees, pollen and honey.

Material and Methods: Sowing was carried out by applying the effective substances metalaxyl-M, thiamethoxam and clothianidin in sunflower seeds. In the study, beehives were placed in tulle and open areas and daily dead bees were followed. Pollen samples were taken from the plants during the sunflower blooming period. At the end of the flowering period, honey samples were taken from the hives. Extraction of collected honey and pollen samples was carried out according to the QuEChERS method. Then the analyzes were made using LC-MS/MS device. The risk status of the active ingredients metalaxyl-M, thiamethoxam and clothianidin against bees was calculated.

Results: Concentration levels were determined in bee, honey and pollen. In the pollen, clothianidin was found to be 221.5 µg/kg, thiamethoxam 79.5 µg/kg and metalaxyl-M 53 µg/kg. While clothianidin was found to be 1.65 µg/kg thiamethoxam 2.12 µg/kg in honey obtained from the gauze field, clothianidin was found to be 1.79 µg/kg and thiamethoxam 1.89 µg/kg in the open field. In the bee collected from the gauze area, clothianidin was determined at a level of 0.56 µg/kg, thiamethoxam at a level of 4.85 µg/kg. Metalaxyl-M concentration levels were not found in any of the bee and honey samples. In the experimental area, where daily dead bees were followed, the highest mortality was

determined in the plot treated with clothianidin. In addition, it was determined that the average number of dead bees differed in tulle and open area.

Conclusion: The effects of the seed pesticides used in the study on bee, honey and pollen were evaluated. It has been determined that seed pesticides with systemic effects pose a significant risk to honey bees. When the data obtained are evaluated, it has been reported that clothianidin, thiamethoxam and metalaxyl-M applied in sunflower cultivation pose a significant threat to honey bees.

Keywords: Sunflower, Honeybee, Thiametoxam, Clothianidin, Metalaxyl-M, Residue, Seed Coated Pesticides.



1. GİRİŞ

Günümüzde hızla kentleşmenin yanında sanayileşme ve doğal unsurlar (afet, erozyon vb.) ile tarım alanlarımız gittikçe azalmaktadır (Tiryaki vd., 2010). Hızla artan nüfus beraberinde dünyada tarımı yapılan ürünler artan nüfusun beslenmesinde yetersiz kalmaktadır (Ayyıldız vd., 2018). Bu sorun ise modern tarım uygulamaları kullanılarak tarım alanlarda birim alandan elde edilecek ürün miktarını artırarak ve oluşabilecek ürün kayıplarını engelleyerek çözülebilecektir. Özellikle tarımsal ürünlerin yetiştiriciliğinde mücadele yöntemleri gerektiğinde uygulanmalıdır (Tiryaki ve Baysoyu, 2007). Ekonomik değeri olan ve günlük hayatımızın vazgeçilmez haline gelen çerezlik ve yağlık ayçiçeğinin verim kaybını en aza indirebilmek için yetiştirme döneminde birçok zararlı, patojen ve yabancı otlar ile mücadele edilmelidir. Özellikle erken dönemde verim kayıplarını önlemek için hastalık ve zararlılara karşı en etkili mücadele şekli ise tohum ilaçlamasıdır (Yücel, 2017). Ekonomik değere sahip yağ bitkisi ayçiçeğinde mildiyö, telkurtları ve bozkurtlara karşı tohum ilaçlaması yaygın şekilde uygulanmaktadır. Ayçiçeği fide döneminde karşılaşılan *Plasmopara halstedii* (Ayçiçeği Mildiyösü) ile mücadele edilmediğinde %100'e ulaşan verim kayıpları meydana gelmektedir. Son yıllarda tohum ilaçlarının büyük bir kısmını neonikotinoid insektisit grubu oluşturmaktadır. Dolayısıyla yetiştirilmek istenilen üründe verim kaybı önlenirken hedef dışı organizmalara karşı oluşan yan etkiler gözden kaçılmaktadır (Thompson, 2010; Jeschke vd., 2011). Hedef dışı organizmalardan biri olan bal arıları doğrudan ya da dolaylı olarak pestisitlere maruz kalmaktadır (Özbek, 2010). Yaygın olarak kullanılan tohum ilaçları bitkilerde özellikle erken dönemde gutasyon sıvısında kalıntı olarak bulunmakta ve arı ölümlerine sebep olmaktadır ayrıca tohum ilaçlarında bulunarak nektar, polen ve bal arıları zehirlenmektedir (Thompson, 2010).

Bu çalışmanın amacı metalaxyl-M, thiamethoxam ve clothianidin etkili maddeleri ile ilaçlanmış tohumlardan yetiştirilen ayçiçeği bitkilerin bulunan tül serada ve açık alanda arılara karşı meydana gelen risklerinin belirlenmesidir. Ayrıca, bu etken maddelerin ayçiçeği yetiştirme sezonu boyunca bal arılarında oluşturacağı toksik etkiyi tespit etmektir. Bunu yanında tohum ilaçlarının polende ve balda kalıntısının tespit edilerek olası sağlık risklerinin belirlenmesidir.

1.1. Ayçiçeğinin (*Helianthus annuus L.*) Ana Vatanı, Yayılma Alanları ve Ekonomik Önemi

Ayçiçeği (*Helianthus annuus L.*) Asterales takımından, Asteraceae (papatyagiller) familyasına ait sarıçiçek rengine ve güçlü sap yapısına sahip tek yıllık bir kültür bitkisidir. Kuzey Amerika, ayçiçeğinin gen merkezi olarak kabul edilmektedir (Heiser, 1978; Seçmen vd., 1992). Ayçiçeği ekonomik bir bitki olarak ilk tarımının yapıldığı yer ve zaman net bir şekilde bilinmemektedir. Kuzey Amerika'daki Kızılderililer tarafından boya hammaddesi olarak kullanılmıştır. İspanya'da süs bitkisi olarak yetiştirilmiştir ve Rusya'da ise ilk kez bitkisel yağ olarak kullanılmıştır (Gücer, 2009). Ayçiçeği ile Türk çiftçisinin tanışması ise II. Dünya savaşında Bulgaristan'dan göç eden Türk vatandaşlarının getirdiği tohumlar sayesinde olmuştur. İlk olarak Trakya'da başlayan üretimi daha sonra Türkiye'nin her tarafına yayılmıştır. 1980'li yıllardan sonra hibritlerin ülkemize girmesiyle üretim ve ekim alanı artışı gerçekleşmiştir (Özkaya ve Talim, 1982; Erbil vd., 2015).

Dünyada yağ bitkilerinin ekim alanlarına bakıldığında soya ve pamuktan sonra 3. sırada ayçiçeği (*Helianthus annuus L.*) yer almaktadır. Rusya, Arjantin, Avustralya, Hindistan, Ukrayna, Türkiye ve ABD (Amerika Birleşik Devletleri) gibi birçok ülkede ayçiçeği yetiştiriciliği yapılmaktadır (Anonim, 2020). Ayçiçeği kullanım alanlarına bakıldığında %90'lık kısmı bitkisel yağ olarak değerlendirilmektedir. Geriye kalan kısmı ise çerezlik, hayvan yemi ya da sabun üretiminde olmak üzere birçok alanda değerlendirilmektedir (Eken, 2004).

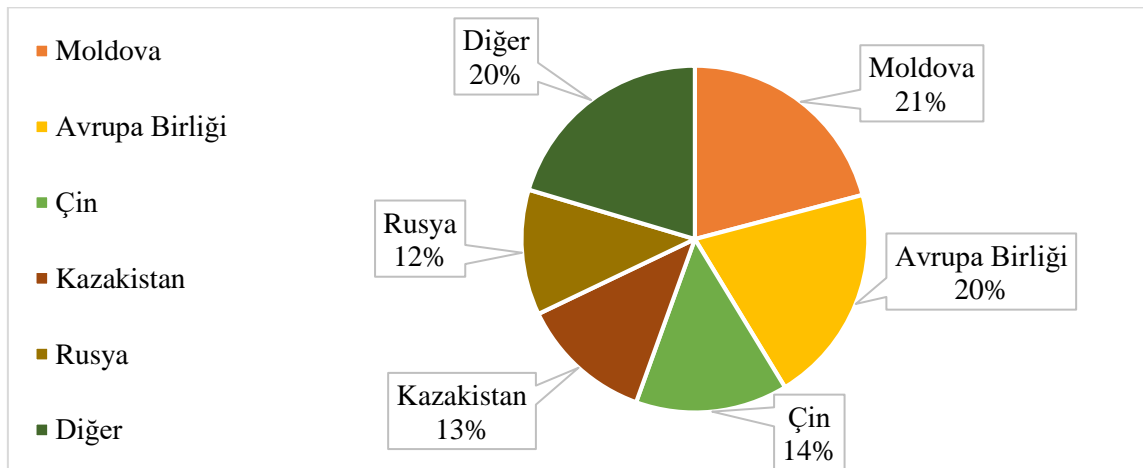
USDA verilerine göre, 2018/19 pazarlama yılında 26,3 milyon hektar alanda ayçiçeği ekimi yapılmıştır. Aynı sezonda 1,9 ton/ha verim alınmıştır. Ekilen alanda bir önceki pazarlama yılına oranla %1,3 verimde ise %5,4 artış gerçekleşmiştir. Aynı pazarlama yılında üretim bir önceki pazarlama yılına göre %7,2 oranında artarak dünyada toplam 51,3 milyon ton gerçekleşmiştir. USDA verilere göre 2019/20 yılı üretim 26,6 milyon hektara ulaşmış aynı zamanda verim 2,0 ton/ha yükselmiştir (Anonim, 2020; Anonim, 2020a; USDA, 2021). 2020/2021 yılında 26,9 milyon hektar alanda ayçiçeği ekimi yapılmış ve bu sezonda 2,03 ton/ha verim alınmıştır. Son yetiştirme döneminde dünyada toplam 49,6 milyon ton üretim ve 49,7 milyon ton tüketim gerçekleşmiştir. Dünya genelinde son 5 üretim sezonuna ait ayçiçeği verileri incelendiğinde, üretim alanlarında ve verim miktarlarında artış gözlenmektedir (Çizelge 1.1.).

Çizelge 1.1. Dünya ayçiçeği verileri (USDA, 2021).

	2016/17	2017/18	2018/19	2019/20	2020/21
Verim (ton/ha)	1,86	1,85	1,95	2,00	2,03
Üretim (bin/ton)	48.230	47.846	51.309	53.480	49.697
Tüketim (bin/ton)	47.256	48.079	51.003	53.355	49.733

Ayçiçeği ihracatına baktığımızda ilk beşte yer alan ülkeler; Moldova, Avrupa Birliği, Çin, Kazakistan ve Rusya'dır. Moldova %21 ile ilk sırada yer almaktadır. Diğer ülkeler ise ayçiçeği ihracatında %20'lik orana sahiptir (Şekil 1.1). Dünyada ayçiçeği tohumu ihracatı, yağa oranla oldukça düşük düzeydedir. Ayçiçeğinin ithalatında önemli ülkeler arasında Türkiye %32'lik pay ile birinci sırada yer almaktadır. Ayçiçeği ithalatında Türkiye'den sonra sırasıyla; Avrupa Birliği, Çin, İran ve Bosna Hersek gelmektedir (Anonim, 2021).

Ülkemiz iklimsel özellikleri itibariyle pek çok yağ bitkisinin yetişmesi için geniş bir üretim potansiyeline sahiptir (Erzin, 2018). Türkiye yağlık ayçiçeği ekiliş alanları 2014/15 yılında 657 bin ha, 2015/16 yılında 685 bin ha, 2016/17 yılında 779 bin ha, 2017/18 yılında 779 bin ha, 2018/19 yılında 734 bin ha ve 2019/20 yılında 752 bin ha'dır. Diğer yandan 2015 yılında 1,4 milyon ton olan ayçiçeği üretimimiz yaklaşık %30 artarak 2018 yılında 1,8 milyon tona, 2019 yılında ise 1,95 milyon tona ulaşmıştır. 2015 yılında dekara verim ortalaması 264 kg iken 2019 yılında %10 artarak 279 kg'a yükselmiştir (Çizelge 1.2.) (Anonim, 2019; Anonim, 2020a).



Şekil 1.1. Ülkelere göre 2020 yılında yapılan ayçiçeği ihracatı (FAO, 2022).

Çizelge 1.2. Türkiye ayçiçeği verileri (TÜİK, 2021).

	2014/15	2015/16	2016/17	2017/18	2018/19	2019/20
Verim (kg/da)	249	245	232	251	265	279
Üretim (bin/ton)	1.638	1.681	1.671	1.964	1.949	2.100
Tüketim (bin/ton)	2.213	2.111	2.588	3.032	2.914	3.466

Ülkemizde ayçiçeği ekim alanları 2018/19 yılına göre %8,3 oranında artarak 2019/20 yılında 780 bin hektara ulaşmıştır. 2018/19 ayçiçeği üretim miktarı ise bir önceki yıla göre %17,6 artarak yaklaşık 2 milyon ton olmuştur. 2018/19 yılı itibariyle Türkiye yağlık ayçiçeği üretiminde il bazında Tekirdağ %19, Konya %13, Edirne %10, Kırklareli %16 ve Adana %10'luk payla ilk sıralarda yer alırken 2019/2020 sezonu itibarıyla Tekirdağ %20, Edirne %14, Adana %13, Kırklareli %11 ve Konya %11'ni oluşturmaktadır. Türkiye'de yağlık ayçiçeği, ağırlıklı olarak Trakya Bölgesi, Konya ve Adana'da üretilmekte olup ekim alanının %68'ini oluşturmaktadır. TÜİK bitkisel üretim istatistiklerine göre 2019/20 yılında ayçiçeği üretimi bir önceki yıla göre %7,7 artarak 2,1 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (Anonim, 2018; Anonim, 2021).

Çizelge 1.3. Türkiye'de 2020 yılında illere göre yağlık ayçiçeğinde ekim alanı, verim ve üretim.

İller	Ekilen Alan (da)	Üretim Miktarı (ton)	Verim (kg/da)
Tekirdağ	1.424.669	353.982	248
Konya	668.054	278.546	417
Adana	603.060	195.429	324
Edirne	909.155	240.434	264
Kırklareli	778.064	226.320	291
Çorum	347.144	87.522	252
Çankkale	176.492	53.306	297
Tokat	150.046	48.047	320
Samsun	163.023	44.479	273
Eskişehir	130.127	47.644	366

Ayçiçeği ekim alanları son üretim sezonunda en fazla üretim alanına ulaşmıştır. Bu nedenle hızla yükselen nüfusumuzun bitkisel yağ gereksiniminin tedarik edilmesi amacıyla ekili alanlardan en fazla verimi almak amaçlanılmıştır (Kolsarıcı vd., 2006). Bu durumda agronomik uygulamalar yerinde yapılmalı; verim kayıplarına neden olan fungal etmenler ve zararlılar doğru teşhis edilmeli ve gerekli tarımsal savaş yapılmalıdır. Hastalıklar ve zararlılar, ayçiçeğinde tane ve yağ verimini sınırlayan önemli unsurların başında

gelmektedir (Hekimhan ve Tülek, 2010). Bu durumdan dolayı günümüzde ayçiçeği tohumlarının neredeyse tamamı tohum ilaçları uygulanarak ekimi yapılmaktadır.

En önemli fungal etmenlerden birisi Ayçiçeği Mildiyösü (*Plasmopara halstedii*)'dür. Türkiye'de bu hastalık tüm ayçiçeği ekilen alanlarda görülmektedir. Bitkinin erken dönemlerinde bu hastalığa yakalanmasıyla %100 verim kayıplara neden olabilmektedir. Bunun yanı sıra, hastalığın toprak kaynaklı oluşu ve tohumla taşınması mücadelesini zorlaştırmaktadır (Yücel, 2017). Ayçiçeğinde görülen en önemli zararlılar ise Tel kurdu (*Agriotes* spp.) ve Bozkurt (*Agrotis ipsilon*, *Agrotis segetum*)'tur. Bu etmenler ayçiçeği üretimini nitelik ve nicelik olarak etkileyen önemli bir faktördür. Ayrıca ayçiçeği çeşitlerin verim potansiyelini düşürmektedir (Oksal, 2014; Akatlar, 2016; Anonim, 2020). Ayçiçeği mildiyösü, Bozkurt ve Telkurt ile kimyasal savaş mümkündür. *P. halstedii*'ye karşı en yaygın olarak kullanılan fungusit metalaxyl-M'dir. *A. ipsilon* ve *A. segetum*'a karşı kullanılan insektisit thiamethoxam ve clothianidindir (Delen vd., 1985; Anonim, 2020).

1.2. Bal Arıları (*Apis mellifera* L.)

Bal arıları (*Apis mellifera* L.) bitkilerin tozlaşmasındaki rolüyle besin maddesi üretiminde hayati bir unsur oluşturmaktadır (Akkoç vd., 2019). Koloni formunda yaşayan arılar, tarım alanlarında ve doğal bölgelerde polen ve nektar toplamayı bir görev haline getirmiş sosyal böceklerdir. Biyolojik çeşitliliği fark edilecek düzeyde etkileyen balarılar hakkında birçok çalışma yapılmıştır (Herrera ve Pellmyr, 2002). McGregor (1976) göre insan besin maddesinin %30'unun arıların tozlaşmasına ihtiyaç olduğunu belirtirken; Delaplane ve Mayer (2000) insan besin maddesinin %90'ının 82 kültür bitki türünden elde edildiğini ve bu bitkilerin %77'sinin tozlaşmasını sadece arıların yaptığını belirtmiştir. Bunun ekonomik göstergesi ise Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) 2018 yılında küresel besinlerin 235-577 milyar dolarlık kısmını polinatör böceklerin yardımıyla olduğunu bildirmiştir. Ayrıca balarılar ürettikleri bal, bal mumu, propolis, arı sütü ve polen ile ekonomik bir değere sahiptir (Özbek, 2010). Uluslararası düzeyde 2019 yılı itibarıyla dünyada kovan sayısı 92 milyon adet olup bal üretimi ise 1,9 milyon ton, balmumu üretimi 7 bin ton ve ortalama bal verimi ise kovan başına 20,06 kg'dır (Özbek, 2010; Anonim, 2020b).

Ülkemizdeki arı kovan sayısı 2015 yılında 7.748.287 adet, bal üretimi 108 bin ton olurken 2020 yılında arı kovan sayısı 8.179.085 adet, bal üretimi 109 bin ton olmuştur. TÜİK verilerine göre 2015 ile 2020 yılları arasında arı kovan sayısı sürekli yükselirken bal üretiminde farklılık gözlenmektedir (Çizelge 1.4.). Ülkemizde en çok arı kovanı sahip olan illerimiz sırasıyla Muğla, Ordu ve Adana olurken toplam bal üretiminde birinci sırada Ordu yer almaktadır (TEPGE, 2022).

Çizelge 1.4. Türkiye’de arı kovan sayısı ve bal üretimi (TEPGE, 2022).

Yıl	Toplam Kovan Sayısı (adet)	Bal Üretimi (ton)
2015	7.748.287	108.128
2016	7.900.364	105.727
2017	7.991.072	114.471
2018	8.108.424	107.920
2019	8.128.360	109.330
2020	8.179.085	104.077

Tarımsal ekonomide ve bitkisel üretimde bu denli önemli olan bal arıları hakkında son zamanlarda nedeni bilinmeyen arı koloni kayıpları dikkat çekmiştir. Kovan önünde ve arazide ölü bulunan arılar ile karşı karşıya gelince kaygı duyulmaya başlanılmıştır. Bu nedenle birçok ülkede arı koloni kayıpları çalışma konusu olmuştur. Arıların ölümünde birçok faktör neden olmaktadır. Bunlar; arı hastalık ve zararlıları, iklim değişikliği, cep telefonu radyasyonu, stres, gutasyon sıvısı ve pestisitlerdir (Kremen vd., 2002; Yalçın ve Turgut, 2016).

Özellikle verim kaybını önlemek amacıyla tohum ilacı olarak uygulanan neonikotinoidler son yıllarda yaygın olarak kullanılan insektisit gruplarından bir tanesidir. Tarım alanlarında uygulanan neonikotinoid grubu pestisitler toprağa püskürtme ve tohum ilaçlaması olarak uygulanmaktadır. Neonikotinoidler erken dönemdeki zararlılar için tohum ilaçlaması olarak sıkça kullanılmaktadır (Jeschke vd., 2011). Bu durum insan sağlığında, çevrede ve özellikle bal arılarında olumsuz etkiler oluşturmaktadır (Greig-Smith vd., 1994). Pestisit kullanımı bal arılarında akut veya kronik zehirlenmelere sebep olmaktadır. Bal arılarındaki zehirlenmelerin boyutu ciddi ve ekonomik zararlara yol açmaktadır (Ünal vd., 2019). Yaygın olarak kullanılan ilaçlama şekilleri bitkilerde kalıntı oluşturmada ve böylece nektar, polen, salgı balı ve gutasyon sıvısı arıları zehirlenmektedir (Thompson, 2010).

Neonikotinoid grubu insektisitlerin tarım alanlarında fazla uygulanmasından dolayı balarılarının üzerindeki etkisi üzerine fazla sayıda araştırma yapılmıştır. Genellikle ölü arı, bal, polen nektar ve gutasyon sıvısından temin edilen örneklerde neonikotinoid kalıntı miktarı ve canlı arılar üzerine uygulanan neonikotinoidlerin ölüm oranları tespit edilmiştir (Schmuck vd., 2001; Krupke ve Long, 2015; Yalçın ve Turgut, 2016). Bal arıları için gutasyon sıvısını bir su kaymağı olarak kullanmaktadır bu durum bal arılarında ölüm vakalarına sebep olmaktadır (Goulson, 2015). Girolami vd. (2009) neonikotinoid kaplı tohumlardan yetişen mısır bitkilerden toplanan gutasyon damlalarını tüketen arıların birkaç dakika içinde öldüklerini bildirmiştir. Wirtz vd. (2018) şeker pancarı arazisinde toplanan gutasyon sıvısı örneklerinde en yüksek kalıntı değeri clothianidin tespit edilmiş olup gutasyon sıvısında tespit edilen konsantrasyonuna paralel ölümlerin gerçekleştiği saptanmıştır. Yapılan çalışmada balarılarının gutasyondaki pestisit kalıntısına maruziyeti arttıkça ölüm oranları da ciddi şekilde arttığı saptanmıştır (Şimşek, 2022).

İnsektisitlerin olumsuz etkisinden dolayı bal arıları ekosistemde görevlerini yerine getirememektedir. Tozlaşmanın azalmasıyla tarımsal ürün çeşitliliği sağlanamamakta ve ürün kalitesinin düşmesine neden olmaktadır (Tepedino, 1979). Bunların sonucu olarak, bal arılarının ve diğer polinatör böceklerin yok olmasıyla küresel 'tozlaşma krizi' meydana çıkabileceği vurgulanmaktadır (Tirado vd., 2013).

1.3. Neonikotinoid Grubu İnsektisitler

Neonikotinoidler, böcek sinir sisteminin nikotinic asetilkolin reseptörüne etki eden, nikotin ile aynı etki mekanizmasına sahip olan bir insektisit grubudur (Chao vd., 1997). Bu grupta imidacloprid, thiamethoxam, acetamiprid, thiacloprid, nitenpyram, clothianidin ve dinotefuran aktif maddeleri bulunmaktadır (Jeschke vd., 2011). Böceklerin merkezi sinir sisteminde bulunan kolinerjik sinir sistemini (CNS) hedefler. Nikotinic asetilkolin reseptörleri böceklerde sıcakkanlı hayvanlardan daha fazla miktardadır. Bu yüzden böceklerde daha zehirlidir (Anonim, 2019a). Dünya çapında yaygın olarak kullanılan neonikotinoidlerin en büyük dezavantajı arılara karşı yüksek toksisite göstermesidir (Douglas vd., 2015).

Arazide ilaçlama sırasında bulunan arılar insektisitlerden doğrudan etkilenirken ilaçlama sonrasında bitki, polen ve nektara temas ederek dolaylı olarak etkilenmektedir. Bu kalıntılar arılar tarafında toplanarak kovanlara getirilmektedir. Kovanlara gelen pestisit kalıntıları içeren polen, nektar ya da bitki atıkları larva ve yavru arılara ulaşmaktadır (Silvina vd., 2017). Kontamine olan polen ve nektar ile beslenen bal arıları Merkezi Sinir Sistemindeki (MSS) nikotinik asetilkolin reseptörlerine bağlanarak nikotin benzeri uyarıcı etkiler oluşturmaktadır. Bunun sonucunda bal arılarında sinir hücreleri olumsuz etkilenmektedir (Kazuhiko vd., 2001; Casida, 2018).

Arılar pestisitlerle karşı karşıya kaldığında ani ölümler olurken, dolaylı olarak etkilendiğinde yön bulma yeteneğini kaybetmesi, hafıza kaybı, öğrenme kaybı, solunum ritminin bozulması, hırçınlık ve yavru zehirlenmesi meydana gelmektedir. Tarım ilaçlarının en büyük olumsuz etkileri ise arıların bağışıklık sistemini zayıflatmasıdır. Bu durum karşısında arıların birçok patojene karşı bağışıklık sisteminin yenik düşmesine neden olmaktadır. Arıların pestisite temas etmesi sonucunda yaşamsal fonksiyonlarını yerine getiremediği ya da hayatlarını kaybettiği görülmektedir (Özbek, 2010).

Sistemik insektisit özelliğine sahip olan neonikotinoidlerin suda çözünürlüğünün hızlı ve topraktaki kalıcılığının fazla olması nedeniyle arılar üzerindeki toksik etkileri hakkında birçok araştırma yapılmıştır (Sánchez-Bayo vd., 2014; Morrissey vd., 2015). Son yıllardaki kültür bitkilerinin nektar ve polendeki neonikotinoid kalıntıları arı popülasyonunun hızla düşüş nedenlerinden biri olarak belirtilmiştir (Whitehorn, 2012). Codling vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada bal ve polen örneklerinde en sık karşılaşılan neonikotinoidler; thiamethoxam ve clothianidin etkili maddeleri olmuştur. Harvard üniversitesinde yapılan bir çalışmada 12 arı kolonisi neonikotinoidlere maruz bırakılmış ve 6 arı kolonisinin tamamen yok olduğu gözlemlenilmiştir (Krupke vd., 2012). Bonmatin (2003) yapmış olduğu çalışmada toprak, su ve bitkilerde farklı düzeylerde neonikotinoid grubunda bulunan pestisitlerin kalıntısını tespit etmiştir. Özellikle toprakta neonikotinoid kalıntısı ertesi yıl bile tarla kenarlarındaki kır çiçeklerine geçebilmekte ve tozlaşmada ya da beslenme sırasında bal arıları neonikotinoidlere maruz kalmaktadır (Hladik vd., 2018). Ayrıca tohum muamelesinde kullanılan neonikotinoidlerin gutasyon sıvısında kalıntılarına rastlanılmaktadır (Tomizawa ve Casida, 2003). Bal arıları için gutasyon sıvısını bir su kaynağı olarak kullanmaktadır, dolayısıyla bal arılarında ve diğer tozlayıcılar üzerinde akut zehirlenme vakalarına neden olmaktadır (Goulson, 2015). Birçok çalışmada tohumla

muamele edilmiş farklı kültür bitkilerinde gutasyon sıvısındaki neonikotinoid kalıntılarını araştırılmıştır (Tomizawa ve Casida, 2003; Nikolakis vd., 2015; Şimşek, 2022).

Özellikle tohum ilaçlamaları için %80'lik payı neonikotinoidler oluşturmaktadır (Jeschke vd., 2011). Günümüzden 30 yıl sonra dünya nüfusunun 9 milyara ulaşacağını bunun yanı sıra tarım alanlarında pestisit tüketiminin hızla artacağı öngörülmektedir. Bunun sonucu olarak gelecekte küresel tozlayıcıların azalması ekosistemin sürdürülebilirliğini açısından tehdit unsuru oluşturmaktadır (Mitchell vd., 2017).

1.4. Phenylamidler Grubu Fungisitler

Phenylamid grubunda bulunan metalaxyl-M, 1970'li yıllarda ilk kez piyasaya sürülmüştür. Phenylamid grubu fungusitler ribozomal RNA sentezinden sorumlu olan RNA polymerase enziminin engellenmesinde görev almaktadır. Bu şekilde bazı bitki patojenlerinin gelişimini dururmakta ya da sonlandırmaktadır. Oomycetes grubunda bulunan *Bremia lactuca*, *Peronospora destructor*, *Phytophthora infestans*, *Plasmopara viticola*, *Pseudoperonospora cubensis* ve ayçiçeği mildiyösü (*P. helianthii*)'ne karşı mücadelesinde etkili sonuçlar alınmaktadır (Zadra vd., 2002). Sistemik etkili bir fungusit olduğu için metalaxyl-M'in başlıca kullanımı erken dönemde karşılaşılan hastalıkların kontrolünde tohum ilçalaması olarak uygulanmaktadır. Özellikle metalaxyl-M, tohuma muamele yapılarak Ayçiçeği Mildiyösü (*P. halianthii*)'ne karşı yoğunlukla kullanılmaktadır (Marucchini ve Zadra, 2002).

Tarım alanlarında zararlı organizmalara karşı verim kaybını önleyip kaliteli ürünler alabilmek için kolay uygulanabilirliği ve kısa sürede etki göstermesiyle pestisit kullanımı tercih edilmektedir. Fakat tohum ilaçlamasında uygulanan insektisit ve fungusitlerin daha hızlı ve uzun süreli etki göstermesi amacıyla sistemik etkiye sahip olan gruplar tercih edilmektedir. Bu ilaçla kaplı tohumlar çimlenip büyümeye başladığı zaman bitkinin bütün kök ve yapraklarına dağılmakta olup bitki bünyesinde kalıntı oluşturmaktadır. Bu durum ise hedef dışı organizmalara dolaylı olarak olumsuz etkilemektedir (Silvina vd., 2017).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Cutler ve Scott-Dupree (2007) clothianidin ile tohum muamelesi yapılan kanola tohumlarının yetiştirildiği alanda yer alan arılar üzerindeki olumsuz etkilerini araştırmışlardır. Deneme alanına yerleştirilen 32 adet arı kovanından çiçeklenme dönemi boyunca polen örneği alınmıştır. Çiçeklenme dönemi bitiminde bal örneği alınmıştır. Yapılan çalışma sonunca polen ve balda bulunan clothianidin varlığı sırasıyla 2,59 µg/kg ve 0,93 µg/kg tespit edilmiştir.

Tremolada vd. (2010) Crusier (350g/l Thiamethoxam) ve Celest XL (25 g/l fludioxonil +10 g/l metalaxyl-M) kaplanmış mısır tohumların bal arıları üzerinde oluşturabileceği olumsuz etkileri araştırmak için saha çalışması yapmışlardır. Tohum muamelesine maruz kalan kovanlarda ortalama arı ölü sayısı 40 adet olduğu saptanmıştır. Kontrol parselinde ölü arı sayısında farklılık gözlenmemiştir. Sonuç olarak, ekim gününe yakın olan günlerde maruz kalan kovanlarda arı ölümlerinin arttığı, ekimden sonraki günlerde ise toplayıcı arıların sayısının azaldığı görülmüştür. Mısır ekiminde uygulanan thiamethoxam bal arıları için önemli bir tehdit oluşturduğu bildirilmiştir.

Avusturya balı ve nektar örneklerinin analizinde toplam sekiz neonikotinoid (acetamiprid, clothianidin, dinotefuran, flonicamid, imidacloprid, nitenpyram, thiacloprid ve thiamethoxam) ve dört metabolit (IM 2-1, TFNA-AM, TZMU ve TZNG) kalıntı tespit edilmiştir. Analiz edilen bal örneklerinde üç neonikotinoid tespit edilmiştir. 41 örnekten 18'i thiacloprid, iki örnekte acetamiprid ve bir örnekte thiamethoxam içermektedir. Thiamethoxam ve clothianidin 2 µg/kg tespit edilmiştir (Tanner, 2010).

Yapılan çalışmada ölü bal arılarında, balda ve polendeki birçok çevresel kirleticinin kalıntı analizi yapılmıştır. Alınan örneklerde thiamethoxam, polende 28,5 µg/kg, ölü bal arıda 4 µg/kg ve balda 0,3 µg/kg tespit edilmiştir. Clothianidin polende 17 µg/kg, ölü bal arıda 10,9 µg/kg ve balda 4,3 µg/kg tespit edilmiştir. Bulunan konsantrasyonlar çoğunlukla 100 µg/kg'dan düşüktür. Fakat 1 ng/g'dan yüksek bazı akut kontaminasyonlar tespit edilmiştir (Wiest vd., 2011).

Polonya'nın farklı bölgelerinden temin edilen 40 adet bal örneğinde clothianidin ve metalaxyl kalıntı düzeyi tespit edilmiştir. Örneklerin 31'inde clothianidine ve 12'sinde

metalaxyle rastlanılmıştır. Yapılan çalışma sonunda balda bulunan clothianidin ve metalaxyl miktarı sırasıyla 2,56 µg/kg ve 0,34 µg/kg olarak tespit edilmiştir (Kujawski ve Namiesnik, 2011).

Yapılan araştırmada bal arılarının neonikotinoid pestisitlere maruziyet yolları araştırılmıştır. Neonikotinoid türevi ile kaplanan tohumluk mısır ile yapılan ekime bağlı maruziyet potansiyelini araştırmak amacıyla alınan ölü arı ve polen örnekleri LC/MS-MS ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak polen örneklerinin %50'sinde clothianidin, %10'unda thiamethoxam varlığı tespit edilmiştir. Kovanlardan alınan polen örneklerinde thiamethoxam 1,7 µg/kg, clothianidin 3,9 µg/kg ve metalaxyl 3,1 µg/kg tespit edilmiştir. Ayrıca ölü arı örneklerinin hepsinde clothianidin varlığına rastlanılmış olup ortalama değer 7,94 µg/kg tespit edilmiştir. Çalışmadan elde edilen bulgular, arıların bu bileşiklere ve farklı tarımsal zehirlere, uçuş süresi boyunca çeşitli şekillerde maruz kaldığını göstermiştir. Ayrıca; ekili alanların yakınında kendiliğinden yetişen bitkilerde de neonikotinoid pestisit kalıntısı tespit edilmiştir (Krupke vd., 2012).

Tapparo vd. (2012), neonikotinoid kaplı mısır tohumlarının bal arıları ve çevresel maruziyetini değerlendirmişlerdir. Tohumlara clothianidin, imidacloprid, thiamethoxam ve fipronil etkili maddeleri uygulanmıştır. Saha çalışmasında parselde ölü bulunan arılar toplanıp UHPLC (Ultra Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak clothianidin 197 ng/arı, thiamethoxam 189 ng/arı olarak bildirilmiştir.

Türkiye'nin üç farklı bölgesinde yer alan turunçgil bahçelerinde bulunan arı kovanlarından bal örnekleri alınmış olup kalıntı düzeyini tespit etmişlerdir. Alınan bal örnekleri geliştirilmiş QuEChERS yöntemi ile ekstrakte edilip sıvı kromatografi-kütle spektrofotometresi (LC-MS/MS) cihazı ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak, metalaxyl kalıntı miktarı 6,97 µg/kg olarak tespit edilmiştir (Toptancı ve Bayrak, 2012).

Dively ve Kamel (2012) yaptıkları çalışmada kabak bitkisinin polen ve nektarında pestisit kalıntıları ve tozlayıcılara potansiyel maruz kalma riskini araştırmışlardır. Polen örneklerinin %92'sinde thiamethoxam konsantrasyonuna rastlanılmıştır. Polen örneklerinde thiamethoxam 68 µg/kg tespit edilmiştir.

Pohorecka vd. (2012) yaptıkları çalışmada, kolzada tohum muamelesi olarak kullanılan neonikotinoidlerin bal arısı kolonileri üzerinde oluşturduğu olumsuz etkileri araştırmışlardır. Polonya'da bulunan deneme alanına arı kovanı yerleştirilmiş ve arı koloni takibi yapılmıştır. Alınan örneklerde pestisitlerin tespiti için QuEChERS ekstraksiyon

yöntemi ve Ultra Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi kullanılmıştır. Polen örneğinde clothianidin 3 µg/kg, thiamethoxam 1,5 µg/kg tespit edilmiştir. Bal örneğinde clothianidin 2 µg/kg, thiamethoxam 0,5 µg/kg değerinde saptanmıştır. Ölü arı örneğinde clothianidin 6 µg/kg ve thiamethoxam 3 µg/kg tespit edilmiştir. Sonuç olarak, bal arıları tarafından toplanan polende en sık rastlanılan neonikotinoidin thiamethoxam olduğu saptanmıştır. Yapılan çalışmada tohum ilaçlaması uygulanan kolza tarlasında arı kolonilerinin pestisit kalıntısına maruz kalma riskinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Polonya’da toplanan bal örneklerinde, QuEChERS ekstraksiyonu ve ardından elektron sprey iyonizasyonlu sıvı kromatografi-tandem kütle spektrometrisi (LC-ESI-MS/MS) kullanılarak pestisit kalıntı konsantrasyon seviyesi ölçülmüştür. Thiamethoxam 20 µg/kg değerinde tespit edilmiştir. Thiamethoxam’ın bu seviyede olmasının nedeni ise bölgedeki tarım uygulamalarıyla ilişkili olduğu bildirilmiştir (Bargańska vd., 2013).

Pohorecka vd. (2013), mısırdaki tohum muamelesi olarak kullanılan neonikotinoidlerin bal arısı kolonilerinde maruz kalma etkilerini araştırmışlardır. Polonya’da bulunan deneme alanına 15 adet arı kovanı yerleştirerek arı koloni takibi yapmışlardır. Bitkinin çiçeklenme döneminde dört gün boyunca polen örneği toplanılmış, alınan örneklerde pestisitlerin tespiti için QuEChERS ekstraksiyon yöntemi ve tandem kütle spektrometrisi ile birleştirilmiş sıvı kromatografisi kullanılmıştır. Alınan tüm polen örneklerinde clothianidin varlığı tespit edilmiştir. Polen örneğinde clothianidin ortalama 27 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Kontrol parselinde ortalama ölü arı sayısı ise 132 adettir. İmidacloprid ile tohum ilaçlaması yapılan parselde günlük ortalama ölü arı sayısı 141 adettir. Clothianidin ile tohum ilaçlaması yapılan parselde günlük ortalama ölü arı sayısı 113 adettir. Ortalama ölü arı sayılarına bakıldığında gruplar arasında önemli düzeyde farklılık olmadığını bildirmişlerdir.

Pilling vd. (2013), mısır ve kolzadaki tohum ilacı olarak kullanılan thiamethoxamın bal arısı kolonilerinde uzun vadeli maruz kalma etkilerini araştırmışlardır. Mısırdan alınan polen örneklerinde thiamethoxam 1 ile 7 µg/kg, kolzadan alınan polen örneklerinde 1 ile 3,5 µg/kg arasında thiamethoxam varlığı tespit edilmiştir. Deneme süresi boyunca kontrol ve tohum ilaçlaması uygulanan parsellerden toplanan ortalama ölü arı sayıları arasında önemli bir farklılık olmadığı ve toplanan ölü arı sayısının 100’ün altında olduğu bildirilmiştir.

Stewart vd. (2014) mısır, pamuk ve soya fasulyesinde tohum muamelesi olarak kullanılan neonikotinoidlerin bal arıları üzerindeki potansiyel maruziyetini

değerlendirmişlerdir. Arkansas, Mississippi ve Tennessee'deki tarımsal üretim bölgelerindeki parsellerinden arı, polen, nektar, toprak ve arazi kenarlarındaki kır çiçeklerinden örnekler alınmıştır. Toplamda 560 örnek; clothianidin, imidacloprid, thiamethoxam ve metabolitlerinin konsantrasyonları için analiz edilmiştir. Neonikotinoid insektisitler, yakın zamanda ekilen tarlalarda yabancı çiçek örneklerinin %23'ünde 1 µg/kg üzerinde bir seviyede tespit edilmiştir. Yiyecek arayan bal arılarının yalnızca %5'inde neonikotinoidlerin varlığına rastlanılmıştır. Mısır polenindeki clothianidin 6 µg/kg ve thiamethoxam 1 µg/kg olduğu tespit edilmiştir.

Cutler vd. (2014) tohum muamelesinde kullanılan clothianidin arı kolonisi üzerindeki olumsuz etkileri araştırılmıştır. Kanada'da bulunan kanola tarlalarının çiçeklenme dönemi boyunca 40 adet arı kovanı tarlaya yerleştirilmiştir. Çiçeklenme dönemi boyunca kolonilerdeki polen örneği toplanılmıştır. Kolonilerden toplanan polende bulunan ortalama clothianidin 1,9 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

Kasiotis vd., (2014) Yunanistan'da yaptıkları çalışmada arı, polen ve bal örneğinde QuEChERS metodu kullanarak pestisit kalıntı analizi yapmışlardır. Ölü arı örneğinde clothianidin 2,7 ile 39,9 µg/kg, thiamethoxam 14,4 µg/kg düzeyinde tespit edilmiştir. Polen örneğinde clothianidin 308 ile 1273 µg/kg aralığında saptanmış olup thiamethoxam kalıntı miktarı tespit edilmemiştir. Yapılan çalışmada en çok rastlanılan pestisit grubu neonikotinoidler olduğu bildirilmiştir.

Bu çalışmada, Massachusetts Eyaleti'nde polen ve bal örneklerinde neonikotinoidlerin zamansal ve mekânsal varyasyonlarını değerlendirmeyi amaçlamışlardır. 2013 yılında 62 kovandan polen ve bal örneği toplanmış ve kalıntı düzeyini belirlemek için analiz edilmiştir. Genel olarak, polen örneklerinin %73'ü ve bal örneklerinin %72'si en az bir neonikotinoid kalıntısı içerdiği tespit edilmiştir. Polende thiamethoxam 2,5 µg/kg, clothianidin 8,09 µg/kg tespit edilmiştir. Thiamethoxam ve clothianidin hiçbir bal örneğinde bulunamamıştır (Lu vd., 2015).

David vd. (2016) kolza tarlalarındaki aldıkları polen örneklerinde neonikotinoidlerin kalıntı konsantrasyonlarını araştırmışlardır. Çalışmada thiamethoxam, thiacloprid ve imidaclopridin kalıntı varlığına ulaşılmıştır. Sonuç olarak polen örneklerinde thiamethoxam ortalama 18 µg/kg tespit edilmiştir. Ayrıca thiamethoxam kalıntı değeri bal arıları için riskli olduğu bildirilmiştir.

Kuzey Almanya’da yapılan çalışmada kolza bitkisinde tohum ilaçlaması olarak kullanılan clothianidin polinatörler üzerindeki etkilerini belirlemek ayrıca polen, nektar ve baldaki clothianidin kalıntılarını saptamak amacıyla yapılmıştır. Çalışmada arazi kullanımı, test (T) ve referans (R) alanı olarak ikiye ayrılmıştır. Bu alanda tül seralarında ve tarla koşullarında bal arıları, bombus arıları ve mason arıları yerleştirilmiştir. İlk olarak çiçeklenme başlangıcında kalıntı analizleri için arı, polen ve nektar daha sonra çiçeklenme sonunda kovanlardan bal örnekleri alınmıştır. Test alanlarından alınan örnekler analiz edildiğinde clothianidin konsantrasyonu nektar ve polende sırasıyla 1,3 µg/kg ve 1,7 µg/kg olarak tespit edilmiştir. R alanlarından alınan örneklerde clothianidin ve metabolitlerine rastlanılmamıştır. T bölgesinden alınan bal örneklerinde clothianidin konsantrasyonu, 1,4 µg/kg olarak saptanmıştır (Rolke vd., 2016).

Sánchez-Hernández vd. (2016) tohum ilaçlaması yapılan ayçiçeği arazisinde bulunan kovanlardan alınan örneklerde neonikotinoid kalıntılarını ve metabolitlerini araştırmışlardır. Kuluçka peteklerinden elde edilen polen örneklerinde thiamethoxam, clothianidin ve imidacloprid’in olası varlığını saptamak için LC-MS/MS cihazında analiz edilmiştir. Ayçiçeği polen örneğinde thiamethoxam 8,1 µg/kg ve clothianidin 9,3 µg/kg tespit edilmiştir.

Codling vd. (2016) Kanada’da bal arısı, polen ve bal örneklerinde neonikotinoidlerin varlığını araştırmışlardır. Yapılan analizler sonucunda thiamethoxam (%75) ve clothianidin (%68) en sık saptanan neonikotinoidler olmuştur. Clothianidin, balda ve polende sırasıyla 6,7 µg/arı ve 5,2 µg/arı olarak tespit edilmiştir. Thiamethoxam, balda ve polende sırasıyla 19.4 µg/arı ve 28.7 µg/arı olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, neonikotinoid konsantrasyonu yüksek olan kovanlarda kolonilerin bal ve polen tüketiminin olumsuz etkiler gösterdiği bildirilmiştir.

Bu çalışma, İngiltere’nin yağlı tohum yetiştiriciliği yapılan bölgelerden alınan bal örneklerinde clothianidin, thiamethoxam ve imidacloprid’in konsantrasyonları belirlemek amacıyla yapılmıştır. Çalışma sonucunda, imidacloprid ve metabolitleri hiçbir bal örneğinde bulunamamıştır. Clothianidin konsantrasyonu 0,82 µg/kg ve thiamethoxam konsantrasyonu 0,79 µg/kg olduğu tespit edilmiştir (Jones ve Turnbull, 2016).

Calatayud-Vernich vd. (2016) pestisitlerin bal arısı üzerindeki ölüm oranının potansiyel etkisini değerlendirmişlerdir. İspanya’da dört farklı alanda periyodik olarak ölü bal arı örnekleri toplanılmıştır. LC-MS/MS cihazları kullanılarak QuEChERS ekstraksiyon

yöntemi ile analiz edilen örneklerin %56'sında neonikotinoidler tespit edilmiştir. Neonikotinoidlerde en sık rastlanan imidacloprid (%32) etken maddesi olmuştur. Imidacloprid 53 µg/kg ve acetamiprid 32 µg/kg olarak bildirilmiştir.

Xu vd. (2016), tohum ilaçlaması yapılan mısır arazisinden alınan polen örneklerinde clothianidin ve thiamethoxam konsantrasyon düzeyini araştırmışlardır. Mısır bitkisinden alınan polen örneğinde clothianidin konsantrasyon 5,4 µg/kg ve thiamethoxam konsantrasyonları 0,9 µg/kg arasında olduğu tespit edilmiştir.

Samson-Robert vd. (2017) pestisitlerin bal arısı üzerindeki ölüm oranının potansiyel etkisini değerlendirmişlerdir. Tohum muamelesi yapılan mısır tarlasında ölü arı örnekleri toplanılmıştır. Ayrıca QuEChERS yöntemi eskrakte edilip LC-MS/MS cihazları kullanılarak analiz edilen örneklerde clothianidin 5,81 µg/kg, thiamethoxam 1,61 µg/kg tespit edilmiştir. Neonikotinoidlerde en sık rastlanan clothianidin (%54) ve thiamethoxam (%31) etken maddesi olmuştur. Kontrol parselinde ortalama ölü arı sayısı 9,3 iken tohum muamelesi yapılan parselde 32,6 olarak bildirilmiştir.

Kiljanek vd. (2017) bal arılarında çoklu pestisit kalıntı değerlendirmesi yaparak konsantrasyon düzeyini araştırmışlardır. Polonya'nın 16 farklı bölgesinden toplanılan 417 adet arı örneğinde Tespit edilen etken maddeler arasında 9 insektisit ve 27 fungusit tayin limitinin üzerinde konsantrasyona sahip olduğunu bildirilmiştir. Arı örneğinde metalaxyl-M kalıntı miktarı 8,8 µg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Lüksemburg'da çeşitli bitkilerden alınan polen örneklerinde pestisit kalıntı düzeyini değerlendirmeyi amaçlanılmıştır. 2012 ve 2013 yılında 154 adet polen örneği toplanmış ve kalıntı düzeyini belirlemek için analiz edilmiştir. Polende thiamethoxam 0,84 µg/kg, clothianidin 1,40 µg/kg ve metalaxyl-M 3,83 µg/kg tespit edilmiştir (Beyer vd., 2017).

Bu çalışma, kovan matrislerinin incelenmesi yoluyla bal arılarının maruziyetini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Fransa'da 2012-2016 yılında alınan 488 adet ölü arı örneği toplanmış ve kalıntı düzeyini belirlemek için analiz edilmiştir. Araştırılan pestisitler örneklerin %77'sinde tespit edilmiştir. Thiamethoxam 10 µg/kg, clothianidin 6 µg/kg tespit edilmiştir. Sonuç olarak, pestisitlerin bal arılarının davranışı üzerindeki bilinen etkilerinin yanı sıra, bu bileşikler koloninin tamamı için stresör görevi görmekte olduğunu ve bu nedenle koloninin gelişimini ve bal arısının sağlığını etkilediğini belirtmiştir (Daniele vd., 2018).

Çin’de yapılan bir çalışmada 189 polen örneğinde pestisit kalıntı düzeyi araştırılmıştır. Örneklerde farklı gruplara ait toplamda 32 pestisit kalıntısı saptanmıştır. Polen örneklerinde 22 insektisit, 7 fungusit ve 2 herbisit belirlenmiştir. Örneklerde en sık rastlanan etken maddelerden biri thiamethoxam olup kalıntı miktarı 44,9 tespit edilmiştir (Tong vd., 2018)

Gooley vd. (2018) tarafından neonicotinoidlerin arı kolonisi üzerindeki maruz kalma riskleri araştırılmıştır. Virginia’da iki yıl boyunca süren araştırmada gelişmiş ve gelişmemiş tarım arazilerine arı kovanları yerleştirilmiştir. Bu arazilerden bal arısı ve polen örnekleri toplanılmıştır. Balda 3,97 µg/kg ve polende 12,6 µg/kg imidacloprid kalıntısı tespit edilmiştir. Sonuç olarak saha çalışmalarında, bal arısının gerçekçi pestisit seviyelerine maruz kalma oranının düşük olması nedeniyle farklı arazilerde maruz kalma riskinde çok az değişiklik gösterdiği bildirilmiştir.

Jiang vd. (2018) Çin’de thiamethoxam ile tohum muamelesi yapılan pamuk arazisinden bal arılarına karşı potansiyel riskini araştırmışlardır. Çalışmada elde edilen 130 adet polen örneğinde thiamethoxam varlığını saptamak için UPLC cihazında analiz edilmiştir. Polen örneğinde ortalama thiamethoxam varlığı 2,71 µg/kg tespit edilmiştir. Sonuç olarak, pamukta tohum muamelesi olarak kullanılan thiamethoxam, çiçeklenme döneminde bal arısını olumsuz yönde etkileyebileceği bildirmişlerdir.

Stoner vd. (2019) Amerika’daki fidanlıklarından temin edilen polen örneklerinde pestisit kalıntılarının konsantrasyon düzeyini araştırmışlardır. Polende thiamethoxam 53,3 µg/kg, clothianidin 17,3 µg/kg ve metalxyl-M 1,2 µg/kg tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Aydın Adnan Menderes Üniversitesi (ADÜ) Ziraat Fakültesi Araştırma ve Uygulama Çiftliğinde tarla denemeleri ve ADÜ Toksikoloji Laboratuvarında ekstraksiyon, analiz ve laboratuvar çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayçiçeği kültür bitkisinin Sanbro MR çeşidi kullanılmıştır (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Sanbro çeşidi ayçiçeği tohumu.

Denemeler açık alanda ve tül serada olmak üzere planlanmıştır (Şekil 3.2.). Açık alanda planlanan tarla denemeleri tesadüf blokları deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Üç farklı tohum ilacı ve bir ilaçsız (kontrol) olacak şekilde 12 parselde deneme kurulmuştur. Her bir parselin ortasına bir adet Anadolu bal arısından (*Apis mellifera anatolica*) oluşan arı kovanı yerleştirilmiştir. Tül seralardaki denemeler ise 3 tekerrürlü olacak şekilde 12 sera kurulmuştur. Tül seralar 6 m genişliğinde ve 2,75 m yükseklikte olacak şekilde kurulmuş ve her bir seraya bir adet Anadolu bal arısından (*Apis mellifera anatolica*) oluşan arı kovanı yerleştirilmiştir. Ayrıca her bir parsel için sera tünelleri 6x12 m olmak üzere 72 m²'lik tül sera alanı oluşturulmuştur (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Ayçiçeğinin yetiştirildiği tül sera ve açık alan.

Ekim öncesinde ayçiçeği tohumları Aprin (Metalaxyl-M), Cruiser (Thiamethoxam) ve Poncho (Clothianidin) ticari formülasyonlarının tavsiye edildiği dozda (Çizelge 3.1.) otomatik sistem tohum ilaçlama makinesiyle muamele edilip 06.05.2021 tarihinde ekim yapılmıştır (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. İlaçlama yapılan tohumlar (A=Kontrol, B=Aprin, C=Cruisier ve D=Poncho).

Ayçiçeği ekim öncesi standart tohum yatağı hazırlığı yapılarak sıra arası mesafe standart 70 cm, sıra üzeri mesafe 25 cm olarak ayarlanıp her tekerrür için 4 sıralı hassas pnömatik ekim mibzeri kullanılarak yapılmıştır. Fide döneminde ara çapa ve elle yolma ile yabancı otlarla mücadele edilmiştir. Ayçiçeği kültür bitkisinde yetiştirme sezonu boyunca 3 defa sulama işlemi yapılmıştır (Şekil 3.5.). Vejetasyon süresi boyunca herhangi bir kimyasal mücadele uygulanmamıştır. Ekilen bitkiler ve bitkilere uygulanan her uygulama ekim-hasat dönemi boyunca takip edilip not alınmıştır.



Şekil 3.4. Ayçiçeği yetiştirme sezonu boyunca yapılan sulama işlemi.

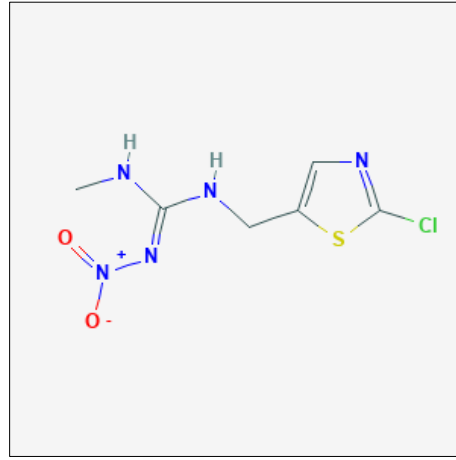
3.1. Denemelerde Kullanılan Pestisitler

Çalışmada kullanılan pestisitler, ayçiçeği yetiştiriciliğinde karşılaşılan hastalık ve zararlılara karşı tohum ilaçlaması olarak uygulanan fungusit ve insektisitlerdir (Çizelge 3.1.).

Çizelge 3.1. Ayçiçeği tohumlarının ilaçlanmasında çalışmada kullanılan pestisitlerin etkili madde, doz, ruhsat grubu ve ticari isimleri.

Pestisit Grubu	Etkili Madde	Doz	Ruhsat Grubu	Zararlılar veya Hastalıklar	Ticari isim	Firma Adı
Phenylamidler	Metalaxyl-M	250 ml/100 kg tohum	Fungisit	Ayçiçeği Mildiyösü (<i>Plasmopara helianthii</i>)	Aprin	Syngenta
Neonikotinoid	Thiamethoxam	1000 ml/100 kg tohum	İnsektisit	Tel Kurtları (<i>Agriotes</i> spp.)	Cruiser	Syngenta
Neonikotinoid	Clothianidin	1000ml/100 kg tohum	İnsektisit	Tel Kurtları (<i>Agriotes</i> spp.) Bozkurt (<i>Agrotis ipsilon</i> , <i>Agrotis segetum</i>)	Poncho	Bayer
-	Kontrol (Tohum ilacı uygulanmayan)	-	-	-	-	-

3.1.1. Thiamethoxam



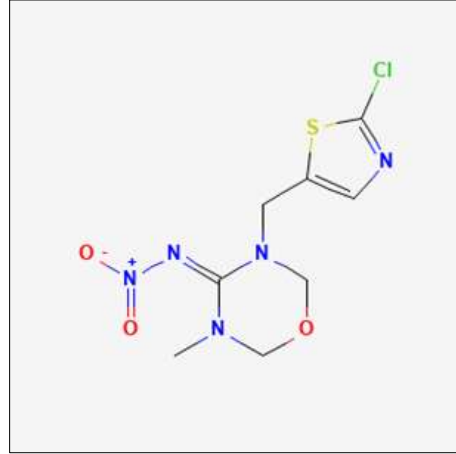
Şekil 3.5. Thiamethoxam'ın kimyasal yapı gösterimi.

Thiamethoxam, neonikotinoid sınıfında bulunan bir insektisittir. Neonikotinoid grubu arasında neredeyse üçte birlik bir kullanım oranına sahiptir. Neonikotinoidler, nikotinik asetilkolin reseptörüne bağlanarak böceğin ölümüne neden olurlar (Maienfisch vd., 2001). 1991 yılında keşfi yapılan thiamethoxam, Syngenta firması tarafından geliştirilerek 1998'de iç ve dış piyasada kullanılmaya başlanmıştır (Jeschke vd., 2011).

Thiamethoxam'ın (IUPAC adı: {3-[(2-Kloro-1,3-tiyazol-5-il)metil]-5-metil-1,3,5-oksadiazinan-4-iliden} nitramit'dir) kimyasal formülü $C_8H_{10}ClN_5O_3S$ olup geniş spektrumlu, sistemik bir insektisittir (Şekil 3.6.). Thiamethoxam'ın LD_{50} değeri 1563 mg/kg olup zehirlilik sınıfı 3'tür (Pubchem, 2022).

Thiamethoxam etken maddeli Cruiser 350 FS günümüzde tohum ilaçlamasında kullanılmaktadır. Cruiser 350 FS tohum uygulaması olarak Ekin kamburböceğine (*Zabrus* spp.), Patates böceğine (*Leptinotarsa decemlineata*), Pancar piresine (*Cheatocnema* spp.) ve Telkurlarına (*Agriotes* spp.) karşı kullanılmaktadır. Buğday, şekerpancarı, patates ve mısırdaki bekleme süresi 56 gün ayçiçeğinde 120 gün olarak belirtilmiştir (BKÜ, 2022). Ayrıca Crusier 350 FS'nin ağızdan maruz kalma durumunda LD_{50} değeri arı başına 0.005 μg iken temasla maruz kalma durumunda LD_{50} değeri arı başına 0.024 μg 'dir (EPA, 2022).

3.1.2. Clothianidin



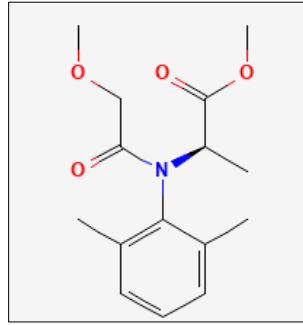
Şekil 3.6. Clothianidin'in kimyasal yapı gösterimi.

Clothianidin, zararlı böceklere karşı sıkça tercih edilen neonikotinoid grubu insektisitlerden biridir. Clothianidin'nin (IUPAC adı 1-(2-Chloro-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-3-methyl-2-nitroguanidine) kimyasal formülü $C_6H_8ClN_5O_2S$ olup geniş spektrumlu, sistemik bir insektisittir. Clothianidin'in kimyasal yapı gösterimi verilmiştir (Şekil 3.7.). Clothianidin'in akut LD_{50} 2000 mg/kg, ADI 0,032 mg/kg ve zehirlilik sınıfı III'dür. Bal arılarına ve balıklara karşı zehirlidir (Pubchem, 2022). 2010 yılında Amerika'da yapılan araştırmada büyük ölçüde koloni kayıplarına neden olduğu bildirilmiştir.

Clothianidin, Şeftali Yaprak Biti (*Myzus persicae*), Pamuk yaprakbiti (*Aphis gossypii*), Patates böceği (*Lepinotarsa decemlineta*) ve Elma yaprakbiti (*Aphis pomi*) olmak üzere birçok üründe zararlılara karşı uygulanmaktadır. Clothianidin etken maddeli Poncho FS 600 birkaç yıl öncesine kadar tohum ilaçlamasında kullanılmaktadır. Poncho FS 600, ayçiçeği yetiştiriciliğinde tohum uygulaması olarak Bozkurt (*Agrotis spp.*) ve Telkurtlarına (*Agriotes spp.*) karşı kullanılmaktadır (Anonim, 2022b).

Ayrıca Poncho FS 600'ün ağızdan maruz kalma durumunda LD_{50} değeri arı başına 0.00379 μg iken temasla maruz kalma durumunda LD_{50} değeri arı başına 0.04426 μg 'dir (Pubchem, 2022).

3.1.3. Metalaxyl-M



Şekil 3.7. Metalaxyl-M'in kimyasal yapı gösterimi.

Metalaxyl, sistemik bir fonksiyona sahip olan fenilamid grubunda yer alan bir fungusittir. Kimyasal adı, methyl N-(metoksaetil)-N-(2,6-ksilil)-DL- alaninat'tır. Kapalı formülü ise $C_{15}H_{21}NO_4$ 'tür (Şekil 3.8.) (PPDB, 2022). Metalaxyl, Oomycete neden olduğu bitki hastalıklarını kontrol etmek için kullanılan sistemik bir fungusittir. Metalaxyl, hem patates ve domates gibi birçok gıdanın ve yem bitkisinin hem de tütün, süs bitkileri, ağaçlar, çalılar, bağlar, çimenler gibi, yerleşim bölgesindeki bitkilerin ve sera bitkilerinin fungal hastalık kontrolünde kullanılır (Diler, 2015).

Metalaxyl-M, toz, granül, ıslatılabilir pudra, emülsiyon konsantre, akıcı konsantre, kristal ve kullanıma hazır solüsyon formülasyonlarda üretilmektedir. İyileştirici ve koruyucu görevi olan metalaxyl-M, fungal patojenlerin spor üretmesini, gövde büyümesini ve bitkilere karşı yeni hastalıklar üretmesini engellemektedir. Metalaxyl, fungal nükleik asit sentezini gerçekleştiren RNA Polimeraz-1 enzimini etkisiz hale getirerek etkili olur (Pubchem, 2022).

Tarımsal alanda kullanılan metalaxyl-M, erken dönemde karşılaşılan toprak kökenli patonlere karşı tohum ilaçlaması şeklinde uygulanmaktadır (Çalı, 2007). Genellikle yazlık ve kışlık sebzelerde kullanılmasına karşın yoğun olarak endüstri bitkisi olan ayçiçeğinde de kullanılmaktadır (Yücel, 2017). Ayçiçeği kültür bitkisinde Ayçiçeği mildiyösü (*P. helianthii*) ve Fide Kök Çürüklüğü (*Phythium* spp.)'ne karşı uygulanmaktadır (BKÜ, 2022).

3.2. Bal Arılarında Toksikolojik Testler

3.2.1. Çalışma Kapsamında Kullanılan Arılar

Çalışma kapsamında kullanılan arılar; Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsünün uzun süredir ıslah çalışmalarında kullandıkları Anadolu bal arısı (*Apis mellifera anatolica*) kullanılmıştır (Şekil 3.8.). Bu arılardan kovanda yeterli gıda stoku bulunan, strese maruz kalmamış güçlü popülasyonlardan arılar seçilmiştir. Denemelerde aynı yaş grubunda olması için belirtilen özelliklere sahip kolonilere ana arının yumurtlaması için kabartılmış temiz çerçeveler işaretlenerek verilmiştir.



Şekil 3.8. Anadolu bal arısı (*Apis mellifera anatolica*).

Kolonilerin (arı kovanlarında) popülasyon gelişimi ve üretim etkinliğini sağlıklı bir şekilde sürdürebilmesini sağlamak amacıyla 21 günde bir kovanlar kontrol edilerek kayıt altına alınmıştır. Birinci kontrol 23.06.21 ve ikinci kontrol 14.07.21 tarihinde yapılmıştır (Şekil 3.9.).



Şekil 3.9. Bal arılarında popülasyon gelişimi ve üretim etkinliği takibi.

3.2.2. Ölü Arı, Polen ve Baldaki Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi

Deneme süresince belirli gün aralıklarında hem tül seralarda hem açık alanda bulunan ölü arılar sürekli olarak toplanılarak kayıt altına alınmıştır (Şekil 3.10.). Deneme alanı dört farklı parselden oluşmuş olup her bir parsele 1 adet arı kovanı yerleştirilmiştir. Aynı şekilde her bir tül serayada 1 adet arı kovanı yerleştirilmiştir. 01.06.2021 tarihinde 24 adet arı kovanı yerleştirilmiştir. Çizelge 3.2’de parsellere yerleştirilen arı kovan numaraları detaylı olarak verilmiştir. Kovanların deneme alanına yerleştirildiği gün 0. gün olarak kabul edilerek 1, 3, 6, 8, 10, 13, 15, 17, 20, 22, 24, 27, 31, 34, 36, 38, 41, 43, 45, 48, 52 ve 55. gün ölü arı örnekleri toplanarak sayımları yapılmıştır (Şekil 3.11.). İlk örnek 02.06.2021 tarihinde, son örnek 26.07.2021 tarihinde alınmıştır. Alınan ölü arı örneklerini isimlendirilerek -20 C°’de saklanılmıştır.



Şekil 3.10. Ölü arı örneği toplama işlemi.



Şekil 3.11. Ölü arı örneği sayım işlemi.

Çizelge 3.2. Uygulama alanına yerleştirilen kovan numaraları.

Parsel	İlaç	Tül Sera/Açık Alan	Kovan Numarası
A	Kontrol	Tül Sera	1
			2
			3
		Açık Alan	4
			5
			6
B	Metalaxy-M	Tül Sera	7
			8
			9
		Açık Alan	10
			11
			12
C	Thiamethoxam	Tül Sera	13
			14
			15
		Açık Alan	16
			17
			18
D	Clothianidin	Tül Sera	19
			20
			21
		Açık Alan	22
			23
			24

Derin dondurucuda muhafaza edilen ölü arı örnekleri belirli gün örnekleri ile birleştirilmiştir. Tül seradan toplanılan ölü arı örnekleri haftalık olacak şekilde birleştirilmiş olup 8 adet ölü arı örneği elde edilmiştir (Çizelge 3.3.). Açık alandan toplanılan ölü arı örneklerinde ise kendi aralarında gruplandırılarak birleştirilmiş olup 4 adet ölü arı örneği elde edilmiştir (Çizelge 3.4.). Ayrıca açık alanda toplanılan ölü arı örnekleri pestisit kalıntı ve ekstraksiyon işlemi için yeterli miktara ulaşması amacıyla daha fazla örnek günlerinde

birleştirme işlemi yapılmıştır. Birleştirilen ölü arı örneklerini tartılarak pestisit ekstraksiyon işlemine kadar -20 C°’de karanlık ortamda derin dondurucuda saklanılmıştır.

Çizelge 3.3. Tül seradan toplanılan ölü arı örneklerinin pestisit ekstraksiyon ve kalıntı işlemi için birleştirildiği örnek günleri.

Örnek No	Metalaxyl-M	Thiamethoxam	Clothiniadin
1	1. ve 3. gün	1. ve 3. gün	1. ve 3. gün
2	6-8-10. gün	6-8-10. gün	6-8-10. gün
3	13-15-17. gün	13-15-17. gün	13-15-17. gün
4	20-22-24. gün	20-22-24. gün	20-22-24. gün
5	27-29-31. gün	27-29-31. gün	27-29-31. gün
6	34-36-38. gün	34-36-38. gün	34-36-38. gün
7	41-43-45. gün	41-43-45. gün	41-43-45. gün
8	48-52-55. gün	48-52-55. gün	48-52-55. gün

Çizelge 3.4. Açık alandan toplanılan ölü arı örneklerinin pestisit ekstraksiyon ve kalıntı işlemi için birleştirildiği örnek günleri.

Örnek No	Metalaxyl-M	Thiamethoxam	Clothiniadin
1	1-3-6-8-10. gün	1-3-6-8-10. gün	1-3-6-8-10. gün
2	13-15-17-20-22-24. gün	13-15-17-20-22-24-27-29-31. gün	13-15-17-20-22-24. gün
3	27-29-31-34-36-38. gün	34-36-38. gün	27-29-31-34-36-38. gün
4	41-43-45-48-52-55. gün	41-43-45-48-52-55. gün	41-43-45-48-52-55. gün

Bitkilerin çiçeklenme döneminin başlamasıyla ayçiçeğinin taç kısmından polen örneği alınmıştır. Ayrıca bitkinin yaprak kısmına düşen polenler fırçalama işlemi ile toplanılmıştır (Şekil 3.12.). Bitkilerin çiçeklenme dönemi bittikten sonra parsellere yerleştirilmiş kovanlardan bal örnekleri alınmıştır. Polen ve bal örnekleri pestisit ekstraksiyon ve analizine kadar -20 °C’de karanlık ortamda derin dondurucuda saklanmıştır.



Şekil 3.12. Polen örneği alımı.

Örnekler modifiye edilmiş QuEChERS metodu ile ekstraksiyon işlemi yapılmıştır (Anastassiades vd., 2003). Ölü arıdan 5 gram, baldan 5 gram, polenden 2 gram tartılmıştır ve falkon tüpünde homojenize edilmiştir. Polen ve ölü arı örneğinde ilk aşamada 2 gr Na_2SO_4 havanda iyice ezilmiştir. Her tüpe 10 ml saf su ilave edilerek 1 dakika vortekslenip sonra 20 dakika çalkalama işlemi yapılmıştır. Ardından %1'lik asetik asit bulunan 10 ml asetonitril ilave edilmiştir. Bunun ardından tekrar vorteksteli 20 dakika boyunca çalkalama işlemi yapılmıştır. Her tüpün içerisine 4 g MgSO_4 , 1 g NaCl , 1 g $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ve 0.5 g $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ ilave edilmiştir. Topraklanma olmayacak şekilde hızlıca elle çalkalama işlemi yapılmıştır. Bir dakika vortekslenen tüpler daha sonra 15 dakika çalkalanmış ve ardından 4000 rpm devirde 4 dakika santrifüjlenmiştir. Pipet yardımı ile üst fazın tamamı alınıp 15 ml'lik falkon tüplere aktarılmıştır. Daha sonra üzerine 900 mg MgSO_4 ve 150 mg PSA ilave edilerek 1 dakika vortekslenip daha sonra 4000 rpm devirde 5 dakika santrifüjlenmiştir. Üst fazın tamamı medikal enjektör yardımıyla alınarak membran filtreden geçirilerek aktarılmıştır (Şekil 3.13.). Vakumlu buharlaştırıcı konsantratör ile 1 atm basınç altında içindeki maddeler uçuncaya kadar çalıştırılmıştır. Uçurulma işleminden sonra tüplerin içi 250 mikrolitre ACN ile iyice yıkanıp viallere aktarılmıştır. Pestisit kalıntı analizleri LC-MS/MS cihazında yapılmıştır.



Şekil 3.13. Bal örneklerinin ekstraksiyon işlemi.

3.3. Kimyasallar

Pestisit kalıntı ve ekstraksiyon işlemi sırasında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Kullanılan kimyasallar.

Kimyasal Madde	Marka
Asetonitril	Merck
Magnezyum sülfat (MgSO ₄)	Sigma Aldrich
Sodyum Sülfat (Na ₂ SO ₄)	Merck
Sodyum Klorür (NaCl)	Merck
Trisodyum Sitrat (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	Merck
Disodyum Hidrojen Sitrat (Na ₂ Cl ₆ H ₆ O ₇)	Fluka
PSA (Primer Sekonder Amin)	Merck

3.4. Analizde Kullanılan Cihaz Değerleri

Pestisit kalıntı analizleri 8030-triple SHIMADZU quadropole marka LC/MS/MS cihazda gerçekleştirilmiş ve cihaz LC ve MS kısımlarından oluşmaktadır (Şekil 3.14.).



Şekil 3.14. 8030-triple quadropole SHIMADZU LC/MS/MS cihazı.

LC/MS/MS cihazının kolonla ilgili bilgileri Çizelge 3.6'te gösterilmektedir. Cihazdaki pompa ve basınç ilgili bilgileri Çizelge 3.7'de ve Çizelge 3.8'te yer almaktadır. Çizelge 3.9'da LC/MS/MS pompa programı hakkında bilgiler verilmektedir.

Çizelge 3.6. Kolon: C18 değerleri.

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

Çizelge 3.7. LC/MS/MS cihazı pompa özellikleri.

Pompa	
Pompa B Konsantrasyon	5,00 %
Pompa B Eğrisi	0
Mod	Çiftli Gradyan
Toplam Akış	0,4000 MI/dk

Çizelge 3.8. LC/MS/MS cihazı basınç limitleri.

Basınç Limitleri (Pompa A, B)	
Sıcaklık Limiti (Max)	85 °C
Hücre Fırın Sıcaklığı	40 °C
Maximum	250-300 bar
Minimum	0 bar

Çizelge 3.9. LC/MS/MS Pompa Programı: Modül, zaman ve komut değerleri.

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

3.5. İstatistiksel Analizler

Kontrol parseli ile clothiniadin, thiamethoxam ve metalaxyl-M etken maddelerle ilaçlanan parsellerden elde edilen kalıntı miktarlarına ilişkin veriler Genel Doğrusal Model (GLM) analizi ile değerlendirilmiştir. Parseller arasındaki farklılık Tukey çoklu karşılaştırma testine göre belirlenmiştir. Ayrıca tül sera parselleri ile açık alan parselleri arasındaki ilişki doğrusal model analizi ile değerlendirilmiştir ve faktörler arasında istatistiksel açıdan bir farklılık olup olmadığı saptanmıştır (SPSS, 2011).

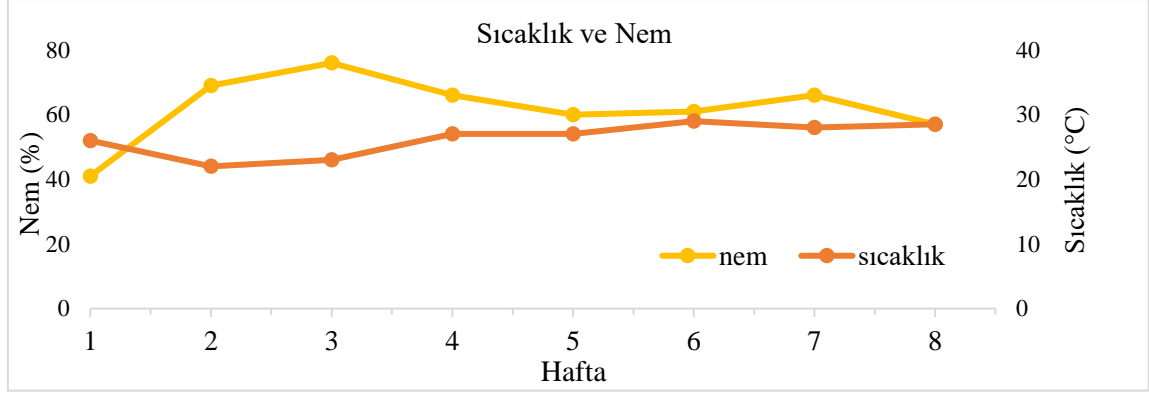
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. İklim Verileri

Sıcaklık, arı kolonileri üzerine oldukça etkili bir faktör olduğu için çalışma süresi boyunca sıcaklık ve nem değerleri günlük olarak kayıt altına alıp denemenin başlatıldığı 02.06.2021 tarihi ilk gün ve denemenin bittiği 26.07.2021 tarihi son gün olarak kabul edilmiştir.

Arıların yaşamsal fonksiyonlarını normal düzeyde sağlayabilmek için gerekli olan optimum sıcaklık aralığı 21°C ile 35°C'dir. Optimum sıcaklığın altında ve üzerinde olması durumunda bal arılarının faaliyeti yavaşlamakta olup temizlik, yiyecek ve su temini gibi amaçlarla uçuşa çıktıklarında kovana geri dönemezler (Tutkun ve Boşgelmez, 2003). Genç arıların çifleşme uçuşları, polen, nektar toplama, mum salgılama, gömeç örme ve yavru büyütme gibi faaliyetlerinin optimum sıcaklık aralığında olması gerekmektedir. Bu faaliyetler için üst sınır 35°C ile 36°C olurken alt sınır 10 °C'dir. Ayrıca sıcaklık, alt sınırının altına düştüğü zaman uçuş yeteneklerini tamamıyla kaybettiği bilinmektedir (Çetin, 2004).

Çalışma boyunca haftalık sıcaklık değerlerinin ortalama değeri 1. hafta 26 °C, 2. hafta 22 °C, 3. hafta 23°C, 4. hafta 27°C, 5. hafta 27°C, 6. hafta 29°C, 7. hafta 28°C ve 8. hafta 29°C iken haftalık ortalama nem değerleri ise 1. hafta %41, 2. hafta %69, 3. hafta %76, 4. hafta %66, 5. hafta %60, 6. hafta %61, 7. hafta %66 ve 8. hafta %57 olarak saptanmıştır. Yapılan çalışmada ortalama sıcaklık değerlerine bakıldığında bal arıları için optimum sıcaklık aralığında olduğu görülmekte olup arıların yaşamsal fonksiyonlarını sağlıklı bir şekilde devam edebileceği sıcaklık isteği ile uygunluk göstermektedir (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. Haftalık ortalama sıcaklık ve ortalama nem değerleri.

4.2. Uygulanan Tohum İlaçlarının Arı Ölümlerine Etkisi

Tül seraya uygulanan tohum ilaçlarının en yüksek arı ölüm sayısına sahip olan etken maddeler sırasıyla incelendiğinde; clothiniadin parselinde 5966 adet, metalaxyl-M parselinde 4071 adet ve thiamethoxam parselinde 3520 adet tespit edilmiştir. İlaçsız (kontrol) parselde ise en az arı ölümü gerçekleşmiş olup 3267 adet ölü arı tespit edilmiştir. En yüksek ortalama ölü arı sayısına sahip olan etken maddeler sırasıyla; clothiniadin, metalaxyl-M ve thiamethoxam'dır. Clothiniadin (Tül) parselinde toplam ölü arı sayısı en fazla olup ortalama ölü arı sayısı 271 adet, en fazla ölü arı sayısı 6. gün örneğinde 440 adet ve 38. gün örneğinde 429 adet olduğu tespit edilmiştir. Metalaxyl-M (Tül) ile tohum muamelesi yapılan parselde ortalama ölü arı sayısı 185 adet ve günlük ölü arı sayısı en yüksek ölüm oranı 22. gün örneğinde 748 adet olduğu saptanmıştır. Thiamethoxam (Tül) parselinde ortalama ölü arı sayısı 160 adettir ve en fazla ölüm gözlenen 34. gün örneğinde 371 adet olduğu bulunmuştur. Kontrol (Tül) parselinde ortalama ölü arı sayısı 149'dur ayrıca en fazla ölü arı sayısı 52. gün örneğinde 278 adet olduğu tespit edilmiştir. Metalaxyl-M (Tül), thiamethoxam (Tül) ve clothianidin (Tül) deneme alanında en az ölüm gözlenen 1. örnekleme gününde olduğu belirlenmiştir. Alınan 1. gün örneğinde metalaxyl-M parselinde 8, thiamethoxam parselinde 14 ve clothianidin parselinde 20 adet ölü arı olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.1.).

Tül seraya uygulanan tohum ilaçlı parsellerin ilk 22 günlük toplam ve ortalama arı ölümü incelendiğinde clothianidinli parselde toplam ölü arı 2449 ve ortalama ölü arı 245; metalaxyl-M parselinde toplam ölü arı 1815 ve ortalama ölü arı 182; thiamethoxam

parselinde toplam ölü arı 1080 ve ortalama ölü arı 108 adet tespit edilmiştir (Çizelge 4.1.). Ayrıca metalaxyl-M ve clothianidin parselinde arı ölümü genel ortalamaya kıyasla ilk 22 gün ortalaması arasında neredeyse benzer sonuçlar gözlemlenmiştir. Genel toplamaya kıyasla ilk 22 günde gerçekleşen arı ölüm oranı değerlendirildiğinde sırasıyla metalaxyl-M %45’ni, clothianidin %41’ini ve thiamethoxam %31’ini ilk üç haftalık periyotta gerçekleştirmiştir. Şimşek (2021)’in yapmış olduğu çalışmada tohumları thiamethoxam ile kaplanan mısır bitkisinin gutasyon sıvısında thiamethoxam konsantrasyonuna ve gutasyon çıkış süresine paralel bir şekilde arı ölümlerinin gerçekleştiğini saptanmış olup arıların gutasyondaki thiamethoxama maruziyeti arttıkça ölüm oranları da ciddi şekilde arttığını bildirmiştir. Yapılan çalışma doğrultusunda bu çalışmadaki arı ölümlerinin ilk 22 günde bu denli fazla olmasının ana faktörünün gutasyon sıvısında biriken pestisit kalıntısıyla ilgili olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. Tül serada toplanılan ölü arı sayısı ve ortalama ölü arı sayısı.

Örnek Günleri	Kontrol	Metalaxyl-M	Thiamethoxam	Clothiniadin
1	33	8	14	20
3	71	21	33	110
6	96	38	48	440
8	97	57	175	306
10	88	131	78	233
13	62	84	125	281
15	48	132	141	318
17	110	413	211	112
20	127	183	82	317
22	115	748	173	312
24	153	172	172	264
27	125	77	91	316
29	105	107	101	312
31	176	90	102	353
34	272	108	371	267
36	231	292	165	83
38	229	339	353	429
41	194	113	216	376
43	203	379	280	355
45	276	133	145	337
48	180	195	292	200
52	278	251	151	225
Genel Toplam	3269	4071	3519	5966
Genel Ortalama	149	185	160	271
İlk 22 Gün Toplam	847	1815	1080	2449
İlk 22 Gün Ortalama	85	182	108	245

Açık alana uygulanan tohum ilaçlarının en yüksek toplam ölü arı sayısına sahip olan etken maddeler sırasıyla incelendiğinde; metalaxyl-M parselinde 204 adet, clothiniadin parselinde 170 adet ve thiamethoxam parselinde 155 adet olduğu tespit edilmiştir. Kontrol (ilaçsız) parselinde ise en az arı ölümü gerçekleşmiş olup 60 adet ölü arı tespit edilmiştir. Açık alana uygulanan tohum ilaçlarının en yüksek ortalama ölü arı sayısına sahip olan etken maddeler sırasıyla; metalaxyl-M, clothiniadin ve thiamethoxam'dır. Metalaxyl-M (açık) parselinde ortalama ölü arı sayısı 9 olup en fazla ölü arı sayısı 43. gün örneğinde 34 adet tespit edilmiştir. Thiamethoxam (açık) parselinde ortalama ölü arı sayısı 7'dir ayrıca en fazla ölü arı sayısı 38. gün örneğinde 30 adet olduğu bulunmuştur. Clothiniadin (açık) parselinde ortalama ölü arı sayısı 8'dir ve en fazla ölü arı sayısı 1. gün örneğinde 23 adet ve 38. gün örneğinde 22 adet olduğu tespit edilmiştir. Kontrol (açık) parselinde ortalama ölü arı sayısı 3 adet olup en fazla ölü arı sayısı 17. gün örneğinde 10 adet ve 38. gün örneğinde 9 adet olduğu tespit edilmiştir. Açık alanda günlük ölü arı sayısının en az olduğu örnekleme günleri farklılık göstermektedir (Çizelge 4.2.).

Açık alanda bulunan ilaçlı parsellerin ilk 22 günlük toplam ve ortalama arı ölümü incelendiğinde clothianidin parselinde toplam ölü arı 98 ve ortalama ölü arı 10; metalaxyl-M parselinde toplam ölü arı 71 ve ortalama ölü arı 7; thiamethoxam parselinde toplam ölü arı 68 ve ortalama ölü arı 7 adet tespit edilmiştir (Çizelge 4.2.). Ayrıca metalaxyl-M ve clothianidin parselinde arı ölümü ilk 22 gün ortalamasına kıyasla genel ortalamadan daha yüksek bulunurken thiamethoxam parselinde aynı değerde olduğu gözlemlenilmiştir. Genel toplamaya kıyasla ilk 22 günde gerçekleşen arı ölüm oranı değerlendirildiğinde sırasıyla clothianidin ve kontrol parselinde %58'i, thiamethoxam parselinde %44'ü ve metalaxyl-M parselinde %35'i ilk 22 günde gerçekleşmiştir. Genel ölüm ortalamasının, ilk 22 gün ölüm ortalamasından yüksek veya aynı olması durumunu çiçeklenme dönemine kadar yoğun bir şekilde çıkış sağlayan gutasyon sıvısından kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. İlaçlı tohumlardan yetişen ayçiçeğinin vejetatif dönemi boyunca salgıladığı gutasyon sıvısında sistemik etkiye sahip clothianidin, thiamethoxam ve metalaxyl-M'in taşınması durumunda su ihtiyacını gutasyon sıvısından karşılayan bal arılarında ilk 22 gündeki ölü arı ortalamasının genel ortalamadan daha fazla olmasının nedeni gutasyon sıvısının çıkış periyodu ile paralellik gösterdiği saptanmıştır. Bu çalışma sonucuna paralel olarak Nikolakis vd. (2015) gutasyon damlalarının ilk başta arılar için öldürücü oranda konsantrasyona sahip olduğunu fakat zamanla azaldığını bildirmişlerdir.

Çizelge 4.2. Açık alanda toplanılan ölü arı sayısı ve ortalama ölü arı sayısı.

Örnek Günleri	Kontrol	Metalaxyl-M	Thiamethoxam	Clothianidin
1	5	11	17	23
3	2	4	5	6
6	7	8	6	7
8	2	10	5	5
10	0	7	4	6
13	1	3	2	5
15	3	5	4	17
17	10	17	16	14
20	3	4	8	12
22	2	2	1	3
24	1	2	1	3
27	0	2	1	2
29	0	1	1	1
31	1	3	1	2
34	1	0	2	2
36	2	13	3	15
38	9	29	30	22
41	5	8	4	4
43	4	34	9	4
45	1	10	7	0
48	0	20	25	3
52	0	11	3	15
Genel Toplam	60	204	155	170
Genel Ortalama	3	9	7	8
İlk 22 Gün Toplam	35	71	68	98
İlk 22 Gün Ortalama	3,5	7,1	6,8	9,8

Pohorecka vd. (2013), mısırdaki clothianidinle tohum muamelesi yapılan parselde ortalama ölü arı sayısına bakıldığında ilaçlı ve ilaçsız parsel arasında önemli düzeyde farklılık olmadığını bildirmişlerdir fakat yapılan çalışmanın aksine bu çalışmada hem tül serada hem açık alanda ortalama ölü arı sayısı clothianidin ile ilaçlı parselin kontrol parseline göre daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Samson-Robert vd. (2017) mısır tohumları clothianidin ile ilaçlayarak kontrol parseline ortalama ölü arı sayısı 9 adet iken tohum muamelesi yapılan parselde 33 adet olarak bildirilmiş olup bu çalışmanın aksine tohum ilaçlaması yapılan parselerde ortalama ölü arı sayısı daha yüksek olurken kontrol alanında en düşük seviyelerde olduğu saptanmıştır.

Pilling vd. (2013), mısır ve kolzada tohum ilacı olarak kullanılan thiamethoxamın, kontrol parseline oranla ölü arı sayılarının yakın olduğunu ve ortalama ölü arı sayısının 100 adet altındayken olduğunu bildirmiştir. Yapılan başka bir çalışmada Tremolada vd. (2010) mısır tohumlarını thiamethoxam ve metalaxyl-M ile ilaçlayarak bu parselden toplanılan ölü

arıların en yüksek 40 adet olduğunu sonraki günlerde belirtilen pestisitlere maruz kalan kovanlardaki arı ölümünün ortalama 10 adet olduğunu saptanmıştır. Yapılan çalışmalara paralel olarak bu çalışmada sera deneme alanında toplam ölü arı sayısı birbirine yakın sonuçlar elde edilirken açık alandaki toplam ölü arı sayısı arasında ciddi bir farklılık olduğu saptanmıştır.

4.3. Uygulanan Tohum İlaçlarının Arılarda Kalıntı Miktarının Tespiti

Tül seralardan toplanılan ölü arı örneklerinde etken maddelerin ortalama konsantrasyon düzeyi thiamethoxam 4,85 µg/kg ve clothianidin 0,56 µg/kg olarak tespit edilirken metalaxyl-M etken maddesi saptanamamıştır. Açık alandan alınan ölü arı örneklerinde etken maddelerin konsantrasyon düzeyi thiamethoxam 4,93 µg/kg ve clothianidin 1,43 µg/kg olarak tespit edilirken metalaxyl-M saptanamamıştır (Çizelge 4.3.). Hem tül seraya hem açık alana uygulanan tohum ilaçlarının ölü arıda en yüksek konsantrasyona sahip olan etken maddeler sırasıyla; thiamethoxam, clothianidin, metalaxyl-M'dir. Elde edilen veriler istatistiksel olarak değerlendirildiğinde tül ve açık alanda thiamethoxam değeri diğerlerinden önemli farklılık göstermiştir (Çizelge 4.3.).

Çizelge 4.3. Ölü arıda ortalama pestisit kalıntı değerleri (µg/kg).

	Metalaxyl-M	Thiamethoxam	Clothianidin	F	P
TÜL SERA	0,00±0,00b	4,85±0,28a	0,56± 0,56b	1,32	<0,05
AÇIK ALAN	0,00±0,00b	4,93±0, 24a	1,43± 1,43b	4,43	<0,05

*Satırlar soldan sağa doğru incelendiğinde, aynı harfi içeren ortalamalar arasında istatistiki olarak önemli fark yoktur (Tukey testi, P >0,05).

*Ortalama±standart hata

Tül sera parselinden toplanılan ölü arı örnekleri haftalık olarak gruplandırılmış olup 8 adet arı örneği elde edilmiştir. Metalaxyl-M parselinde hiçbir hafta örneğinde tespit edilemezken thiamethoxam parselinde ise alınan tüm hafta örneklerinde tespit edilmiş olup clothianidin parselinde ise birinci hafta örneğinde tespit edilmiştir. Ölü arı örneklerinde pestisit kalıntısını detaylı olarak incelendiğinde thiamethoxam parselinde 1. hafta örneğinde 4,60 µg/kg, 2. hafta örneğinde 5,05 µg/kg, 3. hafta örneğinde 4,60 µg/kg, 4. hafta örneğinde 4,31 µg/kg, 5. hafta örneğinde 4,76 µg/kg, 6. hafta örneğinde 4,17 µg/kg, 7. hafta örneğinde

6,25 µg/kg tespit edilmiştir. Clothianidin parselinde 1. hafta örneğinde 4,48 µg/kg olarak saptanmıştır (Çizelge 4.4.).

Çizelge 4.4. Tül serada alınan ölü arı örneklerinde pestisit kalıntı değerleri (µg/kg).

Örnek No	Metalaxyl-M	Thiamethoxam	Clothiniadin
1	te	4,60	4,48
2	te	5,05	te
3	te	4,60	te
4	te	4,31	te
5	te	4,76	te
6	te	4,17	te
7	te	4,99	te
8	te	6,25	te
Ort. Kalıntı Değeri	te	4,85	0,56

*te: tespit edilmedi

Açık alan parselide toplanılan ölü arı örnekleri kendi aralarında gruplandırılmış olup 4 adet örnek elde edilmiştir. Metalaxyl-M parselinde hiçbir hafta örneğinde tespit edilemezken thiamethoxam parselinde ise alınan tüm hafta örneklerinde tespit edilmiş olup clothianidin parselinde ise son hafta örneğinde tespit edilmiştir. Ölü arı örneklerinde pestisit kalıntısını detaylı olarak incelendiğinde thiamethoxam parselinde 1. hafta örneğinde 4,62 µg/kg, 2. hafta örneğinde 4,50 µg/kg, 3. hafta örneğinde 5,61 µg/kg ve 4. hafta örneğinde 4,96 µg/kg tespit edilmiştir. Clothianidin parselinde 4. hafta örneğinde 5,73 µg/kg olarak saptanmıştır (Çizelge 4.5.).

Çizelge 4.5. Açık alandaki ölü arı örneklerinde pestisit kalıntı değerleri (µg/kg).

Örnek No	Metalaxyl-M	Thiamethoxam	Clothiniadin
1	te	4,62	te
2	te	4,50	te
3	te	5,61	te
4	te	4,96	5,73
Ort. Kalıntı Değeri	te	4,93	1,43

*te: tespit edilmedi

Yapılan çalışmaya benzer olarak tohumları clothianidin ve thiamethoxam ile ilaçlanan mısır tohumlarının yetiştirildiği alanlardaki ölü arı örneklerinde Krupke vd. (2012) 7,94 µg/kg clothianidin, Samson- Robert vd. (2017) 5,81 µg/kg clothianidin, 1,62 µg/kg

thiamethoxam; kolza bitkisinde yapılan çalışmada ise 6 µg/kg clothianidin, 3 µg/kg thiamethoxam tespit edilmiştir (Pohorecka vd., 2012). Yapılan çalışmalardaki clothianidin konsantrasyon değerlerinin bu çalışmada elde edilen clothianidin kalıntı değerinden yüksek, thiamethoxam konsantrasyon değerlerinin ise bu çalışmadan elde edilen kalıntı değerinden düşük olduğu gözlemlenmektedir. Ortaya çıkan bu farklılıklarının kullanılan bitki materyalinden, arı ırkından, iklim ve çevre koşullarından olabileceği düşünülmektedir.

Yapılan çalışmalardaki clothianidin ve/veya thiamethoxam kalıntı değerlerinin bu çalışmaya kıyasla yüksek olduğu tespit edilmiştir. Farklı arazilerden temin edilen ölü arı örneklerinde Wiest vd. (2011) thiamethoxam 10,9 µg/kg, clothianidin 4 µg/kg, Daniele vd. (2018) thiamethoxam 10 µg/kg, clothianidin 6 µg/kg, Kasiotis vd. (2014) clothianidin 2,7 µg/kg ile 39,9 µg/kg, thiamethoxam 14,4 µg/kg düzeyinde tespit edilmiş olup en çok rastlanılan pestisit grubu neonikotinoidler olduğu bildirilmiştir. Yapılan çalışmalarda bu durumun nedeni ise arının pestisit ile doğrudan temas etmesinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

4.4. Uygulanan Tohum İlaçlarının Bala Etkisi

Tül seralardaki arı kovanlarından alınan bal örneklerinde pestisit kalıntı düzeyi ortalama olarak thiamethoxam 2,12 µg/kg ve clothianidin 1,65 µg/kg olarak tespit edilirken metalaxyl-M etken maddesi saptanamamıştır. Açık alandan alınan bal örneklerinde etken maddelerin konsantrasyon düzeyi thiamethoxam 1,89 µg/kg ve clothianidin 1,79 µg/kg olarak tespit edilirken metalaxyl-M saptanamamıştır. Hem tül hem açık alana uygulanan tohum ilaçlarının balda en yüksek konsantrasyona sahip olan etken maddeler sırasıyla; thiamethoxam, clothianidin, metalaxyl-M'dir. Elde edilen veriler istatistiksel olarak değerlendirildiğinde tülde ve serada da tüm parseller birbirinden önemli olarak farklılık göstermiştir. Elde edilen değerlerin Türk Gıda Kodeksinin metalaxyl-M, thiamethoxam ve clothianidin etkili maddelerin bal ve diğer arıcılık ürünlerindeki MRL değeri olarak bildirilen 10 µg/kg değerinin altında olduğu görülmüştür (Çizelge 4.6.).

Çizelge 4.6. Balda pestisit kalıntı değerleri ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

	Metalaxyl-M	Thiamethoxam	Clothiniadin	F	P
Tül Sera	0,00 \pm 0,00b	2,12 \pm 0,18a	1,65 \pm 0,23a	5, 44	<0,05
Açık Alan	0,00 \pm 0,00b	1,89 \pm 0,01a	1,79 \pm 0,06a	13, 20	<0,05

*Satırlar soldan sağa doğru incelendiğinde, aynı harfi içeren ortalamalar arasında istatistiki olarak önemli fark yoktur (Tukey testi, $P > 0,05$).

*Ortalama \pm standart hata

Bu çalışmaya benzer olarak tohumları clothianidin ile ilaçlanan kolza tohumlarının bulunduğu alanda arı kovanlarındaki ballarda tespit edilen clothianidin kalıntı değeri; Rolke vd. (2016) 1,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ve Pohorecka vd. (2012) 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olup bu çalışmada elde edilen clothianidin miktarı ile paralellik göstermektedir.

Farklı arazilerden temin edilen veya perakende alınan bal örneklerinde bildirilen sonuçlar elde ettiğimiz sonuçlar ile karşılaştırıldığında; elde edilen veriler doğrultusunda tespit edilen thiamethoxam ve clothianidin miktarının Jones ve Turnbull (2016) 0,82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ clothianidin ve 0,79 $\mu\text{g}/\text{kg}$ thiamethoxam ile Tanner (2010) thiamethoxam ve clothianidin 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, tespit ettikleri konsantrasyon seviyesi ile paralellik göstermekte olup Bargańska vd. (2013)'ün tespit ettiği 20,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ thiamethoxam konsantrasyon seviyesinden düşük olduğu görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen metalaxyl-M değerinin aksine Kujawski ve Namiesnik (2011) Polanya'nın farklı bölgelerinden temin edilen bal örneklerinin %30'unda metalaxyl'e rastlanılmış olup 0,34 $\mu\text{g}/\text{kg}$ kalıntı değeri saptanmıştır.

İplikçioğlu vd. (2020) ülkemizin farklı bölgelerinde temin edilen bal örneklerinde ve Muku (2019), Adana, Hatay ve Mersin illerinden alınan çiçek balı örneklerinde herhangi bir neonikotinoid kalıntısına rastlamamıştır. Yapılan çalışmaların aksine bu çalışmada neonikotinoid grubunda bulunan thiamethoxam ve clothianidin kalıntı düzeyi tespit edilmiştir. Toptancı ve Bayrak (2012) turunçgil bahçelerinden alınan bal örneklerinde metalaxyl kalıntı miktarı 6,97 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak tespit etmişlerdir. Bu çalışmanın aksine balda metalaxyl kalıntı değerinin yüksek olmasının sebebi turunçgil üretiminde yaygın olarak kullanılan pestisitlerden kaynaklı olduğu bildirilmiştir.

4.5. Polende Tohum İlaçlarının Kalıntı Seviyesinin Belirlenmesi

Metalaxyl-M, thiamethoxam ve clothianidin ile tohumları kaplanan ayçiçeği bitkisinin yetiştirildiği parsellerden homojen şekilde alınan polen örneklerinde tespit edilen ortalama konsantrasyon değerleri metalaxyl-M 53 µg/kg, thiamethoxam 79,5 µg/kg ve clothianidin 221,8 µg/kg olarak bulunmuştur. Polende en yüksek konsantrasyona sahip olan etken maddeler sırasıyla clothianidin, thiamethoxam ve metalaxyl-M'dir. Bu çalışmada veriler istatistiksel olarak değerlendirildiğinde metalaxyl-M ile thiamethoxam uygulanan parsellerden alınan polen örneklerinde önemli bir farklılık gözlenmemiş olup clothianidin uygulanan parselden toplanan polen örnekleri diğerlerinden önemli istatistiksel oranda farklılık göstermiştir (Çizelge 4.7.).

Çizelge 4.7. Polende pestisit kalıntı değerleri (µg/kg).

	Metalaxyl-M	Thiamethoxam	Clothianidin	F	P
TARLA	53±3,04b	79,5±26,73b	221,75±42,39a	6,07	<0,05

*Satırlar soldan sağa doğru incelendiğinde, aynı harfi içeren ortalamalar arasında istatistiki olarak önemli fark yoktur (Tukey testi, P >0,05).

*Ortalama±standart hata

Bu çalışmaya benzer olarak Sánchez-Hernández vd. (2016) ayçiçeği poleninde thiamethoxam 8,1 µg/kg ve clothianidin 9,3 µg/kg ile yapılan çalışmaya karşın çok düşük seviyede tespit etmişlerdir. Mısır tohumları thiamethoxam ve/veya clothianidin ile ilaçlanarak yetiştirilen mısır bitkilerinin çiçeklenme döneminde alınan polen örneklerinde bu çalışmanın aksine düşük seviyede kalıntı tespit eden Xu vd. (2016) 5,4 µg/kg clothianidin, 0,9 µg/kg thiamethoxam, Stewart vd. (2014) 5,9 µg/kg clothianidin ve 1 µg/kg thiamethoxam, Krupke vd. (2012) 1,7 µg/kg thiamethoxam, 3,9 µg/kg clothianidin; kolza bitkisinden alınan polen örneklerinde ise Rolke vd. (2016) 1,7 µg/kg clothianidin ve Pilling vd. (2013) 3,5 µg/kg thiamethoxam değerinde olduğunu bildirilmiştir. Tohum ilaçlarının polene etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar bu çalışmadaki clothianidin ve thiamethoxam kalıntı değerlerinden çok düşük olduğu saptanmıştır.

Sistemik etkiye sahip pestisitlerin fazla kullanılması nedeniyle çeşitli bitkilerden toplanılan polen örneklerinde birçok kalıntı çalışması yapılmıştır. Kentsel ve kırsal alanlardan temin edilen polen örneklerinde Stoner vd. (2019) clothianidin 17,3 µg/kg ve metalaxyl-M 1,2 µg/kg, Beyer vd. (2017) thiamethoxam 0,84 µg/kg, clothianidin 1,40 µg/kg ve metalaxyl-M 3,83 µg/kg, Krupke vd. (2012) 3,1 µg/kg metalaxyl, Tong vd. (2018) thiamethoxam 44,9 µg/kg olduğunu bildirmişlerdir. Yapılan çalışmalar bu çalışmadaki sonuçlar ile karşılaştırıldığında düşük olduğu belirlenmiştir

Bu çalışmada elde edilen thiamethoxam verilerine benzer olarak Stoner vd. (2019) fidanlık, orman ve tarım arazi gibi farklı alanlardan aldıkları polen örneklerinde 53,3 µg/kg thiamethoxam, Dively ve Kamel (2012)'in kabak yetiştiriciliği yapılan arazilerden aldıkları polen örneğinde 68 µg/kg thiamethoxam tespit edilmiştir. Kasiotis vd., (2014) Yunanistan'ın farklı bölgelerinden temin edilen polen örneklerinde bu çalışmaya yakın olarak 308 µg/kg clothianidin tespit edilmiştir.

3. SONUÇ

Metalaxyl-M, thiamethoxam ve clothianidin etkili maddelerinin tohum ilaçlaması olarak uygulanıp arılarda toksikolojik riskleri ve arı ürünlerinde kalıntı durumu belirlenmiştir. Sonuçta;

- Uygulanan tohum ilaçlarının arı ölümlerine etkisi değerlendirildiğinde tül serada en yüksek ortalama ölü arı sayısına sahip olan etken madde clothianidin olurken açık alanda en yüksek ortalama ölü arı sayısına sahip olan etken madde metalaxyl-M'dir. Ayrıca ortalama ölü arı sayısının tül serada ve açık alanda önemli bir farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Ortaya çıkan bu farklılığın açık alan parsellerindeki ölü arı takibinin tam olarak yapılamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu yüzden tül seralardan elde edilen ölü arı verilerinin daha güvenilir olduğu saptanmıştır.
- Bu çalışmada ölü arı ve bal örneklerinde thiamethoxam ve clothianidine rastlanılmıştır. Elde edilen veriler istatistiksel olarak değerlendirildiğinde tül serada ve açık alanda ölü arı örneklerinde thiamethoxam, bal örneklerinde clothianidin ve thiamethoxam değeri diğer etken maddelerden önemli bir farklılık gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca arı ve bal örneklerinin hiçbirinde metalaxyl-M saptanamamıştır. Yapılan çalışmada tohum ilaçlaması uygulanan ayçiçeği tarlasında arı kolonilerinin pestisit kalıntısına maruz kalma riskinin yüksek olduğu saptanmıştır.
- Bu çalışmada uygulanan tohum ilaçlarının polene taşınarak clothianidin, thiamethoxam ve metalaxyl-M değerlerine rastlanılmış olup kalıntı düzeyi yüksek seviyelerde tespit edilmiştir. Polen örneklerinde elde edilen veriler istatistiksel olarak değerlendirildiğinde clothianidin değeri diğer etken maddelerden önemli bir farklılık gösterdiği saptanmıştır. Sonuç olarak, bal arılarının ayçiçeğinde tohum muamelesi olarak kullanılan etken maddelere çiçeklenme döneminde maruz kaldığı tespit edilmiştir.
- Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğine göre polen ve balda clothianidin, thiamethoxam ve metalaxyl-M için belirtilen MRL değeri 10 µg/kg olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan etken maddelerin polen örneklerinin MRL değerinin üzerinde tespit edilirken bal örneklerinde MRL değerinin altında olduğu tespit edilmiştir.

- Sistemik etkiye sahip tohum ilaçlarının, bal arılarına karşı polen yoluyla risk oluşturduğu ve gıda olarak tüketilen balda kalıntıya sebep olduğu tespit edilmiştir. Yapılacak yeni çalışmalarda ülkemiz için önemli ekim alanlarına sahip diğer kültür bitkilerinde, arı ırklarında ve arıların uçuş sırasında temas ettikleri ve/veya tükettikleri nektar ve gutasyon sıvısındaki kalıntı miktarlarının araştırılmasının gerektiği önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- Akkoç, S., Karaca, İ., Karaca, G. (2019). Effects of Some Entomopathogen Fungi on *Apis mellifera* L. And *Bombus terrestris*. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23 (2), 433-439.
- 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.
- Anonim, (2018). Conclusions on neonicotinoids 2018. [Erişim Tarihi: 13/03/2018]
- Anonim, (2019). 2018 Yılı Ayçiçeği Raporu. Ticaret Bakanlığı Esnaf, Sanatkârlar ve Kooperatifçilik Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Anonim, (2019a). Neonicotinoids. <http://www.pan-uk.org>. [Erişim tarihi: 02.01.2021]
- Anonim, (2020). Ayçiçeği yetiştiriciliği. <http://www.tarimkutuphanesi.com>. [Erişim Tarihi: 02.09.2020]
- Anonim, (2020a). Rakamlarla Tarım Sektörü. <https://www.tocbirsen.org.tr>. [Erişim Tarihi: 01.12.2020]
- Anonim, (2020b). Tarım Ürünleri Piyasası Arıcılık. <https://arastirma.tarimorman.gov.tr>. [Erişim Tarihi: 24.12.2020]
- Anonim, (2021). Dünyada Ayçiçeği. <https://www.tarimorman.gov.tr>. [Erişim Tarihi: 07.01.2022]
- Ayyıldız, N., Emekci, M., Ferizli, A.G. (2018). Türkiye’de pestisitlerin ruhsatlandırılmasının tarihsel değişimi ve gelişimi üzerine değerlendirmeler. *Türkiye Entomoloji Bülteni*, 8(2), 35-50. doi:10.16969/entoteb.547025
- Bargańska, Z., Ślebioda, M., Namieśnik, J. (2013). Pesticide residues levels in honey from apiaries located of Northern Poland. *Food Control.*, 31,196-201. doi:10.1016/j.foodcont.2012.09.049

- Beyer, M., Lenouvel, A., Guignard, C. (2018). Pesticide residue profiles in bee bread and pollen samples and the survival of honeybee colonies a case study from Luxembourg. *Environ Sci Pollut Res*, 25,32163–32177. doi:10.1007/s11356-018-3187-4
- BKÜ, (2022). <https://bku.tarim.gov.tr/Kullanim/TavsiyeArama>, [Erişim tarihi: 06.02.2022]
- 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(9),2027-2033. doi:10.1021/ac020600b
- Calatayud-Vernich, P., Calatayud, F., Simó, E., Suarez-Varela, M.M., Picó, Y. (2016). Influence of pesticide use in fruit orchards during blooming on honeybee mortality in 4 experimental apiaries. *Science of The Total Environment*, 541,33–41. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.08.131
- Casida, J.E. (2018). Neonicotinoids and other insect nicotinic receptor competitive modulators: progress and prospects. *Annu Rev Entomol*, 63,125–144.
- Chao, S.L., Dennehy, T.J., Casida, J.E. (1997). Whitefly (Hemiptera: Aleyrodidae) binding site for imidacloprid and related insecticides: A putative nicotinic acetylcholinereceptor. *Journal of Economic Entomology*, 90,879-882. doi: 10.1093/jee/90.4.879
- Codling, G., Al Naggar, Y., Giesy, J.P., Robertson, A.J. (2016). Concentrations of neonicotinoid insecticides in honey, pollen and honey bee (*Apis mellifera* L.) in central Saskatchewan, Canada. *Chemosphere*, 144,2321–2328. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.10.135
- Cutler G.C., Scott-Dupree C.D. (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., Drexler, D.M. (2014). Honey bees, neonicotinoids and bee incident reports: the Canadian situation. *Pest Manag Sci.*, 70(5),779-83. doi:10.1002/ps.3613
- Çalı, İ.Ö. (2007). Domates (*Lycopersicon esculentum* Mill.) Bitkisinde Metalaxyl'in Stomalar Üzerine Etkisi. *Fen Bilimleri Dergisi*, 28:1.
- Çetin, U. (2004). Isı Değişimlerinin Arı Kayıplarına Etkileri. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 04(4), 171-174.

- Daniele, G., Giroud, B., Jabot, C. (2018). Exposure assessment of honeybees through study of hive matrices: analysis of selected pesticide residues in honeybees, beebread, and beeswax from French beehives by LC-MS/MS. *Environ Sci.Pollut Res*, 25,6145–6153. doi:10.1007/s11356-017-9227-7
- David, A., Botías, C., Abdul-Sada, A., Nicholls, E., Rotheray, E.L., Hill, E.M., Goulson, D. (2016). Widespread contamination of wildflower and bee-collected pollen with complex mixtures of neonicotinoids and fungicides commonly applied to crops. *Environment International*, 88,169–178. doi: 10.1016/j.envint.2015.12.011
- Delaplane, K.S., Mayer, D.F. 2000. Crop Pollination by Bees. CABI Publishing, Cambridge.
- Delen, N., Onoğur, E., Yıldız, M. (1985). Sensitivity levels to Metalaxyl in six *Plasmopara helianthi* Novot. Isolates. *Journal of Turkish Phytopathology*, 14 (1), 31-36.
- Diler, B. (2015). *Badem ve kestane kabukları kullanılarak sulu çözeltilerden bentazon ve metalaxyl pestisiterinin giderimi: deneysel tasarım ile optimizasyon, adsorpsiyon kinetiği ve izoterminin incelenmesi*. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dively, G.P., Kamel, A. (2012). Insecticide Residues in Pollen and Nectar of a Cucurbit Crop and Their Potential Exposure to Pollinators. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(18), 4449–4456. doi:10.1021/jf205393x
- Douglas, M.R., Tooker, J.F. (2015). Large-scale deployment of seed treatments has driven rapid increase in use of neonicotinoid insecticides and preemptive pest management in U.S. field crops. *Environ Sci Technol*, 49, 5088–5097. doi:10.1021/es506141g
- Eken, H. (2004). Ayçiçeği. T.E.A.E.-Bakış, Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, Trakya.
- Erbil, E., Karakuş, M., Adıyaman, C. (2015, Nisan 28-30). GAP Bölgesi Yağlı Tohumlu Bitkiler Tarımının SWOT Analizi ile Değerlendirilmesi. İç Anadolu Bölgesi. 2. Tarım ve Gıda Kongresi. Cilt 2, Nevşehir. pp. 610-611.
- Erzin, N. (2018). *Türkiye Bitkisel Yağ Üretim Sektörü Sorunları ve Çözüm Önerileri*. Doktora Tezi, İstanbul Kültür Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- 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(5),1808-1815.
- Gooley, Z.C., Gooley, A.C., Fell, R.D. (2018). Relationship of Landscape Type on Neonicotinoid Insecticide Exposure Risks to Honey Bee Colonies: A Statewide Survey. *Journal of Economic Entomology*, 111(6), 2505-2512. doi:10.1093/jee/toy284
- Goulson, D. (2015). Neonicotinoids impact bumblebee colony fitness in the field; a reanalysis of the UK's Food & Environment Research Agency 2012 experiment. *Peer J.*, 24,3-854 doi:10.7717/peerj.854
- Greig-Smith, P.W., Thompson, H.M, Hardy, A.R., Bew, M., Findlay, E., Stevenson, J.H. (1994). Incidents of poisoning of honeybees (*Apis mellifera*) by agricultural pesticides in Great Britain 1981-1991. *Crop Protection*, 13,567-581. doi:10.1016/0261-2194(94)90002-7
- Gücer, T. (2009). *Yabani Ayçiçeği Türlerinin Morfolojik, Fizyolojik Özelliklerinin Belirlenmesi ve Kültür Ayçiçeği ile Melezlenebilme Olanaklarının Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Hashimoto, J.H., Ruvolo-Takasusuki, M.M.C., Toledo, V.A.A. (2003). Evaluation of the use of the inhibition esterase activity on *Apis mellifera* as bioindicators of insecticide thiamethoxam pesticide residues of insecticide thiamethoxam pesticide residues. *Sociology Science*, 42, 693-699.
- Heiser, C.B. (1978). Taxonomy of *Helianthus* and Origin of Domesticated Sunflower In: *Sunflower Science and Technology*, Carter, J.F. (Ed.) (No:19, pp. 31-53), Usa, Publisher Madison.
- Hekimhan, H., Tülek, A. (2010). *Ayçiçeği Mildiyözü*, Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü. Edirne.
- Herrera, C., Pellmyr, O. (2002). *Plant Animal Interactions*. *Blackwell Science*, Malden, USA.
- Hladik, M.L., Main, A.R., Goulson, D. (2018). Environmental risks and challenges associated with neonicotinoid insecticides. *Environ Sci Technol*, 52 (6), 3329–3335. doi:10.1021/acs.est.7b06388

- İplikçioğlu il, G., Korkmaz, S., Cengiz, G., Kpll, . (2020). Trkiye'deki bal rneklelerinde neonikotinoid varlığının LC-MS/Q-TOF yntemi ile tespiti. *Mehmet Akif Ersoy University Journal of Health Sciences Institute*, 8(1),11-17. doi:10.24998/maeusabed.695570
- 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. doi:10.1021/jf101303g
- Jiang, J., Ma, D., Zou, N., Yu, X., Zhang, Z.Q., 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. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.02.168
- Jones, A., Turnbull, G. (2016). Neonicotinoid concentrations in UK honey from 2013. *Pest Manag Sci*, 72(10), 1897-900. doi:10.1002/ps.4227.Epub
- Kasiotis, K.M., Anagnostopoulos, C., Anastasiadou, P., Machera, K. (2014). Pesticide residues in honeybees, honey and bee pollen by LC–MS/MS screening: Reported death incidents in honeybees. *Science of The Total Environment*, 485,633–642. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.03.042
- Kazuhiko, M., Steven, D., Buckingham, D.K., Rauh, J., Marta, G.D. (2001). Neonicotinoids: insecticides acting on insect nicotinic acetylcholine receptors. *TRENDS in Pharmacological Sciences*, 22(11),573-580. doi:10.1016/S0165-6147(00)01820-4
- Kiljanek, T., Niewiadowska, A., Gaweł, M., Semeniuk, S., Borzecka, M., Posyniak, A., Pohorecka, K. (2017). Multiple pesticide residues in live and poisoned honeybees– Preliminary exposure assessment. *Chemosphere*, 175,36–44. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.02.028
- Kolsarıcı, ., Gr, A., Bařalma, D., Kaya, M.D., İşler, N. (2006). Yağlı Tohumlu Bitkiler retimi. *Tarım ve Mhendislik Dergisi*. 78-79, 65-78.
- Kremen, C., Williams, N.M., Thorp, RW. (2002). Crop pollination from native beesat risk from agricultural intensification. *Proceedings of the National Academy of Science USA*, 99,16812-16816. doi:10.1073/pnas.262413599

- 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. *Journal Plos One*, 7(1), 29268. doi:10.1371/journal.pone.0029268
- Krupke, C.H., Long, E.Y. (2015). Intersections between neonicotinoid seed treatments and honey bees. *Current opinion in insect science*, 10,1-6. doi: 10.1016/j.cois.2015.04.005
- Kujawski, M.W., Namieśnik, J. (2011). Levels of 13 multi-class pesticide residues in Polish honeys determined by LC-ESI-MS/MS. *Food Control*, 22(6), 0–919. doi:10.1016/j.foodcont.2010.11.024
- Maienfisch, P., Angst, M., Brandl, F., Fischer, W., Hofer, D., Kayser, H., ... Widmer, H. (2001). Chemistry and biology of thiamethoxam: a second generation neonicotinoid. *Pest Management Science*, 57, 906-913.
- Marucchini, C., Zadra, C. (2002). Stereoselective degradation of metalaxyl and metalaxyl-M in soil and sunflower plants. *Chirality*, 14(1),32-8. doi: 10.1002/chir.10032
- McGregor, S.E. (1976). Insect pollination of cultivated crop plants. *US Department of Agriculture*, 849, 5-6.
- Mitchell, B., Mulhauser, M., Mulo, A., Mutabazi, G., Glauser, A. (2017). Neonicotinoids a worldwide survey of neonicotinoids in honey. *Science*, 358,109–111, doi: 10.1126/science.aan3684
- Morrissey, C.A., Mineau, P., Devries, J.H., Sánchez-Bayo, F.M, Liess, M.C., Cavallaro, K., Liber. (2015). Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates. *A review Environment International*, 74,291–303. doi:10.1016/j.envint.2014.10.024
- Muku, C. (2019). *Doğu Akdeniz Bölgesi Ballarının Naftalin ve Pestisit Kalıntılarının LC/MS/MS ve HS-SPME GC/MS ile Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Nikolakis, A., Keppler, J., Miles, M., Schoening, R. (2015). Neonicotinoid seed treatment products—occurrence and relevance of guttation for honeybee colonies, *Julius-Kühn-Archiv*, 450(160), doi:10.1007/s13592-018-0591-1
- Oksal, E. (2014). *Ayçiçeği Mildiyösü Etmeni Plasmopara halstedii (Farl.) Berl. & De Toni'nin Türkiye'deki Irklarının Tespiti ve Bazı Ticari Ayçiçeği Çeşitlerinin Bu*

İrklara Karşı Reaksiyonlarının Belirlenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Özbek, H. (2010). Arılar ve insektisitler. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 10 (3),85-95.
- Özkaya, T., Talim, M. (1982). Trakya ve Marmara Bölgelerinde Ayçiçeği Üretiminde ve Yağ Sanayiinde Temel Sorunlar, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yay. No. 424, İzmir.
- 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*, 8(10),e77193, doi:10.1371/journal.pone.0077193
- Pohorecka, K., Skubida, P., Miszczak, A., Semkiw, P., Sikorski, P., Zagibajło, K., Teper, D., Kołtowski, Z., Skubida, M... (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(2), doi:10.2478/v10289-012-0029-3
- Pohorecka, K., Skubida, P., Semkiw, P., Miszczak, A., Teper, D. Sikorski, P., Zagibajło, K., Skubida, M., Zdańska, D., Bober, A. (2013). Effects of exposure of honey bee colonies to neonicotinoid seed-treated maize crops. *Journal of Apicultural Science*, 57(2), doi:10.2478/jas-2013-002
- PPDB, (2022). Pesticide Properties DataBase online, University of Hertfordshire. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/631.htm>, [Erişim Tarihi: 06.02.2022]
- Rolke, D., Persigehl, M., Peters, B., Sterk, G., Blenau, W. (2016). Large-scale monitoring of effects of clothianidin-dressed oilseed rape seeds on pollinating insects in northern Germany: residues of clothianidin in pollen, nectar and honey. *Ecotoxicology*, 25(9), 1691–1701. doi:10.1007/s10646-016-1723-x
- Samson-Robert, O., Labrie, G., Chagnon, M., Fournier, V. (2017). Planting of neonicotinoid-coated corn raises honey bee mortality and sets back colony development. *Peer J.*, 5(8), e3670, doi:10.7717/peerj.3670
- Sánchez-Bayo, F. (2014). The trouble with neonicotinoids. *Science*, 346(6211), 806–807. doi:10.1126/science.1259159

- Sánchez-Hernández, L., Hernández-Domínguez, D., Martín, M.T., Nozal, M.J., Higes, M., Bernal Yagüe, J.L. (2016). Residues of neonicotinoids and their metabolites in honey and pollen from sunflower and maize seed dressing crops. *Journal of Chromatography A*, 1428, 220–227. doi:10.1016/j.chroma.2015.10.066
- 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 Manag Sci*, 57, 225-238. doi:10.1002/ps.270
- Seçmen, Ö., Gemici, Y., Leblebici, E., Görk, G., Bekat, L. (1992). Tohumlu Bitkiler Sistematiği. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi, No:116, İzmir.
- Silvina, N., Florencia, J., Nicolás, P., Cecilia, P., Lucía, P., Abbate, S., Leonidas, C.L., Sebastián, D., Yamandú, M., Verónica, C., Horacio, H. (2017). Neonicotinoids transference from the field to the hive by honey bees: towards a pesticide residues biomonitor. *Sci Total Environ*, 581–582, 25–31. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.01.011
- SPSS (2011). SPSS v.20.0 for Mac, SPSS Inc., Chicago, IL, USA.
- 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. *Environmental Science & Technology*, 48(16), 9762–9769, doi:10.1021/es501657w
- Stoner, K.A., Cowles, R.S., Nurse, A., Eitzer, B.D. (2019). Tracking Pesticide Residues to a Plant Genus Using Palynology in Pollen Trapped from Honey Bees (*Hymenoptera*: *Apidae*) at Ornamental Plant Nurseries, *Environmental Entomology*, 48(2), 351–362. doi:10.1093/ee/nvz007
- Şimşek, Z. (2021) *Mısır gutasyon sıvısında thiamethoxam ve cyantraniliprole kalıntısı ve arılara toksik etkisinin belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- Tanner, G. (2010). Development of a Method 52 umara 52 Analysis of Neonicotinoid Insecticide Residues in Honey using LC-MS/MS and Investigations of Neonicotinoid Insecticides in Matrices of Importance in Apiculture. Magistra der Naturwissenschaften, Master Thesis, März.

- 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. *Environ Sci Technol*, 46(5), 2592–2599. doi:10.1021/es2035152
- Tepedino, V.J. (1979). The importance of bees and other insect pollinators in maintaining floral species composition, *Great Basin Natyralist Memoirs*, 3, 139-150.
- TEPGE, (2022). Arıcılık Tarım Ürünleri Piyasaları Raporu 2020-2. Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü Müdürlüğü, TEPGE. arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/, [Erişim Tarihi: 21.03.2022]
- Thompson, H.M. (2010). Risk assessment for honey bees and pesticides-recent developments and ‘new issues. *Pest Manag Sci*, 66 (11), 1157–1162. doi:10.1002/ps.1994
- Tirado, R., Simon, G., Johnston, P. (2013). A review of factors that put pollinators and agriculture in Europe At Risk. Greenpeace Research Laboratories Technical Report, pp. 44.
- Tiryaki, O., Baysoyu, D. (2007). The Use of Radiotracer Techniques for QA/QC Principles in Pesticide Residue Analysis Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, *Tarım Bilimleri Dergisi*, 13(2), 108-113.
- Tiryaki, O., Canhilal, R., Horuz, S. (2010). Tarım İlaçları kullanımı ve Riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26(2), 154-169.
- Tomizawa, M., Casida, J.E. (2003). Selective toxicity of neonicotinoids attributable to specificity of insect and mammalian nicotinic receptors. *Annu Rev Entomol*, 48,339-364. doi:10.1146/annurev.ento.48.091801.112731
- Tong, Z., Duan, J., Wu, Y., Liu, Q., He, Q., Shi, Y., ... (2018). A survey of multiple pesticide residues in pollen and beebread collected in China. *Science of The Total Environment*, 640, 1578-1586.
- Toptancı, İ., Bayrak, A. (2012). Turunçgil Ballarında Pestisit Kalıntı Düzeylerinin Belirlenmesi. *Akademik Gıda*, 10(3), 22-25.

- Tremolada, P., Mazzoleni, M., Saliu, F. (2010). Field Trial for Evaluating the Effects on Honeybees of Corn Sown Using Cruiser and Celest xl Treated Seeds. *Bull Environ Contam Toxicol*, 85, 229–234. doi:10.1007/s00128-010-0066-1
- Tutkun, E., Boşgelmez, A. (2003). Bal Arısı Zararlıları ve Hastalıkları Teşhis ve Tedavi Yöntemleri. Bizim Büro Basımevi. Ankara.
- TÜİK, (2021). <http://www.tuik.gov.tr/>, [Erişim Tarihi: 03.05.2021]
- Uçak, A.B., Gençođlan, C., Cil, A., İnal, B. (2017). Identification Of Drought Resistant Sunflower Genotypes (*Helianthus Annuus L.*). *Fresenius Environmental Bulletin*, 26(11), 6780-6790. doi:10.1016/j.feb.2017.09.008
- USDA, (2021). <https://plants.sc.egov.usda.gov/java/>, [Erişim Tarihi: 17.01.2022]
- Ünal, H.H., Oruç, H.H., Sezgin, A., Kabil, E. (2019). Türkiye’de 2006-2010 yılları arasında, bal arılarında görülen ölümler sonrasında tespit edilen pestisitler. *Uludag Bee Science*, 10 (4), 119-125.
- Whitehorn, P. R., O’Connor, S., Wackers, F. L., Goulson, D. (2012). Neonicotinoid pesticide reduces bumble bee colony growth and queen production. *Science*, 336, 351–352. doi: 10.1126/science.1215025
- Wiest, L., Buleté, A., Giroud, B., Fratta, C., Amic, S., Lambert, O., Pouliquen, H., Arnaudguilhem, C. (2011). Multi-residue analysis of 80 environmental contaminants in honeys, honeybees and pollens by one extraction procedure followed by liquid and gas chromatography coupled with mass spectrometric detection. *J Chromatogr A*, 1218(34), 5743-5756. doi: 10.1016/j.chroma.2011.06.079
- Wirtz, I. P., Hauer-Jákli, M., Schenke, D., Ladewig, E., Märländer, B., Heimbach, U., Pistorius, J. (2018). Investigations on neonicotinoids in guttation fluid of seed treated sugar beet: Frequency, residue levels and discussion of the potential risk to honey bees. *Crop Prot*, 105, 28–34.
- 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(2), 311–321. doi:10.1002/etc.3281

- Yalçın, M., Turgut, C. (2016). Bal Arılarında Koloni Kaybı. *Journal of Adnan Menderes University Agricultural Faculty*, 13(1), 151–157. doi: 10.25308/aduziraat.278388
- Yücel, C. (2017). *Ankara İli Ayçiçeği Ekiliş Alanlarında Zararlı Avrupa Ayçiçeği Güvesi (Homoeasoma nebulellum (Den.&Schiff.) (Lepidoptera: Pyralidae)'nin Biyolojisi ile Doğal Düşmanlarının Belirlenmesi ve Mücadele Olanakları Üzerine Araştırmalar*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zadra, C., Marucchini, C., Zazzerini A. (2002). Behavior of Metalaxyl and Its Pure R - Enantiomer in Sunflower Plants (*Helianthus annus*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(19), 5373-5377. doi:10.1021/jf020310w



T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİLİMSEL ETİK BEYANI

“Ayçiçeğinde Kullanılan Tohum İlaçlarının Bal Arılarına Olan Etkilerinin Belirlenmesi” başlıklı Yüksek Lisans tezindeki bütün bilgileri etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiz atıf yaptığımı bildiririm. İfade ettiklerimin aksi ortaya çıktığında ise her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Fadime CİVLEZ

12/05/2022