



T. C.

ORDU ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI POLEN ÇEŞİTLERİNDE PESTİSİT KALINTILARININ
HR-LCMS VE GC-MS/MS İLE BELİRLENMESİ**

NESLİHAN ÇAKICI

DOKTORA TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ORDU 2021

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan ve kullanılan intihal tespit programının sonuçlarına göre; bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Neslihan ÇAKICI

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

BAZI POLEN ÇEŞİTLERİNDE PESTİSİT KALINTILARININ HR-LCMS VE GC-MS/MS İLE BELİRLENMESİ

Neslihan ÇAKICI

ORDU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ, 177 SAYFA

TEZ DANIŞMANI: Doç. Dr. Atilla ŞİMŞEK

Bu çalışmada, arıcılığın yoğun yapıldığı alanlarda kültürü yapılan bazı bitkilerden elde edilen arı polenlerindeki pestisit kalıntılarının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda Edirne, Tekirdağ, Afyonkarahisar ve Antalya'dan 2018-2019 yıllarında, her yıl her bitkiden 10 adet olmak üzere toplamda 80 adet narenciye, haşhaş, kanola ve ayçiçeği poleni temin edilmiştir. Mikroskopik analizlerle tanımlanan polenlerde; polen, nem miktarı, kül miktarı, pH, protein miktarı, prolin miktarı, şeker kompozisyonu, mineral madde kompozisyonu ve pestisit kalıntı analizleri yapılmıştır. Pestisit kalıntı analizlerinde HR-LCMS ve GC-MS/MS cihazları kullanılmıştır.

Polen çeşitlerinde pH, nem, kül, glukoz, sakkaroz, maltoz, trehaloz içeriği, fruktoz ve glukoz toplamı, fruktoz/glukoz oranı ($p < 0.01$), toplam protein ve prolin miktarındaki ($p < 0.05$) değişimde yıl ve çeşit etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Çeşitlere ait polenlerde fruktoz miktarındaki değişim istatistiksel olarak anlamlı olmamakla birlikte ($p > 0.05$) numunelerde melezit ve melezitöz tespit edilememiştir. Çalışmada araştırılan kimyasal özelliklerden nem, kül ve protein içeriği TS 10255 Polen Standartında belirtilen değerlere uygundur.

Mineral madde kompozisyonu analizinde polen örneklerinde toplamda 27 element araştırılmıştır. Potasyum, çalışmadaki tüm polen çeşitlerinde predominant mineraldir. Na, Mg, Al, Ca, Mn, Fe, Zn ve Cu elementleri numunelerde makro düzeyde belirlenirken; Ba, Be, Cr, Se, Sr, Ag, Cd, Tl, Pb, Si, V, Ni, Sb, Co, As ve Mo elementleri ise mikro elementler olarak belirlenmiştir. Tüm polen çeşitlerine ait örneklerde Ti elementine rastlanmazken, V elementinin polenlerde çeşit ve yıla göre değişim göstermediği gözlemlenmiştir.

2018 ve 2019 yıllarında elde edilen narenciye, haşhaş, kanola ve ayçiçeği polenlerinde yapılan pestisit kalıntısı çalışmasında 408 aktif bileşen kalıntısı araştırılmıştır. 80 adet polen numunesinde 27 farklı aktif bileşene rastlanmıştır. Tespit edilen aktif bileşenlerin 13 tanesi fungusit, 9 tanesi insektisit, 4 tanesi herbisit ve 1 tanesi nematostiktir. Örneklerde belirlenen 27 aktif bileşenden imazapic, triadimefon ve tridemorph yasaklı, diğer 24 aktif madde ise ruhsatlıdır. Bu bileşenlerin 5 tanesi organik fosforlu ve 1 tanesi de neonikotinoid grubu aktif bileşenlerdir.

Polenlerin %70'i en az 1 aktif madde ile kontamine edilmiştir. Tau-fluvalinate tüm gruplarda en sık rastlanan aktif bileşen olmuştur. Tau-fluvalinate toplam polen numunelerinin %38.75'inde belirlenmiştir. En çok aktif madde çeşitliliğine sahip grup 17 aktif madde ile kanola poleni grubudur. 8 polen numunesi organik fosforlu pestisit içermesi sebebiyle TS 10255 Polen Standartına uymamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kalıntı, Mineral Madde İçeriği, Polen, Pestisit, QuEChERS.

ABSTRACT

DETERMINATION OF PESTICIDE RESIDUES IN SOME TYPES OF POLLENS WITH HR-LCMS AND GC-MS/MS

Neslihan ÇAKICI

ORDU UNIVERSITY INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

FOOD ENGINEERING

PHD THESIS, 177 PAGES

SUPERVISOR: Assoc. Prof. Dr. Atilla ŞİMŞEK

This study aims to examine the pesticide residues in pollen obtained from some cultivated plants in lands used intensively for beekeeping. For this purpose, a total of 80 citrus, poppy, canola and sunflower pollen samples were collected from Edirne, Tekirdağ, Afyonkarahisar and Antalya in 2018-2019, 10 samples from each plant and year. Moisture content, ash content, pH, protein amount, proline amount, sugar composition, mineral content analysis and pesticide residue analyzes were completed for the pollen samples that identified by microscopic analysis. HR-LCMS and GC-MS/MS were used for pesticide residue analysis.

Year and variety interaction were statistically significant in pH measure, the content of moisture, ash, glucose, sucrose, maltose, trehalose, the total amount of fructose and glucose, the ratio of fructose/glucose ($p<0.01$), the amount of total protein and proline ($p<0.05$) in pollen varieties. Even though fructose content variation of pollen samples was not statistically significant ($p>0.05$), melebiose and melositose were not detected in the samples. The moisture, ash, and protein content of pollen samples were in accordance with the TS 10255 Pollen Standard.

A total of 27 different elements were scanned in pollen samples in mineral content analysis. Potassium was the predominant mineral in all pollen samples in the study. Na, Mg, Al, Ca, Mn, Fe, Zn and Cu were determined in the samples at the macro level while Ba, Be, Cr, Se, Sr, Ag, Cd, Tl, Pb, Si, V, Ni, Sb, Co, As and Mo were determined as micro level. Ti was not found in any of the samples, and the amount of V did not show any differences in pollen samples according to the variety and year.

408 active components were scanned by doing pesticide residue assay conducted in citrus, poppy, canola and sunflower pollen obtained in 2018 and 2019. 27 different active components were found in 80 pollen samples. 13 of the detected active components are fungicides, 9 of them are insecticides, 4 of them are herbicides and 1 of them is nematicides. Three of the 27 active components were identified in the samples, imazapic, triadimefon and tridemorph are unlicensed, while the other 24 active components are licensed. 5 of these components are organic phosphorus and one of them is neonicotinoid component.

70% of the pollen is contaminated with at least 1 active component. Tau-fluvalinate was the most common active component in all groups. Tau-fluvalinate was detected in 38.75% of the total pollen samples. 17 active components were found in canola pollen group which was the highest contaminated. 8 pollen samples are out of the TS 10255 Pollen Standard because of having organic phosphorus pesticides.

Keywords: Mineral Element Content, Pollen, Pesticide, QuEChERS, Residue.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanması, yürütülmesi ve sonuçların değerlendirilmesinde derin bilgi birikimiyle her zaman bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Atilla ŞİMŞEK'e içtenlikle teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitim hayatım boyunca engin bilgi ve tecrübelerinden daima faydalandığım, yoluma ışık tutan hocam Sayın Prof. Dr. M. İrfan AKSU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmanın en başından itibaren her aşamasında bilgilerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Zekai TARAKÇI ve Sayın Doç.Dr. Hüseyin ŞAHİN'e değerli katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın gerçekleşmesi için Arıcılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü laboratuvarlarının tüm imkanlarını sunan Enstitü Müdürü Sayın Feyzullah KONAK ve Enstitü Yönetimine, analizlerin her aşamasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Gıda Teknolojisi Bölümü personellerine, pestisit kalıntı analizlerinin yapılmasındaki katkılarından dolayı Sayın Halil KOCABAŞ'a ve tezin her aşamasındaki desteklerinden dolayı Sayın Arş. Gör. Emre TURAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bütün çalışmalarım boyunca sabırla yanımda olan, maddi ve manevi destekleriyle her zaman varlıklarımı hissettiğim kıymetli babama ve aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ BİLDİRİMİ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİL LİSTESİ	VII
ÇİZELGE LİSTESİ	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	IX
EKLER LİSTESİ	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Polen.....	3
2.1.1 Polenin Fizyolojik Özellikleri.....	3
2.1.2 Polenin Kimyasal Bileşimi.....	7
2.1.3 Polenin İnsan Beslenmesi ve Sağlığına Etkileri.....	11
2.1.4 Polenin Muhafaza Koşulları.....	12
2.2 Pestisitler.....	14
2.2.1 Pestisitlerin Sınıflandırılması.....	18
2.2.1.1 Organik Klorlu Pestisitler.....	21
2.2.1.2 Organik Fosforlu Pestisitler.....	23
2.2.1.3 Karbamatlar.....	24
2.2.1.4 Neonikotinoidler.....	24
2.2.2 Pestisitlerin Arı Ürünlerine Bulaşma Yolları.....	25
2.2.3 Polenlerin Temin Edildiği Bitki Florası ve Pestisit Kullanımı.....	26
2.2.3.1 Narenciye ve Pestisit Kullanımı.....	26
2.2.3.2 Haşhaş ve Pestisit Kullanımı.....	28
2.2.3.3 Kanola ve Pestisit Kullanımı.....	29
2.2.3.4 Ayçiçeği ve Pestisit Kullanımı.....	30
2.2.4 Polenlerde Yapılan Pestisit Çalışmaları.....	32
3. MATERYAL ve YÖNTEM	37
3.1 Materyal.....	37
3.2 Yöntem.....	37
3.2.1 Polende Morfolojik Analiz.....	37
3.2.1.1 Gliserin-Jelatin Hazırlanması.....	37
3.2.1.2 Polen Preparatlarının Hazırlanması.....	37
3.2.2 Kimyasal Analizler.....	38
3.2.2.1 Nem Analizi.....	38
3.2.2.2 Kül Analizi.....	38
3.2.2.3 pH Analizi.....	38
3.2.2.4 Protein Tayini.....	38
3.2.2.5 Prolin Miktarı Analizi.....	39
3.2.2.6 Şeker Kompozisyonu Analizi.....	40
3.2.2.7 Mineral Madde Analizi.....	41
3.2.2.8 Pestisit Kalıntı Analizi.....	42

3.2.2.8.1 Standartların Hazırlanması.....	42
3.2.2.8.2 Örneklerin Ekstraksiyonu.....	42
3.2.2.8.3 Matriks Etkisi ve Geri Kazanım.....	43
3.2.2.8.4 HR-LCMS Koşulları	44
3.2.2.8.5 GC-MS/MS Şartları	45
3.2.3 Deneme Planı ve İstatistiksel Analizler	46
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	47
4.1 Polenlerin Morfolojik Özellikleri.....	47
4.2 Kimyasal Analizler.....	49
4.2.1 Nem Miktarı	49
4.2.2 pH Değeri.....	52
4.2.3 Kül Miktarı.....	53
4.2.4 Toplam Protein Miktarı.....	55
4.2.5 Prolin Miktarı	57
4.2.6 Şeker Kompozisyonu	59
4.2.7 Mineral Madde Kompozisyonu	66
4.2.7.1 Makro Elementler.....	66
4.2.7.2 Mikro Elementler	79
4.2.8 Pestisit Kalıntı Analiz Sonuçları	95
4.2.8.1 Narenciye Poleni	95
4.2.8.2 Kanola Poleni	97
4.2.8.3 Haşhaş Poleni	99
4.2.8.4 Ayçiçek Poleni	101
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	107
6. KAYNAKLAR	111
EKLER	126
ÖZGEÇMİŞ	178

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Tam Çiçek Yapısı	4
Şekil 2.2 Amentum Durumundaki Erkek Çiçek Erkek Çiçek	4
Şekil 2.3 Anterin enine kesiti: A. Genç bir anterden enine kesit B. Olgun anterden enine kesit	5
Şekil 2.4 Ülkemizde illere göre tarım ilacı kullanım yoğunluğu.....	16
Şekil 4.1 Narenciye (<i>Citrus spp.</i>) poleni ve polenlere ait mikroskopik görüntüler ...	48
Şekil 4.2 Kanola (<i>Brassica napus</i>) poleni ve polene ait mikroskopik görüntüler	48
Şekil 4.3 Haşhaş (<i>Papaver somniferum</i>) poleni ve polene ait mikroskopik görüntüler...48	
Şekil 4.4 Ayçiçek (<i>Helianthus annuus</i>) poleni ve polene ait mikroskopik görüntüler...48	
Şekil 4.5 Nem Miktarı Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	51
Şekil 4.6 pH Değeri Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	52
Şekil 4.7 Kül Miktarı Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	54
Şekil 4.8 Toplam Protein Miktarı Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	56
Şekil 4.9 Prolin Miktarı Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	58
Şekil 4.10 Fruktoz İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	61
Şekil 4.11 Glukoz İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	61
Şekil 4.12 Fruktoz+Glukoz Toplamı Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	62
Şekil 4.13 Fruktoz/Glukoz Oranı Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu.....	63
Şekil 4.14 Sakkaroz İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu.....	64
Şekil 4.15 Maltoz İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	65
Şekil 4.16 Trehaloz İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	66
Şekil 4.17 Potasyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu.....	69
Şekil 4.18 Kalsiyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	70
Şekil 4.19 Magnezyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu.....	71
Şekil 4.20 Demir İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	73
Şekil 4.21 Sodyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	74
Şekil 4.22 Çinko İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	75
Şekil 4.23 Mangan İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu.....	77
Şekil 4.24 Bakır İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu.....	78
Şekil 4.25 Berilyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu.....	83
Şekil 4.26 Gümüş İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	84
Şekil 4.27 Kadmiyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu.....	85
Şekil 4.28 Talyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	87
Şekil 4.29 Krom İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	88
Şekil 4.30 Silisyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	90
Şekil 4.31 Selenyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu.....	91
Şekil 4.32 Kurşun İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	92
Şekil 4.33 Stronsiyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu	94
Şekil 4.34 Aktif Maddelerin Polen Örneklerinde Toplamda Görülme Sıklığı	104
Şekil 4.35 Polen Çeşitlerine Ait Toplam Bulaşık Numune Sayısı	104
Şekil 4.36 Polen Örneklerinde Toplam Bulaşan Aktif Madde Durumu	105

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Pestisit Çeşitleri ve Hedef Organizmaya Göre Kullanım Amaçları	19
Çizelge 2.2	Pestisitlerin Gruplandırılması	20
Çizelge 3.1	Numune Sayısı ve Yıllara Göre Dağılımı	37
Çizelge 3.2	Protein Tayin Cihazı Çalışma Koşulları	39
Çizelge 3.3	HPLC Çalışma Koşulları	41
Çizelge 3.4	ICP-MS Çalışma Koşulları	42
Çizelge 3.5	Mikrodalga Yakma Ünitesi Çalışma Koşulları	42
Çizelge 3.6	Pestisit Analizi Kalibrasyon Noktaları	44
Çizelge 3.7	HR-LCMS Cihazı LC Çalışma Koşulları	44
Çizelge 3.8	Pompanın Çalışma (Gradient) Programı	45
Çizelge 3.9	HR-LCMS Cihazı MS Çalışma Koşulları	45
Çizelge 3.10	HR-LCMS Cihazı Pestisit Kalıntı Analizi Metot Çalışma Koşulları ...	45
Çizelge 3.11	GC-MS/MS Cihazı Çalışma Koşulları	46
Çizelge 3.12	Kolon sıcaklık programı	46
Çizelge 4.1	Polenlerin Morfolojik Özellikleri	47
Çizelge 4.2	Polen Çeşitlerinin Kimyasal Özelliklerine Ait Varyans Analiz Sonuçları	50
Çizelge 4.3	Polen Çeşitlerinde Nem Miktarının YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi	51
Çizelge 4.4	Polen Çeşitlerinde pH Değerinin YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi	52
Çizelge 4.5	Polen Çeşitlerinde Kül Miktarının YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi	53
Çizelge 4.6	Polen Çeşitlerinde Toplam Protein Miktarının YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi	55
Çizelge 4.7	Polen Çeşitlerinde Prolin Miktarının YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi	57
Çizelge 4.8	Polen Çeşitlerinde Şeker Kompozisyonunun YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi	60
Çizelge 4.9	Polen Çeşitlerinin Makro Elementlerine Ait Varyans Analiz Sonuçları	67
Çizelge 4.10	Polen Çeşitlerinde Makro Elementlerin YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi	68
Çizelge 4.11	Polen Çeşitlerinin Mikro Elementlerine Ait Varyans Analiz Sonuçları	80
Çizelge 4.12	Polen Çeşitlerinde Mikro Elementlerin YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi	81
Çizelge 4.13	Narenciye Polenlerinde Tespit Edilen Aktif Maddeler	96
Çizelge 4.14	Kanola Polenlerinde Tespit Edilen Aktif Maddeler	98
Çizelge 4.15	Haşhaş Polenlerinde Tespit Edilen Aktif Maddeler	100
Çizelge 4.16	Ayçiçeği Polenlerinde Tespit Edilen Aktif Maddeler	102

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

BHC	: Benzen Hekza Klorür
BKÜ	: Bitki Koruma Ürünleri
DDA	: Bis – p – klorofenil asetik asit
DDD	: Diklor Difenil Diklorometan
DDE	: 1,1-dikloro-2,2-bis (p-klorofenil) etilen
DDT	: Dikloro Difenil Trikloroethan
EDTA	: Etilen Diamin Tetra Asetik Asit
GABA	: Gama Amino Bütirik Asit
GC-EI-TOF-MS	: Gaz Kromatografisi-Elektrosprey İyonizasyon Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometrisi
GC-MS/MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
GPC	: Jel Permeasyon Kromatografisi
HCA	: Hiyerarşik Küme Çözümleme
HCB	: Hekza Kloro Benzen
HCH	: Hekza Kloro Hekzan
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HR-LCMS	: Yüksek Çözünürlüklü Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
LC-MSMS	: Sıvı Kromatografisi- Kütle Spektrometresi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
LC/QTOF-MS	: Sıvı Kromatografisi/Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi
mL	: Mililitre
mg	: Miligram
µg	: Mikrogram
MRL	: Maksimum Kalıntı Limiti
PCA	: Temel Bileşen Analizi
QuEChERS	: Hızlı, Kolay, Ucuz, Etkili, Sağlam, Güvenilir

EKLER LİSTESİ

Sayfa

EK 1: HR-LCMS Cihazında Taranan Aktif Maddeler ve Özellikleri.....	127
EK 2: GC-MS/MS Cihazında Taranan Aktif Maddeler ve Özellikleri.....	136
EK 3: Aktif Maddelerin Orbitrap Cihazındaki Özellikleri.....	140
EK 4: Aktif Maddelerin GC-MS/MS Cihazındaki Özellikleri.....	154
EK 5: HR-LCMS Cihazına Ait Pozitif ve Negatif Kalibrasyon Spektrumları.....	160
EK 6: HR-LCMS Pestisit Analizi Metodu Tune Page	161
EK 7: HR-LCMS Cihazına Ait Örnek Aktif Madde Kromatogramları	162
EK 8: HR-LCMS Cihazında Tespit Edilen Aktif Maddelerin Kalibrasyon Eğrileri....	163
EK 9: GC-MS/MS Cihazına Ait Örnek Aktif Madde Kromatogramları	171
EK 10: GC-MS/MS Cihazında Tespit Edilen Aktif Maddelerin Kalibrasyon Eğrileri.	174
EK 11: Şeker Kompozisyonu Analizine Ait Örnek Kalibrasyon Eğrisi	176
EK 12: Şeker Kompozisyonu Analizine Ait Örnek Kromatogram.....	177

1. GİRİŞ

Türkiye'nin zengin bitki örtüsü, farklı iklim kuşakları ve sahip olduğu ekoloji arıcılığın gelişmesine büyük katkı sağlamaktadır. Ülkemizde, sahip olduğu geniş bitki gen kaynaklarından dolayı tüm bölgelerde arıcılık ve bal üretimi yapılmaktadır. Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de gelişme gösteren ve yaygın olarak yapılan arıcılık çalışmaları neticesinde üretilen bal, arı sütü, polen ve propolis gibi ticari ürünler hem iç piyasada hem dış piyasada pazar bulabilmekte ve yerli ekonomiye önemli katkılar sağlamaktadır (Şahinler, 2000; Yeter, 2007; Canbay ve ark., 2012).

Arı poleni, bal arılarının larva dönemi sonrası yavru yetiştirmesinde ayrıca gençlik dönemlerinde dokularının, salgı bezlerinin, kaslarının ve diğer organlarının yeterince gelişmesinde gerekli olan protein, sterol, lipit, vitamin ve mineralleri sağlayan, çiçekli bitkilerin erkek organlarında meydana gelen üreme hücreleridir (Silici, 2014).

Polen, insan gıdası olarak da günlük protein, vitamin ve mineral madde gereksinimini karşılamak amacıyla doğrudan bir besin maddesi olarak kullanılabilir (Sorkun ve ark., 2010). Polen, ayrıca içerdiği C ve E vitaminleri, beta-karoten, fenolik asit ve flavonoidler ile doğal antioksidant kaynağıdır (Silva ve ark., 2006).

Dünya nüfusunun gıda gereksiniminin karşılanması günümüzde en çok üzerinde durulan konuların başında gelir. Bunun için ülkeler, birim alandan elde edilen ürün miktarını artırmak için modern teknikleri ve girdileri kullanmaktadırlar. Zararlıların, bitki hastalıklarının ve yabancı otların sebep olduğu ürün kayıplarının doğal denge ve çevreye gerekli önemin verilerek en aza indirgenmesi zorunluluğu vardır. Bu noktada, zirai mücadele ve pestisitler önem kazanmaktadır (Çetinkaya, 2020). Fakat zirai mücadele ilaçları verimin arttırılmasında büyük rol oynasa da istenmeyen bazı yan etkileri de beraberinde getirmektedir. Tekniğine uygun olmayan, bilinçsizce yapılan pestisit uygulamaları ile insan, hayvan ve çevre sağlığı tehdit edilmektedir. Sonuçta zirai ilaç kalıntıları ile gıda, su, toprak, hava ve yabani hayat olumsuz etkilenmekte, önemsiz bazı zararlılar ana zararlı konumuna geçmekte, hedef

alınan zararlılarda direnç oluşmakta, yararlı organizmaların öldürülmesiyle doğal denge bozulmakta ve bitkilerde fitotoksisite görülmektedir (Yavuz, 2007).

Diğer taraftan, pestisitler çevre kirliliğinin yanı sıra, özellikle gıdalarda bıraktıkları kalıntılar sonucu insan sağlığını olumsuz etkilemektedir (Canbay ve ark., 2012). Bu nedenle arıcılık ürünlerinde pestisitlerin belirlenmesi tüketici sağlığının korunması açısından önem kazanmaktadır (Toptancı, 2013).

Arı poleni, radyoaktif elementler, ağır metaller ve pestisitlerden kaynaklı çevre kirliliğinin biyo-belirteci olarak kullanılmaktadır (Barganska ve ark., 2013). Bu özelliğinden dolayı, insan sağlığına sağlamış olduğu faydaları her geçen gün biraz daha aydınlanan, böylece apiterapik önemi ve gıda takviyesi olarak da tüketimi giderek artan polen, çalışma konusu olarak tercih edilmiştir. Bu çalışmada, Türkiye’de arıcılığın yaygın yapıldığı yerlerden ve arıcılıkta yoğun olarak tercih edilen floradan iki farklı dönemde (2018-2019) alınan polen örneklerinde pestisit kalıntılarının kalitatif ve kantitatif analizi HR-LCMS (yüksek çözünürlüklü sıvı kromatografisi-kütle spektrofotometresi) ve GC-MS/MS (gaz kromatografisi-kütle spektrofotometresi) cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca pestisit kalıntılarının HR-LCMS ve GC-MS/MS cihazları ile belirlenmesine yönelik yapılan bu çalışma ile ülkemizde arı poleninde ilk kez pestisit çalışması yapılmıştır. Dünya literatürüne de bakıldığında polende HR-LCMS kullanılarak tespit edilmiş herhangi bir pestisit kalıntı çalışmasına rastlanmamıştır. Bu bağlamda literatüre katkısı bulunacak olan bu çalışmanın, ülkemizdeki pestisit kalıntı çalışmalarına ve çeşitli işleme teknikleri ile gıdalardaki kalıntı düzeyinin azaltılmasına yönelik yapılacak çalışmalara kaynak teşkil edeceği düşünülmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Polen

2.1.1 Polenin Fizyolojik Özellikleri

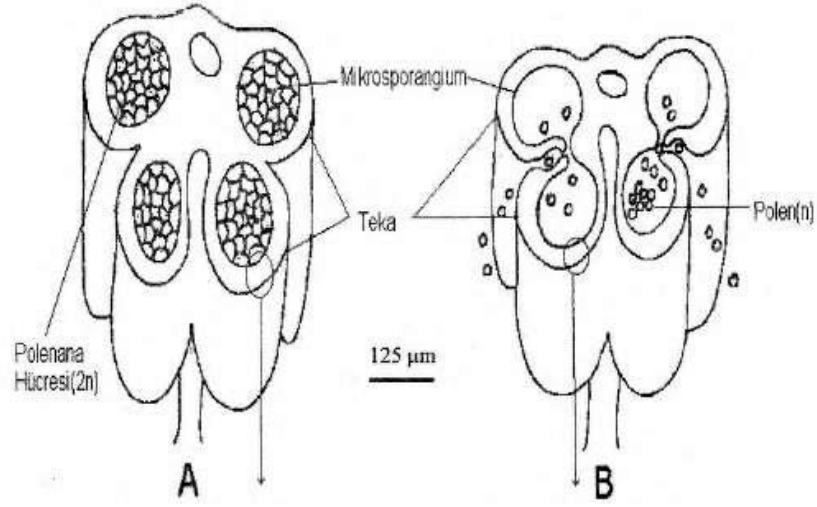
Balarılarının çiçekler arasında polen taşıdıkları ilk olarak Arthur Dobbs tarafından 1950’li yıllarda keşfedilmiştir. İlk olarak “polen” kelimesi 1760 yılında İsveçli botanikçi Linne tarafından kullanılmıştır. Polen, Latince’de “ince toz, un” anlamına gelmektedir.

Persler, Çinliler, Yunanlılar, Mısırlılar ve Amerika yerlileri tarafından eski zamanlarda tüketildiği tahmin edilen polenin kullanımına ilişkin kaynaklar oldukça yetersizdir. Bilinen en eski kayıtlarda, polenin İspanya’da, Yahudi ve Arap doktorlar tarafından ilaç olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Yahudi doktor Maimonides Mısır Sultanlığı’nda (1135-1204) poleni yatıştırıcı bir tonik olarak tavsiye etmiş, 1200’lü yılların başında ise İbn el-Beithar poleni mide, bağırsak ve kalp için faydalı olarak tanımlamış ayrıca afrodizyak etkisinin de olduğunu bildirmiştir (Sorkun ve ark, 2010).

Polen, çiçekli bitkilerde, çiçeklerin erkek üreme organlarının (stamen) üst kısmında bulunan anterlerin içindeki polen kesecikleri içerisinde yer alan, çiçeklerin erkek organlarınca üretilip, dişi organın döllenmesini sağlayan, bitkilerin erkek cinsiyet hücreleridir (bitkinin mikrosporu). Bu mikrosporlar, tohumla üreyen çiçekli bitkilerde erkek gametin içeriğinin dişi gamete güvenli bir şekilde taşınmasını sağlayan erkek üreme birimidir. Bunlar ya erkek çiçekler tarafından ya da hermafrodit çiçeklerde erkek organlar tarafından oluşturulurlar (Anonim, 2006).

Stamenler, hermafrodit (tam çiçekler) çiçeklerde, çiçek yapısının iç kısmında iki veya daha fazla sayıda bulunur. Bir stamen, filament (sapçık) ve anter (başçık) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır (Şekil 2.1). Polenler, anterde meydana gelir (Silici, 2015).

Mikrosporangiumdaki polen ana hücreleri ($2n$) sırasıyla mayoz ve mitoz bölünme geçirerek polen tanelerini (n) meydana getirirler. Genç bir anterin çeper yapısı içteki dokuları koruyan epidermis ve onun altında henüz kalınlaşmamış endotesyum tabakasından oluşmaktadır. Olgun anterde ise endotesyum tabakasında lifli kalınlaşmalar görülmekte ayrıca kohezyon ile anterlerin açılması ve olgun polen tanelerinin dışarıya atılmasını sağlar. Anterlerin enine kesitleri Şekil 2.3'teki gibidir (Pınar ve ark., 2003; Silici, 2015). Anterlerin enine kesitleri Şekil 2.3'teki gibidir (Pınar ve ark., 2003).



Şekil 2. 3 Anterin enine kesiti: A. Genç bir anterden enine kesit
B. Olgun anterden enine kesit

Polenler dıştan farklı şekil ve görünümlere sahip bir tabaka (ekzin) ile çevrilidir. Yüksek bitkilerde genellikle selüloz ve pektinden oluşan bu tabakanın dayanıklılığından dolayı polen, fosil içerisinde milyonlarca yıl hiç değişime uğramadan kalabilmektedir. Polenlerdeki bu tabaka üzerinde gözenekler bulunur ve bu yapı sayesinde polen çimlenebilmekte ve içerisindeki besin maddelerinin dışarı çıkması mümkün olmaktadır. Polenin iç kısımda ise proteince zengin hücre ve çekirdek yer almaktadır (Güler, 2006; Öder, 2006; Genç ve Dodoloğlu, 2011).

İşçi arı bitki üzerinden polen tanelerini doğrudan bilinçli bir şekilde kendisi toplayabilmektedir (Güler, 2006). Kovandan polen toplamak için çıkan işçi arının uçuşu esnasında sürtünmenin etkisiyle tüyleri pozitif elektrik yüküyle yüklenmektedir. Çiçeğin negatif elektrik yüküyle yüklü olması nedeniyle balarısı çiçeğe konduğu zaman polenler vücuduna yapışmaktadır (Korkmaz, 2015a, 2015b, 2016). Bu nedenle

bal arılarının toraksında toplanan polenin iki katı kadar abdomeninde toplanmaktadır (Korkmaz, 2016). Böylece bal arısının polinasyon yapmadan sadece nektarı alarak çiçekten ayrılmasının önüne geçilmektedir (Korkmaz, 2015b).

Polenlerin dış kısmında yer alan ve koku üreten bileşikler havada kolaylıkla dağılması nedeniyle hayvanlar ve insanlar tarafından kolaylıkla algılanmaktadır. Özellikle böceklerle tozlaşan bitkilerde, böcekleri cezbedici lipid ve karotenoid bileşimine sahip olan ve UV ışınlarının zararlı etkisine karşı poleni koruyan polenkitinin, polene koku veren madde olduğu tahmin edilmektedir (Szalai, 2000; Pınar ve ark., 2003).

Çoğunlukla bal arıları bitki çiçeğine temas ile vücut kıllarına yapışan polen tanelerini, üzerinden orta bacaklarındaki fırça ile toplamaktadırlar. Polen tanelerinin birbirine yapışması, nemlenmesi ve kolay muhafaza edilmesi amacıyla ağızlarından çıkardıkları nektar veya balla, karbonhidrat ve glukoz oksidaz gibi enzimler ekleyerek arka bacaklarındaki korbikula denen polen sepetçisinde biriktirmektedirler. Bunlar poleni peletler halinde koloniye taşımak için özel değişimlere uğramış organlardır. Arka bacaklarındaki polenleri de bu bacadaki fırça ve özel kısımlarla (tarak) ve bacaklarını birbirine sürterek polen sepetine yerleştirmektedirler. Bu işlem bazen arı havada uçarken bile devam etmektedir. Uçuştaki arılar sadece polen yüklü olarak kovana dönebildiği gibi, aynı uçuşta hem polen hem de nektar yüklü olarak da dönebilmektedirler (Güler, 2006; Korkmaz, 2015a, 2015b, 2016).

Polen, kovanlardan polen tuzağı olarak adlandırılan ve çok basit yapıda olan düzeneklerle alınmaktadır. Polen üretiminde çok değişik dizayna sahip polen tuzak modelleri mevcuttur. Kovana monte edilmiş yerine ve yapısına göre de değişiklik arz eden polen tuzakları, genelde çalışma prensipleri aynı olan, işçi arıların kanat, bacak ve diğer organlarına zarar vermeyecek özellikteki ızgara levha ve çekmece kısımlarından oluşan yapılardır (Güler, 2006; Saygı, 2010; Sorkun ve ark., 2010). Polen yüklü işçi arı uçuştan döndüğünde tuzaktan geçerken polen yükleri, bacakları üzerinden tuzağa düşmekte ve polen birikme bölgesinde birikmektedir. Birikme kapları güneş ışınlarına, yağış ve rüzgara karşı korunaklı yerde olmalıdır. Bir arı kolonisinden günlük ortalama 30-300 g arasında değişen miktarlarda polen elde

edilebilmektedir. Mevsimin tamamında ise koloni başına ortalama verim 2-3 kg kadardır (Güler, 2006).

Polen tanesinin çapı 6-300 µm arasında değişmektedir. Bununla birlikte her türlü şekil ve renkte polen tanesine rastlamak mümkündür. Polen rengi bitki türüne göre değişmekte çoğunlukla sarı renkte olmakla birlikte kırmızı, mor, pembe, eflatun, yeşil, siyah gibi farklı renklerde ve farklı tonlarda olmaktadır. Polene bu renkleri veren renk maddeleri karotenoidler olup, polenlerde klorofil bulunmamaktadır. Polenlerin yapıları da bitki türlerine göre değişmekte ve her bitki poleninin kendine özgü bir yapısı (yuvarlak, elipsoid, tetrad) bulunmaktadır. Polenlerin geometrik yapıları üzerinde apertürlerin sayısı ve pozisyonları büyük rol oynamaktadır. Polenin, şekli ve rengi bitki çeşidine göre değişiklik göstermektedir. Hatta aynı familyaya ait olan farklı bitki türlerinin bile polen şekli ve rengi birbirinden farklı olabilmektedir. Nadir de olsa alt tür ya da varyete düzeyinde bile farklılıklar olabilmektedir. Polenin bu özelliklerinden bitki cins ve türlerinin tanımlanarak taksonomik sınıflandırılmalarında yararlanılmaktadır. Ayrıca balın hangi bitki kaynaklı olduğu veya o bölgede esas nektar kaynağını oluşturan bitki tür ve çeşitleri polen yardımıyla belirlenmektedir (Anonim, 2006; Güler, 2006; Sorkun ve ark., 2010; Tutkun, 2011; Silici, 2020).

Polen, değişik ülkelerde ilaç olarak, polinasyon çalışmalarında, kozmetik alanda, besin maddesi olarak evcil hayvanların ve laboratuvar böceklerinin beslenmesinde, hava kirliliğinin izlenmesinde ve özellikle *Bombus* arılarının beslenmesinde kullanılmaktadır (Güler, 2006; Saygı, 2010). Ayrıca bazı gıdalara kalite ve besleme değerlerini artırmak amacıyla da polen katılmaktadır (Güler, 2006). Özellikle 1980 yılından bu yana yapılan çalışmalar arı polenlerinin, hava kirliliğini yansıtan metaller, ağır metaller ve radyo aktif maddeler bakımından önemli ipuçları verdiğini göstermektedir (Yaşar ve ark., 2005). Bir bölgede kullanılan pestisit çeşit ve düzeyini de benzer yöntemlerle saptamak mümkündür (Güler, 2006).

2.1.2 Polenin Kimyasal Bileşimi

İnsan sağlığı açısından önemli bileşenler içeren polenin kimyasal içeriği de morfolojik yapısı gibi bitkiden bitkiye farklılıklar göstermektedir. Ayrıca depolama metotları ve iklim koşulları da polenin içeriğinin değişmesinde etkili olmaktadır. Polenler bitki taksonlarına göre ayrılmadan kimyasal içeriği belirlendiğinde, elde

edilen veriler karmaşık olmakta ve bunların hangi bitki taksonuna ait polenle ilgili olduğu bilinmemektedir. Bu nedenle polen içeriği geniş bir aralıkta değişebilmektedir. Polenler yüksek derecede protein ve karbonhidrat kaynağı olmakla birlikte zengin mineral madde ve vitamin içeriğine de sahiptir. En az 18 amino asit içeren protein yapı genel olarak polenin %25'ini oluşturmaktadır. Bununla birlikte polen de çeşitli enzim ya da koenzim, mineral, yağ asidi, karbonhidrat ve hormonlar bulunmaktadır. Ayrıca polenin kalorisi düşüktür (Schmidt ve Buchmann, 1997; Güler, 2006; Sorkun ve ark., 2010). Sonuçta polen, esansiyel amino asitler, antioksidanlar, vitaminler, mineraller ve lipitler gibi yapısında bulunan biyoaktif bileşiklerin yüksek içeriği nedeniyle insan tüketimi için fonksiyonel bir gıda/gıda takviyesi olarak özellikle dikkat çekmektedir (Ares ve ark., 2020).

Polenin kimyasal yapısı botanik orijine bağlı olduğu gibi arı ırkına ve coğrafik orijine göre de değişim göstermektedir (Li ve ark., 2018).

Mikrobiyolojik ve organoleptik kalitenin yanında polende raf ömrünü de belirleyen nem içeriği, polenin kalitesi ve muhafazası açısından çok önemlidir. Nem miktarı polen türüne göre değişmekte, bazı polenler az su içerirken bazıları ise çok daha fazla su içerebilmektedir. Nem içeriği polenin toplanma zamanındaki atmosferik koşulları da kısmen yansıtmaktadır. Pazara sunulan polenler için arzulanan rutubet miktarı %2.5-7 arasındadır (Sorkun ve ark., 2010).

Polenin karakteristik özelliği yüksek protein içermesidir. Hem direkt bitkiden elde edilen hem de arıların topladığı polenlerde genellikle ham protein miktarı bitki türüne göre %7-40 arasında değişkenlik göstermektedir (Sorkun ve ark., 2010). Polen, toplamda 20 amino asidi yapısında önemli bir miktarda bulundurmakta ve ayrıca içeriğinde, özellikle insan beslenmesi için elzem olan metionin, lizin, treonin, valin, lösin, histidin, izolösin, fenilalanin ve triptofan gibi amino asitleri de yaklaşık %10 civarında bulundurmaktadır (Gardana ve ark., 2018; Bayram ve ark., 2021).

Doğada bulunan 20 amino asitten biri olan prolin, polendeki hakim amino asittir (Dominguez-Valhondo ve ark., 2011; Gardana ve ark., 2018; Bayram ve ark., 2021). Prolin, bitkilerde strese duyarlı amino asitlerden biridir. Bu nedenle farklı bitki türlerindeki prolin düzeyi birbirinden tamamen farklıdır. Ayrıca aynı bitki türünün

farklı coğrafya ve iklimlerde de farklı prolin düzeylerine sahip olduğu bilinmektedir. Böylece arının topladığı polende de prolin miktarı farklılık arz etmektedir (Nispet ve Kazak, 2013).

Polenlerde hakim amino asit sıralamasında prolinden (16.2-19.8 mg/g) sonra ikinci olarak arjinin (0.96-4.64 mg/g) gelmektedir (Gardana ve ark., 2018). Ayrıca nonprotein amino asit olan gama aminobütirik asit (GABA) (2329.81–5079.35 µg/g) de polenlerde yüksek miktarlarda bulunabilmektedir (Bayram ve ark., 2021).

Karbonhidratlar polenin ana bileşenlerindedir. Kuru ağırlığın %40-85'ini oluştururlar. Polende diğer karbonhidrat bileşenlerine kıyasla fruktoz daha yüksek miktarda bulunmakta, bunu glukoz ve sakkaroz izlemektedir. Oligosakkaritler ve polisakkaritler de arı poleninde çeşitli biyolojik fonksiyonların düzenlenmesine yardımcı olan çok önemli bileşenlerdir. Ayrıca, karbonhidratlar arı polenin botanik kökenini ayırt etmek için karakteristik markerlar olarak kabul edilirler (Li ve ark., 2018).

Polenin lipit içeriği 1-10 g/100 g arasında değişmektedir (Bogdanov, 2004). Lipit materyali polenin farklı kısımlarında lokalize olmakta, birçoğunda ise viskoz yapışkan yağ tabakası ekzini kaplamaktadır. Bununla birlikte, ekzin ve intin tabakalarında, mumlu esterlerin, uzun yağ asidi zincirlerinin ve alkollerin bulunduğu belirlenmiştir (Sorkun ve ark., 2010). Polen içeriğinde kaprik, linoleik, linolenik, palmitik, stearik, miristik ve oleik asit başta olmak üzere yaklaşık 16 adet yağ asidi bulunmaktadır. Yapısında kolesterol ve 7 adet sterol belirlenen polen, yüksek miktarda da mono, di, trigliserit ve esansiyel yağ asitlerini içermektedir (Güler, 2006; Brodschneider ve Crailsheim, 2010, Korkmaz, 2015b).

Toplam yağ asitleri bitkisel orijine göre değişiklikler göstermektedir. Farklı polen çeşitlerinde (yonca, hurma, kanola, sakız kabağı, ayçiçeği) yapılan çalışmada toplam yağ içeriği %2.20-6.13, doymuş yağ asitleri %33.83-52.23, doymamış yağ asitleri %47.74-66.15, doymamış yağ asitlerinin doymuş yağ asitlerine oranı 0.91-1.96, esansiyel yağ asitleri ise %11.54-36.19 arasında saptanmıştır. Çalışmada en yüksek esansiyel yağ asitleri (%36.19) ayçiçeği polenlerinde belirlenirken, yağ asitleri bakımından tüm örnekler arasında önemli farklılıklar mevcuttur. Polende yağ asidi

oranları çeşitlilik göstermektedir. Numunelerde oleik asit %14.24-49.08, palmitik asit %11.23-30.10, linolenik asit %8.79-29.82, stearik asit %4.72-29.28, linoleik asit %3.86-27.40 yüksek oranlarda belirlenirken, behenik asit %2.44-18.34, araşidik asit %3.00-9.28 ve lignoserik asit %9.36 düşük oranlarda tespit edilmiştir (Al-Kahtani, 2017).

Polende mineral madde içeriği iç ve dış etkilere bağlıdır (Yang ve ark., 2013). Polenin toplam mineral içeriği, 500-3000 mg/100 g arasında değişmekle birlikte sadece bitki kaynağına bağlı olmayıp aynı zamanda toprak, coğrafik köken gibi büyüme koşullarına da bağlıdır. Bu nedenle yüksek oranda değişkenlik göstermektedir (Bogdanov, 2004; Sorkun ve ark., 2010; Pohl ve ark., 2020a; b).

Polen normal olarak bitki dokularında bulunan temel elementlerin yanı sıra iz miktardaki minor elementleri de içermektedir. Yapılan çalışmalar K, Ca, Mg ve Fe'in polende en yaygın olarak bulunan elementler olduğunu göstermektedir. Polende, genellikle Na, K, Ca, Mg, Cl, B, Mo, Si, P, Fe, Cu, I, Mn, Co, Zn ve Ni gibi mineraller bulunmaktadır. Cu, Zn, Mn, K Mg, Fe ve Ca genellikle besinsel önemi olan elementlerdir. Bu elementlerden potasyum predominant element olup mineral içeriğin %59'unu, P, Ca, Na ve Mg ise toplamın %9.9'unu oluşturmaktadır. Ayrıca çinko miktarı diğer arı ürünlerine göre polende daha yüksek oranda tespit edilmiştir (Schmidt ve Buchmann, 1997; Serra-Bonvehi ve Escola-Jorda, 1997; Sorkun ve ark., 2010; Korkmaz, 2015b).

Alüminyum, titanyum, çinko ve nikel polende bulunan iz elementlerdir (Schmidt ve Buchmann, 1997; Korkmaz, 2015b). Stronsiyum da polende bulunan mineral maddeler içerisinde yer almaktadır (Kostić ve ark., 2015).

Polenin vitamin içeriği 20-100 mg/100 g arasında değişmektedir (Bogdanov, 2004). B vitaminlerince zengin olduğu bilinen polen ayrıca C vitamini (askorbik asit), A vitamini, D vitamini, E vitamini ve K vitamini içermektedir (Güler, 2006; Sorkun ve ark., 2010).

Vitaminler, toprak çeşidine, bölgeye, bitki çeşitliliğine, iklim ve işleme prosedürlerine göre farklılıklar göstermektedir (Arruda ve ark., 2013a; Al-Kahtani, 2017). Farklı bitkilerden elde edilen polenlerle yapılan çalışmalarda (yonca, hurma,

kanola, sakız kabağı, ayçiçeğı polenlerinde) vitamin B₃ (niasin) 0.04-0.77 mg/100g, vitamin B₆ (piridoksin) 0.03-0.77 mg/100 g, vitamin B₉ (folik asit) 0.03-2.33 mg/100 g, vitamin B₁₂ (kobalamin) 0.05-2.50 mg/100 arasında belirlenmiştir. Folik asit toplamda tespit edilen B grubu vitaminler içinde en yüksek orana sahip vitamindir. Sakız kabağı poleninde kobalaminin (%83.06), ayçiçek polenleri ise niasin ve pridoksinin en yüksek değeri gösterdiği belirtilmiştir (Al-Kahtani, 2017). Šaric' ve ark. (2009) laden, meşe, çiriş ve turpgiller ailesine ait polenlerden yaptıkları analizler sonucunda 3.44 mg/100g C vitamini, 12.80 mg/100g E vitamini, 11.90 mg/100g α karoten, 11.91 mg/100g β karoten, 10 mg/100g B₁, 0.44 mg/100g B₂ ve 0.30 mg/100g B₆ vitamini belirlemişlerdir.

Polenin HGH (insan büyüme hormonu), gonadotropin, auxin, brassin, gibberellin, kinin ve diğer birçok büyüme düzenleyicileri, steroid hormonu, flavonoidler, diastaz, fosfotaz ve amilaz gibi değerli enzimler ve renk maddeleri de içerdiği belirlenmiştir (Güler, 2006; Brodschneider ve Crailsheim, 2010; Sorkun ve ark., 2010; Korkmaz, 2015b). Polen yağda çözünen biyoaktif bileşiklerin, özellikle de karotenoidlerin potansiyel bir kaynağıdır (Silici, 2020).

2.1.3 Polenin İnsan Beslenmesi ve Sağlığına Etkileri

Araştırmalar, polenin proteince zengin, yağ oranının düşük, mineral ve vitaminler içeriğinin ise zengin olduğunu göstermektedir. İnsan vücudu için gerekli günlük minimum amino asit ihtiyacını 15 g polenin karşıladığı bildirilmiştir (Sorkun ve ark., 2010). Zn, Cu, Fe açısından zengin içeriği, K/Na oranının yüksek ve Na miktarının düşük olması poleni, elektrolitik dengenin sağlanması ve hipertansiyonun önlenmesinde önemli bir besin maddesi yapmaktadır (Sorkun ve ark., 2010; Dominguez-Valhondo ve ark., 2011).

Polenin insan beslenmesindeki yararı taze olarak tüketilmesiyle paraleldir. Uzun süre bekletilen polen besleme değerini kaybedeceğinden daha çok mevsimsel olarak tüketilmelidir. Polenin genel insan sağlığı üzerinde hücre yenilediği, fiziksel olarak performansı arttırdığı, iştah açtığı, canlılık verdiği, kan basıncını düzelttiği, antibakteriyel özelliği olduğu, güneşin zararlı ışınlarından koruyucu özelliği olduğu, polen alerjisi tedavisinde kullanıldığı ve soğuk algınlığına iyi geldiği bilinmektedir. En önemli özelliği, sinerjist etki yaparak, metabolizmanın sindirimini iyileştirmesidir.

Vücudu gençleştirip, organları ve bezleri uyararak yaşama direncini yükseltir ve böylece yaşam süresini uzatmaktadır (Sorkun ve ark., 2010).

Hücrelerde normal metabolizma sırasında oluşan ve oksitleyici özellikteki serbest radikaller hücrenin büyük ve önemli fonksiyonel molekülleri olan proteinlerini, hücre membranındaki lipidleri ve DNA'yı oksitleyebilirler. Bu oksitlenmeleri engellemek amacıyla polen, antioksidan kaynağı olarak içerdiği çoğunlukla taze sebze ve meyvelerde bulunan E vitamini, C vitamini, karotenoidler, flavonoidler ve diğer polifenoller sayesinde serbest radikallerin etkisini bozarak antioksidan etki sağlamaktadır (Sorkun ve ark., 2010).

Arı polenin antioksidan etkisinin yanı sıra bağışıklık sistemini güçlendirdiği, x ışınlarına karşı direnç sağladığı, antibakteriyel, antifungal, antitümoral (prostat, kolorektal, meme kanserleri), immunmodulator, radyoprotektif, antiaging, antiostoporoz, antianemi, antidiyaretik, hafıza güçlendirici, probiyotik, rejeneratif ve antiviral özelliklere sahip olduğu, özellikle ciddi hastalıklara neden olan *Escherichia coli* ve *Proteus* mikroorganizmalara karşı belirli bir antibiyotik özelliğinin varlığı bilinmektedir (Sorkun ve ark., 2010; Sorucu, 2019; Silici, 2020; Weglinska ve ark., 2020).

Diğer taraftan, polenin propoxur ve karbaril gibi pestisitlerin olumsuz etkilerini azalttığı da laboratuvar çalışmalarıyla belirlenmiştir (Eraslan, 2009a, b).

2.1.4 Polenin Muhafaza Koşulları

Yüksek miktarda protein, karbonhidrat, lipit ve vitamin içermesinden dolayı polenin uygun olmayan koşullarda (nem, sıcaklık, ısı ve ışık gibi) tutulması bozulmasına ve besin değerinin kaybolmasına sebep olmaktadır. Uygun olmayan ortamlarda uzun süre depolanmalarda, yapısındaki protein ve karbonhidratların birbirlerine olan etkilerinden dolayı bazı amino asitlerin (glisin, arginin ve triptofan) yararı azalmaktadır. Bu nedenle polen kısa sürede tüketilmelidir (Güler, 2006).

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki, herhangi bir işleme tabi tutulmayan taze polen, oda sıcaklığında birkaç gün içinde besin değerini kaybetmektedir. Soğuk hava deposunda 1 yıldan daha fazla depolanan taze polen besin değerinin önemli bir kısmını kaybetmektedir (Dietz, 1975).

Polen dondurulmuş ise dondurucudan alındığında hemen kullanılmalı veya kurutulmalıdır (Yücel, 2007). Polen kurutulmuş muhafaza süresi uzatılabilir, kurutulmuş polen oda sıcaklığında birkaç ay saklanabilirken, buzdolabında 1 yıl, dondurucuda ise birkaç yıl depolanabilmektedir (Dietz ve Stephenson, 1975; 1980).

Kurutulmuş polenlerin uzun süreli depolanması sırasında bileşimleri taze polenlere göre daha stabil olmaktadır. Bu nedenle uzun süreli muhafaza için polenin nem miktarının %2.5-7 arasında olması gerekmektedir. TS 10255'e göre ise nem miktarının %7-8 arasında olması istenmektedir (Anonim, 2006; Çakıcı, 2018). Kurutma ve temizlemeyi takiben polenler hava almayacak şekilde 0-4°C'de 6 aya kadar muhafaza edilebilmektedir. Daha uzun süreli depolamalar için karbondioksit (CO₂) ile modifiye atmosfer koşullarında ambalajlamayla depolanmalıdır. Bir diğer alternatif çözüm ise polenlerin ambalaj içi atmosferinde O₂'nin etkisiyle ortaya çıkan biyoaktif özellikleri azaltmaya yönelik vakum ambalajlamadır (Anonim, 2006; Çakıcı ve ark., 2018). Hava akımı ile kurutulan polen, besleyici değerini iki yıldan sonra önemli ölçüde kaybetmektedir. Koku, renk ve tat gibi fiziksel özellikler, normal atmosferle, vakum ambalajla, yüksek (%10) ve düşük (%5) O₂ içeren ambalajlarla paketlenen taze polenlerde bir yıl depolamanın sonunda kabul edilebilir düzeyde olmazken, bu özellikler kuru polenlerde iki yıl sonunda dahi taze polenlere göre daha kabul edilebilir düzeyde olmaktadır (Çakıcı ve ark., 2018).

İnsan gıdası olarak kullanılacak olan polenin kalitesi; rengi, tadı, nem miktarı, dane büyüklüğü ve temizliği ile ölçülmektedir. Polen, içerisinde bulunan yabancı mikroorganizma ve maddelerden arındırılmalıdır. Bu nedenle farklı işlemlere tabi tutulmaktadır. Ancak bu uygulama ve işlemler polenin doğallığını ve beslenme değerini olumsuz yönde etkilememektedir (Güler, 2006). Nitekim yapılan çalışmalar, kurutma işlemi, depolama süresi ve paketlenme atmosferinin, polenlerin C vitamini ve serbest amino asit içeriği ile organoleptik özelliklerini etkilediğini göstermiştir (Almeida-Muradian ve ark., 2005; Canale, 2016; Çakıcı ve ark., 2018). Konuyla ilgili olarak, polene uygulanan mikrodalga ve sıcak hava ile kurutma teknikleri ve depolamanın, polende hakim amino asit olan prolin miktarını negatif yönlü etkilediği bildirilmektedir (Serra-Bonvehi ve Escola-Jorda, 1997; Dominguez-Valhondo ve ark., 2011; Canale, 2016). Diğer taraftan polendeki yüksek su aktivitesi mikroorganizma

yükünü artırması yanısıra oluşturdıkları aflatoksin gibi metabolitler ile de sağlık için tehlike oluşturmaktadır. Sonuçta, polenin üretim kalitesi; arıcının temizliği, depolama süresinin uzun olması, kurutma ve paketleme işlemlerine bağlıdır (Sorkun ve ark., 2010).

2.2 Pestisitler

Pestisitler; böcekler, kemirgenler, mantarlar ve istenmeyen bitkiler (yabani otları) gibi zararlı organizmaları öldürmek için kullanılan kimyasal bileşiklerdir. Pestisitler halk sağlığında sivrisinek gibi hastalık vektörlerini ve tarımda ekinlere zarar veren zararlıları etkisiz hale getirmek için kullanılmaktadır. Doğası gereği, pestisitler insanlar da dahil olmak üzere diğer organizmalar için potansiyel olarak toksiktir. Güvenli bir şekilde kullanılması ve uygun şekilde atılması gerekmektedir (Anonim, 2020a). Büyüme düzenleyici kimyasallar ve bakterisitler de bu amaçlar doğrultusunda kullanılmaktadır (Şenöz, 2007). Her biri belirli zararlılara karşı etkili olması amaçlanan birçok farklı pestisit (pesticide) türü vardır. "Cide" terimi Latince "öldürmek" kelimesinden gelmektedir (Anonim, 2020b).

Bitki korumada temel ilke, doğal dengeye zarar vermeden hastalık, zararlı ve yabancı ot varlığını ürün kayıplarına neden olmayacak şekilde, mümkün olduğunca uzun süre ekonomik zarar düzeyinin altında tutmaktır. Bu amaçla, zararlı organizmaların bulaşmalarını, çoğalmalarını ve zarar oluşturmalarını önleyen metotlar mücadelede doğal dengeyi bozmadan ve herhangi bir girdi kullanmadan uygulanmalıdır. Dünyada, bitkilerde zarar yapan hastalıklar, zararlılar ve yabancı otların hasattan önce neden olduğu yaklaşık %35'lik ürün kaybının %11'i hastalıklardan, %14'ü zararlılardan ve yaklaşık %10'u yabancı otlardan kaynaklanmaktadır. Hasattan sonra ise; kemirgenler, böcekler, kuşlar ve zararlı mikroorganizmalar, ortalama %14'lük (%10-20) ekstra bir zarara sebep olmakta, böylece toplam zarar %50 gibi bir oranı bulmaktadır (Anonim, 2015).

Ülkemizde sayıları 200'ü aşan hastalık ve zararlıların tehdidi altında olan tarımı yapılan kültür bitkisi ürünlerinin, yeterli mücadele yapılmadığı için yaklaşık 1/3'i kayba uğramaktadır (Kekillioğlu ve Bıçak, 2020). Araştırmalar göstermiştir ki, mücadele yapılmadığı zaman, bu kayıp iki kat artabilmektedir. Bu durum, kıtlığa, buna bağlı olarak ortaya çıkan hastalıkların artmasına, göçlere ve savaş gibi insani

felaketlere yol açabilmektedir. Bu nedenle bir ülkede bitki sağlığı tedbirleri, gıda güvenliğinin sağlanması bakımından büyük önem arz etmektedir. Tüm bunların sonucu olarak pestisit kullanımı yeterli ve yüksek kaliteli tarımsal üretim için kaçınılmazdır (Anonim, 2015).

Arsenik ve kükürt pestisit amaçlı kullanılan ilk toksik maddelerdir. Nikotin ise bu amaçla 16. yüzyılda kullanılmaya başlanmıştır. ABD’de bakır ve arsenik bileşikleri gibi maddelerin pestisit amaçlı kullanımı 1860’lı yıllara kadar uzanmaktadır. Daha sonra civa ve kurşun metal bileşikleri de kullanıma dahil olmuştur. II. Dünya Savaşı’na kadar kimyasal mücadelede büyük oranda bakır ve civa tuzları ile kükürt (fungisit), arsenik ve siyanür (insektisit) kullanılmıştır. Böceklere karşı mücadelede pestisitlerin yaygın kullanımı 1940’lı yıllarda DDT (dikloro difenil trikloroethan) ile başlamıştır. Bunu takiben 2.4-D ve 2.4.5-T herbisit olarak piyasadaki yerini almıştır (Yiğit, 2009).

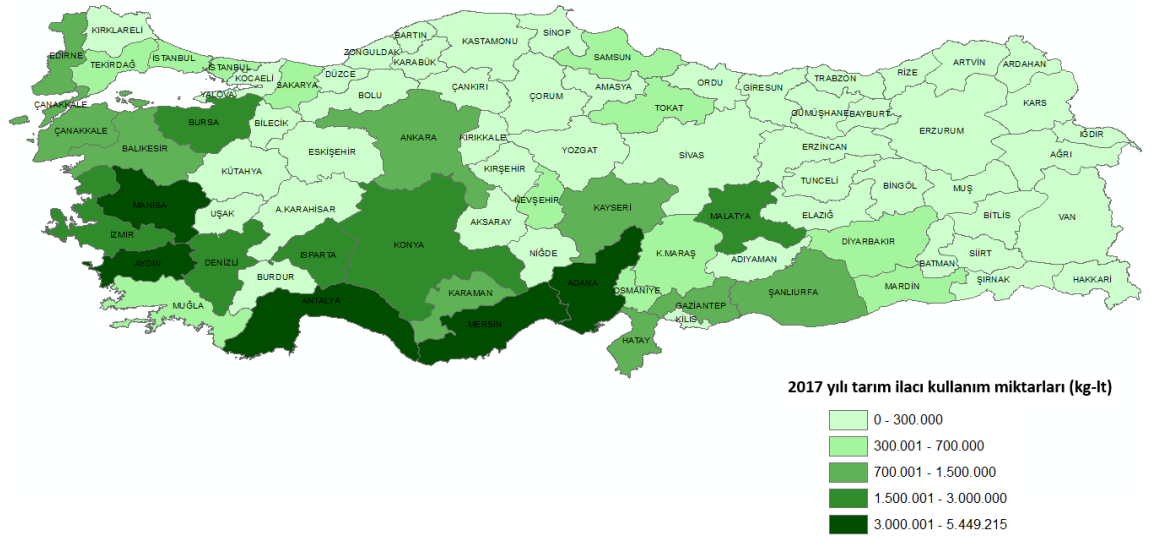
1940’ların sonlarına doğru keşfedilen ve kullanıma başlanan birçok pestisit, tahıl, sebze ve meyve üretiminde verimliliği artırmıştır (Yüce, 2006). Pestisit kalıntılarının önemi, 1948 ve 1951 yıllarında insan vücudunda organik klorlu pestisit kalıntılarının rastlanmasıyla anlaşılmıştır (Yazıcı, 2019). Buna paralel olarak, 1960’lı yıllarda pestisitlerin çevresel kirliliğe, insan sağlığına ve yaban hayatına verdiği zararlar da belirlenmiştir. Ayrıca bazı zararlılar zamanla kullanılmakta olan pestisitlere karşı dirençli hale gelmiştir. Bunun sonucunda pestisitlerle ilgili daha sıkı düzenlemelere gidilmiştir. 1980’li ve 1990’lı yıllarda zararlıların biyolojik ve fiziksel yöntemlerle kontrolü ve uygun pestisit kullanımı gündeme gelmiştir. Bu şekilde ekonomik, sağlık ve çevresel riskleri azaltarak tüm bu yöntemleri birlikte kullanmak amaçlanmıştır (Yüce, 2006).

Organik klorlu pestisitler Türkiye’de 1945’lerde kullanılmaya başlanmıştır. Kullanımları, 1960 ve 1970 yılları arasında büyük ölçüde yaygınlaşmış, 1983’ten sonra ise bu grup pestisitlerin kullanımı büyük ölçüde yasaklanmış veya bazılarının kullanımı kısıtlanmıştır (Çok ve ark., 1997). Örneğin Türkiye’de 1979’dan beri klordan kullanımı kısıtlanırken, 1985 yılında “Bitki Korunması ve Zirai Karantina Kanunu” ile DDT ve HCB (Hekzaklorobenzen) kullanımı engellenmiştir (Yavuz, 2007).

Dünyada, herbisitler tarım ilaçları içinde %47'lik bir payla birinci sırayı almaktadır. Bunu %29 ile insektisitler, %19 ile fungusitler izlemektedir. Herbisitler ve insektisitler, kullanımın % 70'den fazla bir kısmını kapsamaktadır. Diğer gruplar ise %5'lik bir paya sahiptir (Anonim, 2015).

Türkiye’de 2019 yılında toplam tarım ilacı kullanım miktarı, 2018 yılına göre %15 azalarak 51 297 ton olmuştur. Tarım ilacı kullanım miktarları gruplar bazında incelendiğinde, 2019 yılında toplam tarım ilacı kullanımının %38’ini fungusitler, %25’ini herbisitler, %23’ünü insektisitler, %4’ünü akarisitler, %1’ini rodentisitler ile mollusitler ve %10’unu ise diğerleri (bitki aktivatörü, bitki gelişim düzenleyici, böcek cezbedici, fumigant, nematisit) oluşturmaktadır (Anonim, 2021b).

Ülkemizde 2018 yılında bölgesel olarak tarım ilacı en çok Akdeniz Bölgesinde (%28.7) kullanılmış, bunu sırası ile Ege, Marmara ve İç Anadolu Bölgeleri takip etmiştir. Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri ülke tüketiminin sadece %11.1’ni oluşturmakta, Karadeniz Bölgesi ise %4.1’lik pay ile en son sırada yer almaktadır. Şekil 2.4’te Türkiye’de 2017 yılına ait tarım ilacı kullanım yoğunluğu görülmektedir (Anonim, 2019a).



Şekil 2.4 Ülkemizde illere göre tarım ilacı kullanım yoğunluğu

Pestisit kullanımının Akdeniz ve Ege Bölgelerinde yoğun olmasının başlıca nedeni ülkemizin tarımsal üretiminde önemli bir payını oluşturan meyve ve sebzelerin bu bölgelerde yetiştirilmesi ve bu bölgelerden elde edilen hammaddelerin ihracatımızın büyük bir kısmını oluşturmasıdır (Delen ve ark., 2005; Yazıcı, 2019). Bu bölgelerdeki pestisit kullanım düzeyi gelişmiş ülkelerle karşılaştırıldığında bu ülkelerin düzeyine ulaştığı görülmektedir (Yıldız, 2012).

Ülkemizde ruhsatı olan aktif madde sayısı 2018 yılı sonu itibariyle 385 adettir (Ayyıldız ve ark., 2018). 2021 yılı itibariyle 5 261 adet ruhsatlı bitki koruma ürünü bulunmaktadır. Ayrıca 213 aktif maddenin ithalatı ve imalatı yasaklanmış, 11 aktif maddenin ise kullanımı kısıtlanmıştır (Anonim, 2021d).

Pestisitler, insan sağlığı üzerinde özellikle mutajenik, karsinojenik ve teratojenik etkiler göstermesinin yanı sıra karbamatlar, organik fosforlu pestisitler ve organik klorlu birçok kimyasal bileşiğin ise genotoksik özellikler gösterdiği yapılan çalışmalarda bildirilmektedir (Soyöz ve Özçelik, 2003).

Pestisit kullanımının, sadece %25'inin gelişmekte olan ülkelerde olmasına rağmen akut zehirlenmelerin %50'si ve ölümlerin %75'i de gelişmekte olan ülkelerde olmaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Pestisit bileşenlerinin ya da bunların dönüşüm ürünlerinin yoğun ve bilinçsiz bir şekilde kullanılmaları gıdalarda, toprak, su ve havada kalıntıya sebep olmaktadır (Tiryaki ve ark., 2010). Günümüzde kullanımları yasak olan ve insan ile çevre sağlığı için çok zararlı olan bazı pestisitler, başta insan olmak üzere besin zinciri yolu ile hedef dışı organizmalarda da birikmektedir. Besin zincirlerinde tolerans limitlerinden yüksek seviyede pestisit kalıntısı miktarlarına rastlanmaktadır. Besin zincirinin en son halkasında yer alan insanlar pestisitlerden en çok zarar gören canlılardır. Gıdalarda bulunan pestisit kalıntıları insan için sürekli bir zehirlenme potansiyeli oluşturmaktadır. Günlük tüketilen besinlerin içeriğine ve beslenme alışkanlıklarına bağlı olarak pestisit miktarı toplumlar arasında farklılıklar gösterse de pestisit kalıntılarının düşük düzeyleri bile canlı organizmalarda birikim yapmaktadır (Yavuz, 2007). İnsanların çeşitli dokularında özellikle de yağ dokusunda pestisit kalıntısı bulunmaktadır (Yavuz, 2007; Dağlıoğlu, 2009; Özbek, 2018). Başta fosforlu

insektisitler olmak üzere birçok insektisit, yağ dokusunda, hayvan etinde, yumurtada, sütte ve diğer gıda maddelerinde bulunması mümkündür (Yiğit, 2009).

Pestisit düzeyi, hammadde ve mamul gıda maddelerinde çeşitli etkenlere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu etkenler kullanılan ilacın etki tarzı, ilacın cinsi, kimyasal bileşimi, hammaddelerin özelliği, iklim koşulları ve en önemlisi ise ilaçlama ile hasat arasında geçen zamandır. Pestisit kalıntılarının yüksek dozda oluşturduğu zehirlenmeler aktif (kısa sürede şiddetli etki), düşük dozda oluşturduğu zehirlenmeler ise kronik (uzun sürede ve yavaş etki) zehirlenme olarak isimlendirilmektedir. Ani zehirlenmeler pestisit solunması, yanlışlıkla yenmesi veya cilde teması ile gerçekleşip, etkiler pestisitlere maruz kaldıktan kısa bir süre sonra veya 48 saat içinde ortaya çıkabilir. Bu belirtiler; solunum yolu tahrişi, boğaz ağrısı, öksürük, alerji titreme, diyare, aşırı düzeyde terleme, mide bulantısı, kusma, ishal, baş ağrısı, bilinç kaybı, göz ve cilt tahrişi ve göz bebeklerinde küçülme şeklinde olabilmektedir (Artık ve Ekşi, 1993; Yazıcı, 2019). Uzun dönemde görülen kronik zehirlenme ise çeşitli akciğer hastalıkları, beyinde hasar, karaciğer ve böbreklerde nefrozlar oluşturmakla beraber kanserojen, mutajen, teratojen etkiler, parkinson hastalığı, depresyon, anksiyete, lösemi, dikkat eksikliği, hiperaktif bozukluğu ve alerjen etkiler göstermektedir (Öztekin, 2005; Artık ve Ekşi, 1993; Yazıcı, 2019).

Evaporasyon ve dağılma nedeniyle uygulama sırasında pestisitlerin bir kısmı kaybolurken, bir kısmı ise bitki ve toprak yüzeyinde kalmaktadır (Altıkat ve ark., 2009). Pestisitlerin biyolojik birikme eğilimleri, hedef olmayan türlere olan etkileri, çevrede uzun süre kalmaları, ekosistem ve sağlık açısından büyük tehlike yaratmaktadır. Bu yüzden pestisitlerin gıda, su ve çevrede gözlemlenmesi, çevresel değerlendirme, sağlığın korunması ve kirlilik kontrolü için önem arz etmektedir (Erdem, 2010).

2.2.1 Pestisitlerin Sınıflandırılması

Zararlı hayvanlara ve böceklere karşı çok zehirli, memeli hayvanlara ve insana karşı az zehirli ya da zehirsiz olması pestisitlerde aranan en önemli özelliktir. Çoğu pestisit, hem zararlı organizmalar hem de insan ve memeli canlılar için aynı oranda zehirlidir. Bazı pestisitler uygulandığı bitki, toprak ve su ortamında yıllarca bozulmadan kalabilmekte, tüm canlıların vücudunda birikebilmektedirler. Bilinen 300

kadar sentetik organik pestisit mevcuttur. Bunlardan çeşitli isim ve formülasyonda yaklaşık 10 000 'in üstünde ticari pestisit preparatı bulunmaktadır.

Pestisitler, sayıları ve formülasyonları çok olmasına rağmen kimyasal formüllerine veya kullanılma amaçlarına göre birkaç ana gruba ayrılmaktadır (Gündüz, 1994). Pestisit çeşitleri ve hedef organizmaya göre kullanım amaçları Çizelge 2.1’de verilmiştir (Yüce, 2006; Yazıcı, 2019; Anonim, 2020b).

Çizelge 2.1 Pestisit Çeşitleri ve Hedef Organizmaya Göre Kullanım Amaçları

Pestisit Çeşidi	Hedef Organizmada Kullanılma Amacı
Algisit	Algleri öldürmek ve/veya büyümesini yavaşlatmak
Antimikrobiyaller	Bakteri ve virüsler gibi mikroorganizmaları kontrol etmek
Kirlilik Önleyici Ajanlar	Su ile temas eden yerlerdeki organizmaları uzaklaştırılmak veya yok etmek
Biyopestisitler	Canlı materyalden elde edilen ve doğada bulunan mikroorganizmaları yok etmek
Kurutucu maddeler	Canlı bitki dokularını kurutmak
Cezbedici Maddeler	Zararlıları cezbederek tuzağa çekmek
Defoliantlar	Hasadı kolaylaştırmak için yaprakların dökülmesini sağlamak
Larvasitler	Larvaları yok etmek
Dezenfektanlar ve Sanitasyon Ajanları	Cansız objelerdeki hastalık yapıcı mikroorganizmaları yok etmek
Fumigantlar	Topraktaki veya binalardaki zararlıları gaz veya buhar kimyasallarla yok etmek
Fungisitler	Küf ve mantar problemlerini kontrol etmek
Herbisitler	Yabani otları ve istenmeyen bitkileri yok etmek
İnsektisitler	Böcekleri öldürmek
Nematisitler	Bitki köklerinde bulunan mikroskopik kurtçukları öldürmek
Mitisitler ve Akarisitler	Bitkilerdeki kene ve akarları öldürmek
Mollusisitler	Salyangozları ve diğer yumuşakçaları kontrol etmek
Ovisitler	Böcek ve akarların yumurtalarını kontrol etmek
Feromonlar	Böcekleri çekmek veya çiftleşme davranışlarını bozmak
Bitki Büyüme Düzenleyicileri	Bitkilerin büyüme, çiçeklenme evrelerinin hızını artırmak veya azaltmak
Böcek Büyüme Hormonları	Böceklerin yavru döneminden olgunlaşma dönemine geçişini engellemek
Uzaklaştırıcı Ajanlar (Repellents)	Kuşlar ve sivrisinekler gibi zararlıları uzaklaştırmak
Rodentisitler	Kemirgenlerin kontrolünü sağlamak
Sinerjistler	Belirli pestisitleri daha etkili hale getirmek

Pestisitler ayrıca formülasyon şekline, kullanma tekniğine, etki şekline, zararlının biyolojik dönemine, etken maddelerin kökenlerine, toksisitesine, kimyasal özelliklerine, kimyasal yapılarına, fonksiyonel gruplarına ve kalıcılıklarına göre

sınıflandırılmaktadır (Yıldırım, 2008; Yazıcı, 2019). Tüm bu sınıflandırma alanlarına rağmen en önemli sınıflandırma etki alanlarına ve kimyasal yapılarına göre yapılan sınıflandırmalardır (Ağca, 2006). Çizelge 2.2’de pestisitlerin farklı özelliklerine göre gruplandırılması görülmektedir.

Çizelge 2.2 Pestisitlerin Gruplandırılması

Gruplama türü	Guruplandırma
Formülasyon	Zehirli yemler, kapsül, yağ konsantreleri ve yağ solüsyonları, gübre karışımları, akıcı konsantreler, toz ilaçlar, aerosoller (çok düşük hacimli ilaçlamaya uygun veya sulandırılmadan kullanılan sıvı ilaç formülasyonları), ıslanabilir toz ilaçlar, suda çözünen tozlar, solüsyonlar veya sulu çözeltiler, kuru tohum ilaçları, emülsiyon konsantre ilaçlar, yazlık ve kışık yağlar, granüller, peletler
Kullanma tekniği	Direkt veya su ya da organik çözücü ile seyreltilerek
Etki şekli	Bitkide, sistemikler, yarı sistemikler, sistemik olmayanlar, zararlıda, mide zehiri, temas zehiri, solunum zehiri etkisi gösterenler
Zararlının biyolojik dönemi	Larvaları, yumurtaları, hem yumurtaları hem de larvaları ve erginleri öldüren pestisitler (Tağa, 2007)
Kalıcılıkları	Kalıcı olmayanlar (birkaç günden 12 haftaya kadar etkisini sürdürenler), orta derecede kalıcı olanlar (1-18 ay arasında dayanabilenler), kalıcı olanlar (persistent) (birçok klorlu hidrokarbon bu gruba girmekte, DDT, aldrin, dieldrin gibi maddeler 20 yıl kadar dayanabilmektedir), sürekli kalıcılar (permanent) (civa, kurşun, arsenik) (Güler ve Çobanoğlu, 1997; Yavuz, 2007)
Toksiteleri	Yüksek toksisite (LD_{50} Ağız <50 mg/kg, LD_{50} Deri <200 mg/kg), daha az toksik (LD_{50} Ağız 51-500 mg/kg, LD_{50} Deri 200-2000 mg/kg) ve düşük toksisiteye (LD_{50} Ağız >500 mg/kg, LD_{50} Deri >2000 mg/kg) sahip olanlar (Tağa, 2007)
Etken maddelerin kökeni	İnorganik maddeler, sentetik organik maddeler (klorlu hidrokarbonlar, doğal organik maddeler (bitkisel maddeler, petrol yağları), diğer sentetik organik maddeler, organik fosforlular (Şeker, 2014)
Kimyasal özellikleri	Organik ve inorganik bileşikler (Öztürk, 1990; Tağa, 2007; Yıldız, 2012)
Kimyasal yapıları ve fonksiyonel grupları	Organik klorlu, organik fosforlu ve karbamatlı pestisitler (Yıldız, 2012)

Türkiye'de ruhsatlı insektisitler içerisinde yer alan organik fosforlu insektisitlerin çoğunun toksikolojik olarak "çok zehirli" kategorisinde olduğu bildirilmektedir. Organik klorlu pestisitler ise kullandıkları alanlarda arkalarında bıraktıkları kalıntı miktarı açısından önem arz etmektedir (Tatlı, 2006).

2.2.1.1 Organik Klorlu Pestisitler

Bu grup pestisitlerin tamamı yapılarında; karbon, klor, hidrojen ve bazen oksijen ihtiva etmeleri, siklik karbon halkası varlığı, suda çözünmemesi ama yağda iyi çözünme, herhangi bir molekül için etkin noktasının bulunması ve kimyasal bakımdan dayanıklı olma gibi pek çok ortak özellik taşımaktadır (Dağlı, 2008). Kalıcılıkları nedeniyle, ekotoksikolojik bakımdan en önemli pestisit grubudur (Ueda, 1971; Dağlı, 2008). Bu grubun zararlarının faydalarından daha fazla olması çevre kirliliğine neden olmasındandır. Çevre kirliliği meydana getirmelerinin nedenleri ise bunların öteki pestisit gruplarına göre daha çok kullanılması ve doğal şartlara daha dayanıklı (degradasyona dayanıklı) olmasıdır. Hatta çevredeki dayanıklılıkları yıllarla ölçülmektedir (Ağca, 2006; Karakaş, 2013).

Bu gruba dahil olan başlıca pestisitler; DDT (grubun en çok kullanılan pestisiti), aldrin, lindan, heksaklorobenzen, mireks, heksakloroheksan, heptaklor, heptaklor epoksit, dieldrin, eldrin, klordan ve toksafendir (Ağca, 2006; Kulaksız, 2019). Organik klorlu pestisitler yapılarına göre genellikle dört grupta toplanmaktadır:

- Klorobenzen türevleri: DDT'deki alifatik klordan birinin hidrojenle yer değiştirmesi ile meydana gelmişlerdir. DDT, DDD (diklor-difenildiklorometan), metoksiklor ve klorobenzilat bu gruptaki en önemli insektisitlerdir.
- Sikloheksan türevleri: HCH (heksakloroheksan).
- Siklodien grubu: Aldrin, dieldrin, endrin, heptaklor, endosulfan bu grubun en önemli insektisitleridir.
- Terpenler: Terpen yapısındaki en önemli organik klorlu pestisitler stroban ve toksafendir (Ağca, 2006; Yavuz, 2007).

Organik klorlu insektisitler 1940-1960 yılları arasında tarımda ve ormancılıkta yaygın olarak kullanılmışlardır. Klorlu hidrokarbon insektisitlerin yarılanma

ömürlerinin çok uzun olması, suda az çözünmeleri, foto-oksidasyona karşı kararlılıkları ve düşük buhar basıncına sahip olmaları biyotransformasyonlarının ve biyolojik parçalanmalarının ağır olması nedeni ile çeşitli çevre canlılarında biyomagnifikasyona uğrayarak olumsuz etki göstermekte ve çevre kirliliğine neden olmaktadır.

En belirgin örneğini HCB'nin oluşturduğu bazı organik klorlu pestisitler tarımda kullanılmalarının yanısıra, endüstriyel kullanımlarına bağlı olarak da çevrede biyokonsantre olmaktadır. Ülkemizde HCB'nin fungusit olarak kullanımı 1959 yılından sonra yasaklanmıştır, buna rağmen HCB'nin önemli miktarlarda üretilen ve kullanılan diğer pestisit formülasyonlarında ve diğer endüstriyel aktiviteler aracılığıyla çevreye geçtiği düşünülmektedir (Dağlı, 2008; Dağlıoğlu, 2009; Yıldız, 2012).

Organik klorlu pestisitler, yağda çözünme özellikleri nedeniyle hayvanların ve insanların vücut yağlarında depolanmaya eğilim gösterirler (Ceylan, 1977; Tatlı, 2006; Dağlıoğlu, 2009). Bu depolanma ana bileşik şeklinde olduğu gibi çeşitli metabolitlere dönüşerek de meydana gelebilmektedir. DDT'nin memeli hayvanların vücudunda p,p'-DDT, o,p'-DDT halinde ve aynı zamanda dehidroklorinasyona uğrayarak DDE (1,1-dikloro-2,2-bis (p-klorofenil) etilen) şeklinde toplanması ve DDA (bis – p – klorofenil asetik asit) şekline çevrilerek son metabolizma ürünü olarak idrarla atılması bu duruma örnek olarak verilebilmektedir (Ceylan, 1977; Karakaş, 2013).

Bu gruba dahil olan pestisitlerin bozunma türevleri de önemlidir. Örneğin; aldrin dieldrine, malathion maloxona, parathion paraxona ve heptaklor heptaklorepoksit haline dönüşerek depolanmaktadır (Ceylan, 1977; Ağca, 2006; Karakaş, 2013). Benzen heksaklorür (BHC) izomerleri içinde vücutta en çok birikme eğilimi olan β -BHC, sonrasındaysa α -BHC ve γ -BHC (lindan)'dir (Ceylan, 1977; Dağlıoğlu, 2009). p,p DDE'nin vücutta birikme sıklığı, p,p-DDT, HCB, α -BHC, β -BHC, o,p-DDT ve o,p-DDE'den çok daha yüksektir (Dağlıoğlu, 2009).

Ülkemizde dieldrin 1971 yılında, aldrin, chlordane ve heptachlor 1979 yılında tamamen yasaklanmıştır. DDT ve BHC'nin kullanımı, 1978 yılında kısıtlanmış, 1985 yılında ise tamamen yasaklanmıştır (Yıldız ve ark., 2005).

Zararlı etkilerin fark edilmesiyle pek çok ülkede yasaklanmaya başlanan bu grup, 1972 yılında ABD’de, 2009 yılında da Türkiye’de tamamen yasaklanmışlardır. Ancak ülkemizde halen endosulfan kullanılmaktadır (Kekillioğlu ve Bıçak, 2020).

Bu grup pestisitler insanlarda hormonal sistemin bozulmasına, mutajenik ve genotoksik etkilere neden olabilmektedir. Vücutta birikmeleri ise göğüs, akciğer, rahim ve prostat gibi kanser çeşitlerinin oluşma riskini arttırdığı düşünülmektedir (Yıldız, 2012).

Genel olarak organik klorlular, organik fosfat ve n-metil karbamatlardan daha az toksiktir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

2.2.1.2 Organik Fosforlu Pestisitler

Pestisitlerin bir sınıfı olan organik fosforlu pestisitler, fosforik asidin organik esterleridir. Çoğu organik fosforlu pestisit kimyasal yapıları gereği yağda çözünebilmektedirler. Güneş ışığı, hava ve toprakla temas ettiklerinde hidrolize olmalarından dolayı son derece zehirli olsalar da genellikle çevrede kalıcı özellik göstermemektedirler. Bu özellikleri sayesinde organik fosforlu pestisitler, organik klorlu bileşiklere alternatif olarak, bütün dünyada birçok sebze, meyve ve tahıllarda insektisit kontrolü için geniş çapta kullanılmaktadır (Demirdöğen, 2010; Yıldız, 2012).

Bu grup bileşikler dünyada pestisit tüketiminin yaklaşık %45’ini oluşturmaktadır (Kekillioğlu ve Bıçak, 2020). Yaygın olarak kullanılan organik fosforlu pestisitler azinphosmethyl, mevinphos, parathion, diazinon, methamidophos, chlorpyrifos ve dichlorvosdur. Bu bileşiklerden ilk olarak piyasaya sürülen böcek öldürücü parathiondur (Demirdöğen, 2010; Yıldız, 2012).

Organik fosforlu pestisitler, yutma ve solunum yoluyla vücuda alınabildiği gibi, deri yoluyla da emilebilmektedir. Zehirlenmelerde semptomların ortaya çıkma hızı ve önemlilik derecesi, maruz kalınan organik fosforlu bileşenin kimyasal yapısı, miktarı ve maruziyet şeklinin yanısıra, metabolik aktivasyonun ve yıkımın hızı gibi birçok faktöre bağlıdır (Demirdöğen, 2010). Parathion organik fosforlular içinde mesleki zehirlenmelere ve ölümlere neden olan pestisitler arasında başta gelmekte, ileri derecede toksik olan mevinphos, methamidophos ve azinphos-methyl ise bunu takip etmektedir (Güler ve Çobanoğlu 1997).

2008 yılı Ulusal Zehir Merkezi verilerine göre en fazla zehirlenmeye yol açan grup insektisitlerdir (%47.66). Bu zehirlenmelerin de %20.98'ini organik fosforlu insektisitlerin oluşturduğu belirtilmektedir (Özcan ve İkinciogulları, 2009).

2.2.1.3 Karbamatlar

Karbamik asit esterleri olan karbamatlı pestisitler, insektisit, nematosit, akarasit, herbisit ve fungusit olarak tarımsal alanlarda kullanılan oldukça etkili ticari pestisitlerdir. Karbamatların çoğu yüksek erime noktasına, düşük buhar basıncına ve suda yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Bu nedenle çoğunlukla sulu ortamlarda bulunmaktadır (Yıldız, 2012). İlk olarak 1930'larda sentezlenen karbamatlar fungusit olarak kullanılmışlardır (Kekillioğlu ve Bıçak, 2020).

Bu grup pestisitler düşük derecede dayanıklıdır (Yavuz, 2007). Böylece organik klorlu ve organik fosforlu pestisitlerin yerine kullanımları giderek artmaktadır. Çevredeki kalıcılıklarının düşük olmasına rağmen canlılar üzerinde ciddi akut zehirlenmelere neden olmaktadır (Yıldız, 2012).

Yapılan çalışmalarda zehirlenmelerin büyük kısmının organik fosforlu ve karbamatlı pestisitlerle olduğu bildirilmektedir (Sataloğlu ve ark., 2007).

Bu grup pestisitler canlılarda asetilkolinesteraz enzimini önleyici veya durdurucu etki göstermektedir. Bu nedenle karbamatlı pestisitlerin kanserojenik ve mutajenik özellik gösterdiği düşünülmektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1997; Yıldız, 2012; Özbek, 2018).

Bu grupta çok güvenli olan bileşikler olduğu gibi son derece zehirli olanları da vardır. Yaygın kullanılan karbamatlar aminocarb, aldicarb, bendiocarb, carbaryl, cartap, carbofuran, carbosulfan, dioxacarb, furathiocarb, ethiofencarb, methiocarb, methomyl, pirimicarb, promecarb, propoxur, thiodicarb ve oxamyl aktif maddeli ilaçlardır (Güler ve Çobanoğlu, 1997; Özbek, 2018).

2.2.1.4 Neonikotinoidler

Neonikotinoidlerin keşfi insektisit araştırmalarında bir dönüm noktası niteliğindedir (Jeschke ve ark., 2011). 1980'lerin sonuna doğru keşfedilen bu grup, günümüzde bitki korumadan, veteriner ürünlerine, balık yetiştiriciliğinden pest kontrolüne kadar birçok alanda geniş ölçekli kullanımıyla son yıllarda en yaygın

olarak kullanılan insektisit grubu olmuşlardır (Simon-Delso ve ark., 2015). Neonikotinoid insektisitler küresel pazarın üçte birini oluşturmaktadırlar (Henry ve ark., 2015; Simon-Delso ve ark., 2015; Sgolastra ve ark., 2020).

Sistematik ilaçlar olan neonikotinoidler, genellikle süs bahçeleri, yağlık kanola, armut ve elma ağaçlarındaki böcek zararlılarına karşı mücadele amacıyla kullanılmaktadırlar. Bu alanlarda kullanımları sonucu olarak bitkinin çiçek ve nektarına geçerler (Godfray ve ark., 2014). Neonikotinoid kalıntıları, çiçek ve nektardan da arıların besin olarak kullandığı nektar ve polene karışabilmektedir (Sánchez-Bayo ve Goka, 2014, 2016; Henry ve ark., 2015; Dively ve ark., 2015; Karahan ve ark., 2019). Bu nedenle arı ürünleri bakımından önem teşkil etmektedir.

Ballarda acetamiprid, clothianidin, imidacloprid, nitenpyram, thiacloprid ve thiamethoxam, polenlerde ise acetamiprid, clothianidin, imidacloprid, dinotefuran, thiacloprid ve thiamethoxam tespit edilen neonikotinoid bileşenlerdendir (El-Nahhal, 2020; Zioga ve ark., 2020).

2.2.2 Pestisitlerin Arı Ürünlerine Bulaşma Yolları

Arılar, tozlaşmadaki bilinen etkin rolü nedeniyle tarım sektörü için gereklilik arz etmektedir (Toptancı, 2013). Bal arıları, çevresel kontaminasyonun önemli bir göstergesi olarak değerlendirilmektedirler (Morzycka, 2002; Canbay ve ark., 2012; Kekillioğlu ve Bıçak, 2020). Böcekler, bitkilerle yakından temas halinde olduklarından, pestisitler ve metabolitleri çevresel kontaminasyonu açıklamak için özellikle kullanılmaktadırlar (Morzycka, 2002).

Pestisitlerin bal arılarıyla teması, çoğunlukla kovanlara doğrudan tedavi amacıyla konulmasıyla veya arıların bitkilere uygulanan pestisitlerle direkt temasıyla gerçekleşmektedir (Ünal ve ark., 2010; Canbay ve ark., 2012). Arıların pestisitlerle teması, bitkilerin çiçeklenme döneminde yapılan ilaçlamalar sırasında arıların ilaçla doğrudan temasıyla, ilacın su kaynaklarına sürüklenmesiyle, arıların su kaynaklarından faydalanmasıyla, arıların bitki katmanlarında ve çiçekteki ilaç kalıntılarına temasıyla ve ilaçla bulaşık nektar ile polenin kovana taşınmasıyla gerçekleşmektedir (Yıldız ve ark., 2005; Toptancı, 2013; Sanchez-Bayo ve Goka, 2016).

Arıların getirdikleri nektar ve polen pestisit kalıntısı içerdiğinden kovan içerisindeki tüm bireyleri etkilemektedir. Bu pestisitler arılarda yön yeteneğini kaybetmesiyle yolunu şaşırması, öğrenme kaybı, hafıza kaybı, vücudunda ani sıcaklık değişimi, solunum ritminin bozulması, hırçınlık ve yavru zehirlenmesi gibi sonuçlara dolaylı yollardan etki etmektedir (Hatjina, 2010). Yoğun pestisit kullanımı akut toksite ile arıların ani ölümlerine neden olmaktadır (Yavuz, 2007; Hatjina, 2010).

Ayrıca arılar varroa mücadelesinde kullanılan pestisitlere de maruz kalmaktadırlar (Sanchez-Bayo ve Goka, 2016).

Tarlacı arılar kovana getirdikleri pestisit içeren bu nektar ve polenlerin bir kısmını kovan içerisindeki genç işçi arı ve yavruların beslenmesinde kullanırken bir kısım nektarı bala dönüştürmekte, bir kısım poleni ise petek gözlerine depolamaktadır (Hatjina, 2010). Polendeki pestisit karışımları, polen peletleri besin takviyesi olarak kullanıldığından insan sağlığı için endişe yaratmaktadır (Böhme ve ark., 2018).

2.2.3 Polenlerin Temin Edildiği Bitki Florası ve Pestisit Kullanımı

Nektar ve polen üretiminin azaldığı sıcak yaz günlerinde sulanabilir alanlarda tarımı yapılan ayçiçeği, kolza, susam, pamuk, anason gibi bitkiler arıların gelişmesine ve bal üreticilerine büyük katkılar sağlamaktadır. Yüksek oranda tarımı yapılan bu endüstri bitkilerinin üretiminde yüksek verim ve kaliteli tohum elde edilmesinin yanı sıra bu alanlarda kazançlı bir arıcılıkta yapılabilmektedir. Arılar, çiçeklerin kısa sürede döllemelerini sağlayarak bol kaliteli tohum üretimine de katkıda bulunmaktadırlar (Güler, 2006).

Karadeniz ve Marmara sahil şeridindeki Trakya Bölgesinde kolza (kanola) ve ayçiçeği gibi kültür bitkilerinin yetiştirme döneminin dışında polen kaynakları zayıftır. Kanola ve portakal ilkbahar, haşhaş ilkbahar ve yaz, ayçiçeği ise yaz döneminde bol polen üretmektedir (Kayral, 2006).

2.2.3.1 Narenciye ve Pestisit Kullanımı

Narenciye veya turunçgiller, mandalina, greyfurt, turunç, limon, bergamot ve portakal gibi ekonomik değeri yüksek olan *Citrus* cinsi meyve ağacı türlerini içine alan bir bitki topluluğudur. Türkiye’de en fazla Akdeniz, Ege ve kısmen de Doğu Karadeniz Bölgelerinde yetiştirilmektedir (Akgün, 2006).

TÜİK Bitkisel Üretim İstatistikleri'ne göre Türkiye'de 2020 yılında 4 348 742 ton (1 333 975 ton portakal, 1 585 629 ton mandalina, 1 188 517 ton limon, 238 012 ton greycfurt, 2 609 ton turunç) turunçgil üretimi gerçekleştirmekle birlikte, üretimin neredeyse tamamı Ege ve Akdeniz Bölgelerinden sağlanmıştır. Turunçgil üretiminin Adana, Mersin, Antalya, Hatay, Muğla ve Osmaniye illerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Türkiye toplam portakal üretiminin %85'i, mandalina üretiminin %84'ü, limon üretiminin %93'ü, greycfurt üretiminin %97'si Akdeniz Bölgesinde gerçekleştirilmektedir. En fazla üretilen turunçgil türü mandalinadır. 2020 yılında gerçekleşen turunçgil üretiminin %31'i portakal, %36'sı mandalina, %27'si limon ve %5'i greycfurta aittir (Anonim, 2021b).

Narenciye üretimindeki %20'lik payı ile Antalya, ikinci büyük turunçgil üretim bölgesidir (Akgün, 2006; Tağa, 2007). Antalya'da en çok portakal üretilmekte olup ülkedeki üretiminde payı %40'tır (Anonim, 2021b).

Ülkemizde turunçgil bahçelerinde yüze yakın zararlı tür, bir o kadar da faydalı tür mevcuttur. Bu sebeple zararlılarla mücadelede, bitkilere zarar veren hastalıklar, zararlılar ve yabancı otların çevre ile ilişkilerini dikkate alarak, tüm mücadele yöntemlerinin uyumlu bir şekilde kullanılmasını prensip alan entegre mücadele yöntemleri benimsenmeli ve uygulanmalıdır (Anonim, 2010).

Narenciye tarımında kimyasal mücadelede kullanılan aktif maddeler; 2.4 D acid dimethylamin, bakır hidroksit, gibberellic acid, glyphosate isopropylamine tuzu, haloxyfop-p-r-methyl ester, haloxyfop-r-methyl ester, kükürt, oxyfluorfen, tebufenpyradır (Anonim, 2021d). Ayrıca yabancı otlarla mücadelede narenciye tarımında chlorsulfuron, fluazifop-p-butyl, glyphosate, imazethapyr, linuron, metribuzin, paraquat ve trifluralin de kullanılmaktadır (Gündüz ve ark., 2006).

Kışlatma dönemini Akdeniz Bölgesi'nde geçiren kolonilerin en çok maruz kaldıkları tarımsal ilaçlar narenciyede kullanılan tarım ilaçlarıdır. Bu ilaçların etken maddeleri abamectin, cypermethrin, pyriproxyfen, spiroadiclofen, deltamethrin, spirotetramat, %80 kükürt, imidacloprid, diazinon, yazlık-kışlık yağlar, chlorpyrifosethyl, parathion-methyl, thiamethoxam, spinosad, diflubenzuron ve pyridabendir. Çoğu bal arılarına zararlı olmasına rağmen bu pestisitler narenciyede

çiçeklenme döneminde kullanılmaktadır. Kovanda popülasyon artışının en hızlı olduğu dönem, narenciyenin çiçeklenme dönemine denk gelmektedir. Arılar, larvalarını besleyebilmek için kovana yoğun şekilde nektar ve polen taşımakta, bunlarla birlikte kovana kullanılan ilaçları da getirmektedirler (Karahana ve Karaca, 2016).

Karahana ve ark., (2018)'nin narenciye tarımında en yaygın kullanılan chlorpyrifos-ethyl, deltamethrin, thiamthoxam, imidacloprid, thiacloprid, acetamiprid, cypermethrin, tau-fluvalinate, abamectin, spirodiclofen, penconazole, glyphosate potasyum tuzunun arılar üzerindeki etkilerini araştırdıkları çalışmanın en önemli sonucu bazı pestisitlerin arıları direkt öldürmediği ve tarlacı arılar ile kovana taşınarak bal, polen gibi ürünlere geçmesidir. Kovana taşınan bu pestisitler kovanda larva, yavru ve diğer arılara besin olmakta veya peteklerde depolanmaktadır. Depolanan pestisitler arı ürünleri aracılığıyla insanlar tarafından da tüketilerek insan sağlığı için büyük risk oluşturmaktadır.

2.2.3.2 Haşhaş ve Pestisit Kullanımı

Haşhaş (*Papaver somniferum* L.), Haşhaşgiller (*Papaveraceae*) familyasının *Papaver* (Gelincik) cinsine ait bir türdür. Haşhaş bitkisi, dünyada yaklaşık 100, ülkemizde ise 15'i endemik olmak üzere 51 taksona sahiptir (Özgen ve ark., 2017). Haşhaş bitkisinin çağlar boyu ülkemizde ve dünyanın birçok bölgesinde yetiştirildiği bilinmektedir. Haşhaşın, birçok kültür bitkisinin gen kaynağı olan Türkiye'de özel bir yeri vardır (Anonim, 2020c; Özgen ve ark., 2017).

Türkiye'de haşhaşın daha çok *Papaver somniferum* ssp. *anatolicum*'un beyaz ve mor çiçekli çeşitleri ekilmektedir. %50 civarında yağ içeriğiyle haşhaş tohumu geleneksel olarak gıda amaçlı kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra haşhaş, tıbbi ve bilimsel amaçla kapsülünün ihtiva ettiği morfin ve diğer alkaloidlerin kullanımı yönünden önemli bir endüstriyel bitkisidir. %45-54 yağ ve %20-30 protein içeriğine sahip olması haşhaş tohumunun en önemli özelliğidir (Anonim, 2020c).

Kışlık ve yazlık formları olan haşhaş; tek yıllık, otsu yapıda, dik gelişen ve toprak üstü aksamı koyu yeşil renkte olan bir bitkidir. Bitkinin boyu, yetiştirme şartları ve kullanılan çeşitlere göre değişmekle birlikte genellikle 80-110 cm, bazı

durumlarda ise 175 cm kadar ulaşabilmektedir. Haşhaşa her ana sap ve yan dal bir çiçek tomurcuğu ile son bulduğundan, çiçekler dalların ucunda oluşmakta ve her çiçekte 2 çanak ve 4 taç yaprak bulunmaktadır. Taç yapraklar kırmızı, beyaz ve mor renklerde olabilmekte ve hatta bunların ara renkleri de görülebilmektedir (Özgen ve ark., 2017).

Ülkemizde haşhaş ekimi 3298 Sayılı Uyuşturucu Maddelerle İlgili Kanun ve Yönetmeliği çerçevesinde lisansa tabii, kontrollü ve çizilmemiş haşhaş kapsülü üretimi şeklinde yapılmaktadır. Türkiye’de, Birleşmiş Milletler Teşkilatı denetiminde, Bakanlar Kurulunca haşhaş ekimine müsaade edilen yerlerde Toprak Mahsulleri Ofisi Genel Müdürlüğünce yapılan planlama çerçevesinde 70 000 hektar alan limit dahilinde haşhaş ekimi ve çizilmemiş kapsül üretimi yaptırılmaktadır (Anonim, 2020c; Özgen ve ark., 2017).

2020 yılında TÜİK verilerine göre ülkemizde 20 542 ton haşhaş tohumu üretilmiştir. Üretimde ilk sırayı Afyonkarahisar (%29) alırken bunu Konya (%23), Denizli (%14) ve Uşak (%8) izlemektedir (Anonim, 2021b).

Haşhaş tarlalarında, yabancı otlar, tür ve yoğunluğuna bağlı olarak değişik oranlarda zarara neden olmaktadır. Yabancı otlar haşhaş bitkisiyle ışık, mineral besin maddeleri, su, havalanma ve yetiştirme alanı yönünden rekabete girmekte ve bunun sonucunda ürünün kalite ve kantitesi düşmektedir. Ayrıca bazı hastalık ve zararlıların da konukçusudurlar. Bu nedenle haşhaş tarımında kullanılan herbisitler ekim öncesi toprağa uygulanabildiği gibi yabancı otlar ve haşhaş çıktıktan sonra erken gelişme dönemlerinde de uygulanabilmektedirler (Anonim, 2021c).

Haşhaş tarımında zararlılarla mücadelede kullanılan aktif maddeler; isoxadifen-ethyl (safener), malathion, mesotrione, tembotrionedur (Anonim, 2021d).

Afyonkarahisar ilinde ismini de aldığı haşhaş bitkisi yetiştirilmekte ve bu bitki arılar için zengin nektar ve özellikle de polen kaynağı oluşturmaktadır. Afyonkarahisar arıcılarının %63’ü polen üretmektedir (Karahan ve ark., 2019).

2.2.3. Kanola ve Pestisit Kullanımı

Kanola (kolza) kışlık ve yazlık olarak yetiştirilen, tohumunda %38-50 yağ ve % 16-24 arasında protein ihtiva eden bir bitkidir (Algan, 1990). Kanola uygun iklim

koşullarında buğday ile ekim nöbetine girebilmekte ve biyodizel, yemeklik yağ, biyoetanol üretiminde önemli bir açığın kapatılmasında faydalanılacak bir alternatif tarımsal faaliyet olarak önem arz etmektedir. Ayrıca bitkinin küspesi hayvan yemi olarak kullanılmaktadır (Tıraş, 2009). Kalite yönünden bu bitkiden elde edilen yağ, zeytin yağı ve yerfıstığı yağı kalitesine yakındır (Atakişi, 1991).

Ülkemizin birçok ilinde üretimi yapılmakta olan kanola bitkisi, 2020 yılında 34 989 hektarlık ekim alanına sahipken aynı yıla ait üretim miktarı toplam 121 542 tondur. Tekirdağ, 37 831 ton üretimle 2020 yılında iller bazında en çok kanola üretimi yapılan il olmakta, bunu Edirne, Konya ve Kırklareli takip etmektedir. (Anonim, 2021b). Doğu Karadeniz Bölümü hariç ülkenin her bölgesi kanola bitkisinin yetişmesine uygun iklim koşullarına sahiptir. Kanola bitkisinin yazlık ekimleri daha çok Akdeniz ve Ege Bölgesi ovalarında yapılırken kışlık ekimleri İç Anadolu ve Marmara Bölgesinde ve diğer bölgelerde yapılmaktadır (Tıraş, 2009).

Kanola üretiminin yaygınlaşması ve üretim alanlarının artması, arıcılığın gelişmesi için de önem arz etmektedir. Kanola bitkisinin, özellikle erken ilkbaharda (Mart-Nisan) çiçek açması, bol sarı çiçek, nektar ve polen üretmesi kolonileri hızla gelişmeye zorlamaktadır (Güler, 2006; Tıraş, 2009).

Kanola tarımında kullanılan aktif maddeler; aminopyralid, clethodim, clomazone, clopyralid (dichloropicolinic acid), cycloxydim, dimethachlor, fluazifop-p-butyl, isoxaben, metazachlor, metconazole, napropamide, picloram, propaquizafop, propyzamide, quinmerac, quizalofop-p-ethylidir (Anonim, 2021d).

2.2.3.4 Ayçiçeği ve Pestisit Kullanımı

Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.), günümüzün en önemli yağ bitkilerinden biridir. Yağı yemeklik kalitesi yönünden tercih edilmekte ve yağ üretiminde %50 ile en büyük payı alarak bitkisel yağlar arasında ilk sırada yer almaktadır. Buna ek olarak, çerezlik olarak da tüketilen ayçiçeğinin küspesinden de hayvan yemi olarak yararlanılmaktadır. Buna bağlı olarak dünyada birçok ülkede ekonomik düzeyde tarımı yapılmaktadır. Yurdumuzda da yıllara göre yaklaşık 550 000-600 000 hektar arasında değişmekle birlikte, 2020 yılında 728 853 hektar ayçiçeği ekimi yapılmış, 2020 yılında 2 milyon ton ürün elde edilmiştir. Türkiye'deki ayçiçeği ekim alanlarının

%73'ü Trakya-Marmara, %19'u Karadeniz, %13' ü İç Anadolu, %3' ü Ege ve %1'i Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgelerindedir (Tan, 2007; Süzer, 2002; Anonim, 2021b).

Ayçiçeği, gelişme süresi 75-135 gün arasında değişen tek yıllık bir bitkidir. Çiçeğin çapı 6-60 cm arasında değişir ve kapitulum şeklindedir. Kapitulum tablası kenarlarında canlı, parlak çiçekler bulunur. Her tabladaki çiçek sayısı 1 000-2 000 arasında değişir. Ekildikten 60-80 gün sonra çiçek açar ve çiçeklenme yaklaşık 30 gün sürer. Tekirdağ'da çiçeklenme 15 Mayıs-15 Haziran arasındadır (Öder, 2006; Toptancı; 2013).

Yabancı ot mücadelesi, ayçiçeği yetiştirme devresinin ilk ayında çok önem taşımaktadır. Mücadelenin yapılması %20-30 oranında verim artışına sebep olabilir. Yabancı ot mücadelesinde de kültürel ve mekanik yöntemlerin yanı sıra en ekonomik mücadele yöntemi kimyasal yöntemle yapılanıdır. Yabancı ot mücadelesinde seçilen ilaçlar kullanım özelliklerine göre ekim öncesi, ekim sonrası veya çıkış sonrası uygulanabilir (Süzer, 2002).

Trifluralin veya EPTC gibi etken maddeli ilaçlarla ekim öncesi uygulanan toprak işleme ve ilaçlı mücadelenin yanı sıra, bazı preparatlar ile ekimi takiben çıkış öncesi ve sonrası 3-4 yapraklı evrede ilaçlı mücadele uygulanabilmektedir (Tan, 2007). Önemli bir hastalık olan ayçiçeği mildiyösü ile ayçiçeğinde sık rastlanan zararlılar olan makaslı böcek, çayır tırtılı, bozkurt, danaburnu, yeşil kurt ve çizgili yaprak kurdu ile mücadelede ilaçlı tohum kullanılabilirdiği gibi, ekim öncesi veya ekim zamanı toprak ya da ayçiçeği bitkisinin kendisi, bazen de toprak yüzeyi uygun pestisitlerle ilaçlanmaktadır. Bu amaçla endosulfan, trichlorfon veya chlorpyrifos kullanılabilir (Tan, 2007; Süzer, 2002).

Ayçiçeğinin çiçeklerinin farklı zamanlarda olgunlaşması nedeni ile erkek ve dişi organın kendi aralarında tozlaşması ihtimali düşüktür (Bursalı, 2002). Ayçiçeğinde döllenenin tam olabilmesi için başta arılar olmak üzere böceklere ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan çalışmalar, arılı üretimin arısız üretime göre %70'e varan verim artışı sağladığını göstermektedir. Bu nedenle ayçiçeği tarlalarına

çiçeklenme devresinde 10 dekara 2-5 kovan olacak şekilde arı kovanı yerleştirilmesi tavsiye edilmektedir (Tan, 2007).

Ayçiçeği tarımında genel olarak kullanılan aktif maddeler; aclonifen, clomazone, cycloxydim, cypermethrin, deltamethrin, dimethenamid-p, flurochloridone, halauxifen-methyl, haloxyfop-r-methyl ester, imazamox, linuron, metalaxyl, metalaxyl-m, oxyfluorfene, pendimethalin, propamocarb-hcl, propaquizafop, quinalofop-p-ethyl, s-metolachlor, tefluthrin, terbuthylazine, thiamethoxam, tribenuron-methyl'dir (Anonim, 2021d).

2.2.4 Polenlerde Yapılan Pestisit Çalışmaları

Bu çalışmada, ayçiçeği, kanola, haşhaş ve narenciye tarımında kullanıldığı Bitki Koruma Ürünleri Veri Tabanında ve literatürde belirtilen birçok aktif madde araştırılırken buna ek olarak ülkemiz tarımında çeşitli bitki yetiştiriciliğinde sıklıkla kullanılanlar ile yasaklanmış olan bazı aktif maddeler de taranmıştır. Polen numunelerinde taranan aktif maddeler ve özelliklerine ait tablolar EK 1 ve EK 2'de verilmiştir.

Yapılan bu çalışmada pestisit analizinde QuEChERS metodu kullanılmıştır. QuEChERS metodu balda ve polende alkoloid tespitinde (Zhao ve ark., 2018), ballarda antibiyotik, pestisit ve polisiklik aromatik hidrokarbon analizlerinde (Toptancı, 2013) ve polende pestisit analizlerinde (Kasiotis ve ark., 2014; Hakme ve ark., 2017; Garcia-Varcarel ve ark., 2019) kullanılan hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli bir yöntemdir (Anastassiades ve ark., 2003). Literatürde, arı poleninde pestisit kalıntıları üzerine yapılan çeşitli çalışmalar mevcuttur.

Polen, diğer arı ürünlerine göre pestisitle daha kolay ve yüksek düzeyde kontamine olabilmektedir (Tong ve ark., 2018; Calatayud-Vernich ve ark., 2018).

Polenlerde pestisit kalıntısı çalışmalarında farklı clean-up metotları ve ultrases gibi teknolojik işlemlerin araştırıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Narenciyelere uygulanan pestisitler üzerindeki geri kazanımı ve metodun etkinliğinin araştırıldığı bir çalışmada narenciye bahçelerine 10 farklı etken madde (acetamiprid, chlorpyrifos, clofentezine, etoxazole, fenpyroximate, hexythiazox, pyriproxyfen, spinosad, spirotetramat ve spirotetramat) uygulanmış, çiçeklenme döneminde ve çiçeklenme

sonrası polenler toplanmıştır. Polenlere asetat tamponu (magnezyum sülfat: sodyum asetat (4:1 w/w)) ve sitrat tamponu (magnezyum sülfat: sodyum klorit: sodyum sitrat dehidrat: disodyum sitrat seskihidrat (8:2:2:1 w/w)) tuzları uygulandıktan sonra clean-up için MgSO₄, PSA (primary–secondary amine), C18 ile MgSO₄, PSA, GCB (graphitised carbon black) kombinasyonları ve ultrases kullanılmıştır. Uygulanan 10 pestisit 6 tanesi (chlorpyrifos, acetamiprid, clofentezine, etoxazole, hexythiazox, pyriproxifen) polenlerde belirlenirken, bunlardan yaprak bitlerine karşı çiçeklenme dönemine yakın zamanda kullanılan chlorpyrifos ve acetamiprid analiz edilen polen örneklerinde en sık tespit edilen etken maddeler olmuştur. Polen örneklerinde, test edilen QuEChERS tabanlı yöntemler, kabul edilebilir geri kazanımlar sağlamış ve genel olarak, ultrases destekli ekstraksiyon herhangi bir avantaj sağlamamıştır (Garcia-Varcarcel ve ark., 2019).

2016-2017 yılları sonbahar aylarında Çin’de yapılan bir çalışmada 189 polen ve 226 perga örneği incelenmiştir. Örneklerde farklı gruplara ait toplamda 32 pestisit kalıntısı saptanmıştır. Numunelerdeki 3 kimyasal kalıntının (imidacloprid, thiamethoxam ve chlorpyrifos) polende pergaya göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Polen örneklerinde 22 insektisit, 7 fungusit, 2 herbisit ve 1 insekt geliştirici belirlenmiştir. Örneklerde sıklıkla rastlanan etken maddeler carbendazim (%75.7), fluvalinate (%53.4), chlorpyrifos (%51.3), fenprothrin (%45.0), bifenthrin (%35.5), deltamethrin (%18), chlorbenzuron (%18.2), thiamethoxam (%17.5), lambda-cyhalothrin (%16.9), fenvalerate (%14.4), triadimefon (%14.3), coumaphos (%12.2) ve imidacloprid (%10.6) (Tong ve ark., 2018).

2016-2017 yıllarında İspanya’da yapılan bir çalışmada bal, polen ve balmumunda pestisit kalıntısı incelenmiş ve polenin kontaminasyona diğer ürünlere göre daha açık olduğu ifade edilmiştir. Çalışmada polende kene ilacı etken maddesine de rastlanmıştır. 45 adet polen örneğinde 8 adet tarımda 6 adet ise arıcılıkta kullanılan pestisit kalıntısının belirlendiği çalışmada coumaphos (%88.9), fluvalinate (%46.7), dmf (amitraz) (%37.8), chlorpyrifos (%31.1), chlorfenvinphos (%26.7), acrinathrin (%20.0), acetamiprid (%11.1), dimethoate (%8.9), amitraz (%8.9), hexythiazox (%6.7), dichlofenthion (%4.4), carbendazim (%4.4), fenitrothion (%2.2) ve pyriproxifen (%2.2) farklı oranlarda belirlenmiştir (Calatayud-Vernich ve ark., 2018).

Polenler, nektarlara göre daha farklı çeşit pestisit kalıntısına ve daha yüksek konsantrasyonda neonikotinoid kalıntısına sahip olabilmektedir. Wen ve ark., (2021) yaptıkları bir çalışmada 2017-2018 sezonunda Çin’de 34 arılıktan toplamda 22 adet kolza polen ve 34 nektar numunesi toplanmıştır. Polen numunelerinde, 29 tanesi insektisit, 9 tanesi herbisit ve 10 tanesi de fungusit olmak üzere toplam 48 farklı etken madde tespit edilmiştir. Chlorpropham, methoprene ve phosmet kalıntılarında tüm polen numunelerinde rastlanırken, numunelerde sıklıkla tespit edilen diğer pestisitlerse coumaphos (%82), fenitrothion (%82), phorate sulfoxide (%82), mefenacet (%86), isocarbophos (%91), tetramethrin (%91), fenthion sulfone (%95), iprodione (%95), pyridabend (%95) olmuştur. Ayrıca polen numunelerinde neonikotinoid grubuna ait imidacloprid, dinotefuran, acetamiprid ve clothianidin kalıntısı da belirlenmiştir.

Polenlerde pestisitler kadar metabolitleri de sorun teşkil etmektedir. İspanya’da, tohumları thiamethoxam, clothianidin ve imidacloprid ile muamele edilmiş mısır ve ayçiçeği dikim alanlarının yakınındaki arılıktan temin edilen bal ve polen örnekleri üzerinde yapılan çalışmada LC/QTOF–MS (Sıvı Kromatografisi/Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi) ile neonikotinoidler ve metabolitlerinin varlığı araştırılmıştır. Örneklerde thiamethoxam 8.5 ng/g düzeyinde tek bir ayçiçeği poleninde, clothianidin ise 9 farklı ayçiçeği poleninde 40-58 ng/g aralığında belirlenmiştir. Polen örneklerinde 5 thiamethoxam, 2 clothianidin ve 4 imidacloprid metaboliti olmak üzere toplamda 11, bal örneklerinde 2 thiamethoxam ve 2 imidaclopridte ait olmak üzere toplamda 4 metabolit tespit edilmiştir (Sánchez-Hernández ve ark., 2016).

Tosi ve ark., (2018) 2012-2014 yılları arasında İtalya’da topladıkları 3 yıllık verileri karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada toplam 554 polen numunesinde pestisit kalıntısı araştırılmış ve %62 oranında polen numunesinin en az 1 pestisit kalıntısıyla bulaşık olduğu gözlemlenmiştir. LC-MS/MS (Sıvı Kromatografisi- Kütle/Kütle Spektrometresi) ile yapılan bu çalışmada 66 pestisit kalıntısı aranmış, 18 tanesine (10 fungusit, 8 insektisit) örneklerde rastlanmıştır. Azoxystrobin, benalaxyl, boscalid, carbaryl, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, dimethoate, fenazaquin, fluopicolide, imidacloprid, iprovalicarb, mandipropamid, metalaxyl, phenthoate, spiroxamine, tebuconazole, thiamethoxam, trifloxystrobin tespit edilen bileşenlerdir.

Hakme ve ark., (2017) tarafından yapılan çalışmada GC-EI-TOF-MS (Gaz Kromatografisi-Elektrosprey İyonizasyon Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometrisi) ile non-target tarama yapılmış ve QuEChERS ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. 22 polen örneğinde propyl cresol 2-31 µg/kg, coumaphos 86-1050 µg/kg, chlorpyrifos 38-50 µg/kg, chlorfenvinphos 24 µg/kg, pyridaben 20-52 µg/kg, permethrin 34 µg/kg, tau-fluvalinate 40-162 µg/kg, oxyfluorfen 1773 µg/kg, clomazone 20 µg/kg, fungicide cyprodinil 18 µg/kg arasında tespit edilirken 2-methylphenol, naphthalene ve flamprop-methyl tespit limitinin altında kalmıştır.

Kasiotis ve ark., (2014) Yunanistan'da yaptıkları çalışmada 2011 yılında 10, 2012 yılında ise 4 polen örneğinde QuEChERS metodu kullanarak pestisit kalıntı analizi yapmışlardır. 2011 yılında 4 numunede 6.1–69.04 ng/g oranında clothianidin, 72 ng/g oranında imidacloprid; 2012 yılında ise 2 polen numunesinde 308.3–1273 ng/g oranında clothianidin tespit etmişlerdir.

Yaygın olarak kullanılan pestisit ve neonikotinoidlerin, kolza bitkisi ve kolza bitkisinden elde edilen arı polenindeki kontaminasyonunu belirlemeyi hedefleyen bir çalışma yapılmıştır. Çalışmada, kolza bitkisi anterlerindeki polenlerden alınan numunelerin tamamı en az 6 neonikotinoid ve fungusit kalıntısını, çoğu örnek ise 7-12 farklı pestisit grubunu içermektedir. Thiamethoxam, thiacloprid, carbendazim, tebuconazole ve spiroxamine örneklerin tamamında tespit edilirken numunelerde clothianidin (%73), epoxiconazole (%64) ve trifloxystrobin (%45) de bulunmuştur. Kolza bitkisinin çiçeklenme döneminde alınan arı poleni örnekleri, her numunede 2-8 arasında farklı pestisit kalıntısı ile kontamine edilmiştir. Çiçeklenme döneminde analiz edilen polen numunelerinde tespit edilen pestisitler thiamethoxam (%64), thiacloprid (%48), carbendazim (%96), boscalid (%52), spiroxamine (%28), tebuconazole (%76), trifloxystrobin (%40) ve pyraclostrobin (%28); çiçeklenme sonrasındaki dönemde tespit edilen pestisitler ise thiamethoxam (%21), carbendazim (%74), boscalid (%37), spiroxamine (%47), tebuconazole (%79), trifloxystrobin (%16) ve pyraclostrobin (%16) (David ve ark., 2016).

Neonikotinoidlerin yanı sıra varroa mücadelesinde kullanılan ilaçlara da polenlerde sıklıkla ve yüksek düzeylerde rastlanmaktadır. Fransa'da yapılan bir çalışmada 101 polen numunesinde 41 farklı pestisit kalıntısı araştırılmıştır. 41

bileşenin 19 tanesi polen numunelerinde belirlenmiştir. Bu bileşenlerden numunelerde en sık imidacloprid (%49.4), 6-chloronicotinic acid (%44.4) ve fipronile (%12.4) rastlanmıştır. İmidacloprid, 6-chloronicotinic acid veya her ikisini birden içeren numunelerin oranı % 69.1'dir. Coumaphos (487.2 µg/kg) ve tau-fluvalinate (925.0 µg/kg) diğer pestisit kalıntılara göre daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir (Chauzat ve ark., 2006).

Li ve ark., (2015) tarafından yapılan çalışmada gaz kromatografi–quadrupole tip kütle spektrometresi ile yapılan yöntem karşılaştırma çalışmasında GPC (Jel Permeasyon Kromatografisi) ve zirkonyum-based (Z-Sep) solventle solid-faz ekstraksiyon clean-up ve ekstraksiyon yöntemleri karşılaştırılmıştır. Analizi yapılan 4 polen örneğinde coralox, permethrin, cyfluthrin, chlorpyrifos, cypermethrin ve atrazine tespit edilemezken, bir örnekte 4.36 ng/g bifenthrin ve 32.39 ng/g lambda-cyhalothrin, iki örnekte coumaphos 89.95 ve 12.72 ng/g oranında belirlenmiş, 3 örnekte ise tau-fluvalinate 19.62-9.39 ve 4.85 ng/g oranında saptanmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Araştırma materyali olarak, arıcılığın yaygın olarak yapıldığı yerlerden toplanan ve ülkemizde geniş ekim alanlarına sahip olan ayçiçek, kanola, narenciye polenleri ve yüksek protein içeriği nedeniyle özel olarak satışa sunulan haşhaş polenleri kullanılmıştır. Örnek sayısı her bitki çeşidinde, her yıl 10 numune olmak üzere (2018-2019 yıllarında) toplamda 80 numunedir (Çizelge 3.1). Her bir numune farklı aralıktan olmak üzere ayçiçek numuneleri Edirne ve Tekirdağ, haşhaş numuneleri Afyonkarahisar, kanola numuneleri Tekirdağ ve narenciye numuneleri Antalya ilinden temin edilmiştir. Narenciye numuneleri Nisan, haşhaş ve kanola numuneleri Haziran-Temmuz, ayçiçek numuneleri Temmuz-Ağustos aylarında toplanmıştır. Laboratuvara cam kavanozlar içerisinde getirilen numuneler renklerine göre ayrılmış ve analizlerin tamamı sonuçlandırılana kadar derin dondurucuda (-18°C) muhafaza edilmiştir.

Çizelge 3.1 Numune Sayısı ve Yıllara Göre Dağılımı

	Ayçiçek	Haşhaş	Kanola	Narenciye	Toplam
2018	10	10	10	10	40
2019	10	10	10	10	40
Toplam	20	20	20	20	80

3.2 Yöntem

3.2.1 Polende Morfolojik Analiz

3.2.1.1 Gliserin-Jelatin Hazırlanması

Jelatin plaklar yumuşayınca kadar (2-3 saat) saf su içerisinde bekletilmiştir. Yumuşak jelatin ve gliserol (1/1.5; v/v) bir beherde iyice karıştırılmıştır. Polenlerin mikroskopta daha net görüntülenebilmesi için birkaç damla etil alkol içerisinde çözüldürülmüş bazik fuksin (%1) ilave edilmiştir. Küflenmeyi önlemek amacıyla %2-3 oranında asit-fenik ilave edildikten sonra iyice karıştırılarak 80°C'de ısıtılmaya bırakılmıştır. Tamamen homojen bir çözelti elde edildiğinde karışım petri plaklarına dökülmüş, soğuduktan sonra petri parafilmle kapalı olarak +4°C'de muhafaza edilmiştir (Wodehouse, 1935).

3.2.1.2 Polen Preparatlarının Hazırlanması

Polen numuneleri renklerine göre ayrıldıktan sonra her bir renk grubundan 10 adet polen preparatı hazırlanmıştır. Polenler lam üzerinde etil alkolle ezilip 70°C'lik ısıtıcı

tabla üzerinde alkolün tamamen uçması sağlanmıştır. Gliserin jelatin ile renklendirildikten sonra mikroskop (Zeiss Axio Scope A1) altında incelenip görüntüler Zen 2 Blue Motion programıyla kaydedilmiştir. Polenlerin mikroskop altında tanımlamada çeşitli polen atlasları kullanılmıştır (Sorkun, 2008; D'albore, 1998; Anonim, 2018b; Anonim, 2018c).

3.2.2 Kimyasal Analizler

3.2.2.1 Nem Analizi

Polen örneklerinin nem içeriği, nem analiz cihazı (Radwag 50/NH, Poland) ile tespit edilmiştir. Numuneler cihazın alüminyum tablasına yaklaşık 3 g tartılmış ve 120°C'ye ısıtılmıştır. Cihaz sürekli tartım alarak ağırlığın sabitlendiği noktaya kadar analizi devam ettirmiş ve sonucu % olarak vermiştir.

3.2.2.2 Kül Analizi

Polen örnekleri porselen krozelere yaklaşık 2 g tartılıp kül fırınında (Protherm, Turkey) 600°C'de numune içerisinde hiçbir organik madde kalmayınca kadar yakılmıştır. Ardından desikatöre alınıp soğutulduktan sonra tartım yapılmıştır (Anonim, 2000). Sonuçlar % olarak hesaplanmıştır.

3.2.2.3 pH Analizi

Numunelerin pH tayinleri pH metre (Hanna Edge, USA) kullanılarak yapılmıştır. Her analiz öncesinde pH metre pH 4.00, 7.00 ve 10.00 tamponları ile kalibre edilmiştir. Numuneler saf suyla %20'lik süspansiyon haline getirilip 45 dakika bekletildikten sonra sıvı kısımda ölçüm yapılmıştır (Yıldız, 2011).

3.2.2.4 Protein Tayini

Protein miktarı Dumas yöntemine göre tespit edilmiştir. Örneklerin protein miktarlarını belirlemede Leco FP-528 azot/protein tayin cihazı kullanılmıştır (Anonim, 2002). Protein tayin cihazı için çalışma koşulları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Cihazda örnekler 800-950°C'de yakılmak üzere saf oksijen ile alevlendirilmektedir. Sisteme 130 mL/dk sürekli helyum akışı olmaktadır. Analiz ilk 25 saniye 100 mL/dk oksijen akışı ile başlamaktadır. Numune analizin üçüncü saniyesinde combustion reaktörüne girmektedir. Sonrasında ise helyum gazı vasıtasıyla oluşan gaz karışımı reduction reaktörüne taşınmaktadır.

Cihaz, ilk olarak blank okuma yapılarak optimize edilmiştir. Sistem ardından 10, 15 ve 20 mg EDTA (Etilen Diamin Tetra Asetik Asit) (%41.10 C, %9.58 N, %5.52 H) ile kalibre edilmiştir. Polen numuneleri 0.2 g tartılıp azot miktarını tespit etmek amacıyla protein tayin cihazında yakılmıştır. Her bir numunenin yakma işlemi 3 dakikada tamamlanmaktadır. Cihazın standardizasyonu amacıyla belirli aralıklarda blank okuma ve standart analiz etme işlemi tekrarlanmıştır. Yakma sonucu elde edilen azot miktarı 5.60 ile çarpılarak % protein miktarı hesaplanmıştır (Rabie ve ark., 1983; Sorkun ve ark., 2010).

Çizelge 3.2 Protein Tayin Cihazı Çalışma Koşulları

Combustion Sıcaklığı	850°C
Reduction Sıcaklığı	750°C
Cooler Sıcaklığı	5°C
Gaz basıncı	40 psi

3.2.2.5 Prolin Miktarı Analizi

Prolin analizinde kullanılmak üzere 40 mg prolin (Merck, L-prolin) standartı bir miktar saf su ile çözündürülmüş ve yine saf su ile 50 mL'ye tamamlanarak prolin stok çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltiden 1 mL alınıp 25 mL'ye saf su ile tamamlanarak prolin standart çözeltisi hazırlanmıştır.

Balon jojeye 0.1 g tartılan polen saf su ile iyice çözündürüldükten sonra çözelti 100 mL'ye tamamlanmıştır. Kör için 0.5 mL su, standartlar için 0.5 mL prolin standart çözeltisi ve numuneler için polen solüsyonundan 0.5 mL farklı tüplere konulmuştur. Bütün tüplere 1 mL %3 ninhidrin çözeltisi (etilen glikol monometil eter içerisinde) ve 1 mL formik asit eklenmiştir. 15 dk orta devirde karıştırılıp kaynar su banyosunda 15 dk bekletilmiştir. Daha sonra 70°C'lik su banyosunda 10 dk bekletilmiş, su banyosundan alındıktan sonra ise her bir tüpe 5 mL 2- propanol çözeltisi (1/1: V/V) ilave edilmiştir. 45 dk bekletildikten sonra her bir tüpün absorbans değeri, spektrofotometre (Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS Spektrofotometre) ile 510 nm dalga boyunda ölçülüp formül yardımı ile mg/g cinsinden polenlerin prolin miktarı hesaplanmıştır (Anonim, 2008). Polendeki prolin miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$Prolin = \frac{A_p}{A_s} \times \frac{m_1}{m_2} \times 80 \quad (3.1)$$

Bu formülde;

- Ap : Numune çözeltisinin absorbanası
As : Prolin standart çözeltisinin ortalama absorbanası
m1 : Prolin stok çözeltisinin numune kütlesi, (40 mg)
m2 : Polenin başlangıç numune kütlesi, (0.1 g)
80 : 1 g polenin seyreltme faktörü

3.2.2.6 Şeker Kompozisyonu Analizi

Polen numunelerinde fruktoz, glukoz, maltoz, sakkaroz, trehaloz, melebioz, melezitoz miktarları HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) cihazı (Thermo Scientific Dionex Ultimate 3000) ile tespit edilmiştir. Elde edilen kromatogramlar Chromeleon 6.80 yazılımı ile işlenmiştir. HPLC için çalışma koşulları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Şeker kompozisyonu analizinde fruktoz, glukoz, maltoz, sakkaroz, trehaloz, melebioz ve melezitoz standartları (Sigma-Aldrich, Germany) kullanılmıştır. Fruktoz, glukoz 2.5 g, maltoz, sakkaroz, trehaloz, melebioz ve melezitoz 0.5 g tartılıp ölçülü balona aktarılmış, toplam hacimde %25 metanol (v/v) olacak şekilde metanolde çözdürülmüş ve ardından toplam hacim %75'ini (v/v) oluşturan saf suyla 100 mL'ye tamamlanarak ana stok oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrisi 8 noktalı 3 tekrarlıdır. Diğer kalibrasyon noktaları ana stoktan hazırlanmıştır. Fruktoz ve glukoz için %2.5, %2, %1.5, %1, %0.5, %0.25, %0.15 ve %0.005'lik, maltoz, sakkaroz, trehaloz, melebioz ve melezitoz içinse %0.5, %0.4, %0.3, %0.2, %0.1, %0.05, %0.03 ve %0.001'lik standart çözeltilerinden kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (EK 11). Piklerin geliş zamanlarına göre kalitatif tayin, pik alanlarına göre de kantitatif tayinler yapılmıştır (EK 12). Şeker bileşenleri için tespit limiti 0.1 g/100 g olarak belirlenmiştir.

Polen örnekleri 5 g tartılarak bir miktar suda çözülmüştür. 25 mL metanol eklendikten sonra 100 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır (Yıldız, 2011). Daha sonra 0.45 mikronluk PTFE filtrelerle filtre edilmiş ve viallere alınmıştır. Hazır numuneler şartlanmış HPLC cihazına enjekte edilmiştir. Analiz sonucunda fruktoz ve glukoz değerlerinden Fruktoz/Glukoz (F/G) oranı ve Fruktoz+Glukoz (F+G) değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3 HPLC Çalışma Koşulları

Dedektör	RI-Dedektör (Thermo Scientific Refrakto Max 520)
Kolon	Thermo Scientific Hypersil Gold Amino NH2 250 mm*4.6 mm, partikül boyutu 5 µ
Mobil Faz	Asetonitril: Su (%80/20: v/v)
Akış Hızı	1.3 mL/dk
Kolon Sıcaklığı	30°C

3.2.2.7 Mineral Madde Analizi

Mineral madde analizi NMKL 186 (Anonim, 2007a) metoduna göre ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi) cihazı (Thermo Scientific ICAP Q) ile yapılmış, veriler QTegra yazılımı ile işlenmiştir. Metot ile alüminyum (Al), antimon (Sb), arsenik (As), baryum (Ba), berilyum (Be), bor (B), kadmiyum (Cd), kalsiyum (Ca), krom (Cr), kobalt (Co), bakır (Cu), demir (Fe), kurşun (Pb), magnezyum (Mg), mangan (Mn), molibden (Mo), nikel (Ni), potasyum (K), selenyum (Se), silisyum (Si), gümüş (Ag), stronsiyum (Sr), sodyum (Na), talyum (Tl), titanyum (Ti), vanadyum (V) ve çinko (Zn) elementleri analiz edilmiştir.

Stok standart olarak 100 mg/kg konsantrasyona sahip multi element standart çözeltisi (Chem-Lab, Belgium) kullanılmıştır. Stok çözeltisinden çalışma standart çözeltileri 0.1 µg/kg, 0.2 µg/kg, 0.5 µg/kg, 1 µg/kg, 10 µg/kg, 20 µg/kg, 50 µg/kg, 100 µg/kg, 200 µg/kg, 500 µg/kg, 1000 µg/kg (1 mg/kg), 2 mg/kg, 5 mg/kg, 10 mg/kg, 20 mg/kg, 50 mg/kg ve 100 mg/kg konsantrasyonlarda çalışma standartları hazırlanmıştır. Cihazda her bir kalibrasyon noktasında üç okuma yapılarak kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur.

Analiz için ilk olarak örnekler iyice karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Polenler, teflon kaplar içerisine 0.2 g kadar tartılmıştır. Üzerine 2 mL suprapur nitrik asit (%65), 0.2 mL hidrojen peroksit (%30) eklenmiştir. Bir teflon kap içerisine ise spesifik kör (special blank) olarak sadece 2 mL nitrik asit ve 0.2 mL hidrojen peroksit eklenmiştir. Numuneler ve spesifik kör 200°C'de mikrodalga yakma ünitesinde (Milestone Ethos Easy Microwave Digestion System, Italy) yakma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra yanmış numune ultra saf su ile 5 mL'ye seyreltilmiştir. Analize hazır olan numuneler ICP-MS cihazına verilmiştir. Plazma oluşturulduktan 20 dk sonra analiz başlatılmıştır. ICP-MS ve mikrodalga yakma ünitesi için çalışma koşulları Çizelge 3.4 ve 3.5'te sunulmuştur.

Çizelge 3.4 ICP-MS Çalışma Koşulları

RF Gücü	1550 W
Plazma gaz akışı	14 L/dk
Auxilliary gaz akışı	0.80 L/dk
Nebulizer gaz akışı	1.10 L/dk
Spray chamber sıcaklığı	2.7°C
Sample cone tipi	Nikel cone
Örnekleme derinliği	15 mm
Nebulizer tipi	PFA tip

Çizelge 3.5 Mikrodalga Yakma Ünitesi Çalışma Koşulları

Basamak	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Güç (W)
Basamak 1 (Yükselme)	20	200	1800
Basamak 2 (Yakma)	15 dk	200	1800
Basamak 3 (Soğutma)	15 dk	-	1800

3.2.2.8 Pestisit Kalıntı Analizi

Pestisit kalıntı analizleri QuEChERS metoduna göre HR-LCMS ve GC-MS/MS cihazları ile yapılmıştır (Anastassiades ve ark., 2003; Anonim, 2007b). Polen numunelerinde, HR-LCMS cihazı ile 296, GC-MS/MS cihazı ile 112 olmak üzere toplamda 408 pestisit aktif madde kalıntısı araştırılmıştır.

3.2.2.8.1 Standartların Hazırlanması

Çalışma kapsamındaki aktif maddelerin (LabStandart, Italy), her iki cihazda kullanılmak üzere asetonitrilde 1 mg/mL konsantrasyonunda stok çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltilerden 0.5 µg/mL konsantrasyonunda ara stoklar hazırlanmış, metotların ve cihazların optimizasyonu için HR-LCMS ve GC-MS/MS cihazlarına verilerek alıkonma zamanları tespit edilmiştir (EK 3, EK 4).

Ana stok çözeltilerden asetonitril ile seyreltme yapılarak 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05 ve 0.1 µg/mL konsantrasyonunda kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Her etken madde için uygun kalibrasyon fonksiyonu (linear, quadratic vs.) kullanılarak kalibrasyon eğrileri 6 noktalı 3 tekrarlı olacak şekilde çizilmiştir.

3.2.2.8.2 Örneklerin Ekstraksiyonu

Polen örnekleri santrifüj tüpüne 3 g tartılmıştır. Örnek üzerine 12 mL saf su ve 15 mL asetonitril ilave edildikten sonra 1 dk süre ile çalkalanmıştır. Çalkalamanın ardından 6 g MgSO₄ ve 1.5 g Na-Asetat ilave edilmiş ve tekrar 1 dk hızlı bir şekilde çalkalanmıştır.

Tüpler 5 dk 3000 rpm’de santrifüjlenmiştir. Üst fazdan alınarak 0.22 µm PTFE filtre ile filtrelenerek HR-LCMS cihazına enjekte edilmek üzere viallere alınmıştır.

Santrifüj tüpünde kalan aynı üst fazdan GC-MS/MS cihazına enjekte etmek için 4 mL ekstrakt yeni bir santrifüj tüpüne alınmış ve üzerine 0.75 g MgSO₄ ve 0.25 g grafitlenmiş siyah karbon eklenmiştir. Tüpler 1 dk çalkalandıktan sonra 5 dk 3000 rpm’de santrifüjlenmiştir. Oluşan üst fazdan alınmış 0.22 µm PTFE filtre ile filtrelenerek GC-MS/MS cihazına verilmek üzere viallere alınmıştır.

3.2.2.8.3 Matriks Etkisi ve Geri Kazanım

Numunelerin doğal bileşenlerinden dolayı matriks etkisi veya matriks girişimine sıkça rastlanmaktadır. Matriks etkisi, matriksten gelen bir ya da daha fazla bileşenin analit konsantrasyonu ölçümüne etki etmesidir. Bu etki, dedektör sinyalinde artış ya da azalma şeklinde kendini gösterebilmektedir. Matriks etkilerini telafi etmeye yönelik etkili yollar, Matrix-matched (matriks etkili) kalibrasyon kullanılması, GC analizlerinde analit koruyucuların kullanılması, standart ekleme yöntemi veya izotopik olarak etiketlenmiş iç standartların kullanılmasıdır. Pestisit kalıntı analizlerinde matriks etkisini dengelemek için “matriks etkili kalibrasyon” kullanılmaktadır (Tiryaki, 2009; Anonim, 2018a).

Bu çalışmada matriks etkili kalibrasyonda 0.002-0.1 µg/mL konsantrasyon aralığında aktif madde eklenmiş polen matriksleri kullanılmıştır. Ara stok standart çözeltisinden (0.5 µg/mL) farklı oranlarda polen numunelerinin üzerine eklenmiş ve analiz metodundaki basamaklar tekrarlanarak elde edilen ekstraktlardan kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Bu çalışmada pestisit uygulama alanlarının dışında doğal ortama yerleştirilen kovanlardan elde edilen, pestisit analizi yapılmış ve kalıntıya rastlanmamış polenler kullanılmıştır. Kalibrasyon konsantrasyonları ara stok standart çözeltisinden ayarlanmıştır.

Çizelge 3.6 Pestisit Analizi Kalibrasyon Noktaları

Kalibrasyon noktası (µg/mL)	Polen (g)	Saf su (mL)	Standart çözeltisi (mL)	Asetonitril (mL)
Kör	3	12	0	15.00
0.002	3	12	0.06	14.94
0.005	3	12	0.15	14.85
0.01	3	12	0.30	14.70
0.02	3	12	0.60	14.40
0.05	3	12	1.50	13.50
0.1	3	12	3.00	12.00

Avrupa Komisyonu Sağlık ve Gıda Güvenliği Genel Müdürlüğü SANTE/2019/12682 sayılı “Gıda ve Yemde Pestisit Kalıntıları ve Analizleri İçin Analitik Kalite Kontrol ve Metot Validasyonu Prosedürleri Rehber Dokümanı” çalışmalarında geri kazanım (Recovery) değerleri üzerinden gerçeklik kontrolünü öngörmektedir. Gerçeklik kontrolü için temiz numuneye belirli konsantrasyonda aktif maddeler eklenerek analiz edilmekte ve analitlerin geri kazanımlarının %70-120 arasında olması gerekmektedir (Anonim, 2019b; Anonim, 2018a).

Geri kazanım çalışması için polen matrisine 0.005 µg/mL düzeyinde ara stok çözeltisinden eklenmiştir. Spike yapılan numuneye polen örnekleri ile aynı ekstraksiyon yöntemleri uygulanmış ve geri kazanımlar hesaplanmıştır. Analitlere ait geri kazanımların hepsi %70-120 aralığında belirlenmiştir (EK 3, EK 4).

3.2.2.8.4 HR-LCMS Koşulları

Analizler HR-LCMS (Thermo Scientific Exactive Plus Orbitrap™ LC-MS) cihazı ile yapılmış, veri işlemede Trace Finder 3.3 yazılımı kullanılmıştır.

-LC Çalışma Koşulları

Orbitrap cihazının pompa, kolon ve autosampler kısımları Thermo Scientific Dionex Ultimate 3000 serisidir.

Çizelge 3.7 HR-LCMS Cihazı LC Çalışma Koşulları

Mobil Faz (A)	5 mM amonyum format, %1 formik asitle asitlendirilmiş saf su
Mobil Faz (B)	5 mM amonyum format, %1 formik asitle asitlendirilmiş metanol
Kolon	GL Sciences InertSustain Swift C18 (2.1*100 mm, partikül boyutu 3 µm)
Akış hızı	0.3 mL/dk
Enjeksiyon hacmi	20 µL
Kolon sıcaklığı	40°C
Analiz süresi	20 dk

Çizelge 3.8 Pompanın Çalışma (Gradient) Programı

Zaman (Dk)	Mobil Faz Oranı (%B)
0	0
1.60	0
1.70	45
11.70	95
15.50	95
15.60	0
19.60	0

-MS Çalışma Koşulları

Orbitrap cihazına ait kütle spektrometresinin (MS) negatif (Pierce™ ESI Negative Ion Calibration Solution) ve pozitif (Pierce™ LTQ Velos ESI Positive Ion Calibration Solution) kütle kalibrasyonu Thermo Scientific marka kalibrasyon sıvıları ile yapılmıştır.

Orbitrap cihazı pestisit kalıntı analizi için kalibrasyon modda çalışma koşulları şu şekildedir:

Çizelge 3.9 HR-LCMS Cihazı MS Çalışma Koşulları

Sheath gaz akış oranı	35 L/dk
Aux gaz akış oranı	7 L/dk
Sweep gaz akış oranı	0 L/dk
Spray voltaj	3.50 kV
Kapılar sıcaklık	350°C
S-lens RF seviyesi	50.0
Aux gaz heater sıcaklığı	350 °C
Tarama aralığı	100.0→750.0 m/z
Çözünürlük	35.000
AGC target	1e6
Minimum enjeksiyon zamanı	10

Çizelge 3.10 HR-LCMS Cihazı Pestisit Kalıntı Analizi Metot Çalışma Koşulları

AIF		Full MS	
Resolution	17.500	Resolution	17.500
AGC Target	5e6	AGC Target	5e6
Maksimum IT	2 ms	Maksimum IT	2 ms
CE/ Stepped CE	25	CE/ Stepped CE	25
Scan range	55→790.00 m/z	Scan range	55→790.00 m/z

3.2.2.8.5 GC-MS/MS Şartları

Analizler Thermo Scientific TSQ 8000 EVO GC-MS/MS ve Thermo Scientific TriPlus RSH™ Autosampler ile yapılmış, veri işlemede Trace Finder 3.3 yazılımı kullanılmıştır. Cihazda kolon olarak HP-5MS (%5 Phenyl-Methylpolysiloxane,

30m*0.250mm, 0.25 µm film kalınlığı), taşıyıcı gaz olarak ise yüksek saflıkta (%99.9) helyum kullanılmıştır.

Çizelge 3.11 GC-MS/MS Cihazı Çalışma Koşulları

GC Fırın Koşulları	
Maksimum sıcaklık	330 °C
Prep-run timeout	10 dk
Equilibration time	0.10 dk
PTV Koşulları	
PTV mode	Splitless
Basınç	125 kPa
Taşıyıcı mod	Sabit basınç
MS Koşulları	
MS transfer line sıcaklığı	250 °C
İyon kaynağı sıcaklığı	260 °C
Analiz süresi	22.17 dk
Enjektör bloğu sıcaklığı	275 °C
Kolon akış	1.69 mL/dk
Purge flow	3 mL/dk
Split ratio	1
Interface sıcaklığı	275 °C
Solvent gecikme zamanı	3.2 dk

Çizelge 3. 12 Kolon sıcaklık programı

Sıcaklık artışı	°C/dk	Final Sıcaklığı (°C)	Kalma Zamanı (dk)
Başlangıç	-	100	2
Artış 1	25	200	3.5
Artış 2	15	240	2
Artış 3	20	300	6

3.2.3 Deneme Planı ve İstatistiksel Analizler

Araştırma, 2 yıl x 4 çeşit x 10 örnek faktöriyel düzende tesadüf parselleri deneme desenine göre yürütülmüştür. Verilere SPSS paket programı (SPSS 22.0) kullanılarak varyans analizi (ANOVA) yapılmış, önemli bulunan ana varyasyon kaynaklarına ait ortalamalar Duncan çoklu karşılaştırma testi ile karşılaştırılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Polenlerin Morfolojik Özellikleri

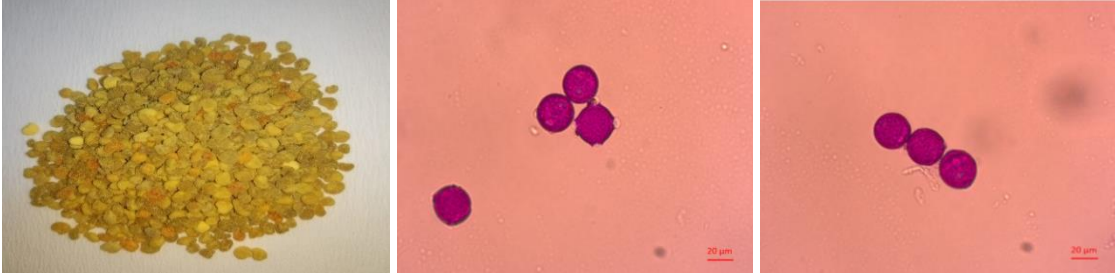
Her bir renk grubundan 10 adet polen preparatı hazırlanmış ve preparatlar mikroskopta incelenmiştir. Mikroskobik görüntülerde polenleri tanımlamada polen tipi, polen şekli ve büyüklüğü, apertür sayısı, apertürlerin şekli ve çeşitleri, por ile kolpus kenarları, apertürlerin polen üzerindeki yeri ve membranların özellikleri ve strüktürleri çeşitli polen atlasları kullanılarak belirlenmiştir (Sorkun, 2008; D'albore, 1998; Anonim, 2018b; Anonim, 2018c).

Literatür ve referans polen preparatları yardımıyla tanımlanan narenciye, kanola, haşhaş ve ayçiçeği polenlerinin fiziksel özellikleri belirlenip (renk, boyut, tekstür vs.) bu gruplar analizlerde kullanılmıştır. Çizelge 4.1'de çalışmada kullanılan polenlere ait morfolojik özellikler verilmiştir (D'albore, 1998; Anonim, 2018b; Anonim, 2018c).

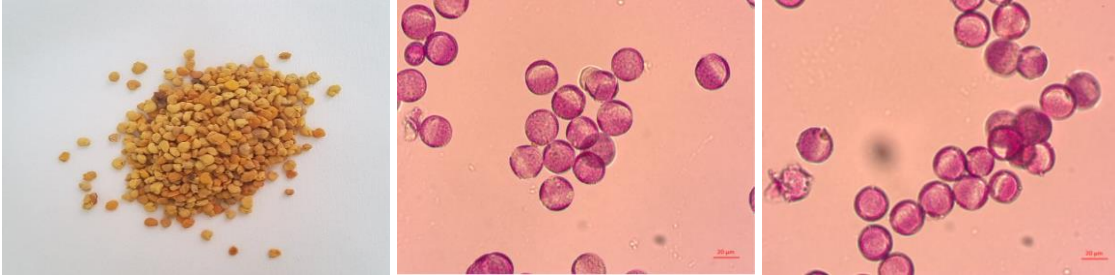
Çizelge 4.1 Polenlerin Morfolojik Özellikleri

	Narenciye Poleni	Kanola Poleni	Haşhaş Poleni	Ayçiçeği Poleni
Boyut	26-30 µm	26-50 µm	21-30 µm	26-50 µm
Ekvatorial Eksen	26-30 µm	21-25 µm	26-30 µm	26-30 µm
Polar Eksen	21-25 µm	21-25 µm	21-25 µm	26-30 µm
Şekli	Sferoid	Oblate Sferoid	Sferoid	Sferoid
Ornemanasyon	Retikülat	Retikülat	Verrukat	Ekinat
Apertür Tipi	Tetrakolporat	Trikolpat	Trikolpat	Trikolporat

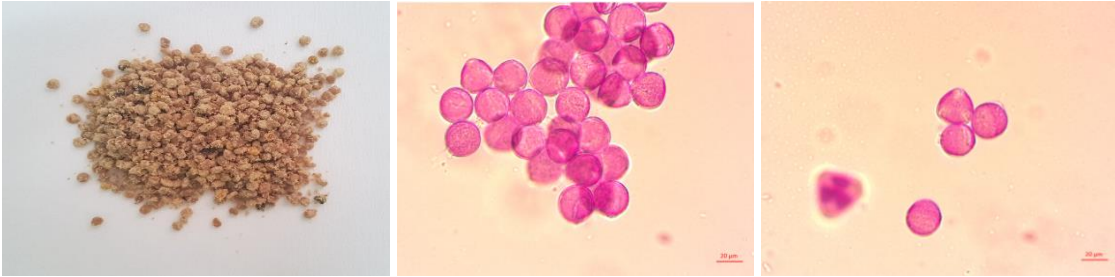
Şekil 4.1'de narenciye poleni ve polene ait mikroskobik görüntüler, Şekil 4.2'de kanola poleni ve polene ait mikroskobik görüntüler, Şekil 4.3'te haşhaş poleni ve polene ait mikroskobik görüntüler ve Şekil 4.4'te ayçiçeği poleni ve polene ait mikroskobik görüntüler verilmiştir.



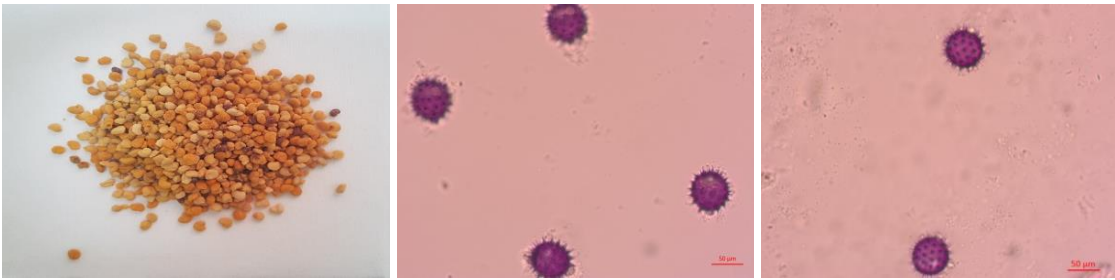
Şekil 4.1 Narenciye (*Citrus* spp.) poleni ve polenlere ait mikroskopik görüntüler



Şekil 4.2 Kanola (*Brassica napus*) poleni ve polene ait mikroskopik görüntüler



Şekil 4.3 Haşhaş (*Papaver somniferum*) poleni ve polene ait mikroskopik görüntüler



Şekil 4.4 Ayçiçek (*Helianthus annuus*) poleni ve polene ait mikroskopik görüntüler

4.2 Kimyasal Analizler

4.2.1 Nem Miktarı

Çalışmada araştırılan narenciye, kanola, haşhaş ve ayçiçeği polenlerinin nem miktarlarına ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.2’de, önemli çıkan Yıl (Y)xÇeşit (Ç) varyasyon kaynağına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Çizelge 4.3’te verilmiş ve önemli bulunan YxÇ interaksyonu Şekil 4.5’de gösterilmiştir.

Varyans analiz sonuçları incelendiğinde varyasyon kaynaklarından Y ve Ç ana faktörleri ile bu faktörlerin YxÇ interaksyonunun polenlerin nem miktarları üzerinde istatistiksel olarak $p<0.01$ düzeyinde önemli olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.2).

Mevcut çalışmada her iki yılda da en yüksek nem miktarı ortalamaları haşhaş polenlerinde (20.16 ± 0.28 - 19.62 ± 0.22) ve narenciye polenlerinin ilk yıl sonuçlarında (20.34 ± 0.55), en düşük nem miktarı ortalaması ise kanola polenlerinde (17.12 ± 0.23 - 15.01 ± 0.44) saptanmıştır. Haşhaş polenlerinin iki yıl ortalamaları arasında istatistiki bir fark belirlenemezken, narenciye, kanola ve ayçiçek polenlerinin iki yıl ortalamaları arasında istatistiki olarak anlamlı ($p<0.05$) farklılıklar gözlemlenmiştir.

Polenin nem miktarının bitki taksonuna göre farklılıklar gösterdiği, ayrıca polenin toplandığı zamana ait atmosferik koşulları da kısmen yansıttığı bilinmektedir (Sorkun ve ark., 2010). Çalışmada, nem miktarında polen çeşitleri arasındaki farklılık bitki çeşitliliğine, yıllar arası her bir çeşidin kendi içindeki farklılıklar ise polenin toplandığı dönemdeki mevsimsel şartlara bağlanabilir.

Çakıcı ve ark., (2018) yaptıkları çalışmada Ordu ilinden topladıkları multifloral polen örneğinde nem miktarını 29.06 ± 0.13 , Herbert ve Shimanuki, (1978) farklı coğrafik bölgelerden elde ettikleri polenlerde 21.7 - 27.0 arasında ortalama 24.31 , Gardana ve ark., (2018) Kolombiya, İtalya ve İspanya’dan temin ettikleri multifloral polenlerde nem miktarını 14.9 - 15.5 aralığında belirlemişlerdir.

Yıldız (2011) yaptığı çalışmada Trabzon, Giresun ve Zonguldak illerinden temin ettiği kestane polenlerinde nem miktarını 14.03 ± 0.42 - 17.47 ± 0.47 aralığında tespit etmiştir. Human ve Nicolsan, (2006) taze ve depolanmış *Aloe greatheadii* var. *davyana* poleninin besinsel içeriğini inceledikleri çalışmada taze polende nem miktarını yaş ağırlık üzerinden 18.8 ± 3.3 , depolama sonunda ise 21.0 ± 2.4 olarak saptamışlardır.

Çizelge 4.2 Polen Çeşitlerinin Kimyasal Özelliklerine Ait Varyans Analiz Sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	Nem Miktarı (%)		pH Değeri		Kül Miktarı (%)		Toplam Protein Miktarı (%)		Prolin Miktarı (mg/g)	
		KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri
Yıl (Y)	1	55.132	13.569**	3.680	38.433**	0.027	0.437	72.058	25.655**	41.976	11.175**
Çeşit (Ç)	3	174.531	42.955**	1.569	16.384**	0.673	10.928**	1154.601	411.084**	1168.214	311.001**
YxÇ	3	28.497	7.014**	1.543	16.118**	0.275	4.469**	7.634	2.718*	12.210	3.251*
Hata	232	4.063		0.096		0.062		2.809		3.756	

Çizelge 4.2 Polen Çeşitlerinin Kimyasal Özelliklerine Ait Varyans Analiz Sonuçları (devamı)

Varyasyon Kaynağı	SD	Şeker Miktarı (g/100 g)													
		Fruktoz		Glukoz		Fruktoz+Glukoz		Fruktoz/Glukoz		Sakkaroz		Maltoz		Trehaloz	
		KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri
Yıl (Y)	1	7.870	4.924*	8.767	10.030**	33.287	8.133**	0.008	1.193	2.480	7.542**	0.067	17.048**	3.356	15.333**
Çeşit (Ç)	3	91.706	57.374**	30.668	35.088**	219.591	53.653**	0.121	17.755**	179.356	545.303**	0.119	30.127**	64.325	293.885**
YxÇ	3	3.136	1.962	9.063	10.370**	18.305	4.473**	0.062	9.125**	2.025	6.155**	0.035	8.869**	0.887	4.0533**
Hata	232	1.598		0.874		4.093		0.007		0.329		0.004		0.219	

SD: Serbestlik Derecesi KO: Kareler Ortalaması

* p<0.05 seviyesinde önemli **p<0.01 seviyesinde önemli

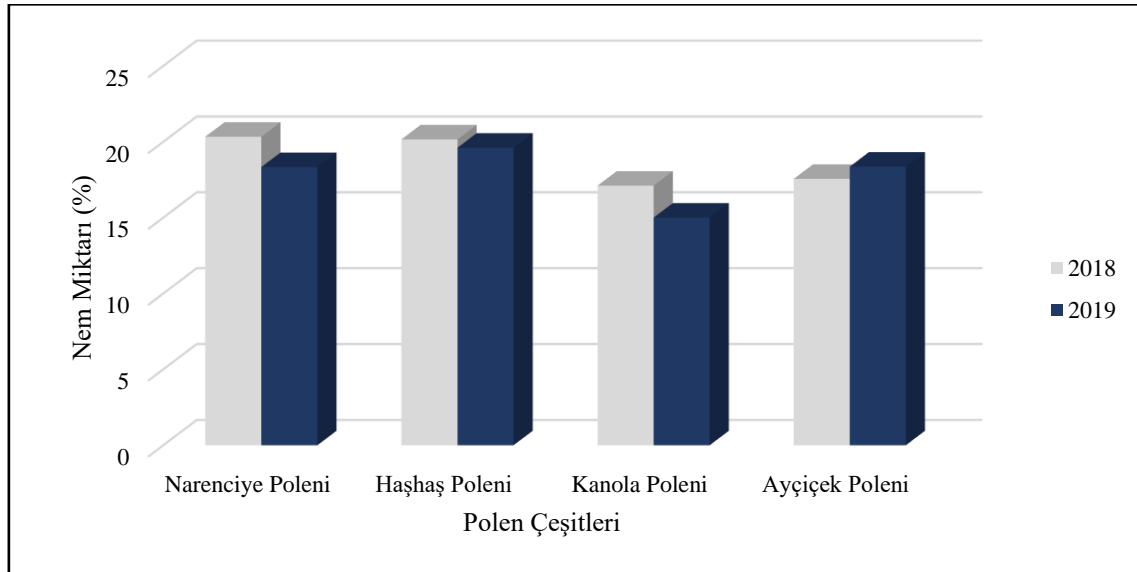
Şaric' ve ark., (2009) laden, meşe, çiriş ve turpgiller familyalarına ait karışık polen örneklerinde yaptıkları çalışmada nem miktarını ortalama %12.50, Dominguez-Valhondo ve ark., (2011) ise nem miktarını *Cistus ladanifer* L. poleninde %24.66±0.08 ve multifloral polenlerde %13.35±0.12 olarak saptamışlardır. Nicolson ve Human, (2013) yaptıkları çalışmada ise ayçiçeği poleninde nem miktarını 19.78±0.58 g/100 g, Spulber ve ark., (2018) ise kanola poleninde %16.92±1.34, ayçiçeği poleninde %26.36±1.49 olarak belirlemişlerdir.

Çizelge 4.3 Polen Çeşitlerinde Nem Miktarının YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi

Polen Çeşidi	n	Nem Miktarı (%)	
		2018	2019
Narenciye Poleni	30	20.34±0.55 ^a	18.34±0.24 ^b
Haşhaş Poleni	30	20.16±0.28 ^a	19.62±0.22 ^a
Kanola Poleni	30	17.12±0.23 ^c	15.01±0.44 ^d
Ayçiçek Poleni	30	17.56±0.56 ^{bc}	18.38±0.20 ^b

a Farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0.05)
± standart hata

Yapılan çalışmalara bakıldığında polen çeşitleri ve coğrafik bölgeler karşılaştırılmış ve polenin nem miktarlarında geniş bir aralık gözlemlenmiştir (%12.50-29.06) (Şaric' ve ark., 2009; Çakıcı ve ark., 2018). Ayrıca TS 10255 Polen Standartında taze polenin nem miktarının %25'ten yüksek olmaması gerektiği bildirilmiştir (Anonim, 2006). Çalışmamızda bulduğumuz değerler (%15.01-20.34) literatür verileriyle uyumlu ve Polen Standartına uygundur.



Şekil 4.5 Nem Miktarı Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

4.2.2 pH Değeri

Çalışmada araştırılan narenciye, kanola, haşhaş ve ayçiçeği polenlerinin pH değerlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.2’de, önemli çıkan varyasyon kaynaklarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Çizelge 4.4’te verilmiş ve önemli bulunan YxÇ interaksyonu Şekil 4.6’da gösterilmiştir.

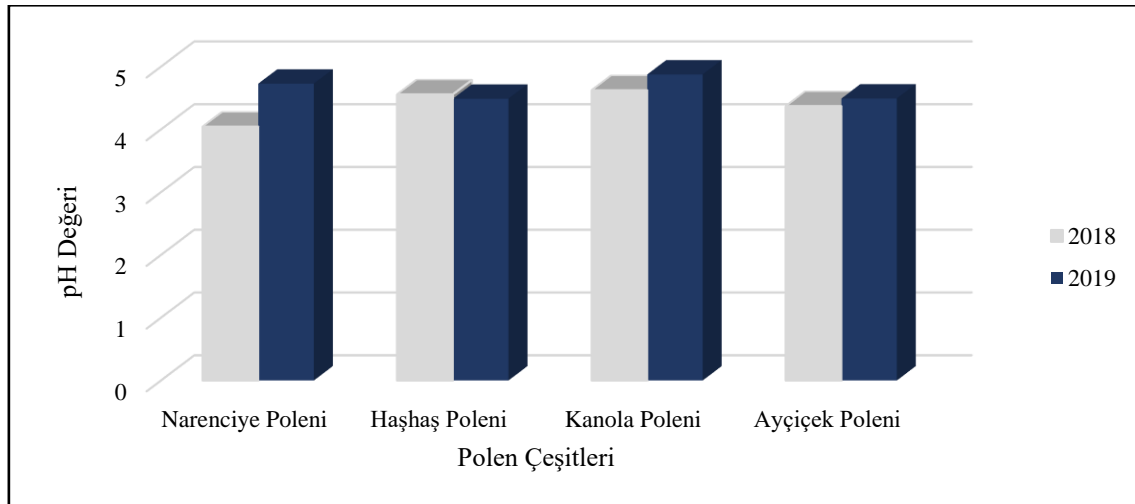
Varyans analiz sonuçları incelendiğinde varyasyon kaynaklarından Y ve Ç ana faktörleri ile bu faktörlerin YxÇ interaksyonunun polenlerin pH değerleri üzerinde istatistiksel olarak $p<0.01$ düzeyinde önemli olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.4 Polen Çeşitlerinde pH Değerinin YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi

Polen Çeşidi	n	pH Değeri	
		2018	2019
Narenciye Poleni	30	4.05±0.03 ^e	4.73±0.05 ^{ab}
Haşhaş Poleni	30	4.56±0.08 ^c	4.49±0.05 ^{cd}
Kanola Poleni	30	4.63±0.05 ^{bc}	4.88±0.07 ^a
Ayçiçek Poleni	30	4.38±0.04 ^d	4.50±0.06 ^{cd}

a Farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0.05$)
± standart hata

Çeşitlere ait pH değerleri birbirine yakın olmasına rağmen istatistiki olarak farklılık göstermektedir. Çalışmada ilk yıl en yüksek pH değeri 4.63±0.05 ortalama ile, ikinci yıl ise 4.88±0.07 ortalama ile kanola polenlerinde gözlemlenmiştir. En düşük pH değeri ortalaması ilk yıl narenciye polenlerinde (4.05±0.03) ikinci yıl ise haşhaş (4.49±0.05) ve ayçiçek polenlerinde (4.50±0.06) belirlenmiştir.



Şekil 4.6 pH Değeri Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Polenler genel olarak asidiktirler ve pH değerleri 4-6 arasında değişir (Martin ve ark., 2011). Çakıcı ve ark., (2018) yaptıkları çalışmada taze polende pH değerini 4.88 ± 0.02 , kuru polende ise 4.93 ± 0.01 , Herbert ve Shimanuki, (1978) farklı coğrafik bölgelerden elde ettikleri polenlerde 4.1-5.9 arasında ortalama 4.8 olarak tespit etmişlerdir. Adaškevičiūtė ve ark., (2019) farklı ülkelerden temin ettikleri polenlerde pH'yı 4.30-5.22 aralığında, Belina-Aldemita ve ark., (2019) ise 3.73-4.13 olarak belirlemişlerdir.

Yıldız (2011) farklı illerden topladığı kestane polenlerinde pH'yı 4.83 ± 0.68 - 6.43 ± 1.31 gibi oldukça farklı değişim sınırları içerisinde tespit etmiştir. pH değerlerinin, polen fermantasyonu sırasında oluşan laktik asit gibi organik asitlere bağlı olduğu düşünüldüğünde yapılan çalışmada narenciye polenlerine ait ilk yıl ortalamalarının oldukça düşük olmasına rağmen tüm sonuçların literatür sınırları (3.73-6.43) içerisinde olması tabiidir (Belina-Aldemita ve ark., 2019).

4.2.3 Kül Miktarı

Çalışmada araştırılan narenciye, kanola, haşhaş ve ayçiçeği polenlerinin kül miktarlarına ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.2'de, önemli çıkan varyasyon kaynaklarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Çizelge 4.5'te verilmiş ve önemli bulunan YxÇ interaksyonu Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

Varyans analiz sonuçları incelendiğinde varyasyon kaynaklarından Ç ana faktörü ile YxÇ interaksyonunun polenlerin kül miktarı üzerinde istatistiksel olarak $p<0.01$ düzeyinde önemli olduğu, Y faktörünün ise kül miktarı üzerinde istatistiki olarak önemli olmadığı belirlenmiştir.

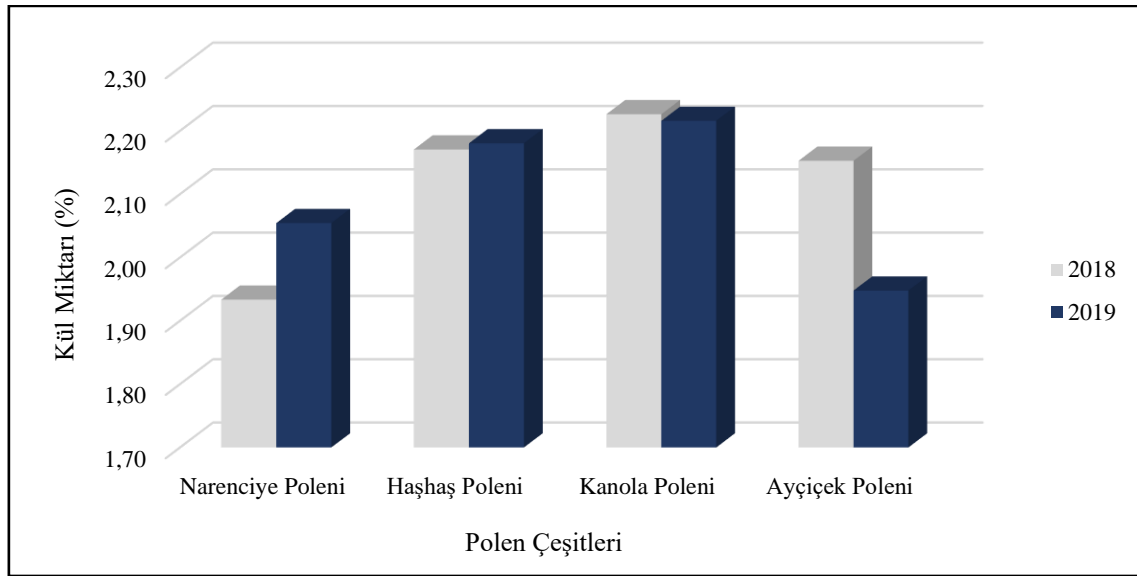
Çizelge 4.5 Polen Çeşitlerinde Kül Miktarının YxÇ İnteraksyonuna Göre Değişimi

Polen Çeşidi	n	Kül Miktarı (%)	
		2018	2019
Narenciye Poleni	30	1.94 ± 0.03^c	2.06 ± 0.05^{bc}
Haşhaş Poleni	30	2.18 ± 0.05^{ab}	2.19 ± 0.04^{ab}
Kanola Poleni	30	2.23 ± 0.03^a	2.22 ± 0.06^a
Ayçiçek Poleni	30	2.16 ± 0.03^{ab}	1.95 ± 0.05^c

a Farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0.05$)
± standart hata

Polenlerde kül miktarları incelendiğinde en yüksek içeriğe kanola polenlerinde (2.23 ± 0.03 - 2.22 ± 0.06), en düşük içeriğe ise narenciye polen grubunun ilk yılında (1.94 ± 0.03) ve ayçiçek poleninin ikinci yılında (1.95 ± 0.05) rastlanmıştır. Kanola polenleri ve haşhaş polenlerinin kül miktarı üzerinde yıl faktörünün etkisi olmadığı görülmektedir (Çizelge 4.5, Şekil 4.7).

Polenlerde kül miktarı literatürde %1.34-5.70 arasında değişim göstermektedir (Yang ve ark., 2013; Ghosh ve Jung, 2020). Polen Standartına göre polenlerdeki kül miktarı kütüce en az %1.2 olmalısı gerektiği bildirilmektedir (Anonim, 2006).



Şekil 4.7 Kül Miktarı Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Polenlerde kül miktarının araştırıldığı farklı çalışmalarda Belina-Aldemita ve ark., (2019) 3.23-3.97 g/100 g, Çakıcı ve ark., (2018) %1.536-1.555, Yıldız (2011) %2.23, Almeida-Muradian ve ark., (2005) %2.2, Arruda ve ark., (2013b) %2.98, Human ve Nicolsan, (2006) %3.6-4.5, Šaric' ve ark., (2009) %1.72, Serra-Bonvehi ve Escola-Jorda (1997) %1.93, Gardana ve ark. (2018) %1.6-2.1 aralığında bulurken, Taha (2015) ayçiçeği poleninde 2.01 ± 0.03 ve kanola polenlerinde 3.32 ± 0.02 , Spulber ve ark., (2018) kanola polenlerinde 2.66 ± 0.40 , ayçiçeği polenlerinde 1.34 ± 0.12 , Yang ve ark., (2013) kanola poleninde 3.53 g/100 g, ayçiçeği poleninde ise 1.70 g/100 g, De-Melo ve ark., (2018) *Brassica* sp. polenlerinde 2.9-3.4 g/100 g, Nicolson ve Human, (2013) ayçiçeği polenlerinde %1.61 olarak belirlemişlerdir.

Polendeki kül miktarının, mineral maddelerin içeriği ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Çalışma sonucu farklı bitki çeşitlerinden ve farklı bölgelerden, yılın farklı zamanlarında elde edilen narenciye, kanola, haşhaş ve ayçiçeği polenlerinde kül miktarının yıl ve çeşide göre farklılık göstermesi, toprak tipi, coğrafik ve botanik orijininin yanı sıra bitkilerin mineral içerikleri ile ilişkili olduğunu akla getirmektedir (Belina-Aldemita ve ark., 2019). Diğer taraftan polen örneklerimizin kül miktarlarının Polen Standartı ve literatür bulguları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

4.2.4 Toplam Protein Miktarı

Çalışmada araştırılan narenciye, kanola, haşhaş ve ayçiçeği polenlerinin toplam protein miktarlarına ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.2’de, önemli çıkan varyasyon kaynaklarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Çizelge 4.6’da verilmiş ve önemli bulunan YxÇ interaksyonu Şekil 4.8’de gösterilmiştir.

Varyans analiz sonuçları incelendiğinde varyasyon kaynaklarından Ç ve Y ana faktörlerinin toplam protein miktarı üzerine etkisi istatistiksel olarak $p<0.01$ düzeyinde, YxÇ interaksyonunun ise $p<0.05$ düzeyinde önemli olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.2).

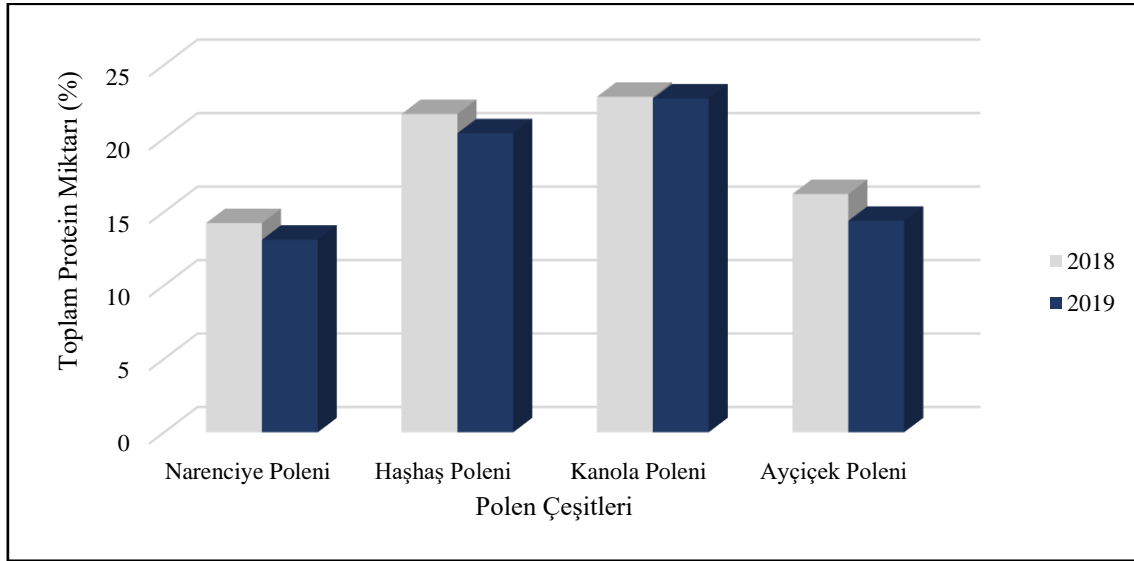
Çizelge 4.6 Polen Çeşitlerinde Toplam Protein Miktarının YxÇ İnteraksyonuna Göre Değişimi

Polen Çeşidi	n	Toplam Protein Miktarı (%)	
		2018	2019
Narenciye Poleni	30	14.24±0.12 ^e	13.11±0.21 ^f
Haşhaş Poleni	30	21.66±0.36 ^b	20.36±0.15 ^c
Kanola Poleni	30	22.84±0.50 ^a	22.72±0.39 ^a
Ayçiçek Poleni	30	16.22±0.35 ^d	14.39±0.13 ^e

a Farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0.05$)
± standart hata

Araştırma sonucunda en yüksek toplam protein miktarı ilk yıl %22.84±0.50 ve ikinci yıl %22.72±0.39 ile kanola polenlerinde tespit edilmiştir. En düşük protein değeri ise narenciye polenlerinin ikinci yılında (%13.11±0.21) saptanmıştır. Kanola polenlerinin protein içeriklerinde yıllar arasında istatistiki açıdan önemli farklılık belirlenemezken, diğer grupların yıllar arasındaki değişimleri anlamlı bulunmuştur. Kanola grubu hariç tüm polen gruplarında ikinci yıl protein miktarlarında hafif bir düşüş gözlemlenmiştir. Taha ve ark., (2019)’nın bildirdiği üzere protein ve amino asit konsantrasyonları botanik orijine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Ayrıca protein içeriği coğrafik, ekolojik ve biyolojik faktörler yanında işleme ve depolamaya bağlı olarak da değişim gösterir (Martin

ve ark., 2011). Bu çalışmada çeşitler arasında gözlemlenen farklılıkların botanik orijin ile yıllar arasında görülen düşüşlerin ise mevsim ve meteorolojik durumla ilişkili olması muhtemeldir.



Şekil 4.8 Toplam Protein Miktarı Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Polenlerde toplam protein miktarını belirlemeye yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda protein miktarı genel olarak %12.3-28.95 aralığında değişmektedir (Gardana ve ark., 2018; Yang ve ark., 2013). Polen Standartında ise ham protein miktarının kütlece en az %7 olması gerektiği bildirilmiştir (Anonim, 2006).

Polifloral polen örneklerinde yapılan toplam protein çalışmalarında, Ghosh ve Jung, (2020) %20.5-26.8, Carpes ve ark., (2009a) %18.55-22.60, Belina-Aldemita ve ark., (2019) 19.55-23.55 g/100 g, Çakıcı ve ark., (2018) taze polenlerde %23.88, kuru polenlerde %25.69, Almeida-Muradian ve ark., (2005) %20, Arruda ve ark., (2013b) %23.38, Šaric' ve ark. (2009) %18.42, Yang ve ark., (2013) %14.26-28.95, Dominguez-Valhondo ve ark., (2011) taze ve kuru polenlerde 16.08-17.64 g/100 g, Gardana ve ark., (2018) %12.3-21.6 aralığında belirlemişlerdir.

Toplam protein miktarı, monofloral polenlerde ise Taha ve ark., (2019)'nın Suudi Arabistan'da yaptıkları çalışmada ayçiçeği poleninde %15.19, kanola poleninde %18.86, Rabie ve ark., (1983) kanola poleninde %17.97, Spulber ve ark., (2018) kanola poleninde %20.41±1.89, ayçiçeği poleninde %13.16±0.76, Yang ve ark., (2013) kanola poleninde 27.27 g/100 g, ayçiçeği poleninde 15.34 g/100 g, De-Melo ve ark., (2018) *Brassica* sp.

polenlerinde 14.5-23.2 g/100 g, Taha (2015) ayçiçeği poleninde %14.71±0.1 ve kanola poleninde %18.14±0.05, Somerville ve Nicol, (2006) kanola poleninde %23.8, *Citrus* spp. poleninde %18.5, ayçiçeği poleninde %13.4, Nicolson ve Human, (2013) ayçiçeği poleninde 14.21 g/100 g olarak tespit etmişlerdir.

Çalışmada elde edilen verilerimiz literatür bulguları ile karşılaştırıldığında narenciye polenlerinde Somerville ve Nicol, (2006)'ün, kanola polenlerinde ise Yang ve ark., (2013)'ün bulduğu protein değerlerinden düşük, diğer çalışma bulgularından ise yüksek bulunmuştur. Diğer taraftan ayçiçeği, kanola ve haşhaş polenlerinin toplam protein miktarları ise literatür bulguları ile uyumludur. Ayrıca polen örneklerimizin protein verileri Polen Standardı'nda belirtilmiş olan limit değerinin oldukça üzerindedir.

4.2.5 Prolin Miktarı

Çalışmada araştırılan narenciye, kanola, haşhaş ve ayçiçeği polenlerinin prolin miktarlarına ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.2'de, istatistiki olarak önemli bulunan varyasyon kaynaklarının ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiş ve YxÇ interaksyonu seyri Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

Varyans analiz sonuçları incelendiğinde varyasyon kaynaklarından Ç ve Y ana faktörlerinin prolin miktarı üzerinde istatistiksel olarak $p<0.01$ düzeyinde, YxÇ interaksyonunun ise $p<0.05$ düzeyinde önemli olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.2).

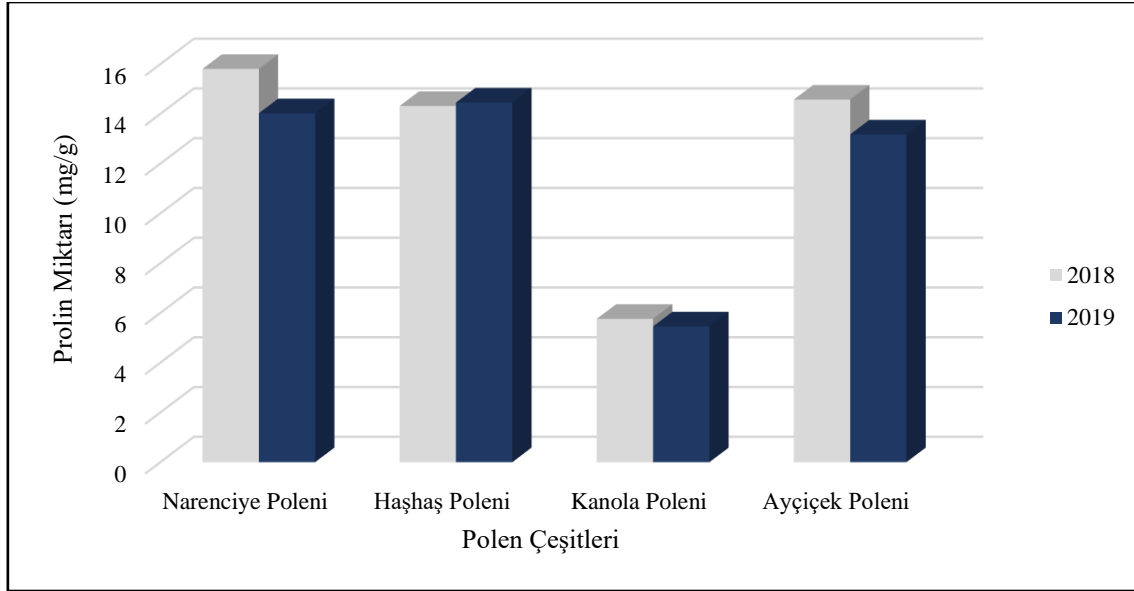
Çalışmada en yüksek prolin değeri ayçiçek poleninin ilk yılında (15.81±0.42 mg/g), en düşük prolin değerleri ise kanola polenin her iki yılında ve benzer sınırlar içerisinde (5.77±0.27-5.46±0.32 mg/g) belirlenmiştir. Yıllar arasında haşhaş ve kanola polenlerinin prolin miktarları arasında farklılık tespit edilemezken, ayçiçeği ve narenciye polen gruplarının yıllar arasında da prolin miktarları açısından farklılıklar mevcuttur.

Çizelge 4.7 Polen Çeşitlerinde Prolin Miktarının YxÇ İnteraksyonuna Göre Değişimi

Polen Çeşidi	n	Prolin Miktarı (mg/g)	
		2018	2019
Narenciye Poleni	30	15.81±0.42 ^a	14.03±0.39 ^{bc}
Haşhaş Poleni	30	14.32±0.23 ^b	14.46±0.20 ^b
Kanola Poleni	30	5.77±0.27 ^d	5.46±0.32 ^d
Ayçiçek Poleni	30	14.58±0.51 ^b	13.18±0.37 ^c

a Farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır ($p<0.05$)
± standart hata

Yapılan çalışmalarda prolin miktarı genellikle polenlerde amino asit kompozisyonu kapsamında ya da serbest prolin olarak incelenmiştir. Polenlerin prolin miktarı üzerine yapılan çalışmalarda prolinin 0.49-23.91 mg/g aralığında değiştiği bildirilmektedir (Taha ve ark., 2019; Paramas ve ark., 2006).



Şekil 4.9 Prolin Miktarı Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Benzer şekilde polenlerin prolin miktarını, Ghosh ve Jung, (2020) 8.1-9.6 mg/g, da Silva ve ark., (2014) 9.54-11.79 mg/g, Paramas ve ark., (2006) 19.39-23.91 mg/g, Serra-Bonvehi ve Escola-Jorda, (1997) 19.67±1.88 mg/g, Bayram ve ark., (2021) 8.38-16.67 mg/g, Dominguez-Valhondo ve ark., (2011) 18.94-25.81 mg/g, Canale (2016) 19.9±1.7 mg/g, Gardana ve ark., (2018) 16.2-19.8 mg/g, da Silva ve ark., (2014) 9.54-11.79 mg/g, Taha ve ark., (2019) ayçiçeği poleninde 0.43 g/100 g, kanola poleninde 0.26 g/100 g, Yang ve ark., (2013) kanola poleninde 1.57 g/100 g ve ayçiçeği poleninde 0.95 g/100 g olarak belirlemişlerdir.

Somerville ve Nicol, (2006) yaptıkları farklı bir diğer çalışmada, kanola poleninde prolini 5.94-6.42 g/16 g N ve *Citrus spp.* poleninde 12.6 g/16 g N olarak belirlemişlerdir. Aynı çalışmada araştırmacılar kanola poleninde hakim amino asitin prolin olmadığını, glutamik asit ve aspartik asit miktarını proline göre çok daha yüksek olduğunu saptamışlardır. Bu nedenle çalışmamızdaki kanola poleninde prolin içeriğinin düşük olmasının nedeni, hakim amino asitin aspartik veya glutamik asit olması ile açıklanabilir.

Farklı araştışıcılar polende prolin miktarının değişimini, polenin depolanma koşullarına, arıcının toplama esnasındaki muamelesine ve arının etkisi olmadan tamamen botanik orijinine bağlamışlardır (Serra-Bonvehi ve Escola-Jorda, 1997; Taha ve ark., 2019; Bayram ve ark., 2021). Ayrıca polen peleti oluşumu sırasında nektar şekerlerinin eklenmesi, polenlerde karbonhidrat artışlarına neden olurken, protein (amino asitler) ve diğer iğeriklerin azalmasına neden olabilmektedir (Nicolson ve Human, 2013). Bۆylece eklenen nektar miktarına bağlı olarak polen kompozisyonu değişebilmektedir.

4.2.6 şeker Kompozisyonu

Çalışmada araştırılan narenciye, kanola, haşhaş ve ayçiçeği polenlerinin şeker kompozisyonuna ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Fruktoz, glukoz, sakkaroz, maltoz, trehaloz, melebioz ve melezitoz içerikleri, fruktoz+glukoz toplamı ve fruktoz/glukoz oranına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Her bir şeker bileşeni için YxÇ interaksyonu ayrı ayrı gۆsterilmiřtir.

Çalışma sonuçlarımız polenlerin şeker kompozisyonunda hakim olan şekerin fruktoz olduğunu ortaya koymuştur. Bunu sırasıyla glukoz, sakkaroz, trehaloz ve maltoz takip etmektedir. Melezitoz ve melebiozun ise ۆrneklerimizde tespit edilebilir seviyede olmadığı gۆrۆlmüřtür.

Fruktoz

Polen ۆrneklerinde fruktoz iğeriği en yۆksek 16.87 ± 0.11 g/100 g ortalama ile narenciye polenlerinin ikinci yılında, en dۆřuk ise her iki yılın kanola ve ayçiçeği polen gruplarında tespit edilmiştir. Fruktoz iğeriği açısından kanola ve ayçiçeği polenleri arasında yıllar veya çeşitler arasında farklılık gۆzlemlenemezken, narenciye ve haşhaş polenlerinde ise hem çeşitler arasında hem de yıllar arasında istatistiki açıdan fark belirlenmiştir (Çizelge 4.8, şekil 4.10).

Polenlerde fruktoz iğeriğini, Ghosh ve Jung, (2020) $9.82-12.33$ g/100 g, Yıldız (2011) kuru maddede $37.72 \pm 2.19-54.21 \pm 1.92$, Qian ve ark., (2008) $15.9-19.9$, Serra-Bonvehi ve Escola-Jorda, (1997) $15.20-22.40$ g/100 g, Dominguez-Valhondo ve ark., (2011) $19.88-23.78$ g/100 g kuru polen, Gardana ve ark., (2018) $17.1-23.1$ aralığında, Taha (2015) ayçiçeği poleninde 17.23 ± 0.08 ve kanola poleninde 17.13 ± 0.05 olarak

Çizelge 4.8 Polen Çeşitlerinde Şeker Kompozisyonunun YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi

Polen Çeşidi	n	Şeker Kompozisyonu							
		Fruktoz (g/100 g)		Glukoz (g/100 g)		Fruktoz+Glukoz (g/100 g)		Fruktoz/Glukoz	
		2018	2019	2018	2019	2018	2019	2018	2019
Narenciye Poleni	30	16.50±0.05 ^{ab}	16.87±0.11 ^a	13.15±0.09 ^a	12.61±0.05 ^b	29.65±0.13 ^a	29.48±0.15 ^a	1.26±0.01 ^{cd}	1.34±0.01 ^a
Haşhaş Poleni	30	15.14±0.28 ^c	16.15±0.27 ^b	11.56±0.12 ^d	12.90±0.23 ^{ab}	26.70±0.34 ^b	29.04±0.47 ^a	1.32±0.02 ^{ab}	1.26±0.02 ^{cd}
Kanola Poleni	30	14.02±0.22 ^d	14.04±0.27 ^d	10.88±0.09 ^e	11.42±0.23 ^d	24.90±0.28 ^d	25.46±0.47 ^{cd}	1.29±0.02 ^{bc}	1.24±0.02 ^{de}
Ayçiçek Poleni	30	14.27±0.26 ^d	14.33±0.26 ^d	11.88±0.23 ^{cd}	12.07±0.19 ^c	26.15±0.48 ^{bc}	26.39±0.44 ^{bc}	1.21±0.01 ^{ef}	1.19±0.01 ^f

Çizelge 4.8 Polen Çeşitlerinde Şeker Kompozisyonunun YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi (devamı)

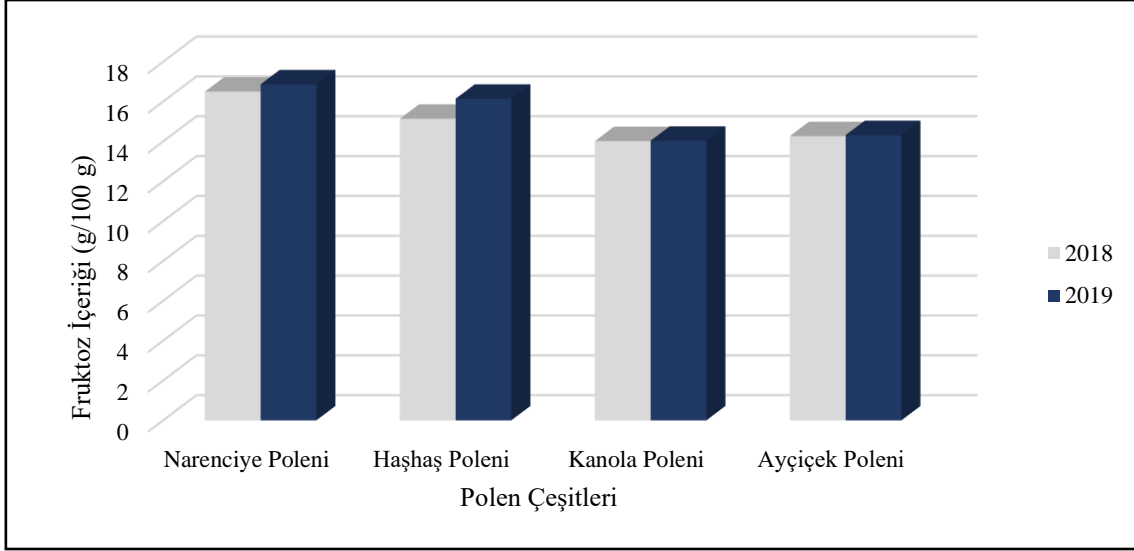
Polen Çeşidi	n	Şeker Kompozisyonu							
		Sakkaroz (g/100 g)		Maltoz (g/100 g)		Trehaloz (g/100 g)		Melezitoz	Melebioz
		2018	2019	2018	2019	2018	2019	2018	2019
Narenciye Poleni	30	3.45±0.12 ^b	3.47±0.16 ^b	0.26±0.01 ^c	0.31±0.01 ^{ab}	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.
Haşhaş Poleni	30	1.54±0.10 ^c	1.58±0.07 ^c	0.25±0.01 ^c	0.34±0.01 ^a	1.87±0.04 ^c	2.45±0.15 ^a	T.E.D.B.	T.E.D.B.
Kanola Poleni	30	3.29±0.15 ^b	4.05±0.11 ^a	0.26±0.01 ^c	0.27±0.01 ^{bc}	1.32±0.05 ^d	1.50±0.14 ^d	T.E.D.B.	T.E.D.B.
Ayçiçek Poleni	30	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0.19±0.02 ^d	0.17±0.02 ^d	2.14±0.10 ^b	2.34±0.06 ^{ab}	T.E.D.B.	T.E.D.B.

a Farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0.05)

± standart hata

T.E.D.B. Tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır.

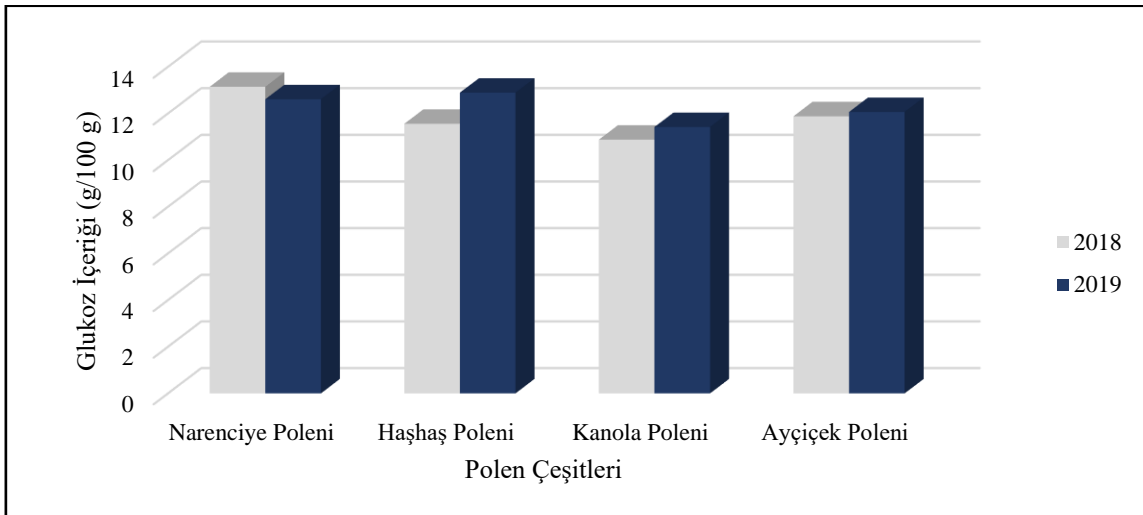
belirlemişlerdir. Literatür bulgularında fruktoz 9.82-54.21 g/100 g arasında değişmektedir. Araştırma sonuçlarımız belirtilen sınırlar içerisinde değiştiği fakat Taha (2015)'nın bulduğu ayçiçeği polenine ait fruktoz değerinden ise düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.10 Fruktoz İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Glukoz

Polen grupları içerisinde en yüksek glukoz içeriği narenciye polenin ilk yılında (13.15±0.09 g/100 g), en düşük içerik ise kanola polenin ilk yılında (10.88±0.09 g/100 g) saptanmıştır (Çizelge 4.8, Şekil 4.11).



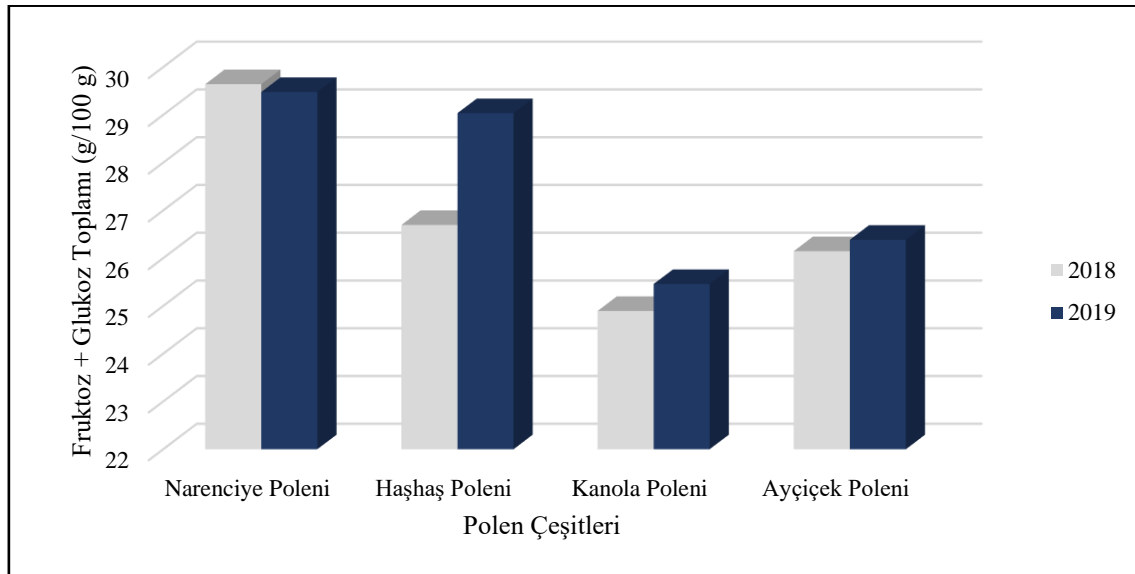
Şekil 4.11 Glukoz İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Polende glukoz içeriğine ait literatür verilerinde glukoz miktarı 8.2-26.86 g/100 g aralığında belirlenmiştir (Serra-Bonvehi ve Escola-Jorda, 1997; Qian ve ark., 2008; Dominguez-Valhondo ve ark., 2011; Gardana ve ark., 2018; Ghosh ve Jung, 2020). Taha (2015) glukozu ayçiçeği poleninde %15.44±0.11 ve kanola poleninde ise %16.04±0.10 olarak belirlemiştir. Polen örneklerimize ait glukoz değerleri literatür verileri ile uyumlu iken, Taha (2015)'nın bulduğu değerlerden ise düşüktür.

Fruktoz Glukoz Toplamı

Her bitkinin fruktoz ve glukoz miktarının farklı olması polende F/G ve F+G oranlarının da farklı olabileceğini göstermektedir. Bu nedenle F+G ve F/G oranları polen çeşitlerinin ayrt edilmesinde kullanılabilir bir yöntem olabilir.

Çalışmada şeker kompozisyonu tespit edilen narenciye, haşhaş, kanola ve ayçiçeği polenlerinden en yüksek F+G miktarına sahip olan polenler fruktoz ve glukoz içerikleriyle de paralel olarak narenciye polenleridir. En düşük F+G miktarına sahip olan polenler ise kanola polenleridir. Bir diğer önemli sonuç ise narenciye ve ayçiçeği polenlerinde F+G miktarında yıllar arasında fark göstermemesidir. Mevcut çalışmada F+G toplamı 24.90-29.65 g/100 g arasında hesaplanmıştır (Çizelge 4.8, Şekil 4.12).



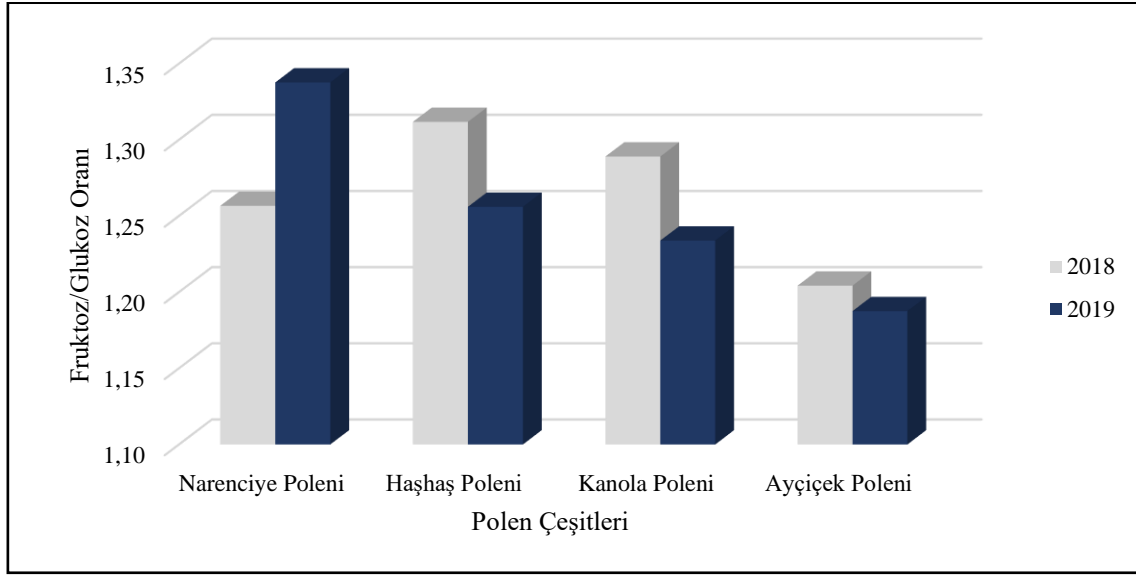
Şekil 4.12 Fruktoz+Glukoz Toplamı Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

F+G toplamını, Serra-Bonvehi ve Escola-Jorda, (1997) 31.02 g/100 g, Qian ve ark., (2008) %24.1-31.9, Gardana ve ark., (2018) %31.2-39.0 ve ayrıca kuru maddede olmak üzere Yıldız (2011) %63.07-91.56 ile Dominguez-Valhondo ve ark., (2011) ise

42.35-50.64 g/100 g aralığında bildirmişlerdir. Bulgularımızın literatür verileri ile uyumlu ve benzer değerler arasında değiştiği görülmektedir.

Fruktoz/Glukoz oranı

Yapılan çalışmada tüm polen gruplarına ait fruktoz içeriğinin glukoz içeriğinden miktar olarak yüksek olmasından dolayı F/G oranı 1'in üzerindedir. En düşük oran ayçiçek polenlerinde (1.19 ± 0.01), en yüksek oran ise narenciye polenlerinde (1.34 ± 0.01) hesaplanmıştır (Çizelge 4.8, Şekil 4.13).



Şekil 4.13 Fruktoz/Glukoz Oranı Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

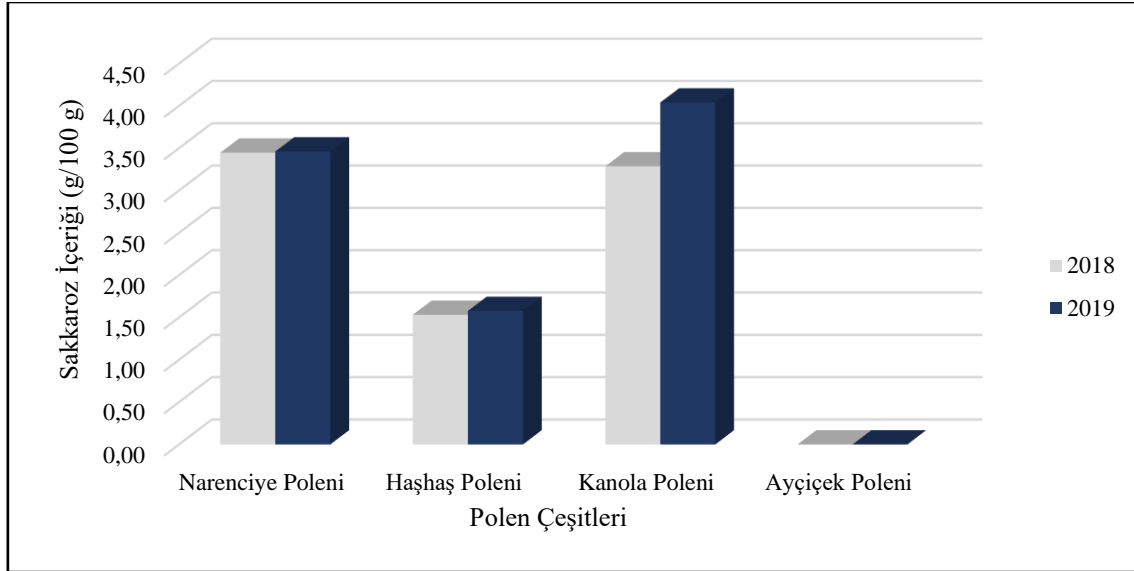
Yapılan çalışmalarda F/G oranına pek bildirilmiş olmasa da Serra-Bonvehi ve Escola-Jorda, (1997) 1.13-1.53, Szczesna ve ark., (2002) 1-2.5, Szczesna (2007) 1.02-1.63, Kalaycıoğlu ve ark., (2017) 1.123-2.532, Martin ve ark., (2011) 1.01-2.24, Taha (2015) F/G oranını ayçiçeği poleninde 1.12 ve kanola poleninde ise 1.07 olarak hesaplamışlardır.

Ballardaki F/G oranı glisemik indeks ile ilişkilidir. Bu bağlamda, fruktoz, glikozdan daha düşük bir glisemik tepkiye sahiptir. Dolayısıyla yüksek bir F/G daha düşük glisemik indeksin göstergesidir (Kalaycıoğlu ve ark., 2017).

Sakkaroz

Polen örneklerimizin sakkaroz içerikleri incelendiğinde, en yüksek sakkaroz içeriğinin kanola poleninin ikinci yılında (4.05 ± 0.11 g/100g) olduğu, ayçiçeği

polenlerinde ise her iki yılda da sakkaroz içeriğinin tespit edilebilir düzeyde olmadığı görülmektedir. Diğer taraftan narenciye ve haşhaş polenlerinde yıllar arasında istatistiki olarak fark bulunamasa da kanola polenlerinde yıl farkı mevcuttur (Çizelge 4.8, Şekil 4.14).



Şekil 4.14 Sakkaroz İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

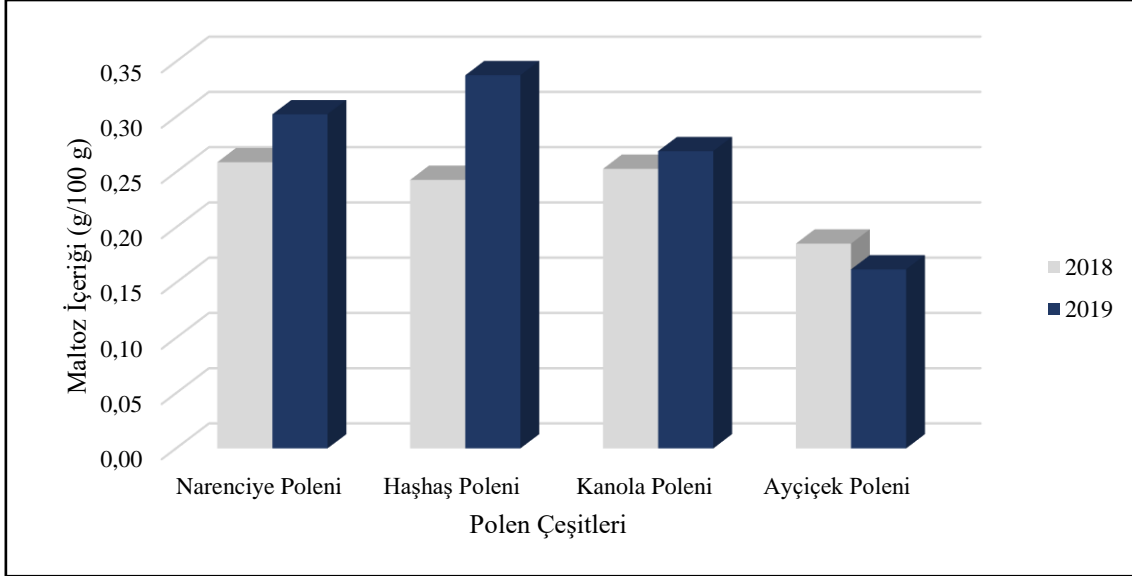
Polenlerde sakkaroz miktarını, Ghosh ve Jung, (2020) 0.92-6.50 g/100 g, Qian ve ark., (2008) % 15.8-18.4, Dominguez-Valhondo ve ark., (2011) 3.04-8.55 g/100 g kuru polen, Gardana ve ark., (2018) %5.1-6.2, Serra-Bonvehi ve Escola-Jorda, (1997) 4.20-9.40 g/100 g arasında belirlemişlerdir. Literatür verilerinde de görüldüğü üzere polenlere ait sakkaroz içerikleri çok geniş bir aralıkta değişmektedir. Çalışmada tespit ettiğimiz sakkaroz miktarları literatürde belirlenen limitler içerisinde yer almaktadır.

Polen çeşitlerine göre sakkaroz miktarının farklılık göstermesi ortamdaki invertaz enziminin yüksek veya düşük miktarı ile açıklanabilir. Polenlerde bitki orijininin bağımsız olarak farklı düzeylerde sakkaroz tespit edilmesinin bir diğer sebebi arıcıların farklı yöntemlerle ve farklı düzeylerde yaptığı besleme işlemi de olabilir (Ghosh ve Jung, 2020).

Maltoz

Maltoz miktarında ilk yıl narenciye, haşhaş ve kanola polenleri arasında istatistiki olarak farklılık görülmezken, ikinci yıl ise her grup arasında farklılık belirlenmiştir. Diğer

taftan ayçiçek polenlerine ait maltoz miktarı yıllar arasında anlamlı farklılık göstermezken, diğer polen çeşitlerinde maltoz miktarı değişmektedir. Polen çeşitlerimizde maltoz içeriği 0.17-0.34 g/100 g arasında değişmektedir (Çizelge 4.8, Şekil 4.15).

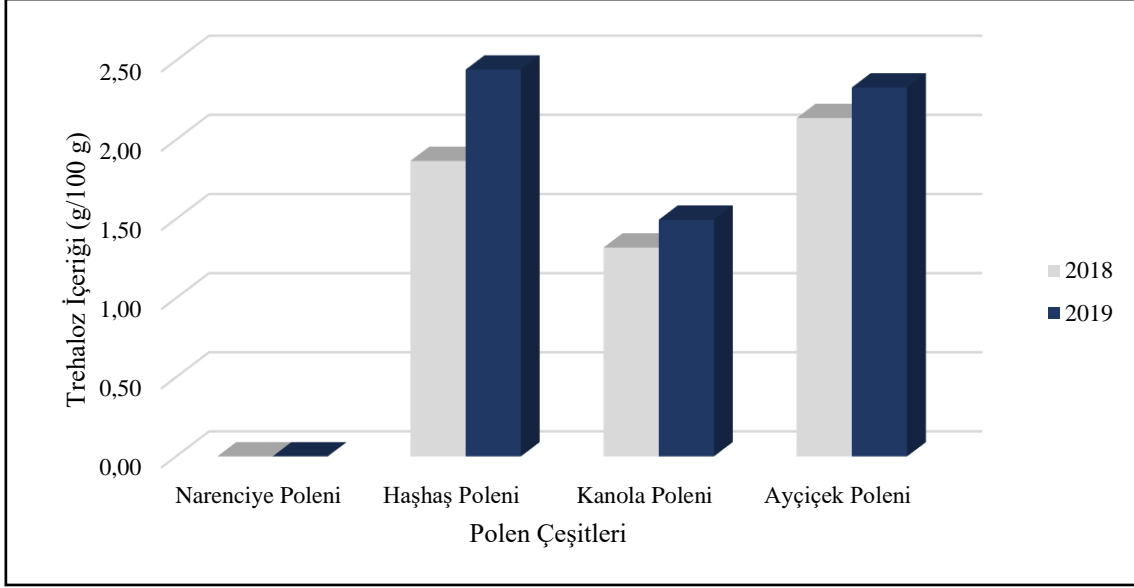


Şekil 4.15 Maltoz İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Farklı polenlerin maltoz miktarı üzerine yapılan çalışmalarda, maltoz miktarı Ghosh ve Jung, (2020) 0-0.41 g/100 g, Başdoğan ve ark., (2019) 0.9 ± 0.6 , Serra-Bonvehi ve Escola-Jorda, (1997) ise 0.79-3.29 g/100 g aralığında belirlenmiştir. Polenlerin maltoz içeriği üzerine az sayıda yapılmış çalışmaların bulguları ile verilerimizin uyumlu olduğu görülmektedir.

Trehaloz

Trehaloz şeker bileşeninin en yüksek miktarı haşhaş poleninin ikinci yılında (2.45 ± 0.15 g/100 g), en düşük miktarı ise kanola polenlerinde belirlenmiştir (1.32 ± 0.05 - 1.50 ± 0.14 g/100 g). Narenciye polenlerinde ise trehaloz miktarının tespit edilebilir düzeyde olmadığı görülmüştür. Ayrıca kanola polenlerinde yıllar arasında anlamlı farklılıklar belirlenemezken, haşhaş ve ayçiçek polenlerinde istatistiki açıdan farklılıklar gözlemlenmiştir (Çizelge 4.8, Şekil 4.16).



Şekil 4.16 Trehaloz İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Polenlerin trehaloz miktarı üzerine sınırlı sayıda literatür verileri vardır. Mevcut çalışmalarda karışık polenlerin trehaloz içeriği 0.1-0.4 g/100 g arasında belirlenmiştir (Serra-Bonvehi ve Escola-Jorda, 1997; Başdoğan ve ark., 2019). Haşhaş, kanola ve ayçiçeği polen bulgularımız ile karşılaştırdığımızda trehaloz verilerimizin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Literatür verilerine göre farklılık, muhtemelen bitki çeşitliliği ile ilişkili olabilir.

4.2.7 Mineral Madde Kompozisyonu

Çalışmada araştırılan narenciye, kanola, haşhaş ve ayçiçeği polenlerinde tespit edilen mineral maddeler makro (Na, Mg, Al, Ca, Mn, Fe, K, Zn, Cu) ve mikro elementler (B, Ba, Be, Cr, Se, Sr, Ag, Cd, Tl, Pb, Si, V, Ni, Sb, Co, As, Mo) olmak üzere iki grup halinde istatistiki analize tabi tutulmuş, önemli bulunan varyasyon kaynakları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları grafikler ile tartışılmıştır. Tüm polen çeşitlerine ait örneklerde Ti elementine rastlanmamıştır.

4.2.7.1 Makro Elementler

Makro elementlere ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.9'da, önemli çıkan varyasyon kaynaklarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Her bir element için önemli bulunan YxÇ interaksiyonuna ait ortalamalar ayrıca grafiklerle açıklanmıştır.

Çizelge 4.9 Polen Çeşitlerinin Makro Elementlerine Ait Varyans Analiz Sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	K (mg/kg)		Ca (mg/kg)		Mg (mg/kg)		Fe (mg/kg)		Na (mg/kg)	
		KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri
Yıl (Y)	1	105443.939	1.131	1841459.744	11.286**	329617.720	10.223**	4876.086	5.178*	242.120	1.413
Çeşit (Ç)	3	208816.352	2.240	12524647.591	76.756**	3903338.653	121.055**	18925.702	20.098**	9389.093	54.811**
YxÇ	3	354952.097	3.808*	804707.838	4.932**	121840.195	3.779*	3992.198	4.239**	764.393	4.462**
Hata	232	93215.783		163174.221		32244.326		941.661		171.298	

Çizelge 4.9 Polen Çeşitlerinin Makro Elementlerine Ait Varyans Analiz Sonuçları (devamı)

Varyasyon Kaynakları	SD	Zn (mg/kg)		Al (mg/kg)		Mn (mg/kg)		Cu (mg/kg)	
		KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri
Yıl (Y)	1	422.118	9.115**	329.280	0.797	42.495	0.362	94.271	13.725**
Çeşit (Ç)	3	3735.148	80.657**	3651.830	8.834**	3149.629	26.859**	87.355	12.718**
YxÇ	3	357.013	7.709**	653.402	1.581	320.735	2.735*	33.493	4.876**
Hata	232	46.309		413.378		117.266		6.868	

SD: Serbestlik Derecesi KO: Kareler Ortalaması

* p<0.05 seviyesinde önemli **p<0.01 seviyesinde önem

Çizelge 4.10 Polen Çeşitlerinde Makro Elementlerin YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi

Polen Çeşidi	n	Makro Elementler							
		K (mg/kg)		Ca (mg/kg)		Mg (mg/kg)		Fe (mg/kg)	
		2018	2019	2018	2019	2018	2019	2018	2019
Narenciye Poleni	30	4083.90±39.79 ^b	4134.20±28.22 ^b	977.41±7.86 ^{de}	1118.99±59.08 ^{cd}	509.24±17.24 ^e	570.24±23.49 ^e	78.58±3.13 ^e	90.98±3.11 ^{cd}
Haşhaş Poleni	30	4127.75±40.01 ^b	4096.97±25.97 ^b	1109.02±130.14 ^{cd}	842.67±23.54 ^e	797.94±51.43 ^c	678.87±9.47 ^d	108.23±5.26 ^b	101.06±7.04 ^{bc}
Kanola Poleni	30	4364.95±52.10 ^a	4102.50±81.17 ^b	2053.82±64.10 ^a	1881.66±80.54 ^a	1206.78±24.10 ^a	1083.97±47.30 ^b	141.43±10.65 ^a	115.03±4.62 ^b
Ayçiçek Poleni	30	4092.64±63.06 ^b	4167.88±83.22 ^b	1672.44±92.96 ^b	1268.62±56.90 ^c	787.84±45.39 ^c	672.23±11.68 ^d	113.07±4.19 ^b	98.16±1.57 ^{bc}

Çizelge 4.10 Polen Çeşitlerinde Makro Elementlerin YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi (devamı)

Polen Çeşidi	n	Makro Elementler									
		Na (mg/kg)		Zn (mg/kg)		Al (mg/kg)		Mn (mg/kg)		Cu (mg/kg)	
		2018	2019	2018	2019	2018	2019	2018	2019	2018	2019
Narenciye Poleni	30	56.60±1.53 ^b	55.88±2.51 ^b	28.58±1.77 ^{de}	25.77±0.52 ^e	22.38±3.45 ^c	24.41±3.81 ^{bc}	9.27±0.43 ^e	13.64±0.77 ^{de}	8.92±0.33 ^c	8.76±0.25 ^c
Haşhaş Poleni	30	52.70±3.25 ^b	65.01±1.53 ^a	45.44±0.91 ^a	46.45±1.44 ^a	29.42±4.48 ^{bc}	23.01±1.89 ^c	18.76±0.54 ^{cd}	19.27±0.65 ^{cd}	12.21±0.93 ^a	9.19±0.29 ^c
Kanola Poleni	30	42.49±0.99 ^c	38.39±2.14 ^{cd}	32.24±1.23 ^c	32.93±1.02 ^c	44.71±6.36 ^a	35.32±2.84 ^{ab}	26.00±1.76 ^{ab}	24.49±2.52 ^{bc}	9.91±0.43 ^{bc}	10.03±0.22 ^{bc}
Ayçiçek Poleni	30	32.57±2.73 ^d	33.12±3.35 ^d	39.96±1.82 ^b	30.46±0.49 ^{cd}	21.97±2.42 ^c	26.37±2.40 ^{bc}	31.04±4.83 ^a	24.30±1.11 ^{bc}	12.69±0.66 ^a	10.72±0.27 ^b

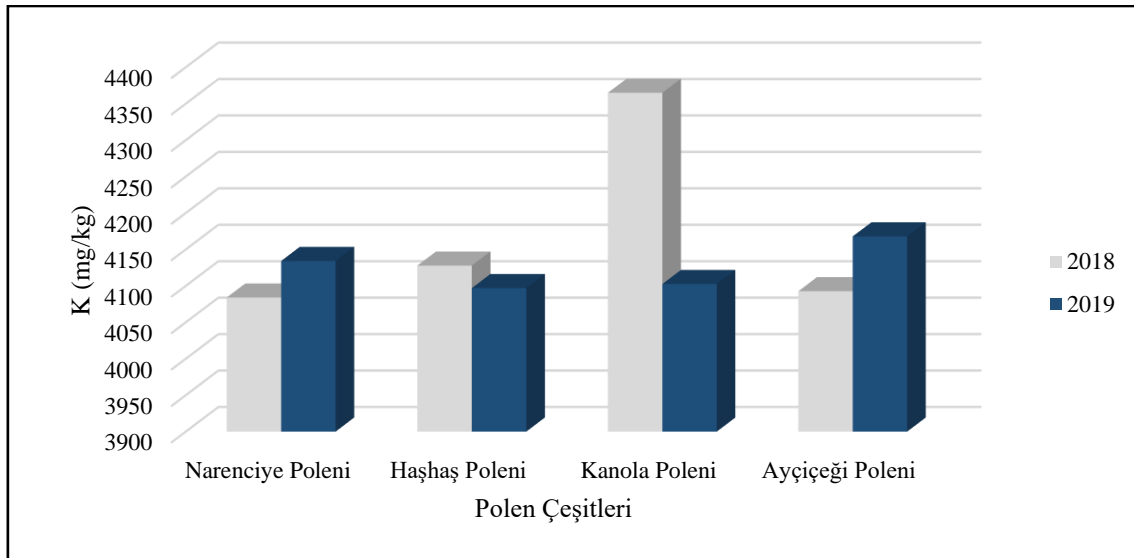
a Farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0.05)

± standart hata

Polenlerdeki makro bileşenlere ait varyans analiz sonuçları incelendiğinde yıl varyasyon kaynağı Na, Al, K ve Mn elementlerinde önemli bulunmazken ($p>0.05$), Fe elementinde $p<0.05$, Mg, Zn, Ca ve Cu elementlerinde $p<0.01$ düzeyinde anlamlı bulunmuştur. Çeşit faktörü K elementinde anlamlı bulunmazken, diğer elementlerin tamamında $p<0.01$ düzeyinde anlamlı olarak belirlenmiştir. Yıl ve çeşit etkileşimleri ise Al elementinde önemsiz, Mg, K ve Mn elementlerinde $p<0.05$ düzeyinde, Na, Ca, Fe, Cu ve Zn elementlerinde ise $p<0.01$ düzeyinden anlamlı bulunmuştur (Çizelge 4.9).

Potasyum (K)

Potasyum polendeki predominant elementtir. Tek başına mineral içeriğinin %59'unu oluşturduğu bildirilmektedir. Yapılan çalışmada en yüksek K içeriği kanola polen grubunun ilk yılında (4364.95 ± 63.06 mg/kg) belirlenirken diğer gruplar arasında ve grupların yıl faktörleri arasında istatistik olarak anlamlı bir farklılık belirlenmemiştir (Çizelge 4.10, Şekil 4.17).



Şekil 4.17 Potasyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

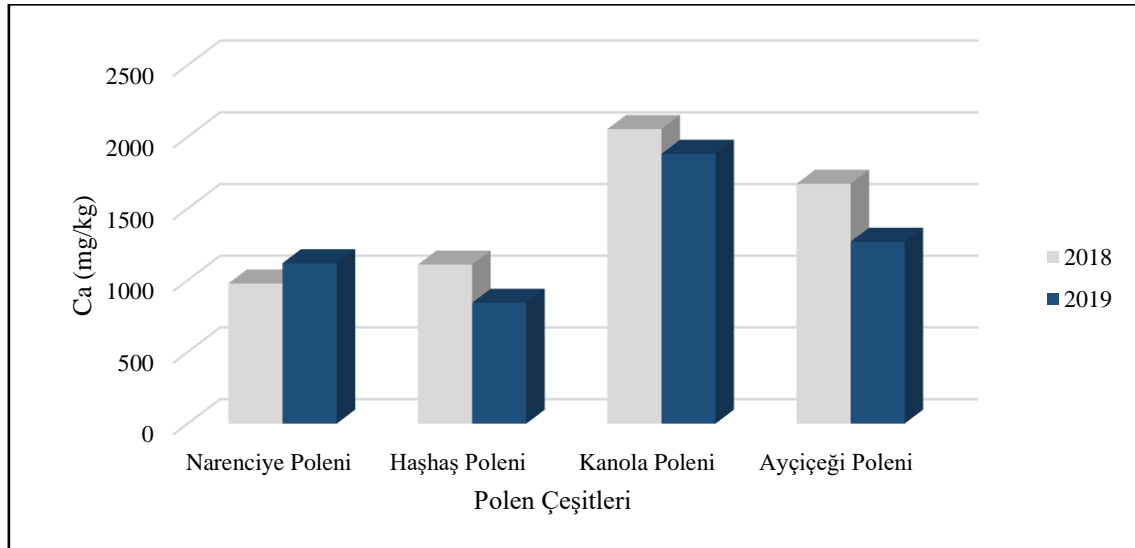
Polenlerde K elementini, Carpes ve ark., (2009a) 4773-5383 mg/kg, da Silva ve ark., (2014) 5918.5-13366.6 mg/kg, Kostic ve ark., (2015) 2462-4236 mg/kg, Filipiak ve ark., (2017) 390-850 mg/kg, Costa ve ark., (2018) 1431-9910 mg/kg, Basso ve ark., (2019) 4178-7122 mg/kg, Adaşkevičićüte ve ark., (2019) 2395-3759 mg/kg aralığında tespit etmişlerdir.

Türkiye’de yapılan çalışmalarda polenlerde K elementi, Altunatmaz ve ark., (2017) 992-2894 mg/kg, Kalaycıoğlu ve ark., (2017) 2420-4932 mg/kg, Özcan ve ark., (2019) 3845-6287 mg/kg olarak saptamışlardır. Diğer taraftan konuyla ilgili olarak Somerville ve Nicol, (2002) kanola polenlerinde K elementini 5300-5400 mg/kg ve ayçiçeği poleninde 2900 mg/kg, Stanciu ve ark., (2011) ayçiçeği poleninde 3246.50 mg/kg, Stanciu ve ark., (2012) *Brassica* sp. polenlerinde 5930.38 mg/kg, Taha (2015) ayçiçeği poleninde 6232.79±4.00 mg/kg ve kanola poleninde 8258.50±2.00 mg/kg düzeyinde belirlemişlerdir.

Literatürde K element 390-13366.6 mg/kg gibi geniş bir aralıkta belirlenmiştir (Filipiak ve ark., 2017; da Silva ve ark., 2014). Mevcut çalışmada bulunan sonuçlar bu aralığa girmekle birlikte ayçiçek poleni sonuçları Somerville ve Nicol, (2002) ile Stanciu ve ark., (2011) yaptıkları çalışmadan yüksek, kanola poleni sonuçlarından ise düşük miktarda bulunmuştur.

Kalsiyum (Ca)

Kalsiyum, polen üzerine yapılan çalışmalarda K, Mg ve Fe ile birlikte en yaygın bulunan elementtir. Mevcut çalışmada potasyumdan sonra en yüksek içeriğe sahip element olarak ikinci sırada gelmektedir. Ca en yüksek miktarda kanola polenlerinde (2053.82±64.10-1881.66±80.54 mg/kg) belirlenirken, en düşük içerik haşhaş poleninin (842.67±23.54 mg/kg) ikinci yılında saptanmıştır (Çizelge 4.10, Şekil 4.18).



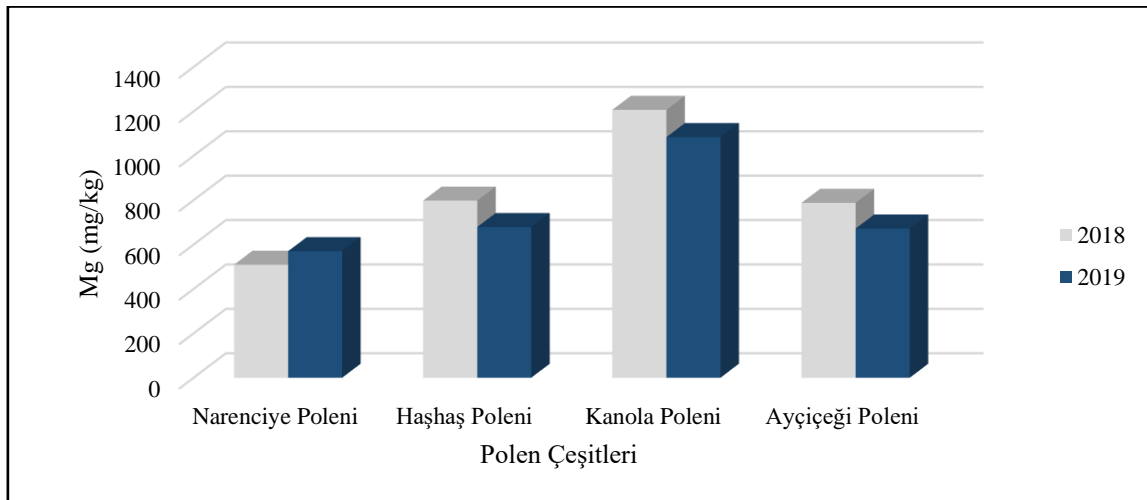
Şekil 4.18 Kalsiyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Yapılan farklı çalışmalarda Ca elementi polen örneklerinde 130-5190 mg/kg aralığında değişmektedir (Odimba ve ark., 2016; Belina-Aldemita ve ark., 2019).

Karışık polenlerin Ca miktarını, Carpes ve ark., (2009b) 848.36-1179.05 mg/kg, da Silva ve ark., (2014) 1864.1-3424.9 mg/kg, Kostic ve ark., (2015) 856-2032 mg/kg, Sattler ve ark., (2016) 643-722 mg/kg, Filipiak ve ark., (2017) 280-1840 mg/kg, Altunalmaz ve ark., (2017) 491-1472 mg/kg, Kalaycıoğlu ve ark., (2017) 909.0-2380 mg/kg, Costa ve ark., (2018) 828-4670 mg/kg, Basso ve ark., (2019) 818-1658 mg/kg, Adaşkevičiūtė ve ark., (2019) 996-2475 mg/kg, Özcan ve ark., (2019) 1021-2424 mg/kg arasında belirlerken, aynı elementi Somerville ve Nicol, (2002) kanola poleninde 1700-1800 mg/kg, ayçiçeği poleninde 1400 mg/kg, Stanciu ve ark., (2011) ayçiçeği poleninde 1409.79 mg/kg, Taha (2015) ayçiçeği poleninde 2086.36 ± 2.50 mg/kg ve kanola poleninde 5246.94 ± 1.50 mg/kg düzeyinde tespit etmişlerdir. Çalışmada bulunan Ca sonuçları literatür verileri ile uyumludur.

Magnezyum (Mg)

Magnezyum elementi genel olarak polenlerde K ve Ca elementlerinden sonra gelen makro elementlerden biridir. Çalışmada narenciye polenleri arasında yıl farkı istatistik olarak önemli değilken, diğer gruplarda yıllar arası ve genel olarak çeşitler arası fark önemlidir (Çizelge 4.9). En yüksek Mg içeriği kanola polenlerinde (1206.78 ± 24.10 - 1083.97 ± 47.30 mg/kg), en düşük değerler ise narenciye polenlerindedir (509.24 ± 17.24 - 570.24 ± 23.49 mg/kg) (Çizelge 4.10, Şekil 4.19).



Şekil 4.19 Magnezyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Karışık polenlerin Mg elementi içeriği, yapılan çalışmalarda 40-4680.53 mg/kg aralığında belirlenmiştir (Odimba ve ark., 2016; Thakur ve Nanda, 2020).

Polenlerin mineral madde içeriği üzerine yapılan birçok çalışmada, Mg elementinin değişim sınırları Serra-Bonvehi ve Escola-Jorda, (1997) 273-815.7 mg/kg, Carpes ve ark., (2009a,b) 460-1240 mg/kg; 679.01-818.02 mg/kg, Stanciu ve ark., (2009) 583.49-2260.19 mg/kg, Morgano ve ark., (2012) 348-3621, Yang ve ark., (2013) 320-2840 mg/kg, Grembecka ve Szefer, (2013) 489-924 mg/kg, Kostic ve ark., (2015) 503-964 mg/kg, Filipak ve ark., (2017) 390-1470 mg/kg, Maragou ve ark., (2017) 410-1500 mg/kg, Costa ve ark., (2018) 348-3621 mg/kg, De-Melo ve ark., (2018) 600-2400 mg/kg, Aldini ve ark., (2019) 641-1578 mg/kg, Adaşkevičiūtė ve ark., (2019) 633.5-1004 mg/kg aralığında belirlemiştir.

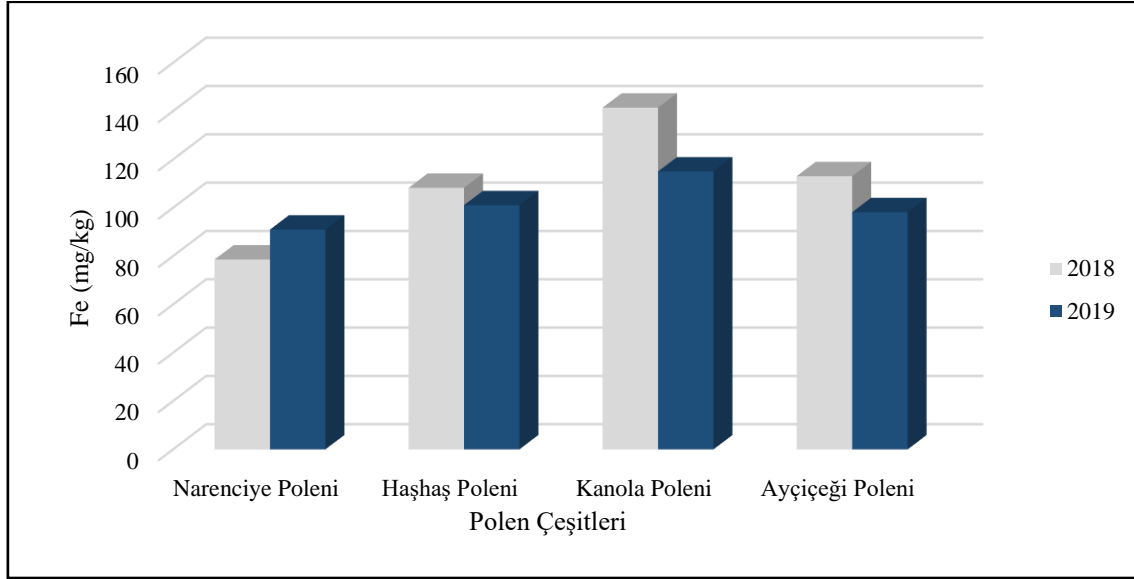
Ayçiçeği poleninin Mg içeriğini Somerville ve Nicol, (2002) 500 mg/kg, Stanciu ve ark., (2011;2012) 376.94 mg/kg, Taha (2015) 2704.62±1.33 mg/kg, Liolios ve ark., (2019) 582 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Kanola polenlerine ait Mg içeriğini ise Somerville ve Nicol, (2002) 1400 mg/kg, Stanciu ve ark., (2012) 749.62 mg/kg ve Taha (2015) 3887.63±2.33 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen Mg miktarları, yapılan çalışmalarda elde edilen sınır değerler içerisinde yer almaktadır.

Demir (Fe)

Varyans analiz tablosuna göre yıllar ve çeşitler arasındaki değişimler istatistiki olarak anlamlı ($p<0.05$) bulunmuştur (Çizelge 4.9). Çalışmada en yüksek Fe içeriğine kanola poleninin ilk yılında (141.43±10.65 mg/kg), en düşük içeriğe ise narenciye poleninin ilk yılında (78.58±3.13 mg/kg) rastlanmıştır (Çizelge 4.10, Şekil 4.20).

Polenlerde Fe elementi, Carpes ve ark., (2009a) 59.48-86.66 mg/kg, da Silva ve ark., (2014) 16.4-33.5 mg/kg, Kostic ve ark., (2015) 39.56-141.29 mg/kg, Sattler ve ark., (2016) 58-312 mg/kg, Siqueira ve ark., (2017) 6.6-66.4 mg/kg, Filipiak ve ark., (2017) 24.0-228.6 mg/kg, Altunalmaz ve ark., (2017) 28.6-725.4 mg/kg, Kalaycıoğlu ve ark., (2017) 44.79-161.4 mg/kg, Basso ve ark., (2019) 59.4-121.5 mg/kg, Adaşkevičiūtė ve ark., (2019) 45.04-76.40 mg/kg, Özcan ve ark., (2019) 38.26-129.07 mg/kg aralığında belirlerken, Somerville ve Nicol, (2002) kanola polenlerinde 25-30 mg/kg, ayçiçeği poleninde 40 mg/kg, Stanciu ve ark., (2011) ayçiçeği poleninde 27.42 mg/kg, Stanciu ve

ark., (2012) *Brassica* sp. polenlerinde 52.90 mg/kg, Taha (2015) ayçiçeği poleninde 343.46 ± 1.22 mg/kg ve kanola poleninde 361.32 ± 1.73 mg/kg, Temizer ve ark., (2018) %89.13'ü haşhaş poleni olan örnekte 37.8 mg/kg ortalama değer olarak tespit etmişlerdir.



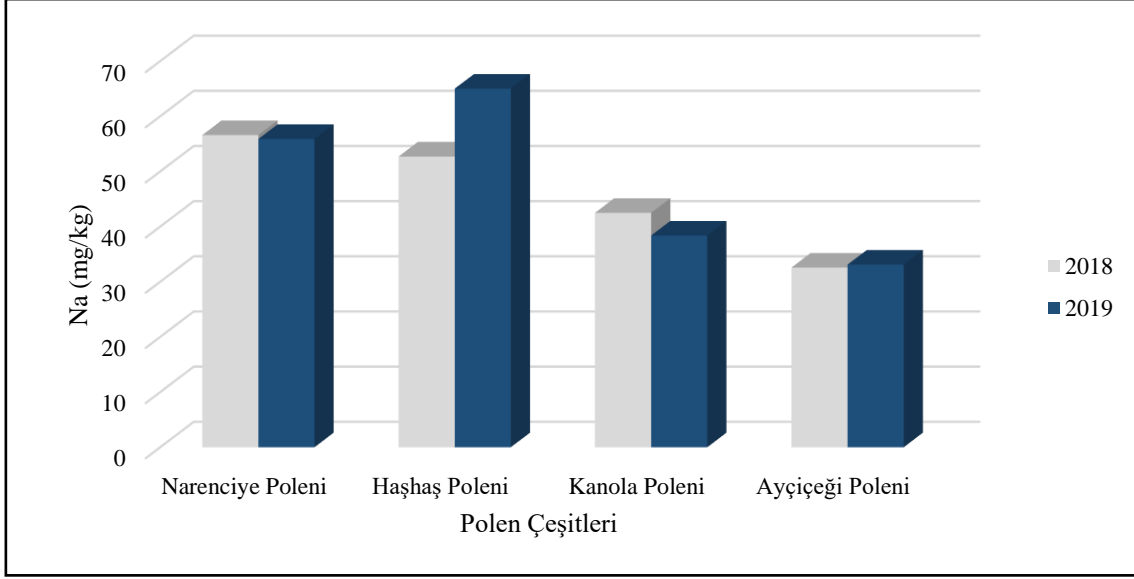
Şekil 4.20 Demir İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Mevcut çalışmada tespit edilen Fe elementi içeriği literatür verileriyle uyumlu olmakla birlikte, Taha (2015)'nin yaptığı çalışma hariç kanola, haşhaş ve ayçiçeği polenlerinde yapılan spesifik çalışmalardan daha yüksek değerlerde bulunmuştur.

Sodyum (Na)

Narenciye polenlerinin ve ayçiçek polenlerinin yıllara ait verilerinde istatistiki olarak bir fark ($p > 0.05$) gözlemlenmemiştir (Çizelge 4.9). Mevcut çalışmada Na elementi ortalamalarının en yüksek değeri haşhaş poleninin ikinci yılında (65.01 ± 1.53 mg/kg), en düşük değeri ise ayçiçek poleninin ilk (32.57 ± 2.73 mg/kg) ve ikinci yılında (33.12 ± 3.35 mg/kg) tespit edilmiştir (Çizelge 4.10, Şekil 4.21).

Polenlerde Na elementi bazı çalışmalarda tespit edilemezken (da Silva ve ark., 2014), birçok çalışmada ise makro element olarak tespit edilmiş ve 0.004-6220 mg/kg aralığında belirlenmiştir (Morgano ve ark., 2012; Kalaycıoğlu ve ark., 2017).



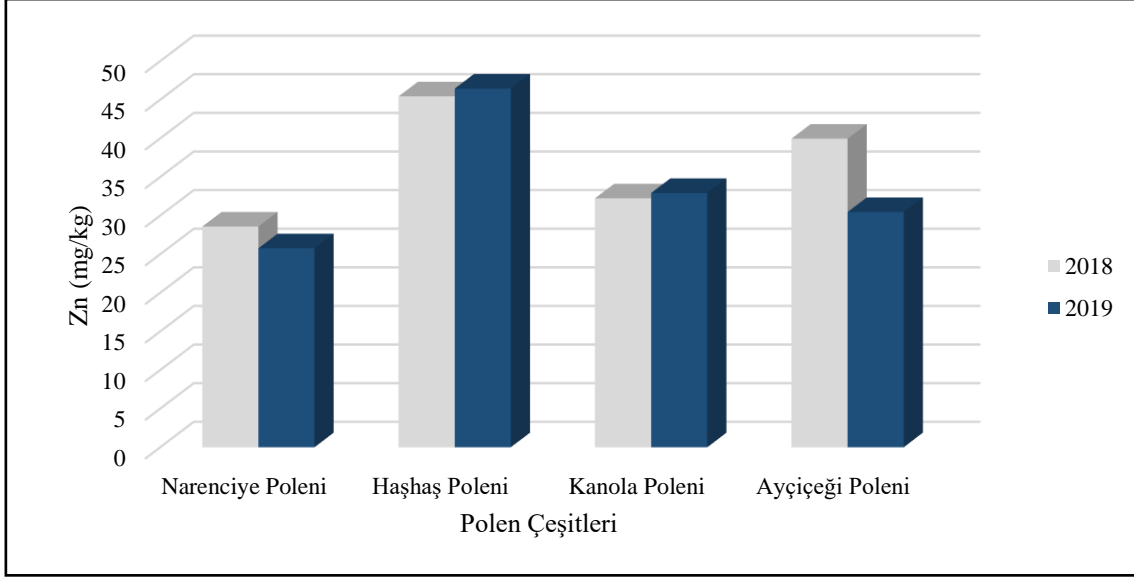
Şekil 4.21 Sodyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Konuyla ilgili olarak yapılan çalışmada, Na miktarını Dominquez-Valhondo ve ark., (2011) 57.44-64.77 mg/kg, Grembecka ve Szefer, (2013) 23.5-138 mg/kg, Kostic ve ark., (2015) 4.95-54.88 mg/kg, Filipak ve ark., (2017) 40.1-202.2 mg/kg, De-Melo ve ark., (2018) 20-374 mg/kg, Adaškevičićüte ve ark., (2019) 23.84-100.26 mg/kg, Özcan ve ark., (2019) 61.90-273.21 mg/kg aralığında belirlerken çalışmamızda elde edilen sonuçların (32.57-65.01 mg/kg) literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Somerville ve Nicol, (2002) yaptıkları çalışmada bitki türlerinde mineral madde kompozisyonu üzerinde çalışmış ve Na elementini kanola polenlerinde 30-31 mg/kg, ayçiçeği poleninde 46 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Bu çalışmada tespit ettiğimiz kanola polenine ait Na değerleri Somerville ve Nicol, (2002) çalışmasında buldukları değerden yüksek, ayçiçek poleninde ise daha düşük miktardadır.

Çinko (Zn)

Çinko elementi yapılan çalışmada en yüksek haşhaş poleninde (45.44 ± 0.91 - 46.45 ± 1.44 mg/kg), en düşük narenciye poleninin ikinci yılında (25.77 ± 0.52 mg/kg) belirlenmiştir. Haşhaş ve kanola polenlerinin Zn içeriğinde yılın etkisi görülmemiştir. En yüksek fark ayçiçek polenlerinin ilk (39.96 ± 1.82 mg/kg) ve ikinci (30.46 ± 0.49 mg/kg) yılları arasında gözlemlenmiştir (Çizelge 4.10, Çizelge 4.22).



Şekil 4.22 Çinko İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Literatür bulguları incelendiğinde Zn elementinin polenlerde 0.1-205 mg/kg aralığında bulunduğu gözlemlenmiştir (Odimba ve ark., 2016; Clouiter-Hurteau ve ark., 2014).

Konuyla ilgili diğer çalışmalarda Zn, Carpes ve ark., (2009a) 45.07-55.22 mg/kg, da Silva ve ark., (2014) 36.4-71.2 mg/kg, Clouiter-Hurteau ve ark., (2014) 59.5-205 mg/kg, Kostic ve ark., (2015) 28.76-75.92 mg/kg, Sattler ve ark., (2016) 29-43 mg/kg, Siqueira ve ark., (2017) 14.3-68.1 mg/kg, Filipiak ve ark., (2017) 23.1-55.9 mg/kg, Altunatmaz ve ark., (2017) 14.8-39.08 mg/kg, Kalaycıoğlu ve ark., (2017) 25.94-49.74 mg/kg, Costa ve ark., (2018) 5-76 mg/kg, Basso ve ark., (2019) 26.9-71.7 mg/kg, Adaşkeviçiütè ve ark., (2019) 20.04-1.99 mg/kg, Aldgini ve ark., (2019) 25.24-77.022 mg/kg, Özcan ve ark., (2019) 24.07-161.99 mg/kg değerleri arasında, Somerville ve Nicol, (2002) kanola poleninde 30-36 mg/kg ve ayçiçeği poleninde 37 mg/kg, Temizer ve ark., (2018) haşhaş poleninde 19.05 mg/kg, Stanciu ve ark., (2011) ayçiçeğinde 31.61 mg/kg, Stanciu ve ark., (2012) ise *Brassica* sp. 31.85 mg/kg düzeyinde belirlenmiştir. Mevcut çalışmamıza ait Zn sonuçları genel olarak literatür verileri ile uyumlu fakat Temizer ve ark., (2018) yaptıkları çalışmadan daha yüksektir.

Alüminyum (Al)

Çalışmada tespit edilen Al değerleri incelendiğinde en yüksek içeriğin kanola polenin ilk yılında (44.71 ± 6.36 mg/kg), en düşük içeriğin ise narenciye polenin (22.38 ± 3.45 mg/kg) ve ayçiçeği polenin (21.97 ± 2.42 mg/kg) ilk yılında ve haşhaş polenin (23.01 ± 1.89 mg/kg) ikinci yılında tespit edildiği görülmektedir (Çizelge 4.10).

Karışık polenlerde Al içeriği, elementi yapılan çalışmalarda 0.1-836 mg/kg arasında belirlenmiştir (Odimba ve ark., 2016; Nascimento ve ark., 2018).

Benzer diğer çalışmalarda karışık polenlerde olmak üzere Al'u Kostic ve ark., (2015) 8.51-11.9 mg/kg, Kalaycıoğlu ve ark., (2017) 21.12-107.6 mg/kg, Basso ve ark., (2019) 7.3-61.2 mg/kg, Özcan ve ark., (2019) 12.06-89.28 mg/kg belirlerken Temizer ve ark., (2018) ise haşhaş poleninde ortalama olarak 11.99 mg/kg düzeyinde saptamıştır.

Araştırmada elde ettiğimiz Al değerleri Türkiye'de yapılan çalışmalarla aynı aralıkta fakat diğer çalışmalardan daha yüksek miktardadır.

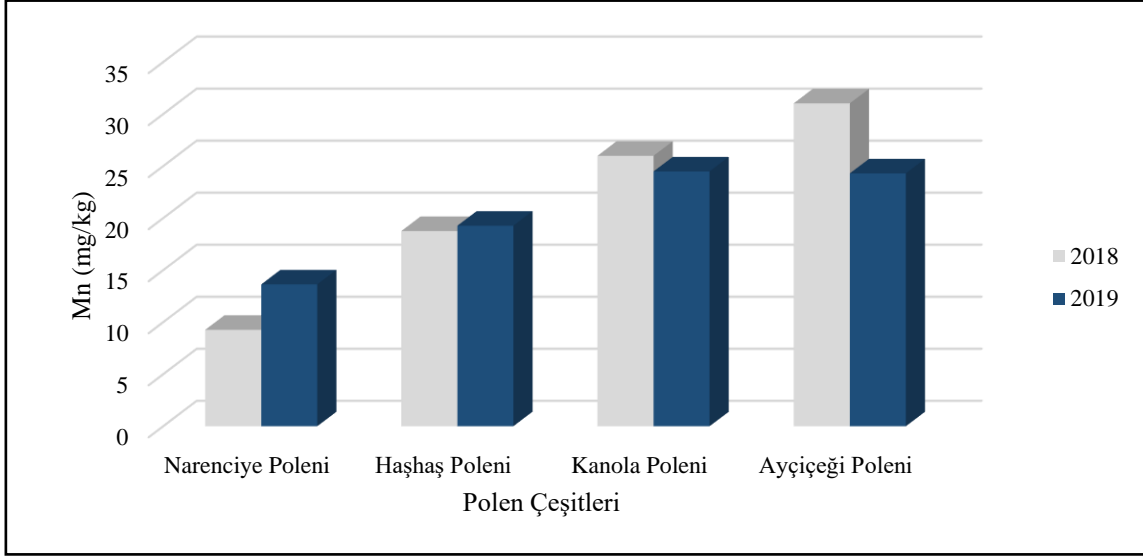
Mangan (Mn)

Haşhaş polenlerinin değerlerinde yıllar arasında fark görülemezken diğer çeşitlerde yıllar arasında istatistiki olarak önemli farklılıklar bulunmuştur ($p < 0.05$) (Çizelge 4.9). Çalışmada Mn elementi, en yüksek ayçiçek polen numunelerinin ilk yılında (31.04 ± 4.83 mg/kg), en düşük ise narenciye polenin ilk yılında (9.27 ± 0.43 mg/kg) tespit edilmiştir (Çizelge 4.10, Şekil 4.23).

Polende makro elementler içerisinde yer alan Mn elementi literatürde 0.1-367.0 mg/kg aralığında belirlenmiştir (Odimba ve ark., 2016; Filipak ve ark. 2017).

Polenlerde Mn elementinin çok geniş bir aralıkta bulunmasına karşın yaptığımız çalışmaya benzer sonuçlar elde edilen birçok literatür mevcuttur. Yapılan çalışmalarda Mn elementini Serra-Bonvehi ve Escola-Jorda (1997) 7.4-18.3 mg/kg, Fakhimzadeh ve Lodenius, (2000) 21-110 mg/kg, Carpes ve ark., (2009a) 18.7-129.4 mg/kg, Dominiquez-Valhondo ve ark., (2011) 18.7-38.3 mg/kg, Silva ve ark., (2012) 34.3-85.8 mg/kg, Grembecka ve Szefer (2013) 14.0-24.7 mg/kg, Yang ve ark., (2013) 8.7-357.4 mg/kg, da Silva ve ark., (2014) 35.1-75.0 mg/kg, Kostic ve ark., (2015) 13.5-92.2 mg/kg, Sattler ve ark., (2016) 28-62 mg/kg, Siquera ve ark., (2017) 5.7-178.5 mg/kg, De-Melo ve ark., (2018) 25-215 mg/kg, Nascimento ve ark., (2018) 24.6-79.6 mg/kg, Basso ve ark., (2019)

13.5-37.3 mg/kg, Adaşkeviçiütè ve ark., (2019) 18.5-30.7 mg/kg, Ghosh ve Jung, (2020) 30.8-45.7 mg/kg aralığında tespit etmişlerdir.



Şekil 4.23 Mangan İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

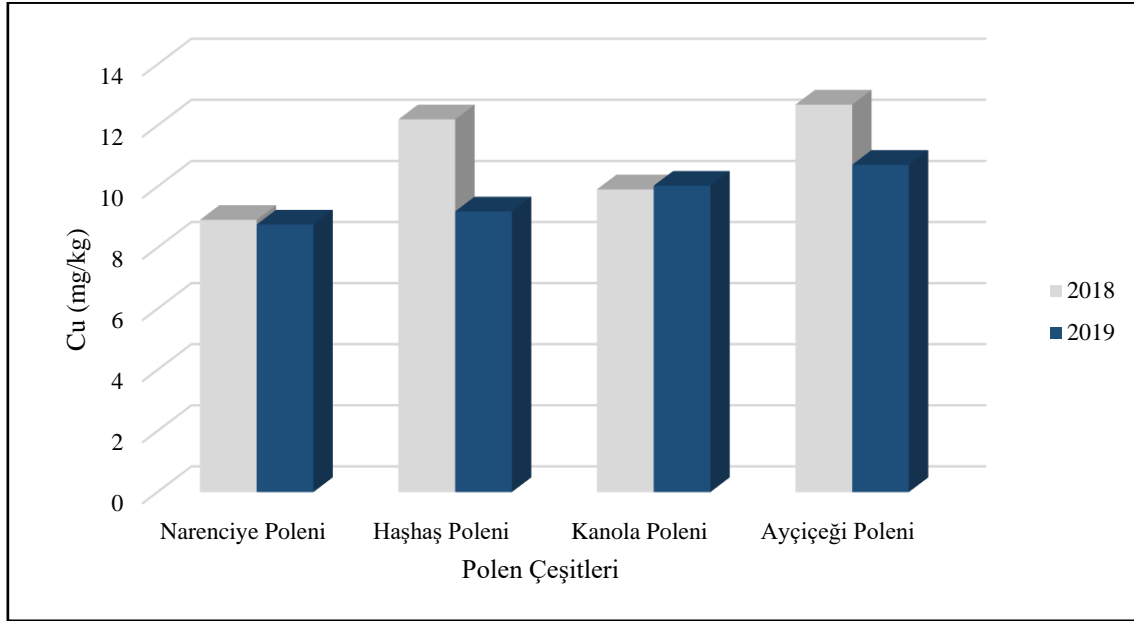
Yunanistan’da yapılan çalışmalarda Mn elementini Maragou ve ark., (2017) 14.4-63.6 mg/kg ve Liolios ve ark., (2019) 11-152 mg/kg aralığında, Türkiye’de yapılan çalışmalarda ise Kalaycıoğlu ve ark., (2017) 12.4-40.5 mg/kg, Altunatmaz ve ark., (2017) 8.2-201.0 mg/kg ve Özcan ve ark., (2019) 11.1-58.7 mg/kg aralığında belirlemişlerdir.

Mevcut çalışmada elde ettiğimiz Mn değerleri tüm literatür verileri ile uyumluluk göstermektedir. Temizer ve ark., (2018)’nın haşhaş poleninde tespit ettiği 12.47 mg/kg Mn içeriği, bu çalışmada aynı yıl temin edilen haşhaş poleni Mn içeriğinden düşük (18.76 ± 0.54 mg/kg) saptanırken, Somerville ve Nicol, (2002) tarafından yapılan çalışmada elde edilen kanola poleni (30-42 mg/kg) Mn içeriği çalışmamızdan daha yüksek belirlenmiştir. Çalışmada ayçiçek polenine ait bulunan Mn içeriği Somerville ve Nicol, (2002) (12 mg/kg) ve Liolios ve ark., (2019) (20 mg/kg) tarafından saptanan değerlerden daha yüksek bulunmuştur.

Bakır (Cu)

Polen çeşitlerinde tespit edilen Cu içerikleri birbirine yakın olmasına rağmen en yüksek değer ilk yıl haşhaş poleni (12.21 ± 0.93 mg/kg) ve ayçiçeği poleninde (12.69 ± 0.66 mg/kg), en düşük değer ise narenciye polenlerinde (8.92 ± 0.33 - 8.76 ± 0.25 mg/kg) ve haşhaş polenininde (9.19 ± 0.29 mg/kg) ikinci yılında gözlemlenmiştir. Narenciye ve kanola

polenlerinde yıllar arasında istatistiki olarak anlamlı bir farklılık belirlenmemiştir (Çizelge 4.10, Şekil 4.24).



Şekil 4.24 Bakır İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Cu elementi polenlerde sık çalışılan bir elementtir. Çalışmalarda 0.03-27.7 mg/kg aralığında belirlenmiştir (Aldgini ve ark., 2019; Belina-Aldemita ve ark., 2019).

Konuyla ilgili diğer çalışmalarda karışık polenlerde Cu'ı Carpes ve ark., (2009a) 10.41-12.05 mg/kg, da Silva ve ark., (2014) 0.8-1.9 mg/kg, Kostic ve ark., (2015) 4.399-10.737 mg/kg, Sattler ve ark., (2016) 6.8-13.1 mg/kg, Filipiak ve ark., (2017) 1.8-12.4 mg/kg, Altunatmaz ve ark., (2017) 3.7-14.99 mg/kg, Kalaycıoğlu ve ark., (2017) 7.22-10.44 mg/kg, Basso ve ark., (2019) 11.8-26.0 mg/kg, Aldgini ve ark., (2019) 0.032-11.388 mg/kg, Adaşkeviçiütè ve ark., (2019) 0.00-6.05 mg/kg, Özcan ve ark., (2019) 5.89-11.57 mg/kg, aralığında, Somerville ve Nicol, (2002) kanola poleninde 6-7 mg/kg, ayçiçeği poleninde 10 mg/kg, Temizer ve ark., (2018) ise haşhaş poleninde 2.98 mg/kg düzeyinde Cu saptamışlardır. Bu çalışmada bulunan sonuçlar tespit edilmiş literatür verileri ile uyumlu, Türkiye'de yapılan çalışmalardan ise yüksektir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde polenlerin mineral madde kompozisyonunda coğrafik bölge farklılıklarının Na, Mg, Al, K, Zn, Ca, Mn, Fe, Cu; iklimsel değişikliklerin Al, Cu, Fe, Mn ve Zn; meteorolojik parametrelerin Al, Cu, Fe ve Mn; bitki çeşitliliğinin Na, Mg, Al, K, Zn, Ca, Mn, Fe ve Cu üzerinde etkili olduğu yapılan temel

bileşen (PCA) ve hiyerarşik küme çözümleme (HCA) analizleriyle ortaya konmuştur (Somerville ve Nicol, 2002; Dominquez-Valhondo ve ark., 2011; Morgano ve ark., 2010, 2012; Stanciu ve ark., 2012; Kostic ve ark., 2015; Kalaycıoğlu ve ark., 2017; De-Melo ve ark., 2018; Temizer ve ark., 2018; Nascimento ve ark., 2018; Liolis ve ark., 2019; Adaşkevičiūtė ve ark., 2019).

Ayrıca K, Ca, Mg, Fe, Zn gibi mineral madde içeriklerinde bitki çeşitlerinin yanı sıra aynı çeşitlerin türleri arasında bile farklılık görülebilmektedir (Stanciu ve ark., 2011).

4.2.7.2 Mikro Elementler

Mikro elementlere ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.11’de, önemli çıkan varyasyon kaynaklarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Çizelge 4.12’de verilmiştir. Her bir element için önemli bulunan YxÇ interaksiyonuna ait ortalamalar ayrıca grafiklerle açıklanmıştır.

Polenlerdeki mikro elementlere ait varyans analiz sonuçları incelendiğinde yıl varyasyon kaynağı V, Cr, Co, B, Pb, Ba, Se, Be, Sb ve Tl elementlerinde önemli bulunmazken ($p>0.05$), Sr, Si ve As elementlerinde $p<0.05$, Ni, Mo, Cd ve Ag elementlerinde $p<0.01$ düzeyinde anlamlı bulunmuştur. Çeşit faktörü V elementinde anlamlı bulunmazken, diğer elementlerin tamamında $p<0.01$ düzeyinde anlamlı olarak belirlenmiştir. Yıl ve çeşit interaksiyonları ise V, Co, Ni, B, Mo, Ba, As ve Sb elementlerinde önemsiz, Sr elementinde $p<0.05$ düzeyinde Cr, Pb, Cd, Se, Si, Be, Ag ve Tl elementlerinde ise $p<0.01$ düzeyinden anlamlı bulunmuştur (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11 Polen Çeşitlerinin Mikro Elementlerine Ait Varyans Analiz Sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	Be (µg/kg)		Ag (µg/kg)		V (µg/kg)		Cd (µg/kg)		Ni (µg/kg)		Tl (µg/kg)	
		KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri
Yıl (Y)	1	0.021	0.015	111.794	32.339**	1918.855	1.270	4569.370	18.967**	560311.956	9.361**	10.884	0.999
Çeşit (Ç)	3	55.888	40.021**	818.013	236.633**	1077.170	0.713	3801.360	15.779**	3533676.880	59.038**	613.640	56.321**
YxÇ	3	7.512	5.379**	173.915	50.310**	3205.044	2.122	5357.235	22.237**	55032.867	0.919	101.213	9.290**
Hata	232	1.396		3.457		1510.503		240.917		59854.115		10.895	

Çizelge 4.11 Polen Çeşitlerinin Mikro Elementlerine Ait Varyans Analiz Sonuçları (devamı)

Varyasyon Kaynakları	SD	Cr (µg/kg)		Sb (µg/kg)		Co (µg/kg)		As (µg/kg)		Si (µg/kg)		Mo (µg/kg)	
		KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri
Yıl (Y)	1	67690.904	2.554	1.331	0.323	1411.350	1.457	1266.428	6.455*	9558.720	5.615*	50268.492	9.685**
Çeşit (Ç)	3	490335.990	18.498**	70.437	17.117**	6820.898	7.042**	6398.755	32.616**	73234.279	43.017**	479214.405	92.331**
YxÇ	3	227530.764	8.584**	2.696	0.655	1059.662	1.094	296.101	1.509	32988.316	19.377**	539.906	0.104
Hata	232	26507.790		4.115		968.643		196.186		1702.435		5190.199	

Çizelge 4.11 Polen Çeşitlerinin Mikro Elementlerine Ait Varyans Analiz Sonuçları (devamı)

Varyasyon Kaynakları	SD	B (mg/kg)		Se (µg/kg)		Pb (µg/kg)		Ba (µg/kg)		Sr (µg/kg)	
		KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri	KO	F-Değeri
Yıl (Y)	1	19.971	0.167	67.162	1.487	589.474	1.641	90179.408	0.049	16341393.594	4.433*
Çeşit (Ç)	3	13983.120	116.815*	1164.577	25.779**	14592.894	40.617**	23034492.778	12.577**	62460876.546	16.943**
YxÇ	3	214.591	1.793	488.305	10.809**	4397.315	12.239**	2782342.967	1.519	11444654.237	3.104*
Hata	232	119.703		45.176		359.281		1831528.661		3686639.020	

SD: Serbestlik Derecesi KO: Kareler Ortalaması

* p<0.05 seviyesinde önemli **p<0.01 seviyesinde öneml

Çizelge 4.12 Polen Çeşitlerinde Mikro Elementlerin YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi

Polen Çeşidi	n	Mikro Elementler							
		Be (µg/kg)		Ag (µg/kg)		V (µg/kg)		Cd (µg/kg)	
		2018	2019	2018	2019	2018	2019	2018	2019
Narenciye Poleni	30	2.11±0.21 ^{bc}	3.09±0.24 ^a	11.08±0.69 ^a	4.65±0.28 ^b	45.91±4.53	67.34±5.95	50.39±4.85 ^a	16.01±1.60 ^{cd}
Haşhaş Poleni	30	0.93±0.20 ^{de}	1.00±0.40 ^d	0.49±0.27 ^{cd}	0.49±0.27 ^{cd}	68.40±9.77	62.74±10.35	18.08±1.52 ^{bcd}	12.81±1.30 ^d
Kanola Poleni	30	2.34±0.13 ^b	1.70±0.16 ^c	0.17±0.09 ^d	0.21±0.12 ^d	60.49±7.14	52.64±5.37	11.80±1.25 ^d	22.99±3.68 ^{bc}
Ayçiçek Poleni	30	0.65±0.14 ^{de}	0.31±0.07 ^e	0.34±0.08 ^{cd}	1.27±0.43 ^c	52.64±5.37	67.34±5.95	25.96±3.07 ^b	19.51±3.11 ^{bcd}

Çizelge 4.12 Polen Çeşitlerinde Mikro Elementlerin YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi (devamı)

Polen Çeşidi	n	Mikro Elementler							
		Ni (µg/kg)		Tl (µg/kg)		Cr (µg/kg)		Sb (µg/kg)	
		2018	2019	2018	2019	2018	2019	2018	2019
Narenciye Poleni	30	706.35±12.19 ^c	606.77±14.89 ^{cd}	2.27±0.54 ^{cd}	T.E.D.B.	416.36±19.83 ^{de}	544.35±22.19 ^{bc}	2.40±0.56 ^a	2.01±0.42 ^a
Haşhaş Poleni	30	562.11±30.35 ^d	546.71±42.29 ^d	2.91±0.95 ^c	0.84±0.26 ^{de}	584.66±64.21 ^{ab}	467.97±21.09 ^{cd}	1.79±0.32 ^{ab}	2.27±0.52 ^a
Kanola Poleni	30	1184.48±19.90 ^a	1022.88±65.19 ^b	6.26±0.64 ^b	9.59±0.99 ^a	663.03±28.67 ^a	521.59±20.51 ^{bc}	0.32±0.18 ^c	0.82±0.46 ^{bc}
Ayçiçek Poleni	30	737.07±76.25 ^c	627.11±20.97 ^{cd}	2.01±0.38 ^{cd}	1.32±0.31 ^{cde}	379.40±14.99 ^e	375.18±12.16 ^e	T.E.D.B.	T.E.D.B.

Çizelge 4.12 Polen Çeşitlerinde Mikro Elementlerin YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi (devamı)

Polen Çeşidi	n	Mikro Elementler							
		Co (µg/kg)		As (µg/kg)		Si (µg/kg)		Mo (µg/kg)	
		2018	2019	2018	2019	2018	2019	2018	2019
Narenciye Poleni	30	56.47±5.31 ^c	55.77±2.40 ^c	26.49±1.55 ^b	24.82±2.80 ^b	113.58±4.71 ^d	186.88±4.99 ^b	230.10±16.58 ^b	198.04±12.65 ^{bc}
Haşhaş Poleni	30	82.87±4.03 ^a	77.33±8.06 ^{ab}	34.40±3.73 ^a	25.75±4.67 ^b	119.03±10.75 ^d	130.95±6.77 ^{cd}	161.63±11.16 ^{cd}	132.12±7.42 ^{de}
Kanola Poleni	30	72.09±4.55 ^{abc}	55.82±3.39 ^c	19.34±2.14 ^b	11.21±0.92 ^c	227.25±9.37 ^a	186.26±8.20 ^b	330.15±13.50 ^a	296.29±17.59 ^a
Ayçiçek Poleni	30	57.68±6.61 ^c	60.80±8.20 ^{bc}	7.12±0.64 ^c	7.19±0.73 ^c	143.12±7.81 ^c	149.37±5.46 ^c	119.69±15.89 ^e	99.33±5.02 ^e

Çizelge 4.12 Polen Çeşitlerinde Mikro Elementlerin YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi (devamı)

Polen Çeşidi	n	Mikro Elementler							
		B (mg/kg)		Se (µg/kg)		Pb (µg/kg)		Ba (mg/kg)	
		2018	2019	2018	2019	2018	2019	2018	2019
Narenciye Poleni	30	10.59±0.88 ^c	14.52±1.34 ^c	16.01±0.98 ^a	11.55±0.95 ^b	44.01±4.76 ^b	60.03±3.17 ^a	2.57±0.54 ^a	2.13±0.09 ^{ab}
Haşhaş Poleni	30	11.05±1.16 ^c	9.44±0.74 ^c	12.53±1.10 ^b	19.35±1.26 ^a	19.59±2.76 ^c	15.47±1.20 ^c	1.00±0.08 ^{cd}	0.69±0.04 ^d
Kanola Poleni	30	45.44±3.08 ^a	41.81±3.07 ^a	6.73±0.74 ^c	11.79±2.32 ^b	61.65±5.90 ^a	36.26±3.52 ^b	1.66±0.18 ^{bc}	1.76±0.28 ^b
Ayçiçek Poleni	30	22.67±1.99 ^b	26.28±2.17 ^b	7.76±0.77 ^c	4.58±0.92 ^c	38.86±1.99 ^b	39.77±1.70 ^b	1.47±0.09 ^{bc}	1.97±0.24 ^{ab}

Çizelge 4.12 Polen Çeşitlerinde Mikro Elementlerin YxÇ İnteraksiyonuna Göre Değişimi (devamı)

Polen Çeşidi	n	Mikro Elementler	
		Sr (mg/kg)	
		2018	2019
Narenciye Poleni	30	1.04±0.05 ^d	1.05±0.05 ^d
Haşhaş Poleni	30	1.31±0.11 ^d	3.03±0.49 ^{ab}
Kanola Poleni	30	1.93±0.28 ^{cd}	2.52±0.61 ^{bc}
Ayçiçek Poleni	30	3.66±0.37 ^a	3.42±0.38 ^{ab}

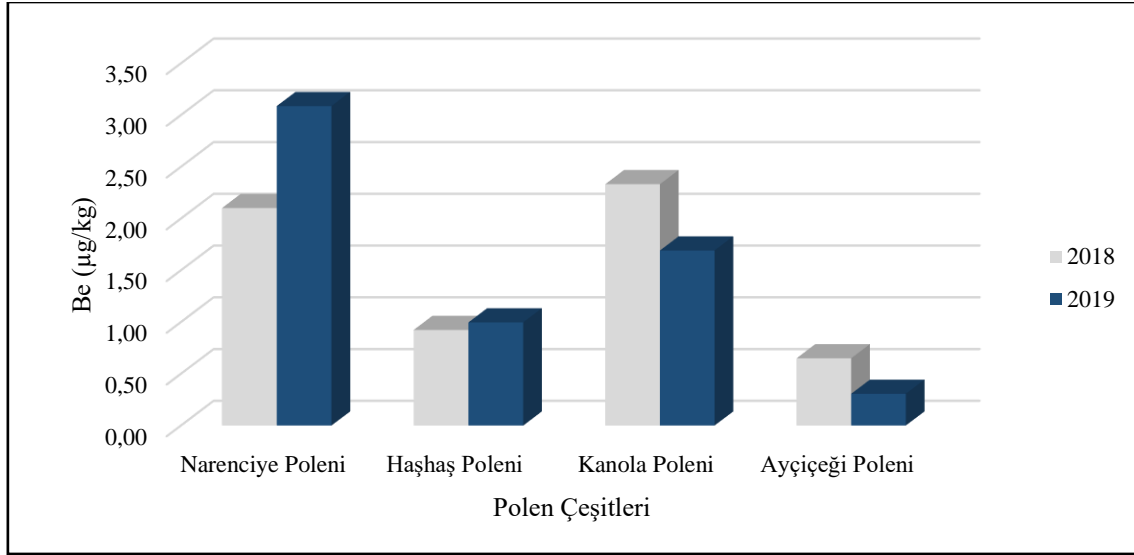
a Farklı harflerle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (p<0.05)

± standart hata

T.E.D.B. Tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır.

Berilyum (Be)

Polen çeşitlerinde tespit edilen Be elementinde en yüksek miktar narenciye poleni grubunun ilk yılında ($2.11 \pm 0.21 \mu\text{g/kg}$), en düşük değer ise ayçiçeği poleni grubunun ikinci yılında ($0.31 \pm 0.07 \mu\text{g/kg}$) tespit edilmiştir (Çizelge 4.12, Şekil 4.25).

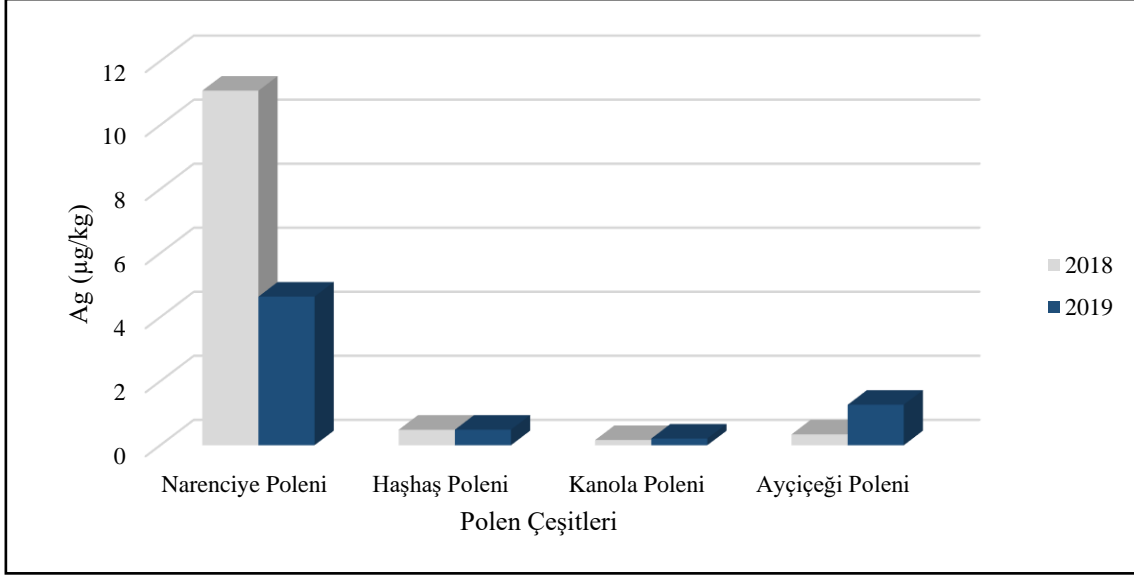


Şekil 4.25 Berilyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Gümüş (Ag)

Haşhaş ve kanola polen çeşitlerinin yıl tekrarları arasında anlamlı bir farklılık belirlenmemiştir (Çizelge 4.11). Polen çeşitlerinde tespit edilen Ag elementinde en yüksek miktar narenciye poleni grubunun ilk yılında ($11.08 \pm 0.69 \mu\text{g/kg}$), en düşük değer ise kanola poleni grubunda ($0.17 \pm 0.09 - 0.21 \pm 0.12 \mu\text{g/kg}$) tespit edilmiştir (Çizelge 4.12, Şekil 4.26).

Be ve Ag elementlerinin polen numunelerinde varlığına ilişkin literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu durum polenlerde Be ve Ag elementlerinin bulunmadığını değil araştırmacıların çalışmalarında bu iki elementi araştırmadıklarını göstermektedir.



Şekil 4.26 Gümüş İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Vanadyum (V)

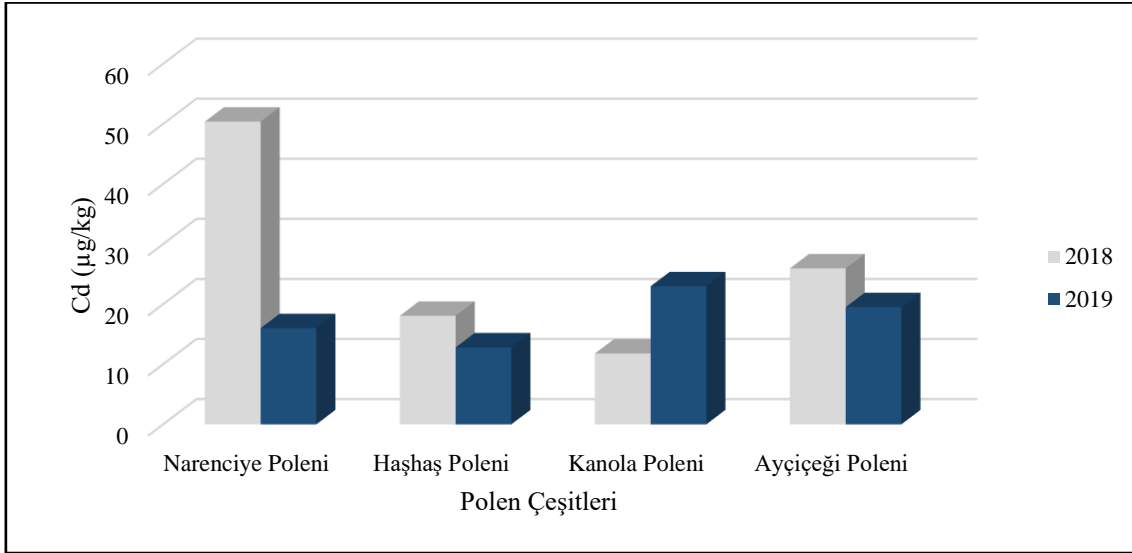
Vanadyum elementinin insan beslenmesi üzerindeki etkisi hala araştırılma konusu olsa da triaçilgliseroller ve kolesterol metabolizması üzerinde yavaşlatıcı etkisi olduğu çalışmalarla belirlenmiştir. Bu elementin günlük 1.8 mg'dan daha yüksek miktarda alınması toksik etki yaratırken polende mevcut olan seviye sorun teşkil etmemektedir (Sattler ve ark., 2016).

Vanadyum elementi polen numunelerinde 45.91-68.40 µg/kg arasında tespit edilmiştir (Çizelge 4.12, Şekil 4.27). Çalışma, V elementinin miktarı açısından çeşitlerin ve çeşitler üzerinde yıl tekrarının etkili olmadığını göstermektedir (Çizelge 4.11).

Literatür bulguları incelendiğinde polenlerde tespit edilen V elementi, Sattler ve ark., (2016)'nın 3.99-4.89 mg/kg, Kalaycıoğlu ve ark., (2017)'nin 0.759-3.943 mg/kg, Basso ve ark., (2019) 0.1-0.8 mg/kg düzeyinde bulduğu, Temizer ve ark., (2018)'nin ise haşhaş poleninde tespit edemedikleri görülmektedir. Vanadyum elementinde sınırlı sayıda çalışma olması, sonuçların karşılaştırılmasını zorlaştırırsa da mevcut çalışmada elde edilen sonuçlar Temizer ve ark., (2018)'nin yaptığı çalışma hariç literatürde elde edilen değerlerden çok daha düşüktür.

Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum elementi polen grupları içerisinde en yüksek narenciye polenin ilk yılında ($50.39 \pm 4.85 \mu\text{g/kg}$), en düşük ise haşhaş polenin ilk yılı ($18.08 \pm 1.52 \mu\text{g/kg}$) ve ayçiçeği polenin ikinci yılında ($19.51 \pm 3.11 \mu\text{g/kg}$) belirlenmiştir (Çizelge 4.12, Şekil 4.27). Her bir grup kendi içinde ve yıl tekrarlarında değişkenlik göstermektedir (Çizelge 4.11).



Şekil 4.27 Kadmiyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Literatürde Cd elementi en çok çalışılan mikro elementlerden biri olmakla birlikte bazı çalışmalarda tespit edilemezken genel anlamda $0.001-15.40 \text{ mg/kg}$ arasındadır (Morgano ve ark., 2010; Satta ve ark., 2012).

Kadmiyum elementini yapılan çalışmalarda Fakhimzadeh ve Lodenius, (2000) $0.01-0.15 \text{ mg/kg}$, Conti ve Botre, (2000) $<0.02-0.09 \text{ mg/kg}$, Roman (2009) $0.003-0.75 \text{ mg/kg}$, Mejias ve Montenegro, (2012) $0.015-0.417 \text{ mg/kg}$, Yang ve ark., (2013) $0.15-0.49 \text{ mg/kg}$, Grembecka ve Szefer, (2013) $<0.1 \text{ mg/kg}$, Kostic ve ark., (2015) $0.028-0.228 \text{ mg/kg}$, Roman ve ark., (2016) $0.001-0.095 \text{ mg/kg}$, Sattler ve ark., (2016) $0.03-0.24 \text{ mg/kg}$, Dinkov ve Stratev, (2016) $0.02-0.03 \text{ mg/kg}$, Alvarez-Ayuso ve Abad-Valle, (2017) $0.06-0.26 \text{ mg/kg}$, Altunatmaz ve ark., (2017) $0.006-0.181 \text{ mg/kg}$, Mejias ve ark., (2018) $0.02-0.03 \text{ mg/kg}$, Adaškevičiūtė ve ark., (2019) $0.006-0.370 \text{ mg/kg}$, Özcan ve ark., (2019) $0.04-0.19 \text{ mg/kg}$ aralığında belirlemişlerdir. Temizer ve ark., (2018) ise haşhaş poleninde Cd tespit edememişlerdir.

Mevcut çalışmada polenlerin Cd miktarları özellikle narenciye poleninde değişkenlik gösterse de literatürdeki diğer çalışmalar kadar geniş bir aralıkta değişmemekte ve genel literatür bulguları ile uyumluluk göstermektedir. Kadmiyum elementindeki değişimin sebebi polenin kendi bünyesinde de bulunmasının dışında kontaminasyon sonucu da bulaşmış olabilmektedir. Ayrıca Dinkov ve Stratev (2016) arıların besleme şuruplarından da Pb ve Cd bulaşabileceğini belirtmişlerdir.

Nikel (Ni)

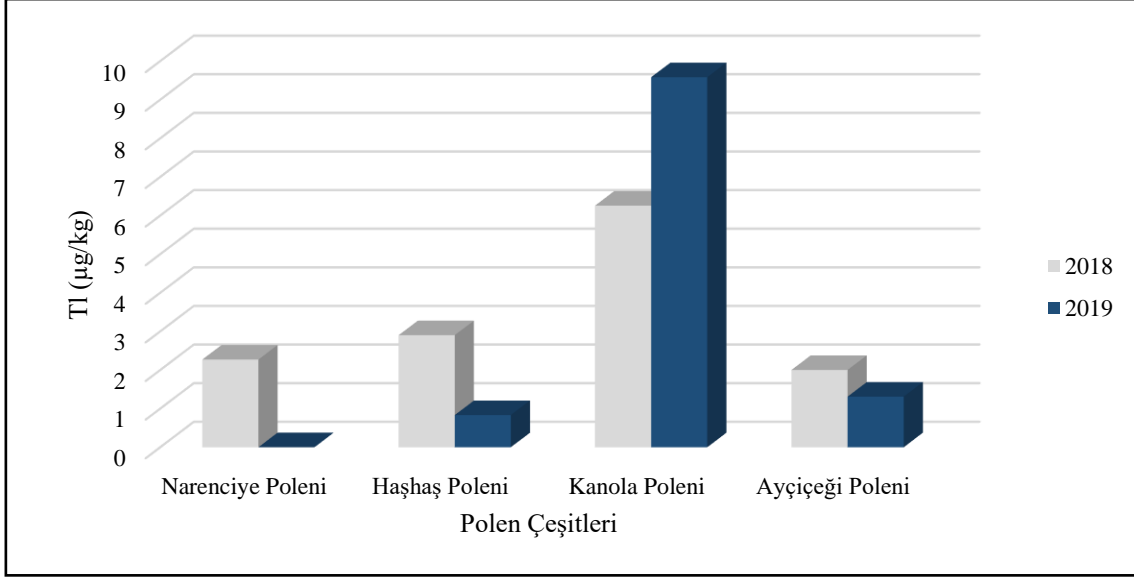
Nikel elementi miktarsal olarak en yüksek kanola poleninin ilk yılında (1184.48 ± 19.90 µg/kg), en düşük olarak da haşhaş poleninde (562.11 ± 30.35 - 546.71 ± 42.29 µg/kg) tespit edilmiştir (Çizelge 4.12). Haşhaş poleninde yıllar arasında bir farklılık gözlemlenmemiştir (Çizelge 4.11).

Literatürde Ni elementi 0.002-12.6 mg/kg aralığında tespit edilmiştir. Nikel elementini Morgano ve ark., (2010) 0.10-6.85 mg/kg, Yang ve ark., (2013) 0.53-3.97 mg/kg, Formicki ve ark., (2013) 3.61-8.41 mg/kg, Grembecka ve Szefer, (2013) 0.3-3.3 mg/kg, Cloutier-Hurteau ve ark., (2014) 1.13-12.6 mg/kg, Kostic ve ark., (2015) 0.228-2.231 mg/kg, Kalaycıoğlu ve ark., (2017) 0.924-2.564 mg/kg, Altunatmaz ve ark., (2017) 0.002-1.761 mg/kg, Aldgini ve ark., (2019) <0.01-2.81 mg/kg, Özcan ve ark., (2019) 0.31-2.42 mg/kg, Temizer ve ark., (2018) haşhaş poleninde 0.637 mg/kg düzeyinde belirlemişlerdir.

Çalışma sonuçları literatür verileriyle uyumluluk göstermekte, buna karşın çeşitler arasında iki katına çıkan miktarlar dikkat çekmektedir. Polenlerdeki Ni elementinin değişkenlik göstermesi, Cd elementinde olduğu gibi polenin kendi yapısında bulunabilmesinin yanı sıra çevresel kontaminasyonun da göstergesi olabilmektedir.

Talyum (Tl)

Talyum elementinde, çalışmada narenciye poleninin ikinci yılında tespit edilemezken, kanola poleninin ikinci yılında (9.59 ± 0.99 µg/kg) ise en yüksek sonuç elde edilmiştir (Çizelge 4.12, Şekil 4.28).



Şekil 4.28 Talyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Talyum elementi ile ilgili yapılan çalışmalar sınırlı olmakla birlikte, Cloutier-Hurteau ve ark., (2014) bu elementi polenlerde 0.0015-0.0180 mg/kg aralığında belirlemiş, Temizer ve ark., (2018) yaptıkları çalışmada haşhaş poleninde tespit edememişlerdir.

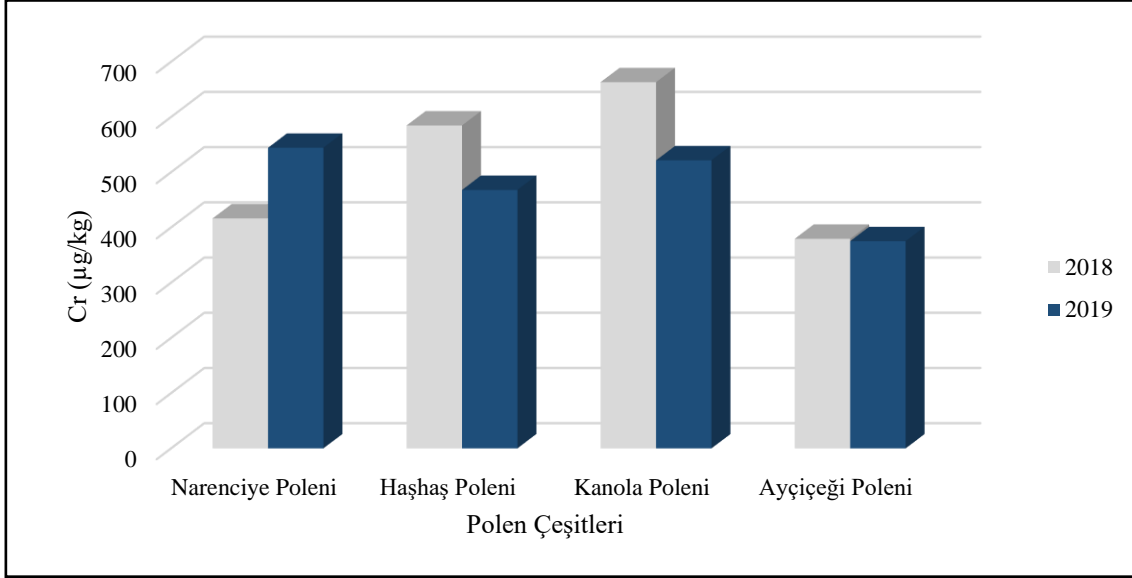
Krom (Cr)

Krom elementi polen grupları arasında en yüksek kanola polen grubunun ilk yılında (663.03 ± 28.67 µg/kg) en düşük ise ayçiçeği polen grubunda (375.18-379.40 µg/kg) tespit edilmiştir (Çizelge 4.12, Şekil 4.29).

Krom, polenlerde en çok araştırılan elementlerden biridir. Yapılan çalışmalarda çok geniş bir aralıkta belirlense de incelenen kaynakların bazılarında tespit edilemediği fakat genelde <0.002-7.949 mg/kg aralığında olduğu gözlemlenmiştir (Satta ve ark., 2012; Kalaycıoğlu ve ark., 2017). Çalışmamızda polen gruplarında tespit edilen değerler belirtilen bu aralık içerisinde yer almaktadır.

Adaşkeviçüte ve ark., (2019) ve Yang ve ark., (2013) yaptıkları çalışmalarda Cr elementini tespit edemezken, Özcan ve ark., (2019) tespit edilemeyen düzeyden 0.87 mg/kg'a kadar değişen aralıkta, Conti ve Botre, (2000) <0.03-0.11 mg/kg, Morgano ve ark., (2010) <0.01-2.32 mg/kg, Satta ve ark., (2012) <0.002-0.24 mg/kg, Mejias ve Montenegro, (2012) 0.013-0.513 mg/kg, Al Naggar ve ark., (2013) 0.03-1.38 mg/kg,

Grembecka ve Szefer, (2013) 0.2-0.3 mg/kg, Cloutier-Hurteau ve ark., (2014) 0.54-22.3 mg/kg, Kostic ve ark., (2015) 0.169-0.465 mg/kg, Roman ve ark., (2016) 0.078-0.945 mg/kg, Maragou ve ark., (2017) <0.3 mg/kg, Kalaycıoğlu ve ark., (2017) 2.812-7.943 mg/kg, Altunatmaz ve ark., (2017) 0.124-1.594 mg/kg, Nascimento ve ark., (2018) 33.4-5997 µg/kg, Mejias ve ark., (2018) 0.03 mg/kg, Temizer ve ark., (2018) haşhaş poleninde 0.537 mg/kg düzeyinde Cr belirlemişlerdir.



şekil 4.29 Krom İğeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Antimon (Sb)

Antimon elementi ayçiçeği polen grubunda belirlenemezken, diğer gruplarda 0.32-2.40 µg/kg olarak değişmektedir (Çizelge 4.12).

Antimon elementi literatürde <0.01-1.33 mg/kg arasındadır (Alvarez-Ayuso ve Abad-Valle, 2017; Morgano ve ark., 2010). Çalışmada elde edilen değerler bu aralıktaki yer olsa da Nascimento ve ark., (2018)'nın bulduğu değerlerden (182.2-503.7 µg/kg) oldukça dūřüktür.

Kobalt (Co)

Kobalt elementi çalışmada narenciye grubu hariç yıllar arasında ve gruplar arasında istatistiksel olarak farklı seviyelerde elde edilmiştir. En yüksek miktar haşhaş polenin ilk yıl grubunda (82.87±4.03 µg/kg) gözlemlenmiştir (Çizelge 4.12).

Polenlerde Co elementinin araştırıldığı literatürler incelendiğinde miktarların <0.01-1.22 mg/kg aralığında değiştiği, bazı çalışmalarda ise tespit edilemediği görülmektedir (Morgano ve ark., 2010).

Çalışmamızda elde edilen Co miktarları, Nascimento ve ark., (2018) (29.4-273.1 µg/kg) ve Kostic ve ark., (2015)'nin tespit ettikleri değerler (0,013-0.098 mg/kg) ile uyumlu; Yang ve ark., (2013) (0.20-0.54 mg/kg) ile Grembecka ve Szefer, (2013)'nin tespit ettikleri değerlerden (0.2-0.4 mg/kg) ise düşüktür. Temizer ve ark., (2018) ise haşhaş poleninde Co elementini tespit edememişlerdir.

Arsenik (As)

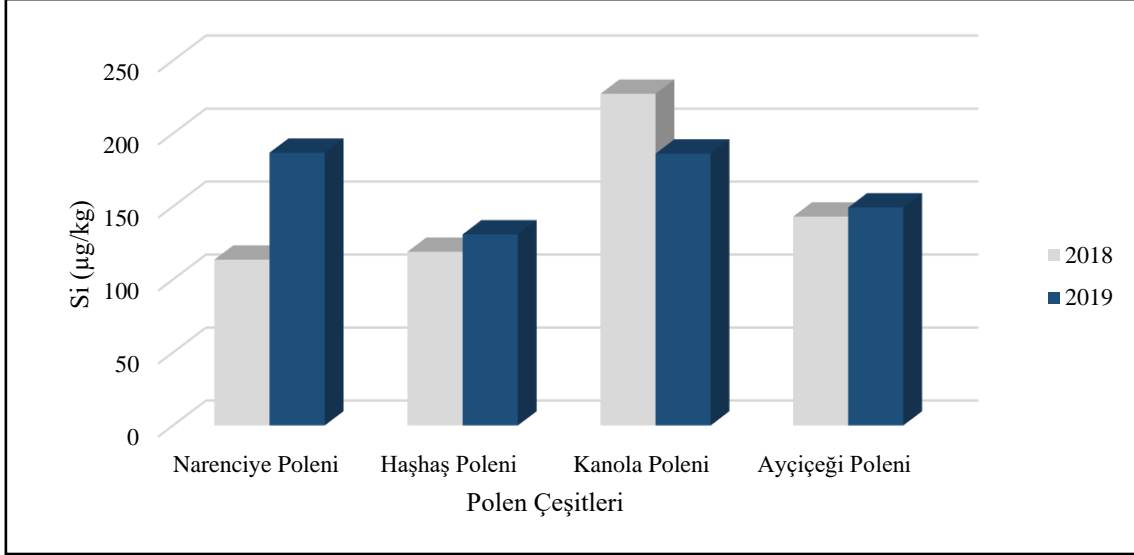
Narenciye ve ayçiçeği polen gruplarında araştırmanın yapıldığı iki yıl verileri arasında arsenik miktarlarında farklılık gözlemlenmemiştir. Arsenik elementi yapılan çalışmada en yüksek seviyede haşhaş polen grubunun ilk yılında (34.40±3.73 µg/kg), en düşük ise ayçiçeği polenlerinde ve kanolanın ikinci yılında belirlenmiştir (Çizelge 4.12).

Arsenik elementi, polen çalışmalarında 0.0006-14.71 mg/kg arasında değişmektedir (Altunatmaz ve ark., 2017; Yang ve ark., 2013).

Roman (2009) <0.02-1.52 mg/kg, Morgano ve ark., (2010) <0.01-1.83 mg/kg, Yang ve ark., (2013) 2.19-14.71 mg/kg, Roman ve ark., (2016) 0.089-0.782 mg/kg, de Oliveira ve ark., (2017) 0.007-0.360 mg/kg, Alvarez-Ayuso ve Abad-Valle, (2017) 0.05-0.54 mg/kg, Altunatmaz ve ark., (2017) 0.006-1.035 mg/kg, Nascimento ve ark., (2018) 11.87-242.7 µg/kg, Aldgini ve ark., (2019) <0.02 mg/kg, Temizer ve ark., (2018) haşhaş poleninde 8.507 mg/kg düzeyinde As elementi tespit etmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen As miktarları, birçok çalışmadan düşük seviyede olmakla birlikte literatürler bulguları içerisinde yer almaktadır.

Silisyum (Si)

Silisyum elementi polenlerde farklı düzeylerde tespit edilmiştir. En yüksek miktar kanola polen grubunun ilk yılında (227.25±9.37 µg/kg), en düşük miktarlar ise narenciye ve haşhaş (113.58±4.71-119.03±10.75 µg/kg) polenlerinde belirlenmiştir (Çizelge 4.12, Şekil 4.30).



Şekil 4.30 Silisyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Araştırmalarımız sonucunda silisyum elementi ile ilgili tek bir literatüre rastlanmıştır. Bu çalışmada Si 0.082-10.500 mg/kg aralığında belirlenmiştir (Altunatmaz ve ark., 2017).

Molibden (Mo)

Molibden elementinin, yapılan çalışmada çeşitler arasında değişkenlik gösterdiği, en yüksek değerlerin kanola polenlerinde (296.29-330.15 µg/kg) en düşük değerlerin ise ayçiçek polenleri grubunda (99.33-119.69 µg/kg) belirlendiği görülmüştür (Çizelge 4.12).

Molibden elementi yapılan çalışmalarda tespit edilemeyen seviyelerden 0.54 mg/kg düzeyine kadar değişen miktarlarda belirlenmiştir (Yang ve ark., 2013; Özcan ve ark., 2019).

Çalışmalarda Mo elementini, Alvarez-Ayuso ve Abad-Valle, (2017) 0.05-0.21 mg/kg, Özcan ve ark., (2019) 0.04-0.54 mg/kg düzeyinde belirlemiş, Temizer ve ark., (2018) ise haşhaş polenlerinde tespit edemediklerini ifade etmişlerdir. Bu elementle ilgili çok fazla çalışma olmasa da mevcut çalışmada elde edilen veriler genel literatürle benzerdir.

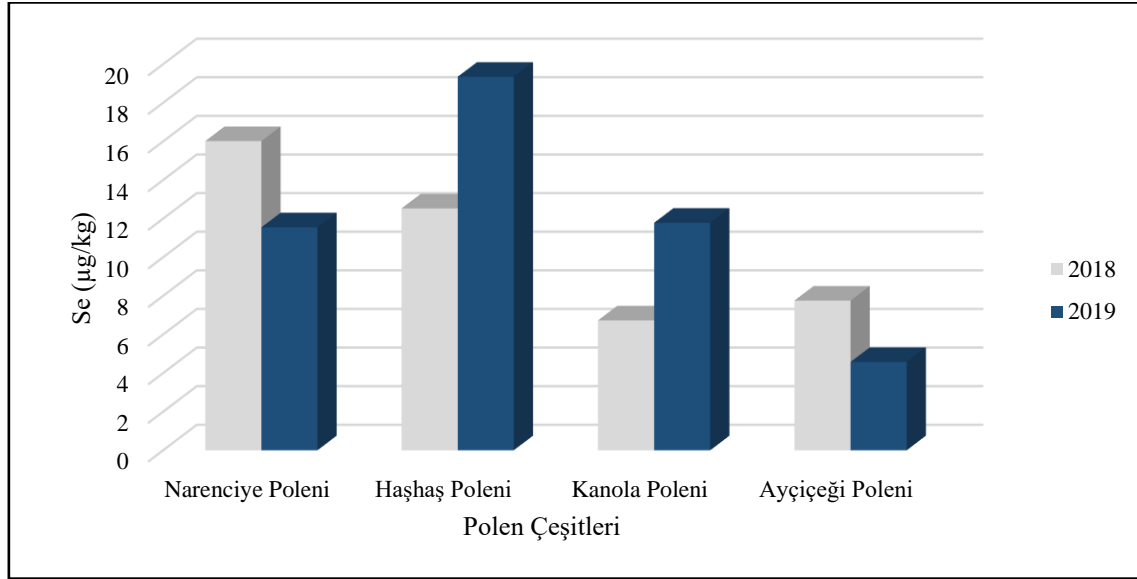
Bor (B)

Bor elementi miktarları bakımından polen gruplarında yıllar arasında farklılık tespit edilememiştir. Çeşitler arasında da haşhaş poleni grubu ve narenciye polen grubu arasında istatistiki bir farklılık gözlemlenmemiştir. En yüksek ortalamalar kanola polen grubunda, en düşük miktarlar da narenciye ve haşhaş polen grubunda tespit edilmiştir (Çizelge 4.12).

Bor elementini polen örneklerinde, Altunatmaz ve ark., (2017) 0.592-61.33 mg/kg, Belina-Aldemita ve ark., (2019) 12.43-21.95 mg/kg, Özcan ve ark., (2019) 8.83-39.97 mg/kg düzeyinde tespit edilmiştir. Çalışmada elde edilen değerler genel olarak literatür bulguları ile uyumludur. Fakat çalışmamızda haşhaş poleninde tespit ettiğimiz miktar Temizer ve ark., (2018)'nin haşhaş poleninde belirlediği değere (6.326 mg/kg) yakın olmakla birlikte daha yüksektir.

Selenyum (Se)

Selenyum elementi gruplar ve yıllar arasında farklılık göstermiş, sonuçlarsa 4.58-19.35 µg/kg arasında değişmiştir (Çizelge 4.12, Şekil 4.31).



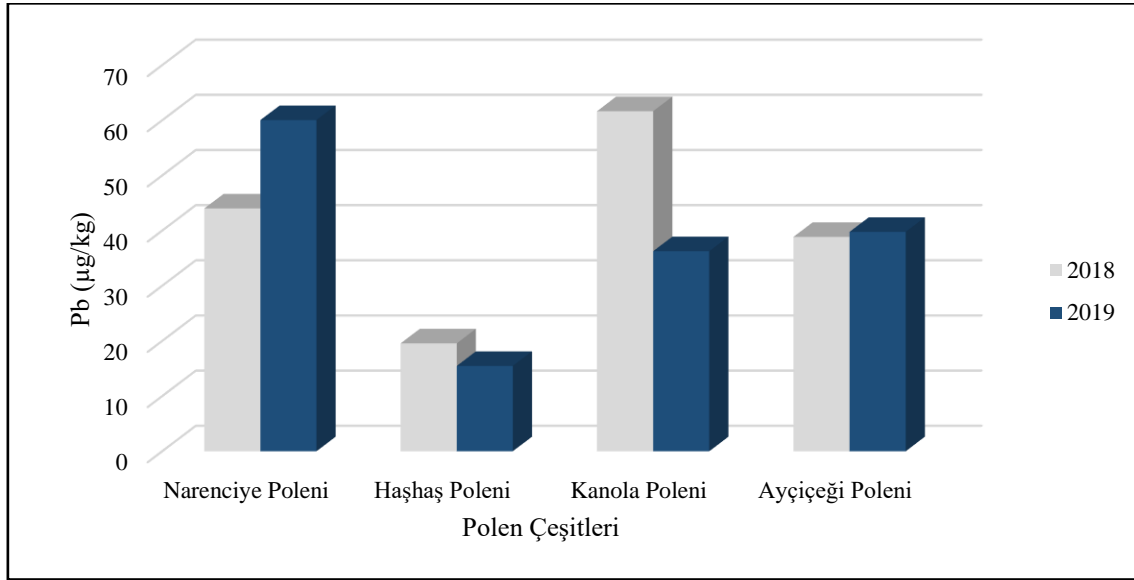
Şekil 4.31 Selenyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Selenyum, bakır ve çinkonun, bazı antioksidant enzimlerin yapılarında yer almalarından dolayı antioksidatif etki açısından polenlerdeki varlığı önemlidir (da Silva ve ark., 2014). Polenlerde Se elementi, bazı araştırmacılar tarafından tespit edilemezken

(de Oliveira ve ark., 2017; Yang ve ark., 2013) genel olarak ise <0.01-5.085 mg/kg aralığında belirlenmiştir (Morgano ve ark., 2012; Altunatmaz ve ark., 2017). Altunatmaz ve ark., (2017)'nın 0.593-5.085 mg/kg düzeyinde belirlediği Se elementini Aldgini ve ark., (2019) 0.04-3.03 mg/kg, Basso ve ark., (2019) 0.1-0.3 mg/kg seviyesinde tespit etmişlerdir. Çalışmamızda elde edilen Se miktarları literatür bulgularının alt sınırlarına daha yakındır.

Kurşun (Pb)

Kurşun elementi en yüksek kanola polenlerinin ilk yılında ($61.65 \pm 5.90 \mu\text{g/kg}$) ve narenciye polenlerinin ikinci yılında ($60.03 \pm 3.17 \mu\text{g/kg}$), en düşük ise haşhaş polenlerinde ($15.47-19.59 \mu\text{g/kg}$) belirlenmiştir (Çizelge 4.12, Şekil 4.32).



Şekil 4.32 Kurşun İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Kurşun elementi polenlerde en çok araştırılan mikro elementlerin başında gelmektedir. Kurşun elementi, literatürde tespit edilemediği çalışmalarında mevcut olmasının yanı sıra 0.001-18.19 mg/kg aralığındadır (de Oliveira ve ark., 2017; Silva ve ark., 2012).

Yapılan çalışmalarda Roman (2009) 0.007-3.90 mg/kg, Fakhimzadeh ve Lodenius, (2000) <0.2-0.37 mg/kg, Conti ve Botre, (2000) <0.02-0.34 mg/kg, Morgano ve ark., (2010) <0.01-0.44 mg/kg, Lambert ve ark., (2012) 0.004-0.798 mg/kg, Satta ve ark., (2012) 0.23-12.17 mg/kg, Al Naggar ve ark., (2013) 0.6-14.2 mg/kg, Grembecka ve Szefer, (2013) <0.2 mg/kg, Formicki ve ark., (2013) 1.24-2.49 mg/kg, Cloutier-Hurteau

ve ark., (2014) 1.00-7.87 mg/kg, Roman ve ark., (2016) 0.025-0.341 mg/kg, Sattler ve ark., (2016) 0.12-0.18 mg/kg, Dinkov ve Stratev, (2016) 0.45-0.49 mg/kg, Maragou ve ark., (2017) <0.5 mg/kg, Altunatmaz ve ark., (2017) 0.000-0.479 mg/kg, Mejias ve ark., (2018) 0.02-0.03 mg/kg, Aldgini ve ark., (2019) <0.03-2.57 mg/kg, Adaškevičiūtė ve ark., (2019) 0.117-0.391 mg/kg, Özcan ve ark., (2019) tedb-0.64 mg/kg aralığında belirlemişlerdir. Temizer ve ark., (2018) haşhaş poleninde Pb elementini tespit edememişlerdir.

Arıların şuruplarından veya çevre kirliliği nedeniyle de polenlere Pb bulaşımı olabilmektedir (Dinkov ve Stratev, 2016). Bu nedenle kurşun elementinin araştırıldığı çalışmalar incelendiğinde miktarsal olarak polenlerde elde edilen değerlerin çok geniş bir aralıkta değiştiği görülmektedir. Bu çalışmalara kıyasla Pb elementi çalışmamızda, daha birbirine yakın sonuçlar edilmiş ve genel anlamda sonuçlar literatür bulgularının alt limitlerine yakın ve literatür bulgularıyla uyumludur.

Baryum (Ba)

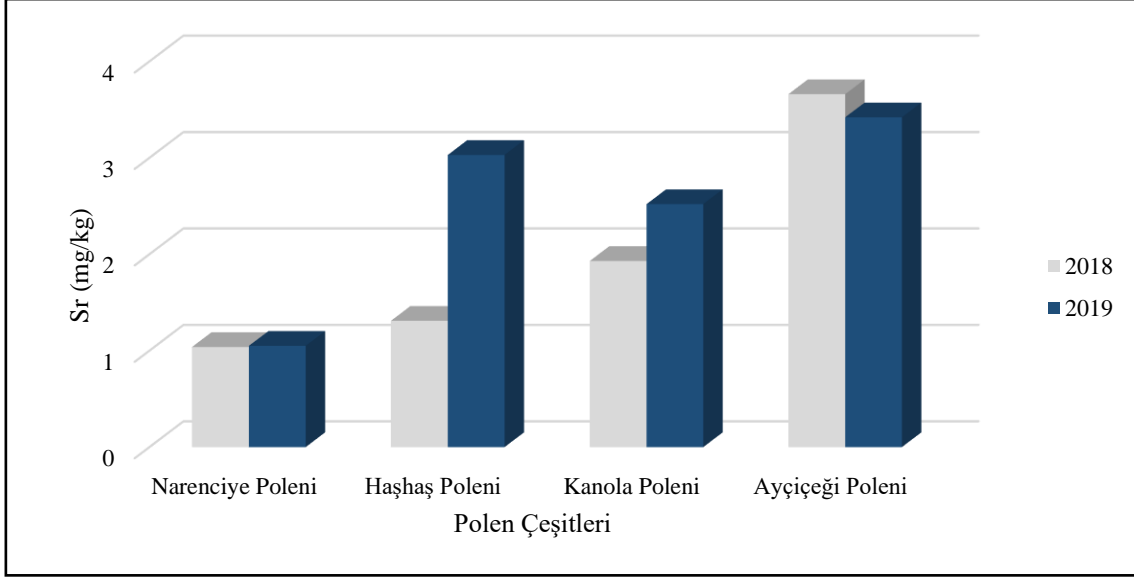
Baryum elementi en yüksek narenciye poleninin ilk yılında (2.57 ± 0.54 mg/kg), en düşük ise haşhaş poleninin ikinci yılında (0.69 ± 0.04 mg/kg) tespit edilmiştir (Çizelge 4.12).

Polenlerde yapılan çalışmalarda tespit edilen Ba elementi miktarı 0.32-22.6 mg/kg arasındadır (Morgano ve ark. 2010; Cloutier-Hurteau ve ark., 2014).

Ba elementini, Morgano ve ark., (2010) 0.32-17.63 mg/kg, Cloutier-Hurteau ve ark., (2014) 4.76-22.6 mg/kg, Kostic ve ark., (2015) 0.383-6.098 mg/kg, Sattler ve ark., (2016) 3.93-15.9 mg/kg, Nascimento ve ark., (2018) 415-15686 µg/kg, Adaškevičiūtė ve ark., (2019) 0.40-2.02 mg/kg aralığında belirlemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen 0.69-2.57 mg/kg aralığı genel literatür değerleri içerisinde yer almaktadır.

Stronsiyum (Sr)

Narenciye polenlerinde yıllar arasında Sr elementi açısından istatistiği bir fark gözlemlenmemiştir ($p > 0.05$). Stronsiyum elementi en yüksek ayçiçeği poleninin ilk yılında (3.66 ± 0.37 mg/kg), en düşük ise narenciye polenleri ile haşhaş poleninin ilk yılında belirlenmiştir (Çizelge 4.12, Şekil 4.33).



Şekil 4.33 Stronsiyum İçeriği Üzerinde YxÇ İnteraksiyonu

Stronsiyum, polenlerde pek sık çalışılmayan bir elementtir. Buna rağmen Kostic ve ark., (2015) yaptıkları çalışmada 0.510-3.367 mg/kg, Adaşkeviçiütè ve ark., (2019) 0.64-5.63 mg/kg, Belina-Aldemita ve ark., (2019) 4.04.03-16.48 mg/kg, Basso ve ark., (2019) 4.0-9.2 mg/kg ve Kalaycıoğlu ve ark., (2017) Türkiye’de yaptıkları çalışmada 1.374-8.887 mg/kg düzeyinde belirlemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen değerler Türkiye’de yapılan diğer çalışmadan düşük olsa da genel olarak literatür verileri ile uyum içerisinde dir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde polenlerin mineral madde kompozisyonunda coğrafik bölge farklılıklarının Ba, Cd, Co, Cr, Ni ve Sr; iklimsel değişikliklerin As, Ba, Cd, Co, Cr, N, Pb ve Sb; meteorolojik parametrelerin As, B, Mo, Ni, Pb ve Tl; bitki çeşitliliğinin Ba, Cd, Co, Cr, Ni ve Sr üzerinde etkili olduğu PCA ve hiyerarşik küme çözümleme HCA analizleriyle ortaya konmuştur (Morgano ve ark., 2010, 2012; Al Naggar ve ark., 2013; Kostic ve ark., 2015; Temizer ve ark., 2018; Nascimento ve ark., 2018; Adaşkeviçiütè ve ark., 2019). Polenlerde Al, Co, Cr ve Fe elementlerinin değişiminde iklim koşullarının etkisinin daha yüksek olduğu da bildirilmektedir (Nascimento 2018 ve ark., 2018).

Bitkilerin mineral kaynaklarının başında toprak gelir. Toprak yüzeyinin ağır metaller ile kirlenmesi yola yakın alanlarda trafik kaynaklı, bazı gübre, toprak düzenleyiciler, kentsel ve evsel atıklar, arıtma çamurları, endüstriyel işletmeler ve

tarımsal sulama kaynaklı olabilmektedir. Bitkiler Pb, Hg, Cr ve Co gibi toprakla kuvvetle bağlanan metalleri kökleriyle almakta zorlansa da Cd, Tl, Zn, Ni ve Cu gibi elementler mobil olmaları sebebiyle bitkiler tarafından kolaylıkla alınabilmektedir (Kızılkaya ve Aşkın, 2000).

Polenlerdeki ağır metallerin kaynağı, tarım ve arıcılık faaliyetleri sonucunda çevreden kontamine olan pestisitler de olabilir. Formüllerinde Pb, Zn ve Cd gibi elementlerin bulunduğu pestisitler topraktaki ağır metal miktarını da artırmaktadır (Al Naggar ve ark., 2013, 2014). Fakat yaptığımız çalışmada polen numunelerinde tespit edilen 27 adet aktif bileşenin formülünde ağır metal bulunmamaktadır.

Ayrıca Afyonkarahisar ilinde Al, B, Cr, Cu, Pb, Zn, Fe, Mn; Antalya ilinde Ag, Al, Ba, Cr, Cu, Pb, Zn, Fe, Mn; Edirne ilinde Cu, Pb, Zn, Mn ve Tekirdağ ilinde Mn kaynakları ve bazı kaynaklara ait işletmelerin olması da polenlerde değişen mineral madde ve ağır metal içeriğinin başka bir açıklaması olabilmektedir (Anonim, 2021e).

Polen çeşitlerinde genel olarak mineral madde içerikleri incelendiğinde, yıllara göre farklılık göstermesi üzerinde iklimsel, meteorolojik farklılıkların, her bir çeşit arasındaki farklılıklar üzerinde ise bitki türlerinin, coğrafik farklılıkların; bunun yanı sıra alüminyum, stronsiyum, kalay, nikel ve vanadyum gibi elementlerde çevre kirliliğinin, aralıkların yol, fabrika ve sanayi alanlarına yakın olmasının etkili olduğu düşünülmektedir.

4.2.8 Pestisit Kalıntı Analiz Sonuçları

4.2.8.1 Narenciye Poleni

Çalışmanın yürütüldüğü 2018-2019 yıllarında narenciye polenlerinde tespit edilen aktif maddelere ait bulgular Çizelge 13'te verilmiştir.

Polen çeşitleri arasında haşhaş poleni ile narenciye polenlerinde en az aktif bileşen varlığı gözlemlenmiştir. Narenciye polenlerinde en yüksek bulaşan miktarına dodine ($4403.69 \pm 105.38 \mu\text{g/kg}$) ile ulaşılmıştır. Dodine, acetamiprid ve malathion aktif bileşenlerinin tespit edilen en yüksek değerleri de yine aynı örnekte (2018 yılına ait 4 nolu örnek) saptanmıştır. Diğer taraftan en yüksek sayıda farklı pestisit kalıntısı içeren numunede 4 farklı aktif bileşene rastlanmıştır.

Çizelge 4.13 Narenciye Polenlerinde Tespit Edilen Aktif Maddeler

	NARENCİYE POLENİ									
	2018					2019				
Aktif Madde	Numune Sayısı	Minimum (µg/kg)	Maksimum (µg/kg)	Ortalama±Std (µg/kg)	Tespit Sıklığı (%)	Numune Sayısı	Minimum (µg/kg)	Maksimum (µg/kg)	Ortalama±Std (µg/kg)	Tespit Sıklığı (%)
2.4-D	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0	1	-	-	15.76±3.33	10
Imazapic	1	-	-	47.75±4.73	10	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Dodine	7	169.06±7.70	4403.69±105.38	1504.10±1744.56	70	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Acetamiprid	7	19.93±0.48	227.80±28.79	71.89±77.27	70	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Thiophanate-methyl	4	15.07±1.54	360.17±23.45	113.16±165.36	40	4	15.55±0.97	19.60±2.04	16.90±1.85	40
Malathion	1	-	-	15.52±0.58	10	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Dimethoate	3	13.91±1.42	28.99±2.06	22.39±7.72	30	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0

± standart sapma

T.E.D.B. Tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır.

Çizelge 4.13 incelendiğinde 2018 yılına ait numunelerde 7 farklı aktif madde 6 farklı numunede tespit edilirken 2019 yılında 2 aktif bileşen 5 farklı numunede belirlendiği görülmektedir. Narenciye polenlerinde ilk yıl 2 aktif bileşen, ikinci yıl 1 aktif bileşen birer numunede belirlenmiştir. 2018 yılında 1, 2019 yılında 5 numunenin sadece tek bir aktif bileşen ile bulaşık olduğu görülmüştür. İlk yıl numunelerin %10'unda, ikinci yıl ise %50'sinde hiçbir pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. İlk yıl dodine ve acetamiprid numunelerin %70'inde belirlenirken, thiophanate-methyl iki yılda da numunelerin %40'unda tespit edilerek genelde narenciye polenlerinde en sık rastlanan aktif bileşen olmuştur.

Narenciye polenlerinde, narenciye tarımında kullanıldığı Bitki Koruma Ürünleri Veri Tabanında belirtilen 2.4-D acid dimethylamine, bakır hidroksit, gibberellic acid, glyphosate isopropylamine tuzu, haloxyfop p-r methyl ester, haloxyfop-r-methyl ester, kükürt, oxyfluorfene, tebufenpyrad aktif madde içerisinde sadece 2.4-D, narenciye polen örneklerimizde çalışılmış ve tespit edilmiştir.

Yapılan bir araştırmada narenciye polenlerinde acetamiprid, chlorpyrifos, clofentezine, etoxazole, hexythiazox ve pyriproxifen tespit edilmiştir. Narenciye bahçelerinden toplanan polenlerde en sık rastlanan aktif bileşenler ise acetamiprid ve chlorpyrifos olmuştur (Garcia-Varcancel ve ark., 2019). Acetamiprid yaptığımız çalışmada da bu araştırmaya paralel olarak en sık rastlanan aktif bileşenlerden biri olmuştur.

4.2.8.2 Kanola Poleni

2018-2019 yıllarında yürütülen çalışmada kanola polenlerinde tespit edilen aktif maddelere ait bulgular Çizelge 14'te verilmiştir.

Kanola polenlerinde en yüksek bulaşan miktarına fenamiphos (1034.81 ± 26.55 µg/kg) ile ulaşılmıştır. Fenamiphos-sulfoxide, fenamiphos-sulfone, fluxapyroxad, cyproconazole ve buprofezin aktif bileşenlerinin en yüksek tespit edilen değerleri de yine aynı örnekte (2018 yılına ait 1 nolu örnek) saptanmıştır. En yüksek sayıda farklı pestisit kalıntısı içeren numunede 9 farklı aktif bileşene rastlanmıştır.

Çizelge 4.14 Kanola Polenlerinde Tespit Edilen Aktif Maddeler

Aktif Madde	KANOLA POLENİ									
	2018					2019				
	Numune Sayısı	Minimum (µg/kg)	Maksimum (µg/kg)	Ortalama±Std (µg/kg)	Tespit Sıklığı (%)	Numune Sayısı	Minimum (µg/kg)	Maksimum (µg/kg)	Ortalama±Std (µg/kg)	Tespit Sıklığı (%)
2.4-D	3	21.67±1.30	153.11±2.83	80.55±66.78	30	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Tebuconazole	2	73.24±1.58	98.61±4.01	85.92±17.94	20	1	-	-	71.18±2.20	10
Epoxiconazole	3	17.22±1.22	107.97±4.46	73.93±49.44	30	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Pyraclostrobin	1	-	-	50.30±1.75	10	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Fenamiphos-sulfoxide	2	40.69±1.08	239.07±10.76	139.88±140.27	20	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Fenamiphos-sulfone	1	-	-	25.97±1.60	10	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Fluxapyroxad	3	16.77±1.34	229.16±14.84	92.43±118.63	30	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Cyproconazole	2	47.78±3.06	52.07±3.80	49.93±3.03	20	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Fenamiphos	1	-	-	1034.81±26.55	10	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Picoxystrobin	2	31.20±4.54	116.87±8.56	74.03±60.58	20	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Buprofezin	2	296.88±3.17	537.47±25.56	417.18±170.12	20	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Diflubenzuron	1	-	-	22.45±0.84	10	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Tridemorph	1	-	-	16.00±0.90	10	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Azoxystrobin	1	-	-	38.60±3.08	10	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Cyfluthrin	1	-	-	15.60±0.54	10	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Etofenprox	1	-	-	148.92±8.05	10	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Tau-Fluvalinate	6	5.56±0.52	95.02±6.55	36.73±33.52	60	1	-	-	8.49±0.35	10

± standart sapma

T.E.D.B. Tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır.

2018 yılına ait numunelerde 17 farklı aktif madde 7 farklı numunede tespit edilirken 2019 yılında 2 aktif bileşen 2 farklı numunede belirlenmiştir. Çalışmadaki polen grupları arasında en fazla çeşitte aktif bileşen varlığı kanola polenlerinde gözlemlenmiştir. Kanola polenlerinde ilk yıl 10 aktif bileşen, ikinci yıl 2 aktif bileşen birer numunede belirlenmiştir. 2018 ve 2019 yıllarında ikişer numunenin sadece tek bir aktif bileşen ile bulaşık olduğu görülmüştür. İlk yıl numunelerin %30'unda. ikinci yıl ise %80'inde hiçbir pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Numunelerde en sık tespit edilen aktif bileşen ise 2018'de %60, 2019 yılında ise %10'luk oranla tau-fluvalinatdır. Bunu 2.4-D, epoxiconazole ve fluxapyroxad takip etmektedir.

Kanola polenlerinde, kanola tarımında kullanıldığı Bitki Koruma Ürünleri Veri Tabanında belirtilen aminopyralid, clethodim, clomazone, clopyralid (dichloropicolinic acid), cycloxydim, dimethachlor, fluazifop-p-butyl, isoxaben, metazachlor, metconazole, napropamide, picloram, propaquizafop, propyzamide, quinmerac, quizalofop-p-ethyl içerisinde çalışmada araştırılan aktif maddelerden hiçbirine rastlanmamıştır.

Kanola polenlerinde ilk yıl 17, ikinci yıl 2 farklı aktif bileşen tespit edilmesinin nedeni, 2018 yılında yoğun yağışlara bağlı olarak kanola tarımında zirai mücadeleyi zorlu kılacak sorunların daha fazla yaşanması olabilir. Ayrıca ilk yıl arıcının ilaçlamayı takiben hemen polen toplamış olabileceği de düşünülmektedir.

4.2.8.3 Haşhaş Poleni

2018-2019 yıllarında haşhaş polenlerinde tespit edilen aktif maddelere ait bulgular Çizelge 15'te verilmiştir.

Haşhaş polenlerinde en yüksek bulaşan miktarına ilk yıl tau-fluvalinate ($984.38 \pm 12.70 \mu\text{g/kg}$), ikinci yıl kresoxim-methyl ($429.65 \pm 12.18 \mu\text{g/kg}$) ile ulaşılmıştır. En yüksek sayıda farklı pestisit kalıntısı içeren numunede 4 farklı aktif bileşene rastlanmıştır.

2018 yılına ait numunelerde 5 farklı aktif madde 7 farklı numunede tespit edilirken 2019 yılında 5 aktif bileşen 8 farklı numunede belirlenmiştir. Haşhaş polenleri, narenciye polenleriyle birlikte gruplar arasında en az çeşitte aktif bileşen varlığına sahip grup olmuştur.

Çizelge 4.15 Haşhaş Polenlerinde Tespit Edilen Aktif Maddeler

Aktif Madde	HAŞHAŞ POLENİ									
	2018					2019				
	Numune Sayısı	Minimum (µg/kg)	Maksimum (µg/kg)	Ortalama±Std (µg/kg)	Tespit Sıklığı (%)	Numune Sayısı	Minimum (µg/kg)	Maksimum (µg/kg)	Ortalama±Std (µg/kg)	Tespit Sıklığı (%)
Imazamox	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0	1	-	-	12.08±1.78	10
Epoxiconazole	1	-	-	48.09±1.54	10	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Kresoxim-methyl	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0	1	-	-	429.65±12.18	10
Imazapic	5	18.11±1.96	22.93±1.24	21.02±1.91	50	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Triadimefon	1	-	-	27.96±1.03	10	4	14.08±0.64	23.69±2.73	19.66±4.30	40
Fenbuconazole	1	-	-	42.04±3.58	10	1	-	-	12.29±0.44	10
Tau-Fluvalinate	6	6.97±0.17	984.38±12.70	301.70±393.59	60	6	6.89±0.38	13.35±0.54	8.78±2.31	60

± standart sapma

T.E.D.B. Tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır.

Haşhaş polenlerinde 2018 ve 2019 yıllarında 3 aktif bileşen birer numunede belirlenmiştir. 2018 yılında 2, 2019 yılında 4 numunenin sadece tek bir aktif bileşen ile bulaşık olduğu görülmüştür. İlk yıl numunelerin %30'unda, ikinci yıl ise %20'sinde hiçbir pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Numunelerde en sık tespit edilen aktif bileşen ise toplamda %60 rastlanma sıklığı ile tau-fluvalinatetir. Bunu ilk yıl imazapic (%50), ikinci yıl triadimefon (%40) takip etmektedir.

Haşhaş polenlerinde, haşhaş tarımında kullanıldığı Bitki Koruma Ürünleri Veri Tabanında belirtilen isoxadifen-ethyl (safener), malathion, mesotrione ve tembotrione aktif maddeleri içerisinde sadece malathion araştırılmış fakat hiçbir örnekte malathion rastlanmamıştır.

4.2.8.4 Ayçiçek Poleni

Çalışmanın yürütüldüğü 2018-2019 yıllarında ayçiçeği polenlerinde tespit edilen aktif maddelere ait bulgular Çizelge 16'da verilmiştir.

Ayçiçeği polenlerinde en yüksek bulaşan miktarına her iki yılda da etofenproxta ($995.45 \pm 12.71 - 757.90 \pm 25.40$ µg/kg) rastlanmıştır. En yüksek sayıda farklı pestisit kalıntısı içeren numunede 4 farklı aktif bileşene rastlanmıştır.

2018 yılına ait numunelerde 8 farklı aktif madde 9 farklı numunede tespit edilirken 2019 yılında 4 aktif bileşen 9 farklı numunede belirlenmiştir. Diğer çeşitlere göre bulaşık sıklığı ayçiçeği polenlerinde daha yüksektir. Ayçiçeği polenlerinde ilk yıl 4 aktif bileşen, ikinci yıl 2 aktif bileşen birer numunede belirlenmiştir. 2018 yılında 3, 2019 yılında 6 numunenin sadece tek bir aktif bileşen ile bulaşık olduğu görülmüştür. Her iki çalışma yılında da birer numunede hiçbir pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. İki yılın toplamında ayçiçeği polenlerinin %90'ı en az bir pestisit kalıntısı ile bulaşık olduğu tespit edilmiştir. Numunelerde en sık tespit edilen aktif bileşenler etofenprox ve tau-fluvalinatetir. Etofenprox 2018 yılında numunelerin %60'ında, 2019 yılında %30'unda; tau-fluvalinate ise 2018 yılında numunelerin %40'ında, 2019 yılında %80'inde belirlenmiştir.

Çizelge 4.16 Ayçiçeği Polenlerinde Tespit Edilen Aktif Maddeler

Aktif Madde	AYÇİÇEK POLENİ									
	2018					2019				
	Numune Sayısı	Minimum (µg/kg)	Maksimum (µg/kg)	Ortalama±Std (µg/kg)	Tespit Sıklığı (%)	Numune Sayısı	Minimum (µg/kg)	Maksimum (µg/kg)	Ortalama±Std (µg/kg)	Tespit Sıklığı (%)
2.4-D	2	11.87±2.36	130.25±3.43	71.06±83.71	20	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Imazamox	1	-	-	29.98±2.49	10	1	-	-	25.96±1.54	10
Tebuconazole	1	-	-	90.13±3.77	10	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Epoxiconazole	1	-	-	49.80±4.67	10	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Kresoxim-methyl	1	-	-	38.45±4.20	10	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Imazapic	2	31.62±1.19	48.67±5.65	42.14±9.23	20	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0
Cyfluthrin	0	T.E.D.B.	T.E.D.B.	T.E.D.B.	0	1	-	-	14.65±0.27	10
Etofenprox	6	89.14±4.06	995.45±12.71	452.29±321.94	60	3	515.44±13.90	757.90±25.40	628.17±122.12	30
Tau-Fluvalinate	4	8.79±1.04	39.17±1.58	25.54±12.55	40	8	12.94±0.70	662.16±23.38	245.82±212.08	80

± standart sapma

T.E.D.B. Tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır.

Ayçiçeği polenlerinde, ayçiçeği tarımında kullanıldığı Bitki Koruma Ürünleri Veri Tabanında belirtilen aclonifen, clomazone, cycloxydim, cypermethrin, deltamethrin, dimethenamid-p, flurochloridone, halauxifen-methyl, haloxyfop-r-methyl ester, imazamox, linuron, metalaxyl, metalaxyl-m, oxyfluorfene, pendimethalin, propamocarb-
hcı, propaquizafop, quizalofop-p-ethyl, s-metolachlor, tefluthrin, terbuthylazine, thiamethoxam, tribenuron-methyl'dir içerisinde çalışmada araştırılan aktif maddelerden sadece imazamox tespit edilmiştir.

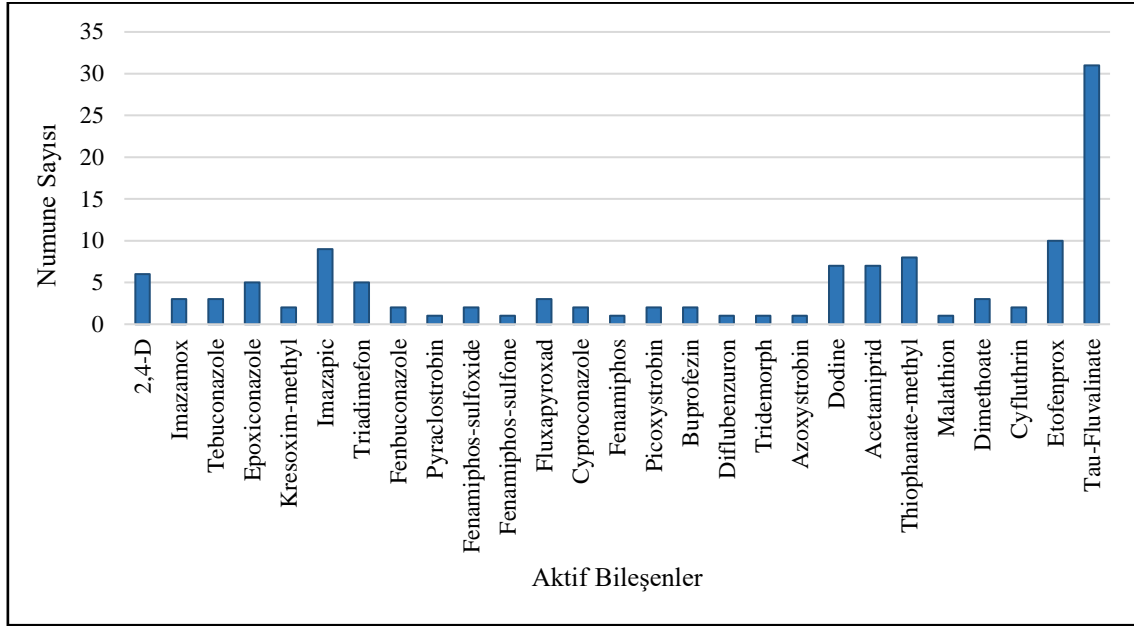
Imazamox sistematik bir pestisit ve ayçiçeğinin çiçeklenme döneminde yapraklarına püskürtülür (Torlak, 2018). Çebi ve ark., (2019) ayçiçeği bitki aksanları ve ballarında imazamox araştırmış ve imazamox uygulanan ayçiçeklerinde yaprak, gövde ve tabla kısmında imazamox ve türevleri olan imazapic ve imazapyr kalıntılarında rastlarken balda kalıntı tespit edememişlerdir. Yaptığımız çalışmada da bu çalışmaya paralel olarak ayçiçeği polenlerinde imazamox ve imazapic tespit edilmiştir. Bununla birlikte ayçiçeği poleni numunelerimizde imazamox türevi olan imazapyr kalıntısına rastlanmamıştır.

İmidazolinone grubu pestisitlerden imazamox Trakya'da yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu bileşen toprakta kalıcı ve hareketlidir. Bu nedenle Edirne'de ayçiçek tarımından sonra yapılan kanola tarımında da toprakta bulunması ve topraktan bitkiye geçmesi mümkündür (Çebi ve ark., 2017).

Sonuçta tüm polen örneklerimizin pestisit kalıntı analizi değerlendirildiğinde 2018 ve 2019 yıllarında narenciye, haşhaş, kanola ve ayçiçeği polen numunelerinde 27 farklı aktif bileşene rastlanmıştır (Şekil 4.34). Tespit edilen aktif bileşenlerin 13 tanesi fungusit, 9 tanesi insektisit, 4 tanesi herbisit ve 1 tanesi nematisittir. Örneklerde belirlenen 27 aktif bileşenden imazapic, triadimefon ve tridemorph yasaklı, diğer 24 aktif madde ise ruhsatlıdır. Bu bileşenlerin 5 tanesi organik fosforlu ve 1 tanesi de neonikotinoid grubu aktif bileşenlerdir.

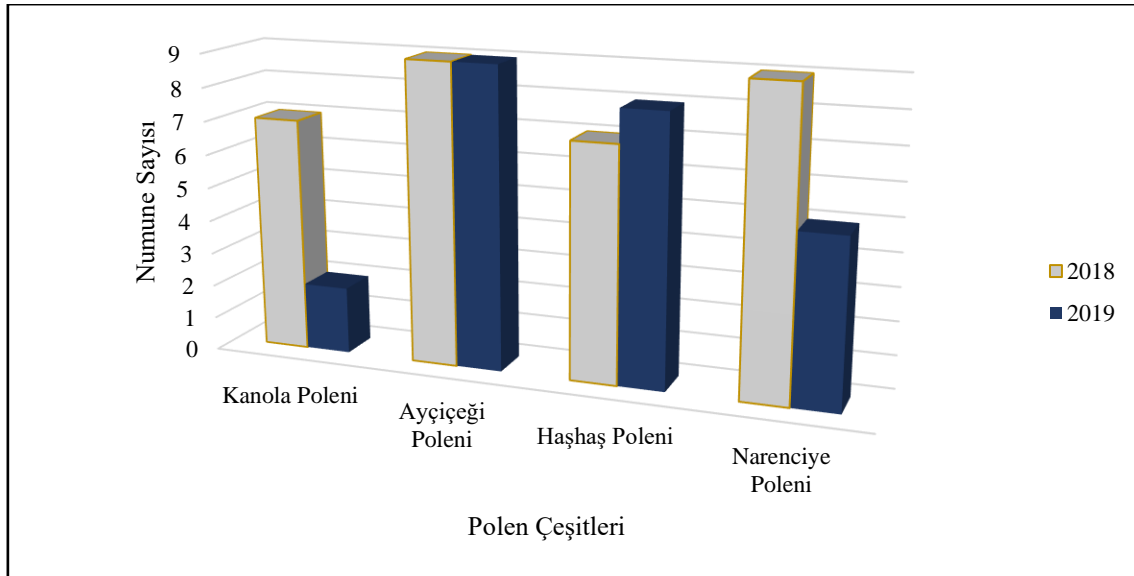
Polen gruplarına ait pestisit kalıntı analiz sonuçları incelendiğinde görülmektedir ki 4 gruba ait toplam 80 adet polen numunesinin %70'i en az 1 aktif madde ile kontaminedir. Tau-fluvalinate polen numunelerinde en sık rastlanan aktif bileşen olmuştur. Tau-fluvalinate 80 polen numunesinin 31'inde (%38.75) belirlenmiştir. Tau-fluvalinate bileşenini etofenprox 10, imazapic 9 ve thiophanate-methyl 8, dodine 7,

acetamiprid 7, 2,4-D 6, epoxiconazole 5 ve triadimefon 5 numune ile takip etmektedir (Şekil 4.34).



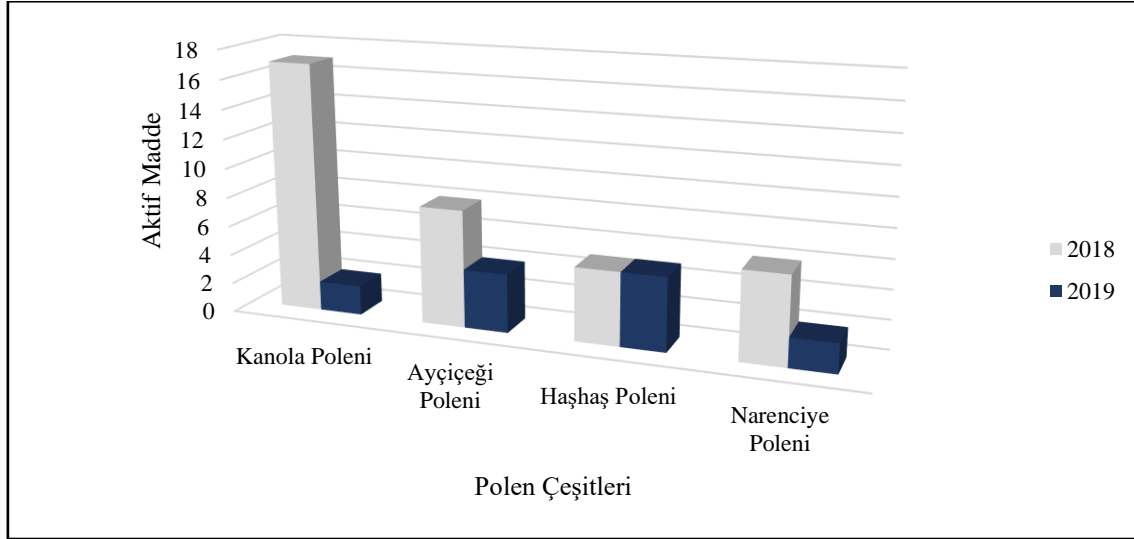
Şekil 4.34 Aktif Maddelerin Polen Örneklerinde Toplamda Görülme Sıklığı

Tüm polen grupları karşılaştırıldığında en fazla bulaşık numune sayısı, toplamda 17 numune ile ayçiçeği grubudur (Şekil 4.35). Ayçiçeği poleni grubunu sırasıyla haşhaş grubu 15, narenciye grubu 14 ve kanola grubu 9 numune ile takip etmektedir.



Şekil 4.35 Polen Çeşitlerine Ait Toplam Bulaşık Numune Sayısı

En fazla aktif bileşenin (17 adet) kanola poleni grubunda tespit edilmesine rağmen kanola poleni grubunun toplam bulaşık numune sıralamasında en sonda yer almasının sebebi, bu grupta tespit edilen pestisit kalıntılarının çoğunun aynı numunelerde toplanmış olmasıdır. Ayçiçek polenlerine 9, haşhaş ve narenciye polenlerine ise 7 farklı aktif madde kontaminasyonu gözlemlenmiştir (Şekil 4.36).



Şekil 4.36 Polen Örneklerinde Toplam Bulaşık Aktif Madde Durumu

TS 10255 Polen Standartında polenlerde organik fosforlu pestisitlerin bulunmaması gerektiği bildirilmiştir (Anonim, 2006). Bu gerekliliğe göre 4 adet narenciye poleni ve 4 adet kanola poleni olmak üzere toplamda 8 polen numunesi standartlara uymamaktadır. 7 adet narenciye poleninde ise neonikotinoid grubundan acetamipride rastlanmıştır.

Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde Bal ve Diğer Arıcılık Ürünleri ana grubunun altında Polen alt grubu da yer almaktadır. Bu Yönetmelikte bal ve diğer arı ürünlerinde 2.4-D, imazamox, tebuconazole, epoxiconazole, kresoxim-methyl, imazapic, fenbuconazole, pyraclostrobin, fluxapyroxad, cyproconazole, picoxystrobin, diflubenzuron, azoxystrobin, dodine, acetamiprid, malathion, cyfluthrin, etofenprox ve tau-fluvalinate için 0.05 mg/kg, triadimefon için 0.2 mg/kg, fenamiphos-sulfoxide, fenamiphos-sulfone ve fenamiphos toplamı için 0.01 mg/kg ve thiophanate-methyl için ise 1 mg/kg MRL (Maksimum Kalıntı Limiti) değeri verilmiştir. Bu listelerde yer almayan aktif bileşenler yani buprofezin,

tridemorph ve dimethoate için ise 0.01 mg/kg MRL değerleri uygulanacağı belirtilmiştir. Fakat bu bileşenlerden imazapic, triadimefon ve dimethoate kullanımı yasaklı maddelerdir. Yasaklı olması sebebiyle varlığına bile rastlanmamalıdır (Anonim, 2016; Anonim, 2021d).

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Türkiye'nin zengin bir floraya sahip olması ve coğrafik koşulların arıcılığa uygun olması, arıcılığın ülke genelinde yaygın olarak yapılmasına neden olmaktadır. Arıcılığın mera ve çayır alanlarının dışında, tarım arazilerinde de yapılması kaliteli, güvenilir ve kontrollü ürün üretimi açısından önemlidir. Bu çalışma, arıcılığın yoğun yapıldığı tarım alanlarında üretilen arı polenlerinin kalitesini, mineral içeriğini ve pestisit kalıntısını belirlemeye yönelik yapılmıştır.

Yapılan çalışmada genel olarak polen örneklerinde nem miktarı %15.01-20.34, pH değeri 4.05-4.88, kül miktarı %1.94-2.23, toplam protein miktarı %13.11-22.84, prolin miktarı 5.46-15.81 mg/g, fruktoz 14.02-16.87 g/100 g, glukoz 10.88-13.15 g/100 g, fruktoz+glukoz toplamı 24.90-29.65 g/100 g, fruktoz/glukoz oranı 1.19-1.34, sakkaroz T.E.D.B.-4.05 g/100 g, maltoz 0.17-0.34 g/100 g ve trehaloz T.E.D.B.-2.45 g/100 g arasında belirlenirken örneklerde melebioz ve melezitoz tespit edilememiştir.

Polen çeşitlerinde pH, nem, kül, glukoz, sakkaroz, maltoz, trehaloz içeriği, fruktoz ve glukoz toplamı, fruktoz/glukoz oranı ($p < 0.01$), toplam protein ve prolin miktarındaki ($p < 0.05$) değişimde yıl ve çeşit etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Çeşitlere ait polenlerde fruktoz miktarındaki değişim istatistiksel olarak anlamlı değildir. Sonuç olarak, yapılan çalışmada polenin kimyasal bileşimi ve şeker kompozisyonundaki değişimde yılın ve polen çeşitlerinin etkili olduğu görülmektedir.

Çalışmada araştırılan kimyasal özelliklerden nem, kül ve protein içeriği TS 10255 Polen Standartında belirtilen değerlere uygundur. Polenlerin nem, pH, kül, toplam protein ve prolin miktarları üzerinde bitkisel orijinin ve bitki çeşitliliğinin iklimsel koşullarla beraber etkili olduğu belirlenmiştir.

Her bitkiden elde edilen polenin farklı kimyasal yapıya sahip olması insan tüketiminde ve ya apiterapik uygulamalarda polenlerin değerini de farklılaştırmaktadır. Bu nedenle Polen Standartında veya polenin yer aldığı bir tebliğde farklı bitki orijinli polenlerin kimyasal özellikleri ayrı ayrı verilmeli ve limitler buna göre belirlenmelidir.

Mineral madde kompozisyonu analizinde polen örneklerinde toplamda 27 element araştırılmıştır. Genel olarak polen örneklerinde makro düzeyde tespit edilen K 4083-4364 mg/kg, Ca 842-2053 mg/kg, Mg 509-1206 mg/kg, Fe 78-141 mg/kg, Na 32-

65 mg/kg, Zn 25-46 mg/kg, Al 21-44 mg/kg, Mn 9-31 mg/kg, Cu 8-12 mg/kg; mikro düzeyde tespit edilen Be 0.31-3.09 µg/kg, Ag 0.17-11.08 µg/kg, V 45-68 µg/kg, Cd 11-50 µg/kg, Ni 546-1184 µg/kg, Tl T.E.D.B.-9.59 µg/kg, Cr 375-663 µg/kg, Sb T.E.D.B.-2.40 µg/kg, Co 55-82 µg/kg, As 7-34 µg/kg, Si 113-227 µg/kg, Mo 99-330 µg/kg, B 9-45 mg/kg, Se 4-19 µg/kg, Pb 15-61 µg/kg, Ba 0.69-2.57 mg/kg ve Sr 1.04-3.66 mg/kg aralığında belirlenmiştir.

Polenlerin, Na, Al, K, Mn, V, Cr, Co, B, Pb, Ba, Se, Be, Sb ve Tl ($p>0.05$) elementi içeriklerinin aksine; Fe, Sr, Si ve As ($p<0.05$), Mg, Zn, Ca, Cu, Ni, Mo, Cd ve Ag elementlerindeki ($p<0.01$) değişimlerde yıl etkisi görülmektedir. K ve V elementleri hariç, diğer elementlerin tamamında ($p<0.01$) bitki çeşidi anlamlı değişimlere sebep olmaktadır. Yıl ve çeşit interaksiyonları ise Al, V, Co, Ni, B, Mo, Ba, As ve Sb elementlerinde önemsiz, Mg, K, Mn ve Sr ($p<0.05$), Na, Ca, Fe, Cu, Zn, Cr, Pb, Cd, Se, Si, Be, Ag ve Tl ($p<0.01$) elementlerinde anlamlıdır.

Çalışmadaki tüm polen çeşitlerinde predominant mineral potasyumdur. Potasyumun ardından içerikteki hakim mineraller sodyum, magnezyum, alüminyum, kalsiyum, mangan, demir, çinko ve bakırdır. Polen numunelerinde Ba, Be, Cr, Se, Sr, Ag, Cd, Tl, Pb, Si, V, Ni, Sb, Co, As ve Mo minor elementler olarak belirlenmiştir. Tüm polen çeşitlerine ait örneklerde Ti elementine rastlanmamıştır.

Polenlerin mineral madde kompozisyonunda coğrafik bölge farklılıklarının, iklimsel değişikliklerin, meteorolojik parametrelerin, bitki çeşitliliğinin, toprak içeriğinin, tarımda kullanılan ağır metal içerikli pestisitlerin, su ve hava kirliliğinin, üretim alanına yakın fabrika, otoyol ve maden işletmelerinin etkili olduğu bilinmektedir.

Polende ağır metal bulaşımını engellemek için aralıklar, ağır sanayi bölgesinden, maden yatakları ve işletmelerinden, otoyollardan ve hava kirliliğinin yüksek olduğu bölgelerden uzak seçilmeli, arının kullanacağı su kaynakları temiz ve güvenilir olmalıdır.

2018 ve 2019 yıllarını kapsayan bu çalışmada narenciye, haşhaş, kanola ve ayçiçeği polenlerine ait 80 numunede 13 tanesi fungusit, 9 tanesi insektisit, 4 tanesi herbisit ve 1 tanesi nematisit olmak üzere toplam 27 farklı aktif bileşen tespit edilmiştir. Ayrıca bileşenlerin 5 tanesi organik fosforlu, 3 tanesi yasaklı ve 1 tanesi de neonikotinoid grubu aktif bileşenlerdir. Polen numunelerinin genelinde en sık rastlanan aktif bileşen

tau-fluvalinate (%38.75) olurken numunelerin %70'i en az 1 aktif bileşen ile kontaminedir.

Çalışmada bazı aktif maddelerin tespit edilen maksimum miktarlarının oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Örneğin dodine 4403.69 ± 105.38 µg/kg (narenciye), etofenprox 995.45 ± 12.71 µg/kg (ayçiçeği), tau-fluvalinate 984.38 ± 12.70 µg/kg (haşhaş) ve 662.16 ± 23.38 µg/kg (ayçiçeği) thiophanate-methyl 360.17 ± 23.45 µg/kg (narenciye), fenamiphos 1034.81 ± 26.55 µg/kg (kanola), kresoxim-methyl 429.65 ± 12.18 µg/kg (haşhaş) ve buprofezin 537.47 ± 25.56 µg/kg (kanola) düzeyinde tespit edilmiştir.

Narenciye polenlerinde dodine, acetamiprid ve thiophanate-methyl gibi aktif bileşenlerin yüksek miktardaki kontaminasyonu sağlık açısından büyük risk oluşturmaktadır. Ayrıca neonikotinoid grubunda yer alan acetamiprid arı kolonilerinde toplu ölümlere sebebiyet vermesinden dolayı arıcılık sektörü açısından da dikkat edilmesi gereken bir durumdur.

Genel olarak her grup için ortalama değerlere bakıldığında narenciye polenlerinde dodine, acetamiprid, dimethoate; kanola polenlerinde 2.4-D, tebuconazole, epoxiconazole, pyraclostrobin, fenamiphos-sulfoxide, fenamiphos-sulfone ve fenamiphos toplamı, fluxapyroxad, picoxystrobin, buprofezin, tridemorph ve etofenprox; haşhaş polenlerinde kresoxim-methyl ve tau-fluvalinate; ayçiçek polenlerinde ise 2.4-D, tebuconazole, etofenprox ve tau-fluvalinate Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde verilen MRL değerlerinin üzerinde tespit edilmiştir.

Bazı pestisit kalıntılarının Yönetmelikte belirtilen MRL değerlerinin çok daha üstünde çıkmasında ilaç formülasyonunun önerilen dozda veya bileşimde yapılmaması, ilacın yanlış uygulanması, arıların ilaçla direkt teması, son ilaçlama ile polen toplama zamanının birbirine yakın olması etkili olabilir.

Yapılan çalışmada, Bakanlığın izin verdiği, BKÜ Veri Tabanında kullanılması ve kullanım miktarları belirtilen ruhsatlı aktif bileşenlerin dışında maddelerin belirlenmesi, çiftçilerin veri tabanında belirtilen etken maddeli ilaçların dışında pestisitler kullandığını düşündürmektedir.

Ayrıca arıların yakın bölgelerdeki başka tarım ürünlerinden, toprak ve su kaynaklarından bu pestisit kalıntılara maruz kalmış olabileceği de ihtimaller dahilindedir.

Bitki tarafından alınan ve bitki özsuyunda çözünen sistemik pestisitler ksilem ve floemle taşınabildiklerinden, bitkide birikmekte ve metabolize olmaktadır. Vejetasyon periyodu süresince ilaçlama yapılsa da önceki yıllardan toprakta biriken kalıntılardan dolayı bitkide pestisit kalıntısı bulunabilmektedir. Bitkilerdeki ve buna bağlı olarak polenlerdeki pestisit kalıntıları, sadece o yıldan değil bir önceki yıllardan da birikmiş olabilir. Bu nedenle zirai mücadelede kurallara uyulmalı, ilaçlama zamanlarına, ilaç formülasyonlarına ve dozlarına dikkat edilmelidir.

Polenlerde pestisit kalıntılarını azaltacak uygulamalar veya işleme yöntemleri geliştirilmeli, çiftçiler bu konuda uyarılmalı, bu yönde bilimsel çalışmalar yapılmalıdır.

Kültür bitkilerinin ilaçlama zamanları ve yöntemleri arıcılar tarafından bilinmeli ve üretim bu yönde koordine edilmelidir.

Yasal otoriteler tarafından polende bulunması muhtemel pestisitlere mevzuatlarda limit getirilmeli, kalıntı izleme planlarında polene de yer verilmelidir.

Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde bal ve diğer arı ürünleri içerisinde polenin bulunması ve aktif maddeler için MRL değerlerinin belirlenmiş olmasına rağmen Ulusal Kalıntı İzleme Planında polenin yer almaması pestisit ve diğer kalıntılar açısından denetim eksikliğinin var olduğunu göstermektedir. Bu eksikliğin toplum sağlığını olumsuz yönde etkileyeceği aşikârdır. Hem toplum sağlığı hem de daha kaliteli ve sağlıklı ürün üretilmesi bakımından polenler de pestisit izleme planlarına dâhil edilmelidir.

Bu alanda yapılan çalışmaların artması arı ürünlerine eğilimi artıracaktır. Arı poleni üzerinde yapılan her çalışma daha kaliteli, güvenilir, kontrollü ve sağlıklı ürünler üretilmesine katkıda bulunacak, tüketicinin arı ürünleri tüketimi konusunda bilincini artıracaktır.

6. KAYNAKLAR

- Adaškevičiūtė, V., Kaškonienė, V., Kaškonas, P., Barčauskaitė, K. & Maruška, A. (2019). Comparison of physicochemical properties of bee pollen with other bee products. *Biomolecules*, 9(12), 819.
- Ağca, İ. (2006). Konya’da satılan bazı balık türlerinde organoklorlu pestisit kalıntılarının tayini. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Konya.
- Akgün, C. (2006). Turunçgiller sektör profili. Dış Ticaret Şubesi, Uygulama Servisi, <https://docplayer.biz.tr/20684676-Turunçgiller-sektor-profil.html>-(Erişim tarihi: 04.04.2021).
- Aldgini, HM., Al-Abbadi, AA., Abu-Nameh, ES. & Alghazeer, RO. (2019). Determination of metals as bio indicators in some selected bee pollen samples from Jordan. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(7), 1418-1422.
- Algan, N. (1990). Kanola tarımında çeşit sorunu ve agroteknik yöntemler. TOKB Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Menemen, İzmir.
- Al-Kahtani, SN. (2017). Fatty acids and B vitamins contents in honey bee collected pollen in relation to botanical origin. *Scientific Journal of King Faisal University (Basic and Applied Sciences)*, 18(2), 41-48.
- Almeida-Muradian, LBD., Pamplona, LC., Coimbra, S. & Barth, OM. (2005). Chemical composition and botanical evaluation of dried bee pollen pellets. *Journal of food composition and analysis*, 18(1), 105-111.
- Al Naggar, Y., Naiem, E., Mona, M., Giesy, JP. & Seif, A. (2014). Metals in agricultural soils and plants in Egypt. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 96(5), 730-742.
- Al Naggar, Y., Naiem, ESA., Seif, AI. & Mona, MH. (2013). Honey bees and their products as a bio-in-dicator of environmental pollution with heavy metals. *Mellifera*, 13, 1-20.
- Altıkat, A., Turan, T., Torun, FE. & Bingül, Z. (2009). Türkiye’de pestisit kullanımı ve çevreye olan etkileri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 40(2), 87-92.
- Altunatmaz, SS., Tarhan, D., Aksu, F., Barutçu, UB. & Or, ME. (2017). Mineral element and heavy metal (cadmium, lead and arsenic) levels of bee pollen in Turkey. *Food Science and Technology*, 37, 136-141.
- Álvarez-Ayuso, E. & Abad-Valle, P. (2017). Trace element levels in an area impacted by old mining operations and their relationship with beehive products. *Science of the Total Environment*, 599, 671-678.
- Anastassiades, M., Lehotay, SJ., Štajnbaher, D. & Schenck, FJ. (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(2), 412-431.
- Anonim, (2000). AOAC, Official Methods of Analysis of AOAC International, CD-ROM. 17th edition, Arlington.

- Anonim, (2002). AOAC, Official method 990.03: Protein (crude) in animal feed. Combustion method.
- Anonim, (2006). Polen Standartı, TS 10255. Türk Standartları Enstitüsü, Bakanlıklar, Ankara.
- Anonim, (2007a). Nordic Committee on Food Analysis (NMKL, 186). Trace elements - As, Cd, Hg, Pb and other elements determination by ICP-MS after pressure digestion. Denmark.
- Anonim, (2007b). AOAC, Official method 2007.1: Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulphate.
- Anonim, (2008). Balda prolin muhtevası, TS 13357. Türk Standartları Enstitüsü, Bakanlıklar, Ankara.
- Anonim, (2010). Turunçgil yetiştiriciliği. Tarım ve Köyüşleri Bakanlığı, Teşkilatlanma ve Destekleme Genel Müdürlüğü, YAYÇEP, Yayın No:54.
- Anonim, (2015). Ülkemizde zirai mücadele girdilerinin değeriendirilmesi. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Ankara.
- Anonim, (2016). Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği. 25/11/2016 Tarih ve 29899 Sayılı Resmi Gazete.
- Anonim, (2018a). Pestisit analizleri için metot validasyonu ve ölçüm belirsizliği hesaplanması açıklamalı uygulama rehberi. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı Kalıntı/Pestisit Birimi, Ankara.
- Anonim, (2018b). Palynological Database, PalDat. <https://www.paldat.org/>-(Erişim tarihi: 01.01.2018).
- Anonim, (2018c). Pollenwarndienst, Pollen Atlas. <https://www.pollenwarndienst.at/en/aerobiology/pollen-atlas.html>-(Erişim tarihi: 01.01.2018).
- Anonim, (2019a). Tarım ilacı (pestisit) kullanımı. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, <https://cevreselgostergeler.csb.gov.tr/tarim-ilaci-pestisit-kullanimi-i-85834/>-(Erişim tarihi: 01.06.2019).
- Anonim, (2019b). Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. European Commission Directorate, General for Health and Food Safety. SANTE/2019/12682.
- Anonim, (2020a). World Health Organization. <https://www.who.int/topics/pesticides/en/>-(Erişim tarihi: 25.02.2020).
- Anonim, (2020b). National Pesticides Information Center, NPIC, 2020 <http://npic.orst.edu/ingred/ptype/index.html>-(Erişim tarihi: 01.05.2020).
- Anonim, (2020c). Haşhaş raporu 2019. Toprak Mahsulleri Ofisi Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Anonim, (2021a). <http://www.nationaalherbarium.nl/ThaiEuph/ThEspecies/ThEpirinusT.htm> (Erişim tarihi: 01.01.2021).

- Anonim, (2021b). Bitkisel üretim istatistik verileri, 2020. Türkiye İstatistik Kurumu, TÜİK.
- Anonim, (2021c). Bitki hastalıkları zirai mücadele teknik talimatları. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Ankara.
- Anonim, (2021d). Bitki Koruma Ürünleri Veri Tabanı. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Bitki Koruma Ürünleri Daire Başkanlığı.
- Anonim, (2021e). İl maden haritaları. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/hizmetler/il-maden-haritalari->(Erişim tarihi: 22.06.2021).
- Ares, AM., Nozal, MJ., Bernal, JL. & Bernal, J. (2020). Simultaneous determination of carvacrol and thymol in bee pollen by using a simple and efficient solvent extraction method and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 181, 113124.
- Arruda, VAS., Pereira, AAS., Estevinho, LM. & de Almeida-Muradian, LB. (2013a). Presence and stability of B complex vitamins in bee pollen using different storage conditions. *Food and Chemical Toxicology*, 51, 143-148.
- Arruda, VAS, Pereira, AAS., Freitas, AS., Barth, OM. & de Almeida-Muradian, LB. (2013b). dried bee pollen: B complex vitamins, physicochemical and botanical composition. *Journal of Food Science*, 29, 100-105.
- Artık, N. & Ekşi, A. (1993). Gıdalarda pestisit kalıntıları ve limitleri. Gıda Teknolojisi Derneği, Yayın No:16, Ankara, 22s.
- Atakişi, İK. (1991). Yağ bitkileri yetiştirme ve ıslahı. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Yayın No: 148, Ders Kitabı No: 10, Tekirdağ, 177s.
- Ayyıldız, N., Emekci, M. & Ferizli, AG. (2018). Türkiye’de pestisitlerin ruhsatlandırılmasının tarihsel değişimi ve gelişimi üzerine değerlendirmeler. *Türkiye Entomoloji Bülteni*, 8(2), 35-50.
- Bargańska, Ż., Ślebioda, M. & Namieśnik, J. (2013). Pesticide residues levels in honey from apiaries located of Northern Poland. *Food Control*, 31 (1), 196-201.
- Basso, IM., Lorenzo, DS., Mouteira, MC. & Custo, GS. (2019). Mineral analysis of pollen by Total Reflection X-Ray Fluorescence. *Applied Radiation and Isotopes*, 152, 168-171.
- Başdoğan, G., Sağdıç, O., Daştan, T., Acar, S. & Düz, G. (2019). Farklı bölgelerden toplanan arı polenlerinin fizikokimyasal özellikleri ve şeker profillerinin belirlenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 627-631.
- Bayram, NE., Gerçek, YC., Çelik, S., Mayda, N., Kostić, AŽ., Dramićanin, AM. & Özkök, A. (2021). Phenolic and free amino acid profiles of bee bread and bee pollen with the same botanical origin–similarities and differences. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(3), 103004.
- Belina-Aldemita, MD., Opper, C., Schreiner, M. & D'Amico, S. (2019). Nutritional composition of pot-pollen produced by stingless bees (*Tetragonula biroi* Friese) from the Philippines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 82, 103215.

- Bogdanov, S. (2004). Quality and standards of pollen and beeswax. *Apiacta*, 38(11), 334-341.
- Böhme, F., Bischoff, G., Zebitz, CP., Rosenkranz, P. & Wallner, K. (2018). Pesticide residue survey of pollen loads collected by honeybees (*Apis mellifera*) in daily intervals at three agricultural sites in South Germany. *PloS one*, 13(7), doi.org/10.1371/journal.pone.0199995.
- Brodtschneider, R. & Crailsheim, K. (2010). Nutrition and health in honey bees. *Apidologie*, 41(3), 278-294.
- Bursalı, B. (2002). Ayçiçeği ve üçgül balının arıcılıktaki önemi. *Arıcılık Dergisi*, 76, 8-10.
- Calatayud-Vernich, P., Calatayud, F., Simó, E. & Picó, Y. (2018). Pesticide residues in honey bees, pollen and beeswax: Assessing beehive exposure. *Environmental Pollution*, 241, 106-114.
- Canale, A., Benelli, G., Castagna, A., Sgherri, C., Poli, P., Serra, A., ... & Nicoletta, C. (2016). Microwave-assisted drying for the conservation of honeybee pollen. *Materials*, 9(5), 363.
- Canbay, HS., Öğüt, S., Yılmaz, M. & Küçüköner, E. (2012). Seçilen bazı pestisitlerin bal örneklerinde analizi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 16 (1), 1-5.
- Carpes, ST., Cabral, IS., Luz, CFP., Capeletti, JP., Alencar, SM. & Masson, ML. (2009a). Palynological and physicochemical characterization of *Apis mellifera* L. bee pollen in the Southern region of Brazil. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 7, 667-673.
- Carpes, ST., Mourão, GB., De Alencar, SM. & Masson, ML. (2009b). Chemical composition and free radical scavenging activity of *Apis mellifera* bee pollen from Southern Brazil. *Brazilian Journal of Food Technology*, 12(1/4), 220-229.
- Ceylan, S., Şanlı, Y. & Şener, S. (1977). Pestisitlerin getirdiği ekolojik sorunlar. *Veteriner Hekimler Derneği Dergisi*, 47(2):41-52.
- Chauzat, MP., Faucon, JP., Martel, AC., Lachaize, J., Cougoule, N. & Aubert, M. (2006). A survey of pesticide residues in pollen loads collected by honey bees in France. *Journal of Economic Entomology*, 99(2), 253-262.
- Cloutier-Hurteau, B., Gauthier, S., Turmel, MC., Comtois, P. & Courchesne, F. (2014). Trace elements in the pollen of *Ambrosia artemisiifolia*: what is the effect of soil concentrations?. *Chemosphere*, 95, 541-549.
- Conti, ME. & Botrè, F. (2001). Honeybees and their products as potential bioindicators of heavy metals contamination. *Environmental Monitoring and Assessment*, 69(3), 267-282.
- Costa, MCA., Morgano, MA., Ferreira, MMC. & Milani, RF. (2019). Quantification of mineral composition of Brazilian bee pollen by near infrared spectroscopy and PLS regression. *Food Chemistry*, 273, 85-90.

- Çakıcı, N., Artık, N., Türkarlan, N., Güney, F. & Yılmaz, Ö. (2018). Farklı yöntemlerle paketlenen polenin bazı kalite parametrelerinde depolama süresince meydana gelen değişimlerin incelenmesi. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Arıcılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Proje Sonuç Raporu, Yayın No:25, Ordu.
- Çebi, ÜK., Özcan, C., Gürbüz, MA. & Özer, S. (2017). Trakya Bölgesinde ayçiçeği tarımında kullanılan imazamox herbisitinin toprak ortamında kalıntı düzeylerinin izlenmesi ve değerlendirilmesi. *Toprak Su Dergisi*, 6(2), 32-39.
- Çebi, ÜK., Özcan, C., Gürbüz, MA. & Özer, S. (2019). İmazamox herbisitinin ve türevlerinin ayçiçeği bitkisinin farklı aksamalarında ve ayçiçeği florası etkisi altında üretilen bal örneklerindeki kalıntı düzeyleri. *Derim*, 36(1), 99-107.
- Çetinkaya, BD. (2020). Şeftali konsantresinin endüstriyel üretim aşamalarında pestisit miktarındaki değişimin belirlenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.
- Çok, I., Bilgili, AM., Özbek, H., Bilgili, N. & Burgaz, S. (1997). Organochlorine pesticide residues in human breast milk from agricultural regions of Turkey, 1995-1996. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 59, 577-582.
- Dağlıoğlu, N. (2009). İnsan cilt altı yağ dokusunda organoklorlu pestisitlerin kalıntı düzeylerinin tespiti. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Adli Tıp Anabilim Dalı, Adana.
- Dağlı, Z. (2008). Konya Bölgesindeki buğdaylarda organik klorlu pestisit seviyelerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
- D'Albore, GR. (1998). Mediterranean melissopalynology. Istituto di Entomologia Agraria, Università degli Studi, Perugia, 499pp. Biyoloji Anabilim Dalı, Konya.
- da Silva, GR., da Natividade, TB., Camara, CA., da Silva, EMS., dos Santos, FDAR. & Silva, TMS. (2014). Identification of sugar, amino acids and minerals from the pollen of Jandaíra stingless bees (*Melipona subnitida*). *Food and Nutrition Sciences*, doi.org/10.4236/fns.2014.511112.
- David, A., Botías, C., Abdul-Sada, A., Nicholls, E., Rotheray, EL., Hill, EM. & 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.
- Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C. & Burçak A. (2005). Türkiye'de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre, 3-7 Ocak, Ankara, Türkiye.
- De-Melo, AAM., Estevinho, LM., Moreira, MM., Delerue-Matos, C., de Freitas, ADS., Barth, OM. & de Almeida-Muradian, LB. (2018). A multivariate approach based on physicochemical parameters and biological potential for the botanical and geographical discrimination of Brazilian bee pollen. *Food Bioscience*, 25, 91-110.
- Demirdöğen, CB. (2010). Organofosfatlı pestisit zehirlenmeleri ve serum paraoksonaz 1 (PON1) enziminin organofosfat metabolizmasındaki rolü. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 67(2), 97-112.

- de Oliveira, FA., de Abreu, AT., de Oliveira Nascimento, N., Froes-Silva, RES., Antonini, Y. Nalini Jr, HA. & de Lena, JC. (2017). Evaluation of matrix effect on the determination of rare earth elements and As, Bi, Cd, Pb, Se and In in honey and pollen of native Brazilian bees (*Tetragonisca angustula*-Jataí) by Q-ICP-MS. *Talanta*, 162, 488-494.
- Dietz, A. (1975). Nutrition of Adult Honey Bee. *The Hive and the Honey Bee*. Dadant&Sons. Hamilton, Illinois, 740pp.
- Dietz, A. & Stephenson, HR. (1975). The effect of long term storage on the nutritive value of pollen for brood rearing of honey bees. *American Bee Journal*, 115, 476-482.
- Dietz, A. & Stephenson, HR. (1980). Influence of long term storage on the nutritional value of frozen pollen for brood rearing of honey bees. *Apidologie*, 11 (2), 143-151.
- Dinkov, D. & Stratev, D. (2016). The content of two toxic heavy metals in Bulgarian bee pollen. *International Food Research Journal*, 23(3), 1343.
- Dively, GP., Embrey, MS., Kamel, A., Hawthorne, DJ. & Pettis, JS. (2015). Assessment of chronic sublethal effects of imidacloprid on honey bee colony health. *PLoS one*, 10(3), e0118748.
- Domínguez-Valhondo, D., Bohoyo Gil, D., Hernández, MT. & González-Gómez, D. (2011). Influence of the commercial processing and floral origin on bioactive and nutritional properties of honeybee-collected pollen. *International journal of food science & technology*, 46(10), 2204-2211.
- El-Nahhal, Y. (2020). Pesticide residues in honey and their potential reproductive toxicity. *Science of The Total Environment*, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139953.
- Eraslan, G., Kanbur, M. & Silici, S. (2009a). Effect of carbaryl on some biochemical changes in rats: the ameliorative effect of bee pollen. *Food and Chemical Toxicology*, 47(1), 86-91.
- Eraslan, G., Kanbur, M., Silici, S., Liman, BC., Altınordulu, Ş. & Sarıca, ZS. (2009b). Evaluation of protective effect of bee pollen against propoxur toxicity in rat. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72(3), 931-937.
- Erdem, Ö. (2010). Ankara Ayaş ilçesindeki içme ve sulama sularında organoklorlu pestisitlerin kromatografik tayini. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri, Ankara.
- Fakhimzadeh, K. & Lodenius, M. (2000). Honey, pollen and bees as Indicator of heavy metal pollution. *Acta Universitatis Carolinae-Environmentalica*. 14, 13-20.
- Filipiak, M., Kuszewska, K., Asselman, M., Denisow, B., Stawiarz, E., Woyciechowski, M. & Weiner, J. (2017). Ecological stoichiometry of the honeybee: Pollen diversity and adequate species composition are needed to mitigate limitations imposed on the growth and development of bees by pollen quality. *PLoS One*, 12(8), e0183236.

- Formicki, G., Greń, A., Stawarz, R., Zyśk, B. & Gał, A. (2013). Metal Content in Honey, Propolis, Wax, and Bee Pollen and Implications for Metal Pollution Monitoring. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(1), 99-106.
- García-Valcárcel, AI., Martínez-Ferrer, MT., Campos-Rivela, JM. & Guil, MDH. (2019). Analysis of pesticide residues in honeybee (*Apis mellifera* L.) and in corbicular pollen. Exposure in citrus orchard with an integrated pest management system. *Talanta*, 204, 153-162.
- Gardana, C., Del Bo, C., Quicazán, MC., Correa, AR. & Simonetti, P. (2018). Nutrients, phytochemicals and botanical origin of commercial bee pollen from different geographical areas. *Journal of Food Composition and Analysis*, 73, 29-38.
- Genç, F. & Dodoloğlu, A. (2011). Arıcılığın Temel Esasları. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ofset Tesisi, Ders Kitapları Serisi: 88, Erzurum, 386s.
- Ghosh, S. & Jung, C. (2020). Changes in nutritional composition from bee pollen to pollen patty used in bumblebee rearing. *Journal of Asia-Pacific Entomology*, 23(3), 701-708.
- Grembecka, M. & Szefer, P. (2013). Evaluation of honeys and bee products quality based on their mineral composition using multivariate techniques. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(5), 4033-4047.
- Godfray, HCJ., Blacquiere, T., Field, LM., Hails, RS., Petrokofsky, G., Potts, SG., ... & McLean, AR. (2014). A restatement of the natural science evidence base concerning neonicotinoid insecticides and insect pollinators. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 281(1786), 20140558.
- Güler, A. (2006). Bal arısı (*Apis mellifera*). Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Kitabı No:55, Samsun, 573s.
- Güler, Ç. & Çobanoğlu, Z. (1997). Pestisitler. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 52, İlköz Matbaası, Ankara, 173s.
- Gündüz, Ş., Kersting, U. & Kahramanoğlu, İ. (2006). Turunçgil bahçelerindeki yabancı otlar ve entegre mücadele yöntemleri. Akdeniz İhracatçı Birlikleri, Mersin, 96s.
- Hakme, E., Lozano, A., Gómez-Ramos, MM., Hernando, MD. & Fernández-Alba, AR. (2017). Non-target evaluation of contaminants in honey bees and pollen samples by gas chromatography time-of-flight mass spectrometry. *Chemosphere*, 184, 1310-1319.
- Hatjina, F. (2010). Effects of imidacloprid (a neonicotinoid insecticide) on honey bees. IV. Uluslararası Katılımlı Marmara Arıcılık Kongresi, 2-4 Aralık, Çanakkale, Türkiye.
- Henry, M., Cerrutti, N., Aupinel, P., Decourtye, A., Gayraud, M., Odoux, JF., ... & Bretagnolle, V. (2015). Reconciling laboratory and field assessments of neonicotinoid toxicity to honeybees. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 282, dx.doi.org/10.1098/rspb.2015.2110.
- Herbert Jr, EW. & Shimanuki, H. (1978). Chemical composition and nutritive value of bee-collected and bee-stored pollen. *Apidologie*, 9(1), 33-40.

- Human, H. & Nicolson, SW. (2006). Nutritional content of fresh, bee-collected and stored pollen of *Aloe greatheadii* var *davyana* (*Asphodelaceae*). *Science Direct*, 67, 1486-1492.
- Jeschke, P., Nauen, R., Schindler, M. & Elbert, A. (2011). Overview of the status and global strategy for neonicotinoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(7), 2897-2908.
- Kalaycıoğlu, Z., Kaygusuz, H., Döker, S., Kolaylı, S. & Erım, FB. (2017). Characterization of Turkish honeybee pollens by principal component analysis based on their individual organic acids, sugars, minerals, and antioxidant activities. *LWT-Food Science and Technology*, 84, 402-408.
- Karahan, A., Acar, İ. & Karaca, RÖİ. (2019). Afyonkarahisar ili arıcılık faaliyetleri. II. Uluslararası Tarım Kongresi /2nd International Agricultural Congress. 21-24 Kasım, Ankara, Türkiye.
- Karahan, A. & Karaca, İ. (2016). Adana ve Konya illerindeki arıcılık faaliyetleri ve koloni kayıpları. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20(2), 226-235.
- Karahan, A., Kutlu, MA., Gül, A., & Karaca, İ. (2018). The Effect of pesticides on honey bees. 6th International Muğla Beekeeping and Pine Honey Congress, 15-19 October, Muğla, Turkey.
- Karakaş, M. (2013). UHT ve pastörize sütlerde organik klorlu pestisitlerin Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Bolu.
- Kasiotis, KM., 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.
- Kayral, G. (2006). Yeni teknik arıcılık. İstanbul, 675s.
- Kekillioğlu, A. & Bıçak, Z. (2020). Pestisitler ve arılar üzerindeki etkilerinin incelenmesi. *EJONS International Journal on Mathematic, Engineering and Natural Sciences*, 13, 26-44.
- Kızılkaya, R. & Aşkın, T. (2000). Tarım topraklarında ağır metal kirliliği ve çevre sağlığı üzerine etkileri. Tarımsal Çevre ve Su Kirliliği Semineri, 26-28 Eylül, Samsun.
- Korkmaz, A. (2015a). Anlaşılabilir arıcılık. Kalkınma Bakanlığı, Doğu Karadeniz Projesi Bölge Kalkınma İdaresi Başkanlığı, 400s.
- Korkmaz, A. (2015b). Bal arısı polinasyonu. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Samsun İl Müdürlüğü, Samsun, 72s.
- Korkmaz, A. (2016). Bitkilerde bal arısı polinasyonu. Kalkınma Bakanlığı, Doğu Karadeniz Projesi Bölge Kalkınma İdaresi Başkanlığı, 289s.
- Kostić, AŽ., Pešić, MB., Mosić, MD., Dojčinović, BP., Natić, MM. & Trifković, JĐ. (2015). Mineral content of bee pollen from Serbia/Sadržaj minerala u uzorcima pčelinjega peluda iz Srbije. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 66(4), 251-258.

- Kulaksız, Ç. (2019). Edirne Meriç Nehri boyunca sulanan çeltiklerde pestisit kalıntı düzeylerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Edirne.
- Lambert, O., Piroux, M., Puyo, S., Thorin, C., Larhantec, M., Delbac, F. & Pouliquen, H. (2012). Bees, honey and pollen as sentinels for lead environmental contamination. *Environmental Pollution*, 170, 254-259.
- Liolios, V., Tananaki, C., Papaioannou, A., Kanelis, D., Rodopoulou, MA. & Argena, N. (2019). Mineral content in monofloral bee pollen: Investigation of the effect of the botanical and geographical origin. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 13(3), 1674-1682.
- Li, Y., Kelley, RA., Anderson, TD. & Lydy, MJ. (2015). Development and comparison of two multi-residue methods for the analysis of select pesticides in honey bees, pollen, and wax by gas chromatography–quadrupole mass spectrometry. *Talanta*, 140, 81-87.
- Li, QQ., Wang, K., Marcucci, MC., Sawaya, ACHF., Hu, L., Xue, XF., ... & Hu, FL. (2018). Nutrient-rich bee pollen: A treasure trove of active natural metabolites. *Journal of Functional Foods*, 49, 472-484.
- Maragou, NC., Pavlidis, G., Karasali, H. & Hatjina, F. (2017). Major and minor element levels in Greek apicultural products. *Global Nest Journal*, 19, 423-429.
- Martins, MC., Morgano, MA., Vicente, E., Baggio, SR. & Rodriguez-Amaya, DB. (2011). Physicochemical composition of bee pollen from eleven Brazilian states. *Journal of Apicultural Science*, 55(2), 107-116.
- Mejías, E., Gomez, C., Gareil, P., Delaunay, N. & Montenegro, G. (2018). Characterization of phenolic profile alterations in metal-polluted bee pollen via capillary electrophoresis. *International Journal of Agriculture and Natural Resources*, 45(1), 51-63.
- Mejías, E. & Montenegro, G. (2012). The antioxidant activity of Chilean honey and bee pollen produced in the Llaima volcano's zones. *Journal of Food Quality*, 35(5), 315-322.
- Morgano, MA., Martins, MCT., Rabonato, LC., Milani, RF., Yotsuyanagi, K. & Rodriguez-Amaya, DB. (2012). A comprehensive investigation of the mineral composition of Brazilian bee pollen: geographic and seasonal variations and contribution to human diet. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(4), 727-736.
- Morgano, MA., Teixeira Martins, MC., Rabonato, LC., Milani, RF., Yotsuyanagi, K. & Rodriguez-Amaya, DB. (2010). Inorganic contaminants in bee pollen from southeastern Brazil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(11), 6876-6883.
- Morzycka, B. (2002). Simple method for the determination of trace levels of pesticides in honeybees using matrix solid-phase dispersion and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 982(2), 267-273.

- Nascimento, NDO., Nalini Júnior, HA., Oliveira, FAD., Abreu, ATD. & Antonini, Y. (2018). Pollen storage by stingless bees as an environmental marker for metal contamination: spatial and temporal distribution of metal elements. *Sociobiology*, 65(2), 259-270.
- Nicolson, SW. & Human, H. (2013). Chemical composition of the ‘low quality’ pollen of sunflower (*Helianthus annuus*, Asteraceae). *Apidologie*, 44(2), 144-152.
- Nispet, C. & Kazak, F. (2013). Doğal ve katkılı balların ayrımında prolinin rolü. *Petek Dergisi*, 10, 4-6.
- Odimba, VO., Azu, DEO. & Oko, EC. (2016). Macro and micro mineral elements composition of bee pollen from rainforest zone of Nigeria. *International Journal of Science and Research*, 5, 413-415.
- Öder, E. (2006). Uygulamalı arıcılık. Meta Basım Matbaacılık Hizmetleri, İzmir, 642s.
- Öder, E. (2015). Balarılarının beslenme davranışları ve yemleme yöntemleri. Meta Basım Matbaacılık Hizmetleri, İzmir, 328s.
- Özbek, A. (2018). Tekirdağ kıyı bölgesinden toplanan balıklarda kalıcı organik kirleticilerin tayini. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Tekirdağ.
- Özcan, N. & İkinciogulları, D. (2009). Ulusal zehir danışma merkezi 2008 yılı çalışma raporu özeti. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 66 (3) Ek 3, 29-58.
- Özcan, MM., Aljuhaimi, F., Babiker, EE., Uslu, N., Ceylan, DA., Ghafoor, K., ... & Alsawmahi, ON. (2019). Determination of antioxidant activity, phenolic compound, mineral contents and fatty acid compositions of bee pollen grains collected from different locations. *Journal of Apicultural Science*, 63(1), 69-79.
- Özgen, Y., Arslan, N. & Bayraktar, N. (2017). Türkiye açısından önemli bitki haşhaşın önemi ve tarımı. *Ziraat Mühendisliği*, (364), 4-8.
- Öztekin, L. (2005). Şeftali ve şeftali sularında bazı organik fosforlu ve bromlu pestisit kalıntılarının saptanması. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.
- Paramás, AMG., Bárez, JAG., Marcos, CC., García-Villanova, RJ. & Sánchez, JS. (2006). HPLC-fluorimetric method for analysis of amino acids in products of the hive (honey and bee-pollen). *Food Chemistry*, 95(1), 148-156.
- Pohl, P., Dzimitrowicz, A., Greda, K., Jamroz, P., Lesniewicz, A., Szymczycha-Madeja, A. & Welna, M. (2020a). Element analysis of bee-collected pollen and bee bread by atomic and mass spectrometry–methodological development in addition to environmental and nutritional aspects. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, doi.org/10.1016/j.trac.2020.115922.
- Pohl, P., Dzimitrowicz, A., Lesniewicz, A., Welna, M., Szymczycha-Madeja, A., Cyganowski, P. & Jamroz, P. (2020b). Room temperature solvent extraction for simple and fast determination of total concentration of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, and Zn in bee pollen by FAAS along with assessment of the bioaccessible fraction of these elements using in vitro gastrointestinal digestion. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 60, 126479.

- Pınar, M., Akgül, G. & Tuğ, GN. (2003). Palinoloji laboratuvar kılavuzu. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Döner Sermaye İşletmesi Yayınları No: 66, 71s.
- Qian, WL., Khan, Z., Watson, DG. & Fearnley, J. (2008). Analysis of sugars in bee pollen and propolis by ligand exchange chromatography in combination with pulsed amperometric detection and mass spectrometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21(1), 78-83.
- Rabie, AL., Wells, JD. & Dent, LK. (1983). The nitrogen content of pollen protein. *Journal of Apicultural Research*. 22, 119–123.
- Roman, A. (2009). Concentration of chosen trace elements of toxic properties in bee pollen loads. *Polish Journal of Environmental Studies*, 18(2), 265-272.
- Roman, A., Popiela-Pleban, E., Migdał, P. & Kruszyński, W. (2016). As, Cr, Cd, and Pb in bee products from a Polish industrialized region. *Open Chemistry*, 14(1), 33-36.
- Sanchez-Bayo, F. & Goka, K. (2014). Pesticide residues and bees—a risk assessment. *PloS one*, 9(4), e94482.
- Sanchez-Bayo, F. & Goka, K. (2016). Impacts of pesticides on honey bees. *Beekeeping and Bee Conservation-Advances in Research*, 4, 77-97.
- Sánchez-Hernández, L., Hernández-Domínguez, D., Martín, MT., Nozal, MJ., Higes, M. & Yagüe, JLB. (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.
- Šarić, A., Balog, T., Soboc̃anec, S., Kušić, B., Šverko, V., Rusak, G., Likic, S., Bubalo, D., Pinto, B., Reali, D. & Marotti, T. (2009). Antioxidant effects of flavonoid from Croatian *Cystus incanus* L. rich bee pollen. *Food and Chemical Toxicology*, 47, 547–554.
- Sataloğlu, N., Aydın, B. & Turla, A. (2007). Pestisit zehirlenmeleri. *TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni*, 6(3), 169-174.
- Satta, A., Verdinelli, M., Ruiu, L., Buffa, F., Salis, S., Sassu, A. & Floris, I. (2012). Combination of beehive matrices analysis and ant biodiversity to study heavy metal pollution impact in a post-mining area (Sardinia, Italy). *Environmental Science and Pollution Research*, 19(9), 3977-3988.
- Sattler, JAG., De-Melo, AAM., Nascimento, KSD., Melo, ILPD., Mancini-Filho, J., Sattler, A., & Almeida-Muradian, LBD. (2016). Essential minerals and inorganic contaminants (barium, cadmium, lithium, lead and vanadium) in dried bee pollen produced in Rio Grande do Sul State, Brazil. *Food Science and Technology*, 36(3), 505-509.
- Saygı, Y. (2010). Arıcılık. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Yayın Dairesi Başkanlığı, Çiftçi Eğitim Serisi Yayın No:2010/2. Ankara, 92s.
- Schmidt, JO. & Buchmann, SL., (1997). Pollen. The Hive and the Honey Bee. Revised edition, Dadant & Sons, Hamilton, Illinois, 928-931s.

- Serra-Bonvehi, J. & Escola-Jordà, R. (1997). Nutrient composition and microbiological quality of honeybee-collected pollen in Spain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(3), 725-732.
- Sgolastra, F., Medrzycki, P., Bortolotti, L., Maini, S., Porrini, C., Simon-Delso, N. & Bosch, J. (2020). Bees and pesticide regulation: lessons from the neonicotinoid experience. *Biological Conservation*, 241, 108356.
- Silici, S. (2014). Arı poleni ve arı ekmeği. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 14(2), 99-105.
- Silici, S. (2015). Arıcılık araştırmalarında polen morfolojisi ve uygulamaları” projesi eğitim kitapçığı. Arıcılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Ordu, 62s.
- Silici, S. (2020). Bilimsel gerçeklerle apiterapi. Akademisyen Kitabevi, Ankara, 402s.
- Silva, AS., Araújo, SB., Souza, DC. & Silva, FA. (2012). Study of the Cu, Mn, Pb and Zn dynamics in soil, plants and bee pollen from the region of Teresina (PI), Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 84(4), 881-889.
- Silva, TMS., Camara, CA., da Silva Lins, AC., Barbosa-Filho, JM., da Silva, EMS., Freitas, BM. & dos Santos, FDAR. (2006). Chemical composition and free radical scavenging activity of pollen loads from stingless bee *Melipona subnitida* Ducke. *Journal of food composition and analysis*, 19(6-7), 507-511.
- Simon-Delso, N., Amaral-Rogers, V., Belzunces, LP., Bonmatin, JM., Chagnon, M., Downs, C., ... & Wiemers, M. (2015). Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): trends, uses, mode of action and metabolites. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1), 5-34.
- Siqueira, JS., Pereira, JB., Lemos, MS., Dantas Filho, HA. & Dantas, KGF. (2017). Optimization of a digestion method using diluted acid in bee pollen samples for determination of Fe, Mn, and Zn by flame atomic absorption spectrometry. *Food analytical methods*, 10(3), 759-763.
- Somerville, DC. & Nicol, HI. (2002). Mineral content of honeybee-collected pollen from southern New South Wales. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 42(8), 1131. doi:10.1071/ea01086.
- Somerville, DC. & Nicol, HI. (2006). Crude protein and amino acid composition of honey bee-collected pollen pellets from south-east Australia and a note on laboratory disparity. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 46(1), 141-149.
- Sorkun, K. (2008). Türkiye'nin nektarlı bitkileri, polenleri ve balları. Palme Yayıncılık, Ankara, 341s.
- Sorkun, K., Yılmaz, B., Özkırım, A., Özkök, S., Gençay, Ö. & Bölükbaşı, DN., (2010). Yaşam için arılar. Türkiye Arı Yetiştiricileri Merkez Birliği Yayın No:3, Ankara, 135s.
- Sorucu, A. (2019). Arı ürünleri ve apiterapi. *Veteriner Farmakoloji ve Toksikoloji Derneği Bülteni*, 10(1), 1-15.
- Soyöz, M. & Özçelik, N. (2003). Zirai mücadelede kullanılan pestisitlerin sitogenetik etkileri. *Süleyman Demirel Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, 10(1), 6-9.

- Spulber, R., Dođarođlu, M., Băbeanu, N. & Popa, O. (2018). Physicochemical characteristics of fresh bee pollen from different botanical origins. *Romanian Biotechnological Letters*, 23(1), 13357-13365.
- Stanciu, OG., Marghitas, LA. & Dezmiorean, D. (2009). Macro-and oligo-mineral elements from honeybee-collected pollen and beebread harvested from Transylvania (Romania). *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca Animal Science Biotechnology*, 66, 1-2.
- Stanciu, OG., Mărghitas, LA., Dezmiorean, D. & Campos, MG. (2011). A comparison between the mineral content of flower and honeybee collected pollen of selected plant origin (*Helianthus annuus* L. and *Salix* sp.). *Romanian Biotechnological Letters*, 16(4), 6291-6296.
- Stanciu, OG., Marghitas, LA., Dezmiorean, D. & Campos, MG. (2012). Specific distribution of minerals in selected unifloral bee pollen. *Food Science and Technology Letters*, 3(1), 27.
- Süzer, S. (2002). Ayçiçeği yetiştiriciliği. T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Trakya Tarımsal Araştırmalar Enstitüsü Müdürlüğü, Edirne, 17s.
- Szalai, Z. (2000). Differences of pollen and pollenkitt attractiveness of some cultivated and ornamental apples for honeybees. The 8th International Pollination Symposium, 10-14 July, Mosonmagyaróvár, Hungary.
- Szczesna, T. (2007). Concentration of selected elements in honeybee-collected pollen. *Journal of Apicultural Science*, 51(1).
- Szczesna, T., Rybak-Chmielewska, H. & Chmielewski, W. (2002). Sugar composition of pollen loads harvested at different periods of the beekeeping season. *Journal of Apicultural Science*, 46(2).
- Şahinler, N. (2000). Arı ürünleri ve insan sağlığı açısından önemi. *MKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 5(1-2), 139-148.
- Şenöz, B. (2007). Buğday, makarna ve bisküvide organik fosforlu pestisit kalıntıları ve bazı metabolitleri üzerine depolama ve işleme tekniklerinin etkisi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Tağa, Ö. (2007). Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yetişen narenciye ürünlerindeki pestisit kalıntı düzeylerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ.
- Taha, EKA. (2015). Chemical composition and amounts of mineral elements in honeybee-collected pollen in relation to botanical origin. *Journal of Apicultural Science*, 59(1), 75-81.
- Taha, EKA., Al-Kahtani, S. & Taha, R. (2019). Protein content and amino acids composition of bee-pollens from major floral sources in Al-Ahsa, eastern Saudi Arabia. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(2), 232-237.
- Tan, AŞ. (2007). Ayçiçeği tarımı. T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Ege Tarımsal Araştırmalar Enstitüsü Müdürlüğü, Çiftçi Broşürü. Yayın No:136, İzmir.

- Tatlı, Ö. (2006). Ege Bölgesine özgü bazı yaş meyve, sebze ve kurutulmuş gıda ürünlerinde pestisit kalıntı düzeylerinin tespiti. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı, Adana.
- Temizer, İK., Güder, A., Temel, FA. & Avcı, E. (2018). A comparison of the antioxidant activities and biomonitoring of heavy metals by pollen in the urban environments. *Environmental monitoring and assessment*, 190(8), 1-12.
- Thakur, M. & Nanda, V. (2020). Composition and functionality of bee pollen: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 98, 82-106.
- Tıraş, M. (2009). Türkiye’de kanola tarımı. *Doğu Coğrafya Dergisi*, 14(21), 159-172.
- Tiryaki, O. (2009). Pestisit kalıntı analizlerinde örnek matrisi sorunu ve çözüm yolları. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 25(1), 456-478.
- Tiryaki, O., Canhilal, R. & Horuz, S. (2010). Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 26(2), 154-169.
- Tong, Z., Duan, J., Wu, Y., Liu, Q., He, Q., Shi, Y., ... & Cao, H. (2018). A survey of multiple pesticide residues in pollen and beebread collected in China. *Science of The Total Environment*, 640, 1578-1586.
- Toptancı, İY. (2013). Çiçek ve salgı ballarında polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH), pestisit ve antibiyotik kalıntılarının GC/MS ve LC/MS/MS ile belirlenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Torlak, C. (2018). İki farklı ph ortamında yetiştirilen ayçiçeği bitkisinde herbisit olarak kullanılan imazamoks ile ağır metal düzeyleri arasındaki ilişkinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kırklareli.
- Tosi, S., Costa, C., Vesco, U., Quaglia, G. & Guido, G. (2018). A 3-year survey of Italian honey bee-collected pollen reveals widespread contamination by agricultural pesticides. *Science of the total environment*, 615, 208-218.
- Tutkun, E. (2011). Arıcılık tekniği. Önder Matbaacılık Ltd. Şti, Ankara, 364 s.
- Ueda, K. (1971). Environmental pollution due to pesticides. *Asian Journal of Medicine*, 14, 603-615.
- Ünal, HH., Oruç, HH., Sezgin, A. & Kabil, E. 2010. Türkiye’de, 2006-2010 yılları arasında, bal arılarında görülen ölümler sonrasında tespit edilen pestisitler. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 10, 119-125.
- Węglińska, M., Szostak, R., Kita, A., Nemś, A. & Mazurek, S. (2020). Determination of nutritional parameters of bee pollen by Raman and infrared spectroscopy. *Talanta*, 212, 120790.
- Wen, X., Ma, C., Sun, M., Wang, Y., Xue, X., Chen, J., ... & Luo, S. (2021). Pesticide residues in the pollen and nectar of oilseed rape (*Brassica napus* L.) and their potential risks to honey bees. *Science of The Total Environment*, 786, 147443.
- Wodehouse, RP. (1935). Pollen grains. McGraw-Hill, New York, 574pp.

- Yang, K., Wu, D., Ye, X., Liu, D., Chen, J. & Sun, P. (2013). Characterization of chemical composition of bee pollen in China. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(3), 708-718.
- Yaşar, N., Derebaşı, E., Karaca, H., Sezgin, O. ve Duman, M. (2005). Arı ürünler ve apiterapi. Arıcılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, 31s.
- Yavuz, H. (2007). Konya'da satılan ballardaki bazı pestisid residülerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Konya.
- Yazıcı, A. (2019). Yakın kızılötesi spektroskopisi ile çileğin (*Fragaria*) pestisit kalıntılarının belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Çanakkale.
- Yeter, O. (2007). Bal örneklerinde asetamiprid kalıntısının ve bozunma ürününün tayini için yöntem geliştirilmesi. Doktora Tezi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Yıldırım, E. (2008). Tarımsal zararlılarla mücadele yöntemleri ve kullanılan ilaçlar. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın No: 219, Erzurum, 350s.
- Yıldız, G. (2012). İyon hareketliliği spektrometresi ile birleştirilmiş LC-MSMS cihazı kullanılarak bazı sebzelerde pestisit kalıntılarının belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya.
- Yıldız, M., Gürkan, MO., Turgut, C., Kaya, Ü. & Ünal, G. (2005). Tarımsal savaşmada kullanılan pestisitlerin yol açtığı çevre sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongresi, 3-7 Ocak, Ankara, Türkiye.
- Yıldız, O. (2011). Bir gıda maddesi olarak kestane polenin kimyasal bileşimi, biyoaktif özellikleri ve karaciğer hasarını önlemedeki rolü. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.
- Yiğit, N. (2009). Bazı meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının analizinde yüksek basınç sıvı kromatografisi ile çoklu kalıntı analiz metodunun geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Besin Analizleri ve Beslenme Anabilim Dalı, Ankara.
- Yüce, TY. (2006). Gıdalarda organoklorlu ve organofosforlu pestisitlerin miktar tayini metot validasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Yücel, B. (2007). Polen ve propolis üretimi. Ege Bölgesi Arıcılık Semineri, 15-16 Şubat, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootehni Bölümü, İzmir, Türkiye.
- Zhao, L., Liang, X., Wu, L., Zhang, Z., Cao, W. & Xue, X. (2018). Use of isoquinoline alkaloids as markers for identification of honey and pollen from *Macleaya cordata* (Willd.) R. Br. *Journal of Food Composition and Analysis*, 66, 237-243.
- Zioga, E., Kelly, R., White, B. & Stout, JC. (2020). Plant protection product residues in plant pollen and nectar: A review of current knowledge. *Environmental Research*, doi.org/10.1016/j.envres.2020.109873.

EKLER

EK 1: HR-LCMS Cihazında Taranan Aktif Maddeler ve Özellikleri

Aktif Madde	Kimyasal Formül	Kimyasal Grubu	Kullanım Amacı
2.4-D	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	Aryloxyalkanoic acid/ester	Herbisit. Büyüme Düzenleyici
2.4-DB	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₃	Aryloxyalkanoic acid/ester	Herbisit
Acephate	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS	Organik Fosforlu	İnsektisit
Acetamiprid	C ₁₀ H ₁₁ CIN ₄	Neonicotinoid	İnsektisit
Acetochlor	C ₁₂ H ₁₄ CIN O	Chloroacetamide	Herbisit
Acibenzolar-S-methyl	C ₈ H ₆ N ₂ O ₂ S	Benzothiadiazole	Bitki Aktivatörü
Alachlor	C ₁₃ H ₁₆ CINO	Chloroacetamide	Herbisit
Aldicarb	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	Oxime Karbamat	Akarisit. İnsektisit. Nematisit
Aldicarb-sulfone	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	Oxime Karbamat	İnsektisit. Nematisit
Aramite	C ₁₅ H ₂₃ ClO ₄ S		Akarisit
Aramite	C ₁₃ H ₁₈ O	Hydrocarbon	Akarisit
Asulam	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₄ S	Karbamat	Herbisit
Atrazine	C ₈ H ₁₄ CIN ₅	Triazine	Herbisit
Azinphos-ethyl	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS ₂	Organik Fosforlu	Akarisit. İnsektisit
Azinphos-methyl	C ₈ H ₅ ON	Organik Fosforlu	İnsektisit
Azoxystrobin	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	Strobilurin	Fungisit
Benalaxyl	C ₂₀ H ₂₃ NO ₃	Acylalanine	Fungisit
Bensulfuron-methyl	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₇ S	Sulfonylurea	Herbisit
Bentazone	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	Benzothiadiazinone	Herbisit
Bifenazate	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₃	Carboxylic ester	Akarisit
Bitertanol	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₂	Triazololler	Fungisit
Bitertanol	C ₁₈ H ₂₀ O ₂	Triazololler	Fungisit
Bixafen	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ F ₃ N ₃ O	Pyrazole	Fungisit
Boscalid	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	Pyridinecarboxamide	Fungisit
Bromoxynil	C ₇ H ₃ Br ₂ NO	Hydroxybenzonitrile	Herbisit
Bromuconazole	C ₁₃ H ₁₂ BrCl ₂ N ₃ O	Triazole	Fungisit
Bupirimate	C ₁₃ H ₂₄ N ₄ O ₃ S	Pyrimidinler	Fungisit
Buprofezin	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O ₂ S	Thiadiazines	Akarisit. İnsektisit
Butralin	C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O ₄	Dinitroaniline	Herbisit. Büyüme Düzenleyici
Butylate	C ₁₁ H ₂₃ NOS	ThioKarbamat	Herbisit
Cadusafos	C ₁₀ H ₂₃ O ₂ PS ₂	Organik Fosforlu	İnsektisit. Nematisit
Carbaryl	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	Karbamatlılar	İnsektisit
Carbendazim	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	Benzimidazole	Fungisit

Carbetamide	C12H16N2O3	Karbamat	Herbisit
Carbofuran	C12H15NO3	Karbamat N-methyl	İnsektisit. Nematisit
Carbosulfan	C12H15NO3	Karbamat	İnsektisit
Carboxin	C12H13NO2S	Oxathiin	Fungisit
Carfentrazone-ethyl	C15H14Cl2F3N3O3	Triazolinone	Herbisit
Chlorantraniliprole	C18H14BrCl2N5O2	Pyrazole	İnsektisit
Chlorfenvinphos	C12H14Cl3O4P	Organik Fosforlu	Akarisit. İnsektisit
Chlorfenvinphos	C4H11O4P	Organik Fosforlu	Akarisit. İnsektisit
Chloridazon	C10H8ClN3O	Pyridazinone	Herbisit
Chlorotoluron	C10H13ClN2O	Urea	Herbisit
Chloroxuron	C15H15ClN2O2	Urea	Herbisit
Chlorsulfuron	C12H12ClN5O4S	Sulfonylurea	Herbisit
Chromafenozide	C24H30N2O3	Diacylhydrazine	İnsektisit
Chromafenozide	C11H10O2	Diacylhydrazine	İnsektisit
Cinidon-ethyl	C19H17Cl2NO4	Phthalimide	Herbisit
Clethodim	C17H26ClNO3S	Cyclohexanedione oxime	Herbisit
Clodinafop-Propargyl-ester	C17H13ClFNO4	Aryloxyphenoxy propionic acid/ester	Herbisit
Clofentezine	C14H8Cl2N4	Tetrazine	Akarisit
Clomazone	C12H14ClNO2	Isoxazolidinone	Herbisit
Clothianidin	C6H8ClN5O2S	Neonicotinoid	İnsektisit
Cyazofamid	C13H13ClN4O2S		Fungisit
Cyclanilide	C11H9Cl2NO3		Büyüme Düzenleyici
Cycloate	C11H21NOS	ThioKarbamat	Herbisit
Cycloxydim	C17H27NO3S	Cyclohexanedione oxime	Herbisit
Cyflufenamid	C20H17F5N2O2	Amide	Fungisit
Cyproconazole	C15H18ClN3O	Triazole	Fungisit
Cyprodinil	C14H15N3	Anilinopyrimidine	Fungisit
Dazomet	C5H10N2S2		Mikrobiosit
Demeton-S-Methyl-Sulfone	C6H15O5PS2	Organik Fosforlu	Akarisit. İnsektisit
Demeton-S-methyl-Sulfoxide	C6H15O4PS2	Organik Fosforlu	İnsektisit
Desmedipham	C16H16N2O4	Bis-Karbamat	Herbisit
Diallate	C10H17Cl2NOS	ThioKarbamat	Akarisit. Herbisit
Diazinon	C12H21N2O3PS	Organik Fosforlu	Akarisit. İnsektisit
Dichlofluandil	C9H11Cl2FN2O2S2	Sulfamid	Fungisit
Dichlorprop	C9H8Cl2O3	Aryloxyalkanoic acid/ester	Herbisit. Büyüme Düzenleyici
Dichlorprop	C6H4Cl2O		Herbisit

Dichlorvos	C4H7Cl2O4P	ThioKarbamat	Akarisit, Herbisit
Diclofop	C15H12Cl2O4	Aryloxyphenoxy propionic acid/ester	Herbisit
Dicrotophos	C8H16NO5P	Organik Fosforlu	Akarisit, Herbisit
Diethofencarb	C14H21NO4	Karbamatlılar	Fungisit
Diethofencarb	C11H15NO4	Karbamatlılar	Fungisit
Difenoconazole	C19H17Cl2N3O3	Triazololler	Fungisit
Diflubenzuron	C14H9ClF2N2O2	Benzoylurea	İnsektisit
Diflubenzuron neg	C14H9ClF2N2O2	Benzoylurea	İnsektisit
Diflufenican	C19H11F5N2O2	Pyridinecarboxamide	Herbisit
Dimethachlor	C13H18ClNO2	Chloroacetamide	Herbisit
Dimethenamid	C12H18ClNO2S	Chloroacetamide	Herbisit
Dimethoate	C5H12NO3PS2	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Dimethomorph	C21H22ClNO4	Cinnamic acid	Fungisit
Dimoxystrobin	C19H22N2O3	Strobilurin	Fungisit
Dimoxystrobin	C11H12N2O2		Fungisit
Diniconazole	C15H17Cl2N3O	Triazole	Fungisit
Dinoseb	C10H12N2O5	Dinitrophenol	Herbisit
Dinotefuran	C7H14N4O3	Neonicotinoid	İnsektisit
Dinoterb	C10H12N2O5	Dinitrophenol	Herbisit
Dioxathion	C12H26O6P2S4	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Diphenamid	C16H17NO	Alkanimide	Herbisit
Disulfoton	C4H8S	OrganikFosforlu	Akarisit, İnsektisit
Disulfoton-Sulfone	C8H19O4PS3	Organik Fosforlu	
Disulfoton-Sulfoxide	C8H19O3PS3	Organik Fosforlu	
Diuron	C9H10Cl2N2O	Urea	Herbisit
DMST	C9H14N2O2S	Metabolite, Tolyfluanid	Mikrobiosit
DNOC	C7H6N2O5		Akarisit, İnsektisit, Herbisit
Dodine	C13H29N3	Guanidine	Fungisit
Epoxiconazole	C17H13ClFN3O	Triazole	Fungisit
EPTC	C9H19NOS	ThioKarbamat	Herbisit
Ethiofencarb	C11H15NO2S	Karbamat, N-methyl	İnsektisit
Ethiofencarb	C7H6O	Karbamat	
Ethion	C9H22O4P2S4	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Ethion	C5H11O2PS2	Organothiophosphate	İnsektisit
Ethirimol	C11H19N3O	Pyrimidinol	Fungisit
Ethofumesate	C13H18O5S	Benzofuran	Herbisit

Ethoprophos	C8H19O2PS2	Organik Fosforlu	İnsektisit, Nematisit
Ethoxyquin	C14H19NO	Quinoline	Fungisit
Ethoxysulfuron	C15H18N4O7S		Akarisit
Etofenprox	C25H28O3	Pyrethroid, non-ester	İnsektisit
Etoxazole	C21H23F2NO2	Pyrethroid, non-ester	İnsektisit
Famoxadone	C22H18N2O4	Strobilurin	Fungisit
Famoxadone	C21H18N2O2		Fungisit
Fenamidone	C17H17N3OS	Imidazole	Fungisit
Fenamiphos	C13H22NO3PS	Organik Fosforlu	Nematisit
Fenamiphos-sulfone	C13H22NO5PS	Organik Fosforlu	İnsektisit
Fenamiphos-sulfoxide	C13H22NO4PS	Organik Fosforlu	İnsektisit
Fenarimol	C17H12Cl2N2O	Pyrimidine	Fungisit
Fenazaquin	C20H22N2O	Diğer	Akarisit
Fenbuconazole	C19H17ClN4	Triazololler	Fungisit
Fenhexamid	C14H17Cl2NO2	Hydroxyanilide	Fungisit
Fenoxaprop-ethyl	C18H16ClNO5	Aryloxyphenoxy propionic acid/ester	Herbisit
Fenpropidin	C19H31N	Morpholine	Fungisit
Fenthion	C10H15O3PS2	Organik Fosforlu	İnsektisit
Fenthion-sulfone	C10H15O5PS2	Organik Fosforlu	
Fenthion-sulfoxide	C10H15O4PS2	Organik Fosforlu	
Fipronil	C12H4Cl2F6N4OS	Phenylpyrazole	İnsektisit
Florasulam	C12H8F3N5O3S	Triazolopyrimidine	Herbisit
Fluazifop-P-butyl	C19H20F3NO4	Aryloxyphenoxy propionic acid/ester	Herbisit
Fluazinam	C13H4Cl2F6N4O4	Phenylpyridinamine	Fungisit
Flubendiamide	C13H14INO4S	Benzene dicarboxamide	İnsektisit
Flucycloxuron	C25H20ClF2N3O3	Benzoylurea	Akarisit, İnsektisit
Flucycloxuron	C15H10F2N2O2		
Fludioxonil	C12H6F2N2O2	Phenylpyrrole	Fungisit
Flufenacet	C14H13F4N3O2S	Oxyacetamide	Herbisit
Flufenoxuron	C21H11ClF6N2O3	Benzoylurea	Akarisit, İnsektisit
Flumetsulam	C12H9F2N5O2S	Triazolopyrimidine	Herbisit
Flumioxazine	C19H15FN2O4		Herbisit
Fluometuron	C10H11F3N2O	Phenylurea	Herbisit
Fluopicolide	C14H8Cl3F3N2O	Acylicolide	Fungisit
Fluopyram	C16H11ClF6N2O	Benzamide	Fungisit
Fluoroglycofen Ethyl	C18H13ClF3NO7	Diphenyl ether	Herbisit
Fluoxastrobin	C21H16ClFN4O5	Strobilurin type	Fungisit
Flupyrasulfuron-methyl	C15H14F3N5O7S	Sulfonylurea	Herbisit
Flurochloridone	C12H10Cl2F3NO		Herbisit

Flurtamone	C18H14F3NO2	Pyridazinone	Herbisit
Flusilazole	C16H15F2N3Si	Triazololler	Fungisit
Flutolanil	C17H16F3NO2	Oxathiin	Fungisit
Flutriafol	C16H13F2N3O	Triazole	Fungisit
Fluxapyroxad	C18H12F5N3O	Pyrazole	Fungisit
Fomesafen-neg	C15H10ClF3N2O6S	Diphenyl ether	Herbisit
Fonofos	C10H15OPS2	Organik Fosforlu	İnsektisit
Foramsulfuron	C17H20N6O7S	Pyrimidinyl sulfonylurea	Herbisit
Forchlorfenuron	C12H10ClN3O	Phenylurea	Büyüme Düzenleyici
Formetanate	C11H15N3O2	Karbamat	Akarisit, İnsektisit
Fuberidazole	C11H8N2O	Benzimidazole	Fungisit
Furathiocarb	C18H26N2O5S	Karbamat	İnsektisit
Haloxypop-R-Methyl	C16H13ClF3NO4	Aryloxyphenoxy propionic acid/ester	Herbisit
Heptenophos	C9H12ClO4P	Organik fosforular	İnsektisit
Hexaconazole	C14H17Cl2N3O	Triazololler	Fungisit
Hexaflumuron	C16H8Cl2F6N2O3	Hexaflumuron	İnsektisit
Hexaflumuron	C16H7Cl2F5N2O3		İnsektisit
Hexythiazox	C17H21ClN2O2S		Akarisit, İnsektisit
Imazalil	C14H14Cl2N2O	Imidazolinone	Fungisit
Imazamox	C15H19N3O4	Imidazolinone	Herbisit
Imazapic	C14H17N3O3	Imidazolinone	Herbisit
Imazaquin	C17H17N3O3	Imidazolinone	Herbisit
Imazethapyr	C15H19N3O3	Imidazolinone	Herbisit
Imidacloprid	C9H10ClN5O2	Neonicotinoid	İnsektisit
Indoxacarb	C22H17ClF3N3O7	Oxadiazine	İnsektisit
Iodosulfuron-methyl	C14H14IN5O6S	Triazinylsulfonylurea	Herbisit
Ioxynil	C7H3I2NO	Hydroxybenzonitrile	Herbisit
Iprovalicarb	C18H28N2O3	Karbamat	Fungisit
Isofenphos	C15H24NO4PS	Organik Fosforlu	İnsektisit
Isoprothiolane	C12H18O4S2	Phosphorothiolate	Fungisit, Büyüme Düzenleyici
Isoproturon	C12H18N2O	Urea	Herbisit
Isoxaben	C18H24N2O4	Benzamide	Herbisit
Isoxaflutole	C15H12F3NO4S	Isoxazole	Herbisit
Kresoxim-methyl	C18H19NO4	Strobilurin	Fungisit
Kresoxim-methyl	C17H14O3		Fungisit
Lactofen	C19H15ClF3NO7	Diphenyl ether	Herbisit
Lenacil	C13H18N2O2	Uracil	Herbisit
Linuron	C9H10Cl2N2O2	Urea	Herbisit

Malaoxon	C10H19O7PS	Organik Fosforlu	İnsektisit
Malathion	C10H19O6PS2	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
MCPA	C9H9ClO3	Aryloxyalkanoic acid/ester	Herbisit
MCPB	C11H13ClO3	Aryloxyalkanoic acid/ester	Herbisit
MCPB	C7H7ClO		Herbisit
Mecarbam	C10H20NO5PS2	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Mecarbam	C6H11O3PS2	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Mecoprop	C10H11ClO3		Herbisit
Mepanipyrim	C14H13N3	Anilinopyrimidine	Fungisit
Mephospholan	C8H16NO3PS2	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Mepronil	C17H19NO2	Oxathiin	Fungisit
Mesosulfuron-methyl	C17H21N5O9S2	Pyrimidinyl sulfonylurea	Herbisit
Metamitron	C10H10N4O	Triazinone	Herbisit
Metazachlor	C14H16ClN3O	Chloroacetamide	Herbisit
Metconazole	C17H22ClN3O	Triazole	Fungisit
Methabenzthiazuron	C10H11N3OS	Urea	Herbisit
Methacrifos	C7H13O5PS	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Methamidophos	C2H8NO2PS	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Methidathion	C6H11N2O4PS3	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Methiocarb	C11H15NO2S	Karbamat, N-methyl	Akarisit, İnsektisit, Mollusisit, Repellent
Methiocarb	C9H12OS	Karbamat, N-methyl	İnsektisit
Methiocarb-sulfoxide	C11H15NO3S	Karbamat, N-methyl	
Methoxyfenozide	C22H28N2O3	Diacylhydrazine	İnsektisit
Metolachlor	C15H22ClNO2	Chloroacetamide	Herbisit
Metsulfuron-methyl	C14H15N5O6S	Triazinylsulfonylurea	Herbisit
Mevinphos	C7H13O6P	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Mevinphos	C6H9O5P	Organik Fosforlu	İnsektisit
Molinate	C9H17NOS	ThioKarbamat	Herbisit
Monocrotophos	C7H14NO5P	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Monolinuron	C9H11ClN2O2	Urea	Herbisit
Monuron	C9H11ClN2O	Phenylurea	Herbisit
Myclobutanil	C15H17ClN4	Triazole	Fungisit
Napropamide	C17H21NO2	Alkanamide	Herbisit
Nicosulfuron	C15H18N6O6S	Pyrimidinyl sulfonylurea	Herbisit

Nuarimol	C17H12ClFN2O	Pyrimidinler	Fungisit
Oxadiazyl	C15H14Cl2N2O3	Oxadiazole	Herbisit
Oxadiazon	C15H18Cl2N2O3	Oxadiazole	Herbisit
Oxadixyl	C12H14N2O2	Amin ve amidler	Fungisit
Oxasulfuron	C17H18N4O6S	Pyrimidinyl sulfonilurea	Herbisit
Oxycarboxin	C12H13NO4S	Amin ve amidler	Fungisit
Paclobutrazol	C15H20ClN3O	Triazole	Büyüme Düzenleyici
Paraoxon-ethyl	C10H14NO6P	Organik Fosforlu	İnsektisit
Penconazole	C13H15Cl2N3	Triazololler	Fungisit
Pencycuron	C19H21ClN2O	Phenylurea	Fungisit
Pendimentalin	C13H19N3O4	Dinitroaniline	Herbisit
Pendimentalin	C8H9N3O4		Herbisit
Phenmedipham	C16H16N2O4	Bis-Karbamat	Herbisit
Phenothrin	C23H26O3	Pyrethroid	İnsektisit
Phenthoate	C12H17O4PS2	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Phentiopyrad	C16H20F3N3OS		Fungisit
Phosalone	C12H15ClNO4PS2	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Phosmet	C11H12NO4PS2	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Phosmet	C9H5NO2	Organik Fosforlu	İnsektisit
Phosphamidon	C10H19ClNO5P	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Phoxim	C12H15N2O3PS	Organik Fosforlu	İnsektisit
Phoxim	C8H4N2	Organik Fosforlu	
Picolinafen	C19H12F4N2O2	Pyridinecarboxamide	Herbisit
Picoxystrobin	C18H16F3NO4	Strobilurin	Fungisit
Picoxystrobin	C12H12O3	Strobilurin	Fungisit
Pirimicarb	C11H18N4O2	Karbamat	İnsektisit
Pirimiphos-methyl	C11H20N3O3PS	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Prochloraz	C15H16Cl3N3O2	Imidazole	Fungisit
Profenofos	C11H15BrClO3PS	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Promecarb	C12H17NO2	Karbamat	İnsektisit
Prometryn	C10H19N5S	Triazine	Herbisit
Propachlor	C11H14ClNO	Chloroacetamide	Herbisit
Propamocarb	C9H20N2O2	Karbamat	Fungisit
Propanil	C9H9Cl2NO	Anilide	Herbisit
Propanil-neg	C9H9Cl2NO	Anilide	Herbisit
Propaquizafop	C22H22ClN3O5	Aryloxyphenoxy propionic acid/ester	Herbisit
Propargite	C19H26O4S	Kükürtlüler	Akarisit

Propazine	C9H16ClN5	Triazine	Herbisit
Propham	C10H13NO2		
Propiconazole	C15H17Cl2N3O2	Triazole	Fungusit
Propisochlor	C15H22ClNO2	Chloroacetamide	Herbisit
Propisochlor	C12H14ClNO		
Propoxur	C11H15NO3	Karbamat	İnsektisit
Propoxycarbazon	C15H18N4O7S	Triazolone	Herbisit
Propyzamide	C12H11Cl2NO	Benzamide	Herbisit
Prosulfocarb	C14H21NOS	ThioKarbamat	Herbisit
Prosulfuron	C15H16F3N5O4S	Triazinylsulfonylurea	Herbisit
Prothioconazole	C14H15Cl2N3OS	Triazole	Fungusit
Pyraclostrobin	C19H18ClN3O4	Strobilurin	Fungusit
Pyraflufen-ethyl	C15H13Cl2F3N2O4	Phenylpyrazole	Herbisit
Pyrasulfotole	C14H13F3N2O4S	Benzoylpyrazole	Herbisit
Pyrazophos	C14H20N3O5PS	Phosphorothiolate	Fungusit
Pyridaben	C19H25ClN2OS		Akarisit, İnsektisit
Pyridaphenthion	C14H17N2O4PS	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Pyridate	C19H23ClN2O2S	Phenylpyridazine	Herbisit
Pyrimethanil	C12H13N3	Anilinopyrimidine	Fungusit
Pyriproxyfen	C20H19NO3	Juvenile hormon mimic	İnsektisit
Pyroxsulam	C14H13F3N6O5S	Sulfonamide	Herbisit
Quinalphos	C12H15N2O3PS	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Quinmerac	C11H8ClNO2	Quinolinecarboxylic acid	Herbisit
Quinoxifen	C15H8Cl2FNO	Quinoline	Fungusit
Quizalofop-P-Ethyl	C19H17ClN2O4		Herbisit
Resmethrin	C22H26O3	Pyrethroid	İnsektisit
Rimsulfuron	C14H17N5O7S2	Pyrimidinyl sulfonylurea	Herbisit
Rotenone	C23H22O6		Akarisit, İnsektisit
Spinosad A	C41H65NO10	Spinosyn	İnsektisit
Spinosad D	C42H67NO10	Spinosyn	İnsektisit
Spirodiclofen	C21H24Cl2O4	Tetronic acid	Akarisit, İnsektisit
Spirotetramat	C21H27NO5		İnsektisit
Spiroxamine	C18H35NO2	Morpholine	Fungusit
Sulfosulfuron	C16H18N6O7S2	Pyrimidinyl sulfonylurea	Herbisit
Tebuconazole	C16H22ClN3O	Triazole	Fungusit
Tebufenozide	C22H28N2O2	Diacylhydrazine	İnsektisit
Tebufenpyrad	C18H24ClN3O	Pyrazole	Akarisit

Teflubenzuron	C14H6Cl2F4N2O2	Benzoylurea	İnsektisit
Tepraloxydim	C17H24ClNO4	Cyclohexanedione oxime	Herbisit
Terbuthylazine	C9H16ClN5	Triazine	Herbisit
Terbutryn	C10H19N5S	Triazine	Herbisit
Tetraconazole	C13H11Cl2F4N3O	Triazole	Fungisit
Thiabendazole	C10H7N3S	Benzimidazole	Fungisit
Thiacloprid	C10H9ClN4S	Neonicotinoid	İnsektisit
Thiamethoxam	C8H10ClN5O3S	Neonicotinoid	İnsektisit
Thifensulfuron-methyl	C12H13N5O6S2	Triazinylsulfonyl urea	Herbisit
Thiobencarb	C12H16ClNOS	Thio Karbamat	Herbisit
Thiodicarb	C10H18N4O4S3	Oxime Karbamat	İnsektisit, Mollusisit
Thiophanate-methyl	C12H14N4O4S2	Benzimidazoller	Fungisit
Tolyfluanid	C10H13Cl2FN2O2S2	Sulphamide	Fungisit
Tolyfluanid	C8H6Cl2FNS		Mikrobiosit
Topramezone	C16H17N3O5S	Benzoylpyrazole	Herbisit
Tralkoxydim	C20H27NO3	Cyclohexanedione oxime	Herbisit
Triadimefon	C14H16ClN3O2	Triazoller	Fungisit
Triadimenol	C14H18ClN3O2	Triazoller	Fungisit
Triasulfuron	C14H16ClN5O5S	Triazinylsulfonyl urea	Herbisit
Triazophos	C12H16N3O3PS	Organik Fosforlu	Akarisit, İnsektisit, Nematisit
Tricyclazole	C9H7N3S	Reductase	Fungisit
Tridemorph	C19H39NO	Morpholine	Fungisit
Trifloxystrobin	C20H19F3N2O4	Strobilurin	Fungisit
Triflumizole	C15H15ClF3N3O	Imidazole	Fungisit
Triflumuron	C15H10ClF3N2O3	Benzoylurea	İnsektisit
Triticonazole	C17H20ClN3O	Triazole	Fungisit
Tritosulfuron	C13H9F6N5O4S	Sulfonylurea	Herbisit
Valifenalate	C19H27ClN2O5		Fungisit
Zoxamide	C14H16Cl3NO2	Benzamide	Fungisit

EK 2: GC-MS/MS Cihazında Taranan Aktif Maddeler ve Özellikleri

Aktif Madde	Kimyasal Formül	Kimyasal Grubu	Kullanım Amacı
Acrinathrin-1	C ₂₆ H ₂₁ F ₆ N ₅ O ₅	Pyrethroid	Akarisit, İnsektisit
Acrinathrin-2	C ₂₆ H ₂₁ F ₆ N ₅ O ₅	Pyrethroid	Akarisit, İnsektisit
Aldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	Pyrethroid	Akarisit, İnsektisit
alfa-Endosulfan	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	Cyclodiene, organik klorlu	İnsektisit
alpha-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	Organik klorlu	Akarisit, İnsektisit
Benfluralin	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	Organik klorlu	İnsektisit
beta-Endosulfan	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	Dinitroaniline	Herbisit
beta-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	Organik klorlu	Akarisit, İnsektisit
Bifenox	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ N ₅ O ₅	Organik klorlu	İnsektisit
Bifenthrin	C ₂₃ H ₂₂ Cl ₂ F ₃ O ₂	Diphenyl ether	Herbisit
Biphenyl	C ₁₂ H ₁₀	Pyrethroidler	Akarisit, İnsektisit
Bromophos	C ₈ H ₈ BrCl ₂ O ₃ PS	Organik fosforlu	Herbisit
Bromophos-ethyl	C ₁₀ H ₁₂ BrCl ₂ O ₃ PS	Organik fosforlu	İnsektisit
Bromopropylate	C ₁₇ H ₁₆ Br ₂ O ₃	Organik fosforlu	İnsektisit
Bromuconazole-1	C ₁₃ H ₁₂ BrCl ₂ H ₃ O	Halojen ve oksijenliler, benzilate	Akarisit
Bromuconazole-2	C ₁₃ H ₁₂ BrCl ₂ H ₃ O	Triazole	Fungisit
Captan	C ₉ H ₈ Cl ₃ N ₂ O ₂ S	Triazole	Fungisit
Chinomethionat	C ₁₀ H ₆ N ₂ O ₂ S	Dikarboksimit pytalimit	Fungisit
Chlorbufam	C ₁₁ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	Kükürtlüler	Fungisit, akarisit
Chlorfenapyr	C ₁₅ H ₁₁ BrCl ₂ F ₃ N ₂ O	Karbamat	Herbisit
Chloridazon	C ₁₀ H ₈ Cl ₂ N ₃ O	Pyrazole	Akarisit, İnsektisit
Chlorothalonil	C ₈ Cl ₄ N ₂	Pyridazinone	Herbisit
Chlorpropham	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₂	Nitro bileşikleri	Fungisit
Chlorpyrifos	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ N ₃ O ₃ PS	Karbamat	Herbisit, Büyüme Düzenleyici
Chlorpyrifos-methyl	C ₇ H ₇ Cl ₃ N ₃ O ₃ PS	Organik fosforlu	İnsektisit
Chlorthal-dimethyl	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₄ O ₄	Organik fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Chlorthiamid	C ₇ H ₅ Cl ₂ N ₂ S	Benzenedicarboxylic acid/ester	Herbisit
Cinidon-ethyl	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₂ O ₄	Benzonitrile	Herbisit
Cyfluthrin-1	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ F ₂ N ₃ O ₃	Pyrethroidler	İnsektisit
Cyfluthrin-2	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ F ₂ N ₃ O ₃	Pyrethroidler	İnsektisit
Cyfluthrin-3	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ F ₂ N ₃ O ₃	Pyrethroidler	İnsektisit
Cyfluthrin-4	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ F ₂ N ₃ O ₃	Pyrethroidler	İnsektisit
Cyhalofop-butyl	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ Sn	Pyrethroidler	İnsektisit

Cyhalothrin-1	C23H19ClF3NO3	Aryloxyphenoxy propionic acid/ester	Herbisit
Cyhalothrin-2	C23H19ClF3NO3	Pyrethroidler	İnsektisit
Cypermethrin-1	C22H19Cl2NO3	Pyrethroidler	İnsektisit
Cypermethrin-2	C22H19Cl2NO3	Pyrethroidler	İnsektisit
Cypermethrin-3	C22H19Cl2NO3	Pyrethroidler	İnsektisit
Cypermethrin-4	C22H19Cl2NO3	Pyrethroidler	İnsektisit
Cyprodinil	C14H15N3	Pyrethroidler	İnsektisit
Dazomet	C5H10N2S2	Anilinopyrimidin	Fungisit
delta-HCH	C6H6Cl6	Organik klorlu	Nematisit, İnsektisit, Fungisit, Herbisit
Deltamethrin-1	C22H19Br2NO3	Organik klorlu	İnsektisit
Deltamethrin-2	C22H19Br2NO3	Pyrethroidler	İnsektisit
Di-allate-1	C10H17Cl2NOS	Pyrethroidler	İnsektisit
Di-allate-2	C10H17Cl2NOS	ThioKarbamat	Akarisit, Herbisit
Dichlorvos	C4H7Cl2O4P	ThioKarbamat	Akarisit, Herbisit
Diclofop-methyl	C16H14Cl2O4	Organik fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Dicofol (dichlorobenzofuran)	C14H9Cl5O	Aryloxyphenoxy propionic acid/ester	Herbisit
Dicrotophos	C8H16NO5P	Halojen ve oksijenliler	Akarisit
Dieldrin	C12H8Cl6O	Organik fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Diethofencarb	C14H21NO4	Cyclodiene, organik fosforlu	İnsektisit
Diflufenican	C19H11F5N2O2		
Dimethoate	C5H12NO3PS2	Pyridine carboxamide	Herbisit
Diniconazole	C15H17Cl2N3O		
Dinobuton	C14H18N2O7	Triazololler	Fungisit
Diphenylamine	C12H11N		Fungisit, Akarisit
Diphenylphenol			Fungisit
Disulfoton	C8H19O2PS3	Organik fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Endosulfan sulfate	C9H6Cl6O4S	Organik klorlu	İnsektisit
Endrin	C12H8Cl6O	Organik klorlu	İnsektisit
EPN	C14H14NO4PS	Organik fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Ethalfuralin	C13H14F3N3O4	Dinitroaniline	Herbisit
Etofenprox	C25H28O3	Pyrethroid, non-ester	İnsektisit
Etridiazole	C5H5Cl3N2OS	Aromatik hidrokarbon	Fungisit
Famoxadone	C22H18N2O4	Strobilurin	Fungisit
Fenarimol	C17H12Cl2N2O	Pyrimidinler	Fungisit
Fenitrothion	C9H12NO5PS	Organik fosforlu	İnsektisit

Fenpropathrin	C22H23NO3	Pyrethroidler	Akarisit, İnsektisit
Fenthion	C10H15O3PS2	Organik fosforlu	İnsektisit
Fenvalerate-1	C25H22ClNO3	Pyrethroidler	İnsektisit, Akarisit, İksodisit
Fenvalerate-2	C25H22ClNO3	Pyrethroidler	İnsektisit, Akarisit, İksodisit
Flucythrinate-1	C26H23F2NO4	Pyrethroid	İnsektisit
Flucythrinate-2	C26H23F2NO4	Pyrethroid	İnsektisit
Flumioxazin	C19H15FN2O4	Phthalimide	Herbisit
Flurochloridone	C12H10Cl2F3NO		Herbisit
Fluvalinate-1	C26H22ClF3N2O3	Pyrethroid	Akarisit, İnsektisit
Fluvalinate-2	C26H22ClF3N2O3	Pyrethroid	Akarisit, İnsektisit
Folpet	C9H4Cl3NO2S	Dikarboksimit pytalimit	Fungisit
Fonofos	C10H15OPS2	Organik fosforlu	İnsektisit
Formothion	C6H12NO4PS2	Organik fosforlu	İnsektisit
Fuberidazole	C11H8N2O		
gamma-HCH (Lindane)	C6H6Cl6	Organik klorlu	İnsektisit
Heptachlor	C10H5Cl7	Cyclodiene, organochlorine	İnsektisit
Heptachlor-endo- epoxide	C10H5Cl7O	Organik klorlu	İnsektisit
Heptachlor-exo- epoxide	C10H5Cl7O	Organik klorlu	İnsektisit
Hexachlorobenzene	C6Cl6	Organik klorlu	Fungisit
Indoxacarb	C22H17ClF3N3O7	Oxadiazine	İnsektisit
Iprodione	C13H13Cl2N3O3	Dicarboximide	Fungisit
Metalaxyl	C15H21NO4	Amin ve amidler	Fungisit
Methacrifos	C7H13O5PS	Organik fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Methomyl	C5H10N2O2S	Oximebamate	Akarisit, İnsektisit
Methoxychlor	C16H15Cl3O2	Organik klorlu	İnsektisit
Mevinphos	C7H13O6P	Organik fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Monocrotophos	C7H14NO5P	Organik fosforlu	Akarisit, İnsektisit
o,p'-DDD	C14H10Cl4	Organik klorlu	İnsektisit
o,p'-DDE	C14H8Cl4	Organik klorlu	İnsektisit
o,p'-DDT	C14H9Cl5	Organik klorlu	İnsektisit
Oxadiazon,	C15H18Cl2N2O3	Oxadiazole	Herbisit
Oxyfluorfen	C15H11ClF3NO4	Diphenyl ether	Herbisit
p,p'-DDD	C14H10Cl4	Organik klorlu	İnsektisit
p,p'-DDE	C14H8Cl4	Organik klorlu	İnsektisit
p,p'-DDT	C14H9Cl5	Organik klorlu	İnsektisit

Parathion	C10H14NO5PS	Organik fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Parathion-methyl	C8H10NO5PS	Organik fosforlu	İnsektisit
Pendimethalin	C13H19N3O4	Dinitroaniline	Herbisit
Permethrin-1	C21H20Cl2O3	Pyrethroid	İnsektisit
Permethrin-2	C21H20Cl2O3	Pyrethroid	İnsektisit
Phorate	C7H17O2PS3	Organik fosforlu	İnsektisit, Akarisit, Nematisit
Picolinafen	C19H12F4N2O2	Pyridine carboxamide	Herbisit
Prochloraz	C15H16Cl3N3O2	Imidazole	Fungisit
Procymidone	C13H11Cl2NO2	Dikarboksimi tpytalimit	Fungisit
Propham	C10H13NO2	Karbamat	Büyüme Düzenleyici, Fungisit
Propisochlor	C15H22ClNO2	Chloroacetamide	Herbisit
Propyzamide	C12H11Cl2NO	Benzamide	Herbisit
Prothiofos	C11H15Cl2O2PS2	Organik fosforlu	İnsektisit
Quintozene	C6Cl5NO2	Organik klorlu	Fungisit
Spirodiclofen	C25H24Cl2O4	Tetronic acid	Akarisit, İnsektisit
Tecnazene	C6HCl4NO2	Aromatik hidrokarbon	Büyüme Düzenleyici, Fungisit
Tetrachlorvinphos	C10H9Cl4O4P	Organik fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Tetradifon	C12H6Cl4O2S	Kükürtlüler	Akarisit
Tetrasul	C12H6Cl4S		Akarisit
Thiometon	C6H15O2PS3	Organik fosforlu	Akarisit, İnsektisit
Tolclofos-methyl	C9H11Cl2O3PS	Aromatik hidrokarbon	Fungisit
Tri-allate	C10H16Cl3NOS	ThioKarbamat	Herbisit
Trifluralin	C13H16F3N3O4	Dinitroaniline	Herbisit
Vinclozolin	C12H9Cl2NO3	Dikarboksimit pytalimit	Fungisit

EK 3: Aktif Maddelerin Orbitrap Cihazındaki Özellikleri

Aktif Madde	Alınma Zamanı (dk)	Bağlanma Ürünü (Adduct)	Ana İyon (Extracted Mass)	Doğrulama İyonu (Confirm Extracted)	İyonlaşma Enerjisi (Collision Energy)	Geri Kazanım (%Recovery)
2.4-D	6.28	M-H	218.96212	160.95664	25	104.08
2.4-D	6.28	M-C2H3O2	160.95664	160.95664	25	104.08
2.4-DB	7.92	M-H	246.99342	124.97964	25	98.72
2.4-DB	7.94	M-C4H7O2	160.95664	124.97964	25	98.72
Acephate	4.77	M-C2H2N	142.99263	112.99981	25	108.02
Acetamiprid	5.83	M+H	223.0745	126.01052	25	108.63
Acetochlor	10.27	M+H	224.08367	133.08861	25	96.53
Acibenzolar-S-methyl	8.91	M+H	210.99943	91.05418	25	88.26
Alachlor	9.61	M-CH3OH	238.09932	162.12772	25	96.88
Aldicarb	6.33	M-C2H4NO2	116.05285	100.02154	25	97.55
Aldicarb-sulfone	5.83	M+H	223.0747	86.06004	25	112.48
Aramite	12.07	M+NH4	352.13493	191.14304	25	112.82
Aramite	6.85	M-C2H5ClO3S	191.14304	191.14304	25	112.82
Asulam	3.77	M+H	231.0434	108.04439	25	99.60
Atrazine	7.79	M+H	216.10105	174.05413	25	100.07
Azinphos-ethyl	9.75	M-C3H4O	289.01031	132.04439	25	90.58
Azinphos-methyl	8.48	M-C2H7O2N2PS2	132.04439	124.98194	25	95.97
Azoxystrobin	8.81	M+H	404.1241	372.09785	25	95.74
Benalaxyl	10.41	M+H	326.17507	148.11202	25	104.38
Bensulfuron-methyl	7.88	M+H	411.0969	149.05974	25	110.02
Bentazone	5.33	M-H	239.04959	197.00264	25	77.96

Bifenazate	9.51	M+H	301.15467	170.09644	25	101.73
Bitertanol	10.84	M+H	338.1863	99.08043	25	94.67
Bitertanol	10.84	M-C ₂ H ₃ N ₃	269.15361	99.08043	25	94.67
Bixafen	10.27	M+H	414.03823	394.03116	25	106.59
Boscalid	8.94	M+H	343.03994	307.06315	25	105.96
Bromoxynil	5.82	M-H	273.85086	275.84822	25	100.94
Bromuconazole	10.06	M+H	375.96136	158.97634	25	82.10
Bupirimate	10.08	M+H	317.16419	166.09741	25	107.40
Buprofezin	12.01	M+H	306.16346	116.05283	25	105.85
Butralin	12.85	M+H	296.16048	240.09788	25	83.80
Butylate	11.42	M+H	218.15731	57.007	25	111.34
Cadusafos	10.94	M+H	271.09498	130.93842	25	97.34
Carbaryl	7.4	M+H	202.08626	145.06477	25	95.92
Carbendazim	6.18	M+H	192.07675	160.05045	25	109.03
Carbetamide	6.61	M+H	237.12337	120.04439	25	100.24
Carbofuran	6.93	M+H	222.11247	123.04395	25	92.08
Carbosulfan	6.93	M-C ₈ H ₁₇ NS	222.11247	123.04395	25	92.08
Carboxin	7.28	M+H	236.07398	143.01614	25	94.64
Carfentrazone-ethyl	10.32	M+NH ₄	429.07026	366.00175	25	95.07
Chlorantraniliprole	8.27	M+H	481.97807	285.9194	25	96.36
Chlorfenvinphos	10.51	M+H	358.97681	127.01535	25	101.53
Chlorfenvinphos	10.84	M-C ₈ H ₃ Cl ₃	155.04677	98.98408	25	101.53
Chloridazon	5.89	M+H	222.04287	222.04287	25	91.25
Chlorotoluron	7.6	M+H	213.07892	72.04444	25	92.20

Chloroxuron	9.44	M+H	291.08948	72.04444	25	95.37
Chlorsulfuron	5.64	M+H	358.03713	141.0769	25	111.30
Chromafenozone	9.51	M+H	395.23292	175.07536	25	103.30
Chromafenozone	9.51	M-C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O	175.07536	175.07536	25	103.30
Cinidon-ethyl	12.19	M+H	394.06074	348.01856	25	81.10
Clethodim	8.89	M+H	360.13947	164.07065	25	111.12
Clodinafop-Propargyl- ester	10.44	M+H	350.05899	266.03773	25	106.56
Clofentezine	11.27	M+H	303.01988	138.01044	25	93.12
Clomazone	8.36	M+H	240.07858	125.01525	25	98.00
Clothianidin	5.7	M+H	250.016	169.0542	25	106.89
Cyazofamid	9.98	M+H	325.05205	108.01141	25	95.14
Cyclanilide	7.15	M-H	271.98867	159.97289	25	85.68
Cycloate	10.92	M+H	216.14166	83.08543	25	101.15
Cycloxydim	9.12	M+H	326.17844	180.10181	25	112.48
Cyflufenamid	11.08	M+H	413.1283	295.08612	25	107.20
Cyproconazole	9.37	M+H	292.12112	70.04001	25	104.87
Cyprodinil	10.49	M+H	226.13387	226.13387	25	93.50
Dazomet	7.19	M+H	163.03582	90.03705	25	78.30
Demeton-S-Methyl- Sulfone	5.32	M+H	263.01713	169.00815	25	99.03
Demeton-S-methyl- Sulfoxide	5.23	M+H	247.02221	169.00828	25	112.89
Desmedipham	8.34	M+NH ₄	318.14483	136.03925	25	102.06
Diallate	11.35	M+H	270.04807	86.06004	25	79.90

Diazinon	10.58	M+H	305.10833	169.07942	25	92.46
Dichlofluanid	9.7	M+H	332.96958	123.01361	25	95.02
Dichlorprop	6.77	M-H	232.97777	160.95664	25	112.14
Dichlorprop	7.94	M-C ₃ H ₄ O ₂	160.95664	160.95664	25	112.14
Dichlorvos	6.85	M+H	220.95318	127.01547	25	76.20
Diclofop	8.97	M-H	325.00399	252.98323	25	95.70
Dicrotophos	5.49	M+H	238.08389	72.04435	25	99.19
Diethofencarb	8.62	M+H	268.15433	152.07062	25	96.89
Diethofencarb	8.62	M-C ₃ H ₆	226.10738	152.07062	25	96.89
Difenoconazole	11.16	M+H	406.07197	251.00261	25	101.34
Diflubenzuron	10.13	M+H	311.03934	158.0412	25	92.87
Diflubenzuron neg	10.14	M-H	309.02478	289.01874	25	92.87
Diflufenican	11.59	M+H	395.08135	266.04234	25	106.10
Dimethachlor	8.05	M+H	256.10988	224.08367	25	103.12
Dimethenamid	8.65	M+H	276.08195	244.05572	25	109.44
Dimethoate	5.85	M+H	230.0069	142.99228	25	99.10
Dimethomorph	9.06	M+H	388.13101	301.0626	25	106.52
Dimoxystrobin	10.2	M+H	327.17032	116.04951	25	105.61
Dimoxystrobin	10.2	M-C ₈ H ₁₀ O	205.09715	116.04951	25	105.61
Diniconazole	10.92	M+H	326.08214	70.04001	25	111.36
Dinoseb	7.51	M-H	239.06734	194.04578	25	94.37
Dinotefuran	5.03	M+H	203.11387	73.06344	25	96.58
Dinoterb	7.51	M-H	239.06734	207.04101	25	92.56

Dioxathion	12.06	M-C4H10O2PS2	271.02221	114.96137	25	92.70
Diphenamid	8.15	M+H	240.13829	134.09631	25	112.19
Disulfoton	11.06	M-C4H11O2PS2	89.04195	88.03412	25	97.63
Disulfoton-Sulfone	7.69	M+H	307.02558	114.96143	25	97.63
Disulfoton-Sulfoxide	7.52	M+H	291.03067	156.95412	25	97.63
Diuron	8.07	M+H	233.02429	72.04439	25	105.68
DMST	7.05	M+H	215.08487	106.06513	25	109.68
DNOC	5.72	M-H	197.02039	180.01765	25	88.43
Dodine	11.63	M-C2H4O2	228.24342	228.24342	25	76.95
Epoxiconazole	9.8	M+H	330.08039	121.04473	25	108.78
EPTC	9.92	M+H	190.12601	128.1068	25	96.46
Ethiofencarb	8.81	M+H	226.08963	107.04935	25	87.67
Ethiofencarb	7.4	M-C4H9ONS	107.04914	107.04914	25	87.67
Ethion	12.38	M+H	384.99489	142.93838	25	114.08
Ethion	12.38	M-C4H11O2PS2	199.00108	142.93843	25	114.08
Ethirimol	7.79	M+H	210.16009	140.107	25	95.14
Ethofumesate	8.72	M+NH4	304.12132	241.0529	25	95.92
Ethoprophos	9.53	M+H	243.06368	130.93844	25	111.49
Ethoxyquin	9.67	M+H	218.15394	174.09123	25	86.12
Ethoxysulfuron	6.88	M+H	399.0969	261.02874	25	101.08
Etofenprox	14.26	M+NH4	394.23767	177.12731	25	108.96
Etoxazole	12.76	M+H	360.17696	141.01445	25	113.33
Famoxadone	10.84	M+NH4	392.16048	238.10985	25	99.07
Famoxadone	10.84	M-CO2	331.1441	93.0572	25	99.07

Fenamidone	8.86	M+H	312.11651	92.04947	25	91.09
Fenamiphos	9.91	M+H	304.11308	217.00832	25	103.50
Fenamiphos-sulfone	7.05	M+H	336.10291	266.02462	25	85.24
Fenamiphos-sulfoxide	6.88	M+H	320.10799	171.04738	25	85.24
Fenarimol	9.61	M+H	331.03994	268.05198	25	107.09
Fenazaquin	13.16	M+H	307.18049	161.13248	25	104.96
Fenbuconazole	9.94	M+H	337.12145	70.04001	25	89.74
Fenhexamid	6.49	M+H	302.07091	97.10119	25	99.02
Fenoxaprop-ethyl	11.71	M+H	362.07898	288.04214	25	113.14
Fenpropidin	9.43	M+H	274.25293	274.25293	25	96.04
Fenthion	10.66	M+H	279.0273	169.01365	25	102.56
Fenthion-sulfone	7.47	M+H	311.01713	142.99263	25	99.60
Fenthion-sulfoxide	7.17	M+H	295.02221	279.99898	25	99.60
Fipronil	10.19	M-H	434.93143	329.96033	25	97.74
Florasulam	5.75	M+H	360.03727	129.03825	25	99.14
Fluazifop-P-butyl	11.88	M+H	384.14172	282.07327	25	91.69
Fluazinam	11.98	M-H	462.9441	415.94388	25	107.97
Flubendiamide	10.35	M-C10H8NF7	407.9761	273.93615	25	105.42
Flucycloxuron	12.81	M+H	484.1234	132.04439	25	110.43
Flucycloxuron	12.83	M-C10H10ClNO	289.07831	132.04425	25	110.43
Fludioxonil	9.21	M-H	247.03246	247.03246	25	100.84
Flufenacet	9.6	M+H	364.07374	152.05052	25	96.95
Flufenoxuron	13	M+H	489.04352	158.04121	25	109.32
Flumetsulam	5.39	M+H	326.05178	129.03836	25	95.85

Flumioxazine	8.41	M+H	355.10886	355.10886	25	99.26
Fluometuron	7.55	M+H	233.08962	72.0444	25	111.96
Fluopicolide	9.15	M+H	382.97271	174.95248	25	106.29
Fluopyram	9.51	M+H	397.05369	208.01347	25	99.91
Fluoroglycofen Ethyl	11.7	M+NH4	465.06709	343.99265	25	101.52
Fluoxastrobin	9.82	M+H	459.0866	427.06051	25	107.77
Flupyrsulfuron-methyl	6.52	M+H	466.06388	182.05589	25	115.94
Flurochloridone	9.44	M+H	312.01643	292.00937	25	101.73
Flurtamone	8.84	M+H	334.10494	334.10494	25	102.40
Flusilazole	10.03	M+H	316.10761	187.05846	25	79.75
Flutolanil	9.18	M+H	324.12059	262.06761	25	99.25
Flutriafol	7.95	M+H	302.10995	70.04001	25	101.66
Fluxapyroxad	9.25	M+H	382.09733	342.08445	25	113.64
Fomesafen-neg	8.02	M-H	436.98274	436.98274	25	104.36
Fonofos	10.63	M+H	247.03747	108.98709	25	104.34
Foramsulfuron	6.3	M+H	453.11869	182.05608	25	108.44
Forchlorfenuron	8.08	M+H	248.05852	129.02136	25	100.38
Formetanate	5.11	M+H	222.1237	165.10228	25	91.78
Fuberidazole	6.85	M+H	185.07094	157.07605	25	88.68
Furathiocarb	11.75	M+H	383.16352	195.04735	25	92.44
Haloxypop-R-Methyl	11.33	M+H	376.0558	316.03448	25	98.23
Heptenophos	8.02	M+H	251.02345	127.01525	25	102.42
Hexaconazole	10.6	M+H	314.08214	70.04001	25	90.88
Hexaflumuron	11.93	M-H	458.97434	438.96811	25	104.04

Hexaflumuron	11.93	M-FH	438.96811	275.96131	25	104.04
Hexythiazox	12.35	M+H	353.1085	228.02449	25	111.07
Imazalil	10.25	M+H	297.0556	158.97624	25	117.02
Imazamox	5.06	M+H	306.14483	261.12283	25	99.21
Imazapic	5.06	M+H	276.13427	231.11258	25	88.98
Imazaquin	5.59	M+H	312.13427	312.13427	25	94.51
Imazethapyr	5.32	M+H	290.14992	245.12815	25	108.34
Imidacloprid	5.58	M+H	256.05958	175.09777	25	103.96
Indoxacarb	11.49	M+H	528.07799	218.04212	25	80.88
Iodosulfuron-methyl	6.19	M+H	507.97822	167.0563	25	102.29
Ioxynil	6.36	M-H	369.82312	126.90502	25	106.44
Iprovalicarb	9.32	M+H	321.21727	119.08551	25	96.52
Isofenphos	10.9	M-C6H14N	245.00319	216.97175	25	101.71
Isoprothiolane	9.15	M+H	291.07193	188.96745	25	113.74
Isoproturon	7.84	M+H	207.14919	72.04444	25	107.24
Isoxaben	10.75	M+H	333.18088	165.05475	25	96.50
Isoxaflutole	7.99	M-H	358.03664	78.98594	25	114.70
Kresoxim-methyl	10.37	M+H	314.13868	116.04942	25	91.43
Kresoxim-methyl	10.37	M-CNO5	267.10157	116.04942	25	91.43
Lactofen	12.16	M+NH4	479.08274	343.99313	25	102.82
Lenacil	7.76	M+H	235.1441	153.06585	25	92.52
Linuron	8.77	M+H	249.01921	159.97155	25	109.27
Malaoxon	6.97	M+H	315.06619	99.00766	25	89.45
Malathion	9.2	M+H	331.04334	99.00762	25	91.40

MCPA	6.25	M-H	199.01674	141.01127	25	93.69
MCPB	7.8	M-H	227.04805	141.01127	25	88.94
MCPB	7.99	M-C4H6O2Cl	141.01127	141.01127	25	88.94
Mecarbam	9.7	M+H	330.05933	142.93844	25	107.48
Mecarbam	9.7	M-C4H9O2N	226.996	142.93844	25	107.48
Mecoprop	6.74	M-H	213.0324	141.01127	25	95.07
Mepanipyrim	9.74	M+H	224.11822	224.11822	25	111.52
Mephospholan	6.76	M+H	270.0382	139.95659	25	91.78
Mepronil	9.17	M+H	270.14886	119.0491	25	88.88
Mesosulfuron-methyl	6.67	M+H	504.08535	182.05582	25	99.52
Metamitron	5.79	M+H	203.09274	175.09783	25	105.48
Metazachlor	7.72	M+H	278.10547	134.09643	25	113.68
Metconazole	10.65	M+H	320.15242	70.04001	25	106.8
Methabenzthiazuron	7.78	M+H	222.06956	165.04819	25	92.08
Methacrifos	8.46	M-CH3O	209.00319	142.99239	25	105.04
Methamidophos	3.37	M+H	142.00861	112.01581	25	108.16
Methidathion	8.31	M-C2H6O2PS2	145.00662	85.0397	25	99.46
Methiocarb	8.81	M+H	226.08963	121.06484	25	106.86
Methiocarb	8.81	M-C2H3NO	169.06816	121.06484	25	106.86
Methiocarb-sulfoxide	5.73	M+H	242.08454	185.06305	25	106.86
Methoxyfenozide	9.24	M-C4H7	313.15467	149.05969	25	113.92
Metolachlor	9.65	M+H	284.14118	252.11501	25	97.34
Metsulfuron-methyl	5.49	M+H	382.08158	167.05623	25	110.03
Mevinphos	6.14	M+H	225.05225	127.01547	25	105.98

Mevinphos	6.14	M-CH4O	193.02604	127.01547	25	105.98
Molinate	9.03	M+H	188.11036	126.0913	25	87.24
Monocrotophos	5.4	M+H	224.06824	127.01537	25	115.65
Monolinuron	7.45	M+H	215.05818	126.01048	25	99.19
Monuron	6.93	M+H	199.06327	72.04444	25	103.47
Myclobutanil	9.22	M+H	289.12145	70.04001	25	99.56
Napropamide	9.63	M+H	272.16451	171.08037	25	109.2
Nicosulfuron	5.63	M+H	411.10813	182.05601	25	85.19
Nuarimol	8.72	M+H	315.0695	81.0447	25	97.79
Oxadiargyl	10.9	M+H	341.04542	239.96145	25	99.44
Oxadiazon	12.13	M+H	345.07672	219.95622	25	94.56
Oxadixyl	6.49	M-C2H4O2	219.1128	132.08075	25	86.70
Oxasulfuron	6.02	M+H	407.10198	150.06619	25	96.50
Oxycarboxin	6.04	M+H	268.06381	175.00591	25	99.36
Paclobutrazol	8.93	M+H	294.13677	70.04001	25	78.96
Paraoxon-ethyl	7.67	M+H	276.06315	220.00038	25	97.32
Penconazole	10.2	M+H	284.07158	70.04001	25	95.72
Pencycuron	11.01	M+H	329.14152	125.01521	25	83.25
Pendimentalin	12.57	M+H	282.14483	212.06658	25	86.64
Pendimentalin	12.57	M-C5H10	212.06658	194.05584	25	86.64
Phenmedipham	8.34	M+NH4	318.14483	136.03908	25	87.89
Phenothrin	14.1	M+H	351.19547	183.08029	25	86.69
Phenthoate	10.42	M+H	321.03786	142.99258	25	84.03
Phentiopyrad	10.37	M+H	360.13519	256.03501	25	92.31

Phosalone	10.9	M+H	367.99414	182.00031	25	83.67
Phosmet	8.58	M+H	318.00181	160.0393	25	102.02
Phosmet	8.58	M-C ₂ H ₇ O ₂ PS ₂	160.0393	133.02846	25	102.02
Phosphamidon	6.49	M+H	300.07621	127.01543	25	99.13
Phoxim	10.34	M+H	299.06138	114.9613	25	110.01
Phoxim	11.09	M-C ₄ H ₁₁ O ₃ PS	129.04472	114.9613	25	110.01
Picolinafen	12.26	M+H	377.09077	256.05795	25	103.20
Picoxystrobin	10.39	M+H	368.11042	145.06483	25	97.01
Picoxystrobin	10.41	M-C ₆ H ₄ ONF ₃	205.08592	145.06483	25	97.01
Pirimicarb	7.53	M+H	239.15025	72.0444	25	97.46
Pirimiphos-methyl	11.01	M+H	306.10358	164.11825	25	95.19
Prochloraz	10.7	M+H	376.03809	308.00015	25	86.34
Profenofos	11.61	M+H	372.94242	304.86165	25	93.08
Promecarb	8.96	M+H	208.13321	109.06482	25	79.99
Prometryn	9.72	M+H	242.14339	200.09642	25	94.58
Propachlor	7.83	M+H	212.08367	170.03677	25	91.10
Propamocarb	5.08	M+H	189.15975	102.05502	25	93.46
Propanil	8.79	M+H	218.0134	161.98715	25	86.62
Propanil-neg	8.78	M-H	215.99884	159.97295	25	86.62
Propaquizafop	11.92	M+H	444.13207	100.07558	25	101.40
Propargite	12.73	M+NH ₄	368.18901	175.11174	25	85.61
Propazine	8.63	M+H	230.1167	188.06985	25	85.84
Propham	7.76	M-C ₃ H ₅	138.05496	92.04949	25	90.90
Propiconazole	10.41	M+H	342.07706	69.06989	25	107.56

Propisochlor	9.65	M+H	284.14118	133.0885	25	101.74
Propisochlor	10.27	M-C3H8O	224.08367	148.11201	25	101.74
Propoxur	6.88	M-C3H5	168.06552	111.04402	25	104.23
Propoxycarbazone	6.88	M+H	399.0969	199.00586	25	108.68
Propyzamide	9.12	M+H	256.02905	189.982	25	90.72
Prosulfocarb	11.49	M+H	252.14166	91.05422	25	100.86
Prosulfuron	6.86	M+H	420.09479	141.07701	25	100.96
Prothioconazole	10.28	M-H	342.02401	99.99779	25	110.94
Pyraclostrobin	10.96	M+H	388.10586	163.06282	25	95.64
Pyraflufen-ethyl	10.78	M+H	413.02772	338.99058	25	109.87
Pyrasulfotole	5.73	M+H	363.06209	250.99858	25	104.60
Pyrazophos	11.01	M+H	374.0934	222.08711	25	94.34
Pyridaben	13.3	M+H	365.14489	309.0823	25	87.85
Pyridaphenthion	9.39	M+H	341.07194	189.06574	25	105.01
Pyridate	13.79	M+H	379.12415	207.03215	25	107.96
Pyrimethanil	8.74	M+H	200.11822	200.11822	25	105.88
Pyriproxyfen	12.49	M+H	322.14377	96.04436	25	97.31
Pyroxsulam	6.06	M+H	435.0693	435.0693	25	97.94
Quinalphos	10.34	M+H	299.06138	147.05524	25	111.57
Quinmerac	5.21	M+H	222.03163	204.02121	25	94.76
Quinoxifen	12.31	M+H	308.00397	308.00397	25	104.28
Quizalofop-P-Ethyl	11.7	M+H	373.09496	299.05806	25	107.85
Resmethrin	13.71	M+H	339.19547	171.08041	25	103.83
Rimsulfuron	5.76	M+H	432.06422	182.05599	25	111.18

Rotenone	10.13	M+H	395.14891	395.14891	25	110.16
Spinosad A	13.36	M+H	732.46812	142.12257	25	106.70
Spinosad D	13.79	M+H	746.48377	142.12257	25	98.61
Spirodiclofen	12.88	M+H	411.11244	71.08555	25	110.82
Spirotetramat	9.56	M+H	374.1962	302.17506	25	101.48
Spiroxamine	10.63	M+H	298.27406	144.13817	25	102.18
Sulfosulfuron	5.9	M+H	471.07511	211.05348	25	100.72
Tebuconazole	10.29	M+H	308.15242	70.04001	25	109.12
Tebufenozide	9.99	M-C4H7	297.15975	133.0648	25	110.42
Tebufenpyrad	11.8	M+H	334.16807	334.16807	25	101.31
Teflubenzuron	12.31	M-H	378.96697	338.95471	25	85.50
Teflubenzuron	12.31	M-FH2	358.96074	338.95471	25	85.50
Tepraloxydim	7.16	M-H	340.13211	248.12971	25	100.65
Terbuthylazine	8.63	M+H	230.1167	174.05416	25	103.47
Terbutryn	9.72	M+H	242.14339	186.0807	25	106.08
Tetraconazole	9.75	M+H	372.02881	70.04001	25	100.26
Thiabendazole	6.62	M+H	202.04334	202.04334	25	94.25
Thiacloprid	6.11	M+H	253.03092	126.01047	25	88.28
Thiamethoxam	5.28	M+H	292.02656	211.06476	25	92.25
Thifensulfuron-methyl	5.54	M+H	388.038	167.05631	25	87.38
Thiobencarb	10.92	M+H	258.07139	125.01525	25	103.17
Thiodicarb	7.53	M+H	355.05629	88.02155	25	100.56
Thiophanate-methyl	6.9	M+H	343.05292	151.03235	25	105.33
Tolyfluanid	10.49	M+NH4	364.01178	137.02929	25	101.12

Tolyfluanid	10.49	M-C2H7NSO2	237.96548	137.02929	25	101.12
Topramezone	8.04	M-H	362.08161	362.08161	25	106.88
Tralkoxydim	9.55	M+H	330.20637	138.05483	25	96.94
Triadimefon	9.06	M+H	294.10038	69.06989	25	112.20
Triadimenol	9.31	M+H	296.11603	70.04001	25	97.02
Triasulfuron	6.12	M+H	402.06334	167.05631	25	91.82
Triazophos	9.55	M+H	314.07228	162.06619	25	91.00
Tricyclazole	6.3	M+H	190.04334	190.04334	25	100.89
Tridemorph	14.31	M+H	298.31044	130.12235	25	93.27
Trifloxystrobin	11.58	M+H	409.13697	186.05252	25	106.08
Triflumizole	11.42	M+H	346.09285	278.05481	25	109.25
Triflumuron	11.02	M-H	357.02593	154.00644	25	107.86
Triticonazole	9.51	M+H	318.13677	70.04001	25	100.66
Tritosulfuron	6.7	M-H	444.02067	193.03427	25	95.60
Valifenalate	9.27	M+H	399.16813	116.07063	25	85.30
Zoxamide	10.54	M+H	336.03194	186.97119	25	87.30

EK 4: Aktif Maddelerin GC-MS/MS Cihazındaki Özellikleri

Aktif Madde	Alıkonma Zamanı (dk)	Ana kütle (Precursor Mass)	Ana İyon (Product Mass)	Referans İyon (Confirm Precursor)	Doğrulama İyonu (Confirm Product)	Geri Kazanım (%Recovery)
Acrinathrin-1	16.13	289.10	93.00	289.10	77.00	112.52
Acrinathrin-2	16.31	289.10	93.00	289.10	77.00	112.52
Aldrin	10.25	262.90	193.00	262.90	203.00	94.84
alfa-Endosulfan	11.75	338.90	160.00	338.90	266.90	98.03
alpha-HCH	7.06	218.90	192.90	218.90	144.90	103.92
Benfluralin	6.66	292.10	264.00	292.10	206.00	110.52
beta-Endosulfan	13.23	338.90	160.00	338.90	125.00	87.00
beta-HCH	7.53	218.90	182.90	218.90	144.90	110.56
Bifenox	15.58	340.90	309.90	340.90	280.90	111.48
Bifenthrin	15.31	181.10	186.10	181.10	153.10	95.08
Biphenyl	4.79	154.10	128.10	154.10	115.10	104.88
Bromophos	10.72	330.90	315.90	330.90	285.90	98.60
Bromophos-ethyl	11.60	358.90	302.90	358.90	330.90	109.16
Bromopropylate	15.29	340.90	182.90	340.90	184.90	103.00
Bromuconazole-1	15.23	294.90	172.90	294.90	145.00	96.24
Bromuconazole-2	15.66	294.90	172.90	294.90	145.00	96.24
Captan	11.18	149.10	105.10	149.10	107.00	73.25
Chinomethionat	11.51	234.00	206.00	234.00	148.00	94.48
Chlorbufam	7.27	223.10	171.00	223.10	53.00	109.00
Chlorfenapyr	12.95	247.10	227.00	247.10	102.00	93.48
Chloridazon.	14.44	221.00	77.00	221.00	105.00	93.09

Chlorothalonil	8.25	265.90	133.00	265.90	168.00	105.20
Chlorpropham	6.48	213.10	171.10	213.10	127.10	100.08
Chlorpyrifos	10.30	313.90	257.90	313.90	285.90	91.80
Chlorpyrifos-methyl	9.17	285.90	93.00	285.90	270.90	95.20
Chlorthal-dimethyl	10.43	300.90	222.90	300.90	272.90	99.99
Chlorthiamid	8.99	171.00	136.00	171.00	100.00	86.27
Cinidon-ethyl	21.23	358.10	330.10	358.10	302.10	96.60
Cyfluthrin-1	18.59	226.10	206.10	226.10	199.10	104.84
Cyfluthrin-2	18.68	226.10	206.10	226.10	199.10	104.84
Cyfluthrin-3	18.79	226.10	206.10	226.10	199.10	104.84
Cyfluthrin-4	18.79	226.10	206.10	226.10	199.10	104.84
Cyhalofop-butyl	16.02	357.10	256.10	357.10	229.10	87.40
Cyhalothrin-1	16.02	197.00	161.00	197.00	181.00	100.80
Cyhalothrin-2	16.19	197.00	161.00	197.00	181.00	100.80
Cypermethrin-1	17.66	163.10	127.10	163.10	152.10	107.64
Cypermethrin-2	17.75	163.10	127.10	163.10	152.10	107.64
Cypermethrin-3	17.85	163.10	127.10	163.10	152.10	107.64
Cypermethrin-4	17.85	163.10	127.10	163.10	152.10	107.64
Cyprodinil	10.87	224.10	197.10	224.10	65.00-2	89.32
Dazomet	7.31	162.00	89.00	162.00	129.00	93.28
delta-HCH	8.16	218.90	182.90	218.90	144.90	94.52
Deltamethrin-1	19.33	252.90	171.90	252.90	93.00	107.68
Deltamethrin-2	19.61	252.90	171.90	252.90	93.00	107.68
Di-allate-1	6.88	234.10	150.00	234.10	192.10	105.52

Di-allate-2	7.04	234.10	150.00	234.10	192.10	105.52
Dichlorvos	3.90	185.00	93.00	185.00	63.00	110.48
Diclofop-methyl	14.61	340.00	253.00	340.00	281.00	86.84
Dicofol (dichlorobenzofuran)	10.39	250.00	139.00	250.00	215.00	89.76
Dicrotophos	6.69	237.20	164.10	237.20	95.00-1	87.48
Dieldrin	12.18	276.90	241.00	276.90	170.00	92.68
Diethofencarb	10.09	267.10	225.10	267.10	196.10	102.21
Diflufenican	14.65	394.10	266.00	394.10	374.10	100.87
Dimethoate	7.09	125.00	47.00	125.00	62.00	97.58
Diniconazole	13.33	268.00	232.00	268.00	149.00	82.07
Dinobuton	11.21	211.00	163.00	211.00	147.00	96.01
Diphenylamine	6.33	169.10	66.00	169.10	77.00	87.80
Diphenylphenol	5.63	170.10	141.10	170.10	115.10	98.00
Disulfoton	8.04	186.00	97.00	186.00	153.00	92.16
Endosulfan sulfate	14.27	386.80	288.80	386.80	252.90	91.80
Endrin	13.00	262.90	191.00	262.90	173.00	98.72
EPN	15.32	156.90	63.00	156.90	77.00-1	104.96
Ethalfuralin	6.52	316.10	276.00	316.10	202.00	100.08
Etofenprox	16.96	163.10	135.10	163.10	107.10	83.29
Etridiazole	5.22	210.90	182.90	210.90	139.90	99.96
Famoxadone	20.06	330.10	224.10	330.10	196.10	99.64
Fenarimol	16.38	251.00	139.00	251.00	111.00	89.72
Fenitrothion	9.82	277.00	260.00	277.00	109.10	92.76

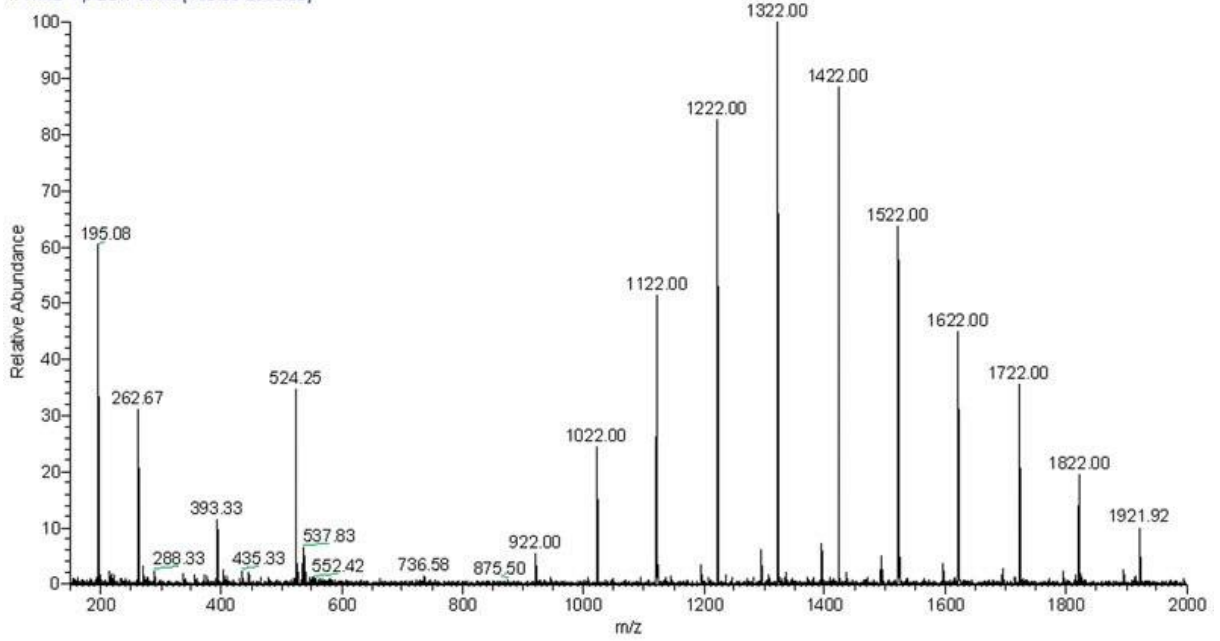
Fenpropathrin	15.42	265.10	210.10	265.10	89.00	100.40
Fenthion	10.26	278.00	109.00	278.00	125.00	94.38
Fenvalerate-1	18.67	419.10	225.10	419.10	167.10	95.80
Fenvalerate-2	18.91	419.10	225.10	419.10	167.10	95.80
Flucythrinate-1	17.86	199.10	157.10	199.10	107.10	104.00
Flucythrinate-2	18.05	199.10	157.10	199.10	107.10	104.00
Flumioxazin	18.72	354.10	326.10	354.10	176.10	108.00
Flurochloridone	10.53	311.00	187.00	311.00	174.00	96.44
Fluvalinate-1	20.25	250.10	55.00	250.10	200.00	109.92
Fluvalinate-2	20.32	250.10	55.00	250.10	200.00	109.92
Folpet	11.38	261.90	130.00	261.90	130.00	112.88
Fonofos	7.80	246.00	109.10	246.00	137.10	97.04
Formothion	8.60	170.00	93.00	170.00	63.00	108.76
Fuberidazole	9.55	155.00	129.00	155.00	156.00	102.16
Gamma-HCH (Lindane)	7.67	218.90	182.90	218.90	144.90	99.32
Heptachlor	9.43	271.80	236.90	271.80	117.00	98.76
Heptachlor-endo-epoxide	11.12	317.00	289.00	317.00	219.00	99.12
Heptachlor-exo-epoxide	11.11	352.80	262.90	352.80	219.00	84.24
Hexachlorobenzene	7.21	283.80	248.80	283.80	213.80	87.48
Indoxacarb	19.46	264.00	176.00	264.00	232.00	102.28
Iprodione	15.08	314.00	56.00	314.00	56.00-1	108.76
Metalaxyl	9.47	249.20	190.10	249.20	146.10	94.04
Methacrifos	5.46	240.00	208.00	240.00	180.00	101.96
Methomyl	5.99	105.00	88.00	105.00	58.00	98.14

Methoxychlor	15.40	227.10	169.10	227.10	212.10	107.36
Mevinphos	5.04	192.00	127.00	192.00	95.00	83.12
Monocrotophos	6.72	192.10	164.10	192.10	95.00	79.99
o.p'-DDD	12.56	235.00	165.00	235.00	199.00	96.04
o.p'-DDE	11.66	246.00	176.00	246.00	211.00	109.72
o.p'-DDT	13.51	235.00	165.00	235.00	199.00	97.96
Oxadiazon.	12.39	258.00	175.00	258.00	112.00	101.10
Oxyfluorfen	12.50	361.00	300.00	361.00	252.00	103.52
p.p'-DDD	13.41	235.00	165.00	235.00	199.00	97.28
p.p'-DDE	12.34	246.00	176.00	246.00	211.00	93.12
p.p'-DDT	14.30	235.00	165.00	235.00	199.00	97.88
Parathion	10.33	291.10	109.00	291.10	137.00	103.64
Parathion-methyl	9.17	263.00	109.00	263.00	136.00	105.48
Pendimethalin	11.02	252.10	162.10	252.10	191.10	99.96
Permethrin-1	16.83	183.10	165.10	183.10	127.10	89.72
Permethrin-2	16.93	163.10	165.10	163.10	127.10	89.72
Phorate	6.90	260.00	75.00	260.00	231.00	103.72
Picolinafen	15.30	376.10	239.10	376.10	266.10	92.04
Prochloraz	16.84	180.10	138.10	180.10	69.00	94.34
Procymidone	11.39	283.00	96.00	283.00	255.00	92.07
Propham	5.19	179.00	137.00	179.00	93.00	92.64
Propisochlor	9.50	223.00	132.00	223.00	146.00	94.24
Propyzamide	7.73	172.90	144.90	172.90	74.00	97.46

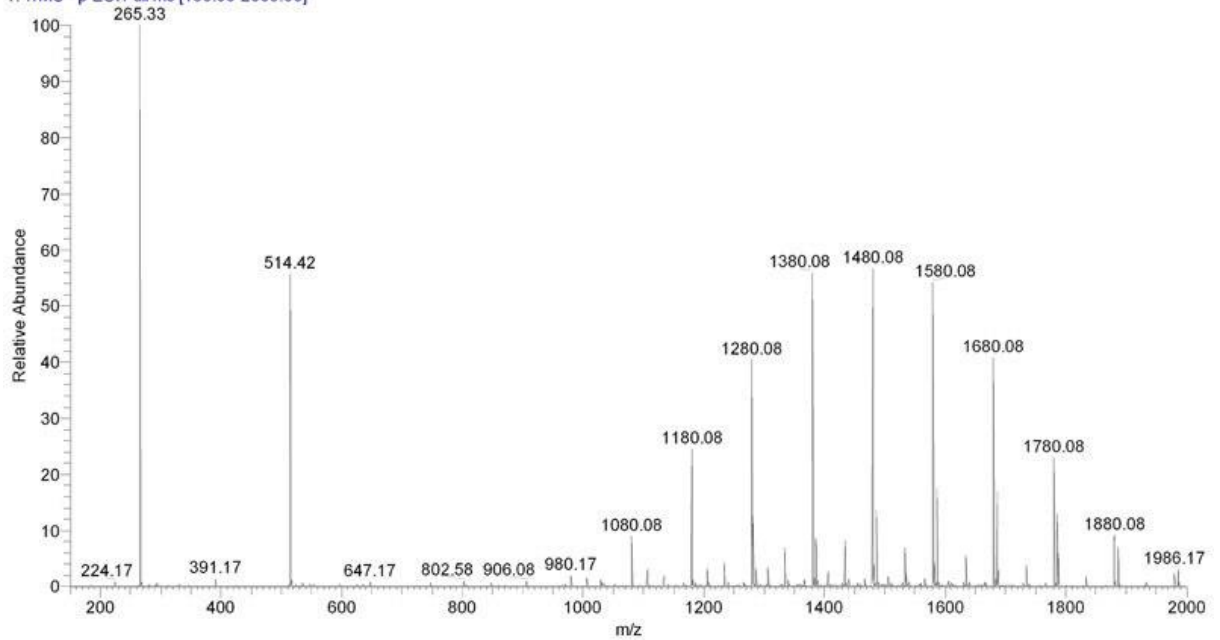
Prothiofos	12.18	309.00	238.90	309.00	280.90	93.12
Quintozene	7.74	294.80	236.80	294.80	264.80	96.20
Spirodiclofen	16.88	312.00	109.00	312.00	277.00	113.36
Tecnazene	6.22	260.90	202.90	260.90	230.90	101.48
Tetrachlorvinphos	11.77	328.90	109.00	328.90	109.00	99.92
Tetradifon	15.77	355.90	228.90	355.90	159.00	99.32
Tetrasul	13.71	324.00	252.00	324.00	254.00	89.24
Thiometon	7.09	88.00	60.00	88.00	45.00-24	106.96
Tolclofos-methyl	9.29	264.90	93.00	264.90	249.90	91.48
Tri-allate	8.27	268.10	226.00	268.10	184.00	94.56
Trifluralin	6.63	306.10	264.10	306.10	206.10	101.52
Vinclozolin	9.14	285.00	212.00	285.00	178.00	102.46

EK 5: HR-LCMS Cihazına Ait Pozitif ve Negatif Kalibrasyon Spektrumları

PIERCEVELOSCALMX #2 RT: 0.01 AV: 1 NL: 1.95E6
T: ITMS +p ESIFull ms [150.00-2000.00]



PIERCENEGATIVE #4 RT: 0.01 AV: 1 NL: 6.47E6
T: ITMS -p ESIFull ms [150.00-2000.00]

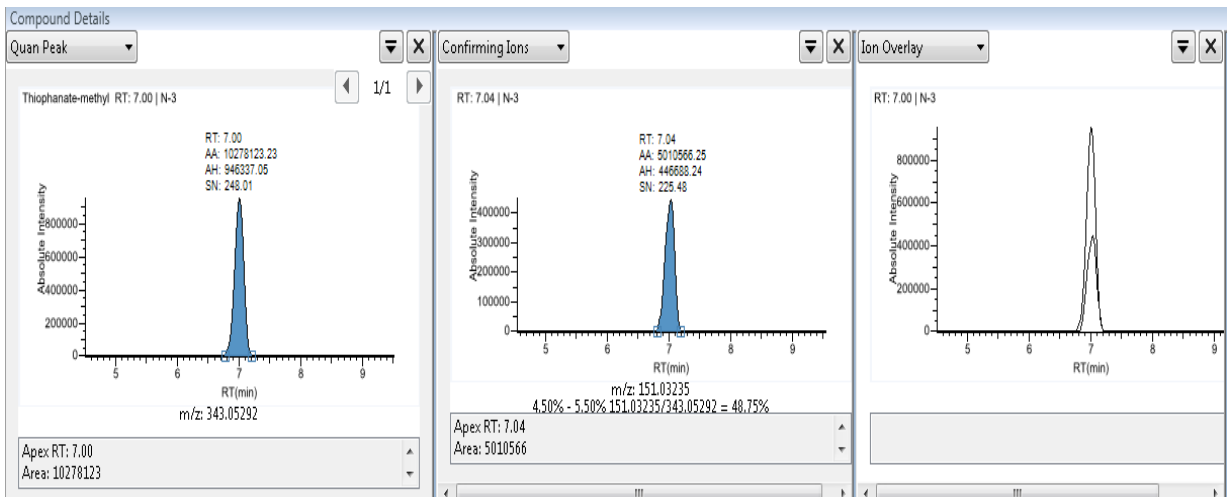
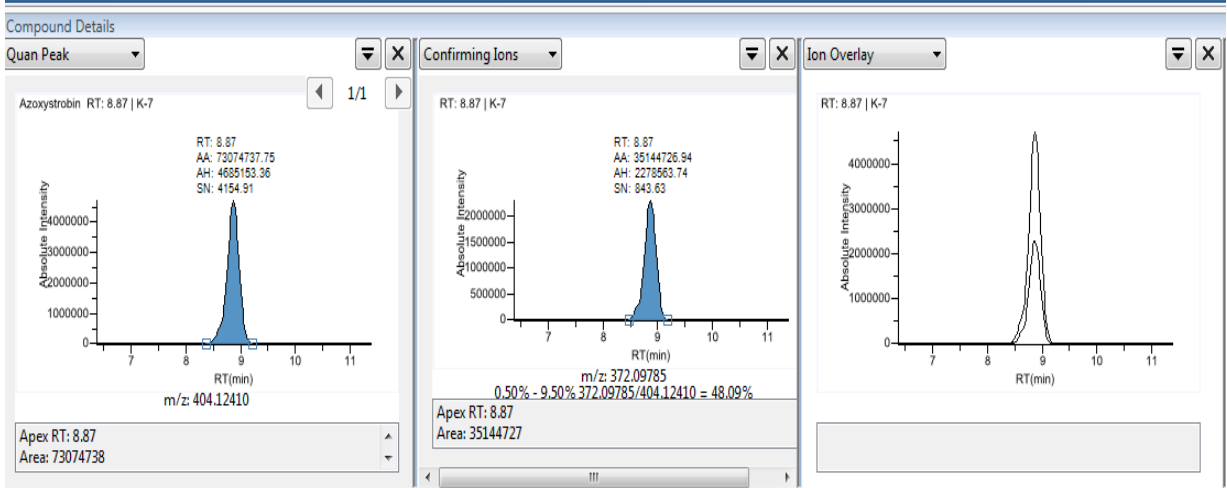
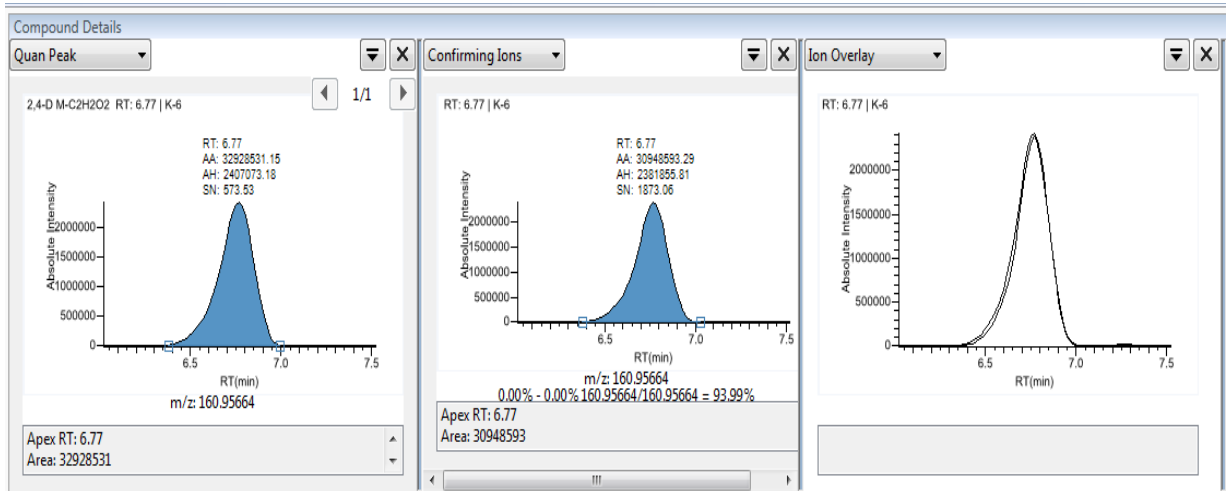


EK 6: HR-LCMS Pestisit Analizi Metodu Tune Page

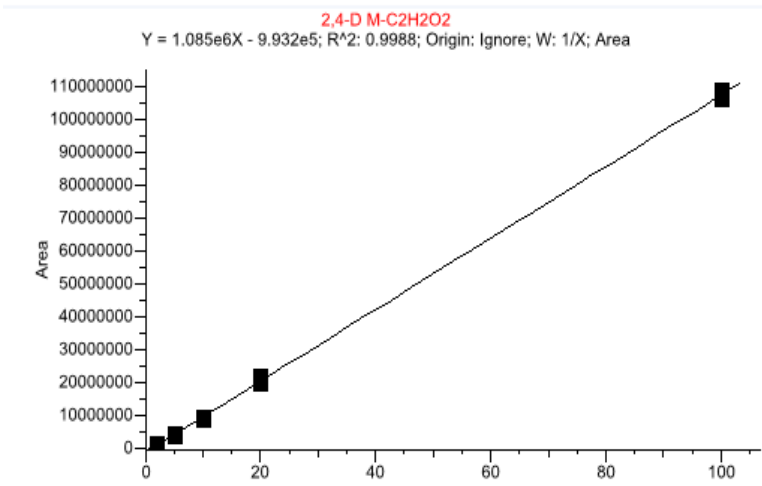
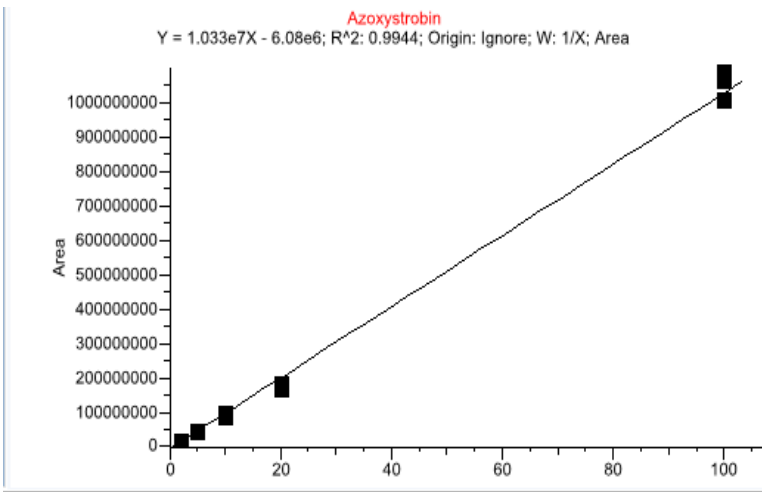
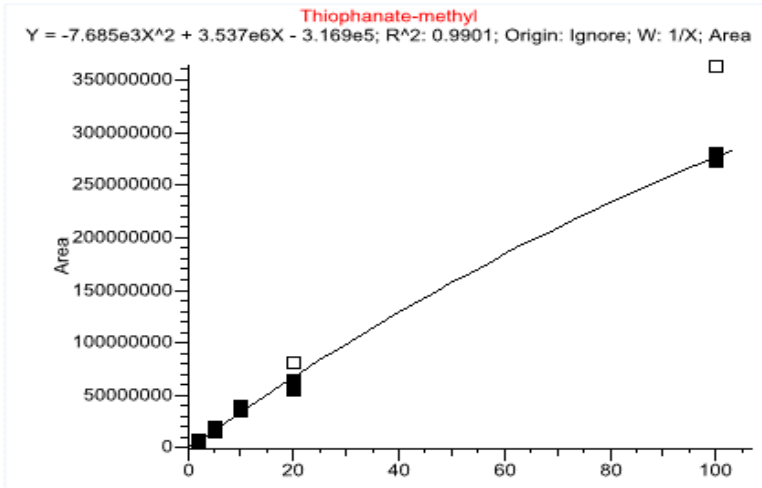
The screenshot displays the Instrument Control software interface, divided into several functional areas:

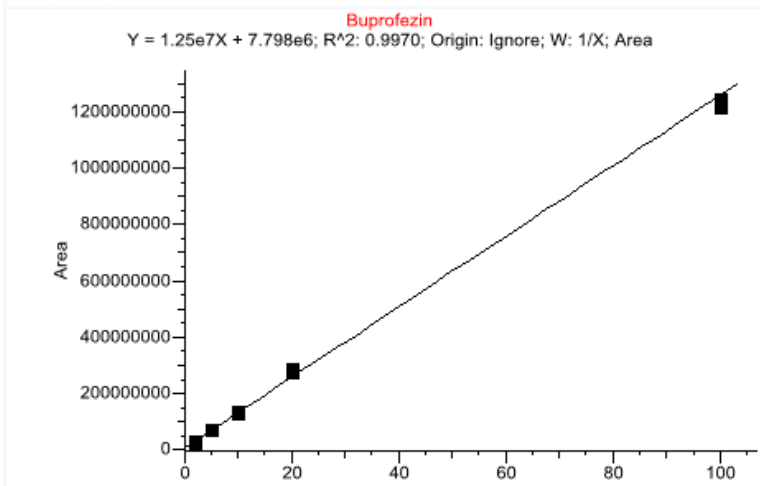
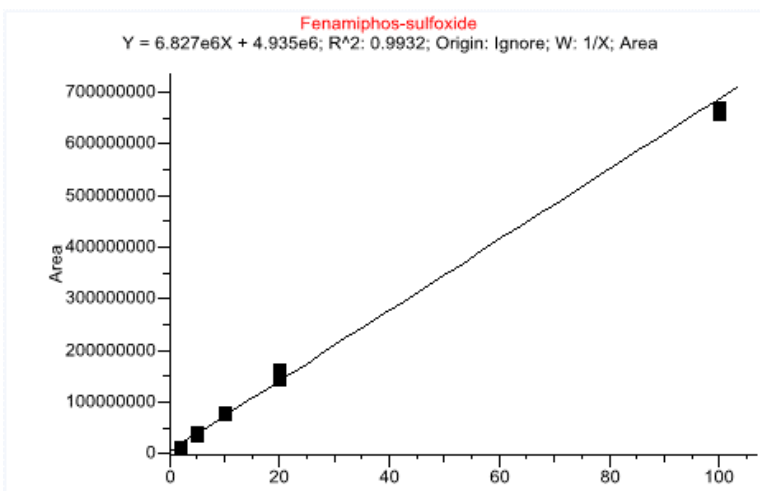
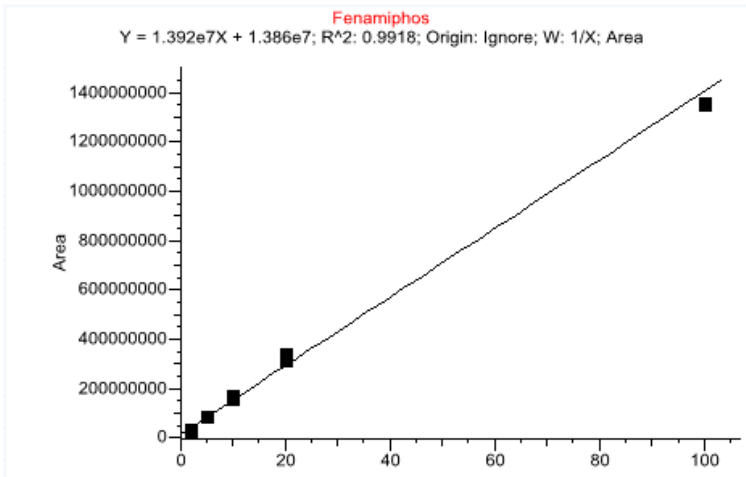
- Instrument Control (Left Panel):**
 - Scan parameters:** Scan range: 100.0 to 750.0 m/z; Resolution: 35,000; Polarity: Positive; Lock masses: OFF; AGC target: 1e6; Maximum inject time: 10.
 - ESI source:** Sheath gas flow rate: 35; Aux gas flow rate: 7; Sweep gas flow rate: 0; Spray voltage (kV): 3.50; Spray current (uA): 0.00; Capillary temp. (°C): 350; S-lens RF level: 50.0; Aux gas heater temp (°C): 350.
 - Acquisition:** Acquisition state: Standby; Progress: 0:00 min; File name: C:\TraceFolder\Data\32-Project\BOYA-VALIQUAN-BOYA\2119\Data\LOD-21191121-2.as; Destination file; Method file: by name.
 - Tune:** Mass Traces, Calibrate, Evaluate, Vacuum / Bakeout.
- Spectrum (Center Panel):**
 - Scan: #4896; uS: 1; IT: 2.35; Ni: 2.868; Type: FTMS - p ESI Full ms (100.00-750.00).
 - Mass spectrum plot showing Relative Abundance (%) vs m/z. The base peak is at m/z 195.098. Other significant peaks are labeled at m/z 116.986, 196.091, 121.002, 188.994, 134.998, and 181.672.
- Instrument Status (Right Panel):**
 - Performance Status:**
 - Wam: Mass Calibration...
 - Mass Calibration (pos) ...
 - Mass Calibration (neg) ...
 - Spectral Mass Calibration ...
 - Spectral Mass Calibration ...
 - Electronics equilibration: >1000 min
 - Time since bakeout: >100 h
 - Ambient Temperature: 23.4 °C
 - Ambient Rel. Humidity: 37.7 %
 - Electronics:** Status: Ok - HV enabled
 - EESI Source:** Fore Vacuum: 1.58e-10 mbar; High Vacuum: Turned off; Ultra High Vacuum: 1.46e-10 mbar
 - Peripheral Devices:** Source TWP Speed: 100 %; UHV TWP Speed: 100 %
- Messages (Bottom Panel):**
 - 18:25:35.196: Informing instrument about a stopped device of type 1
 - 18:25:37.206: Assuming new operating mode: De

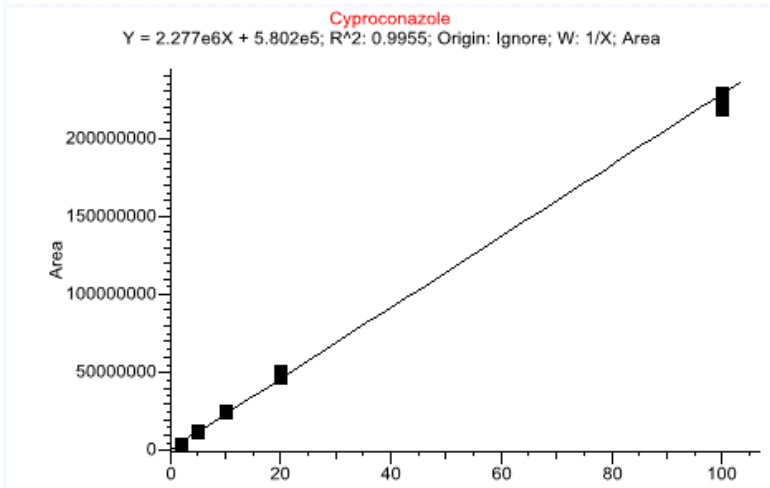
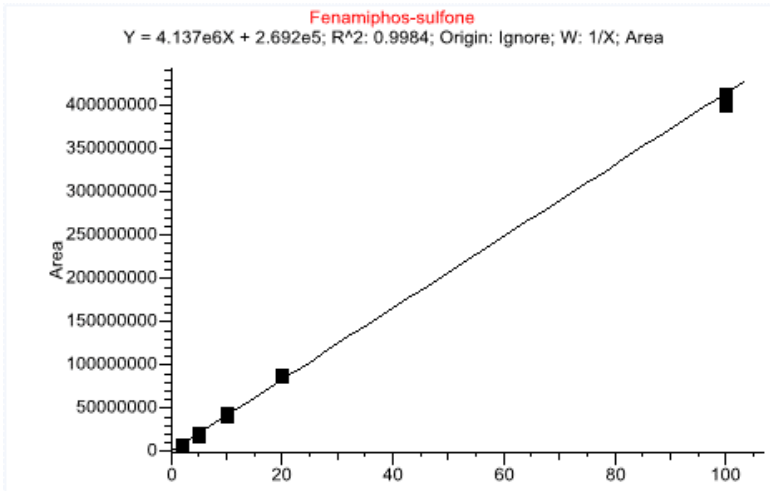
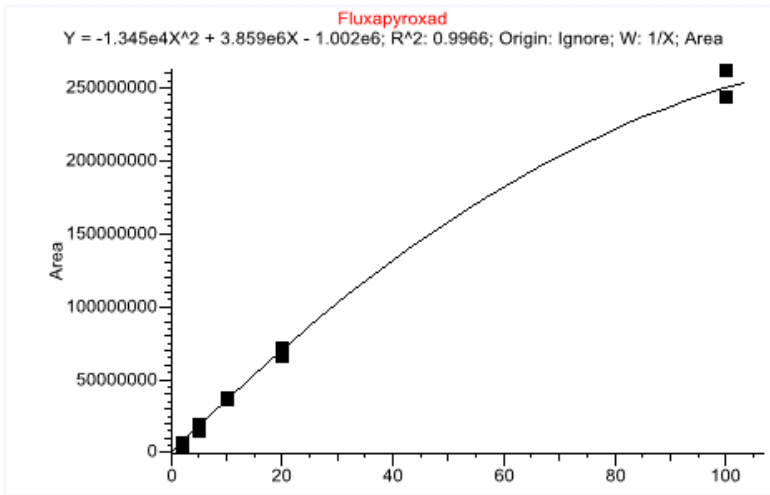
EK 7: HR-LCMS Cihazına Ait Örnek Aktif Madde Kromatogramları

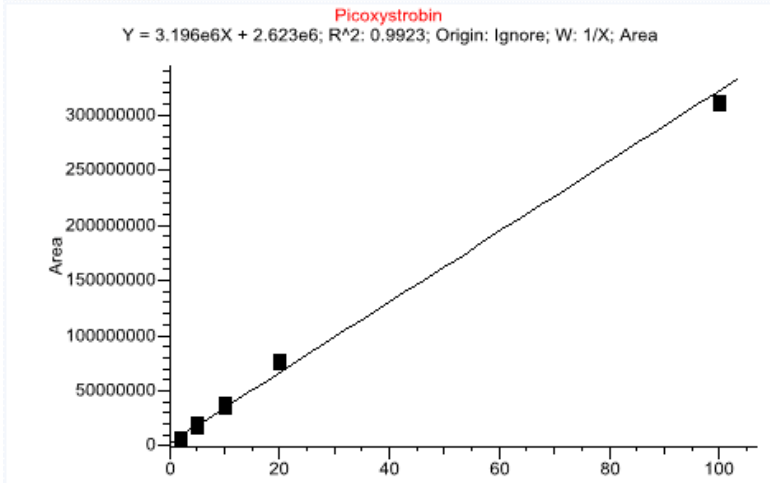
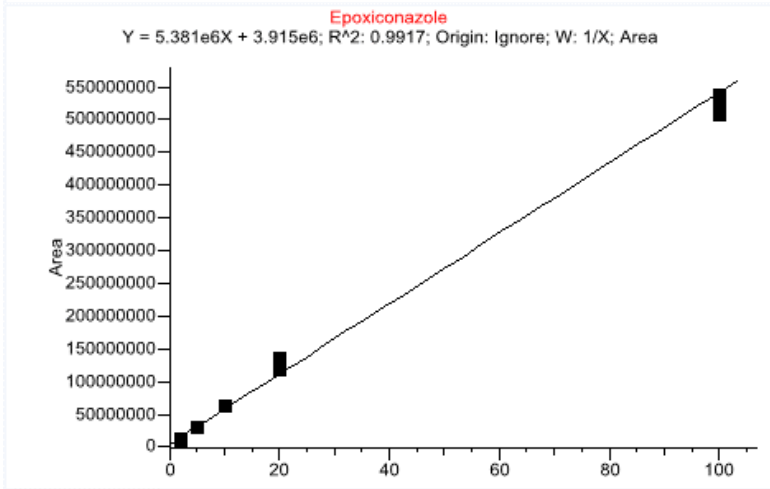
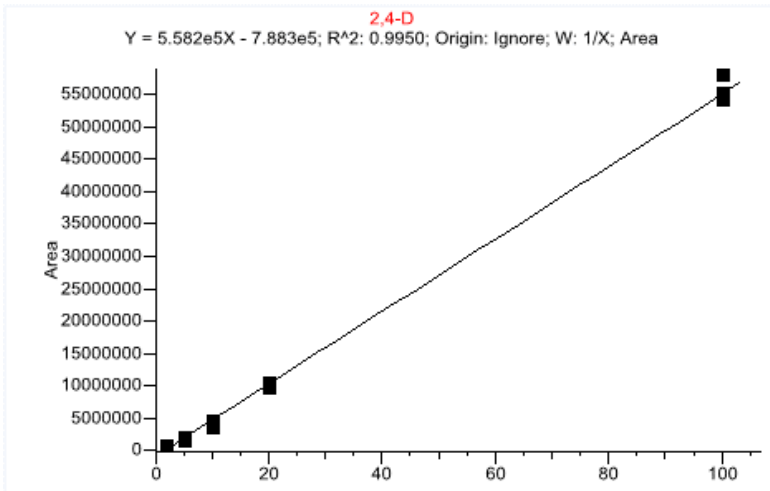


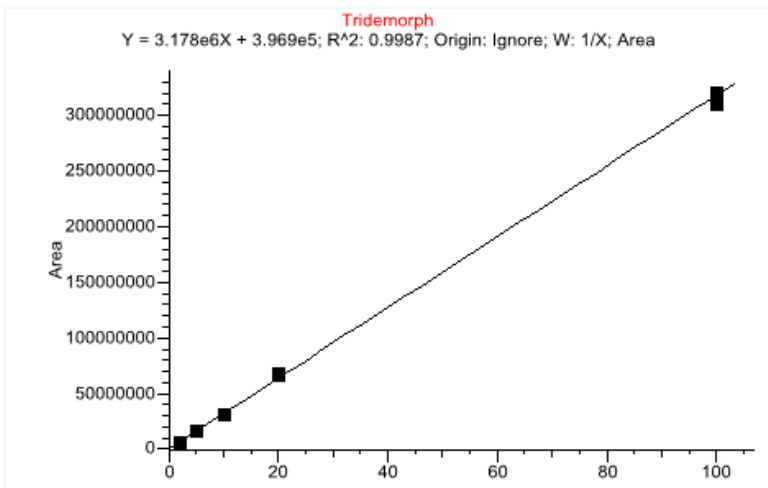
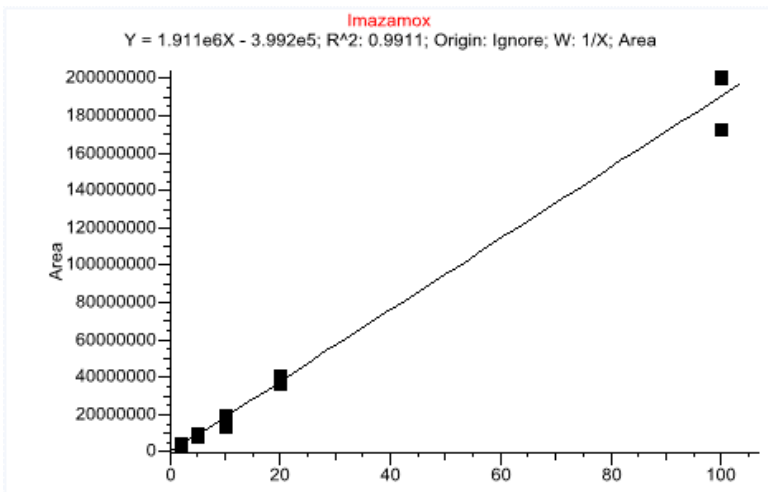
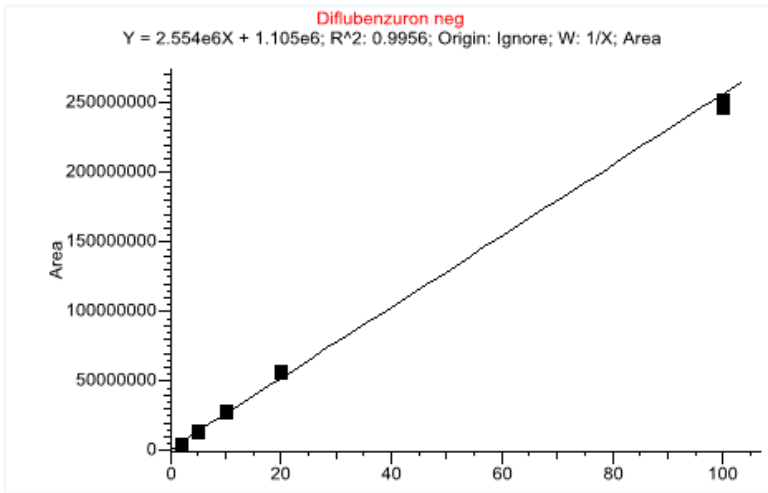
EK 8: HR-LCMS Cihazında Tespit Edilen Aktif Maddelerin Kalibrasyon Eğrileri

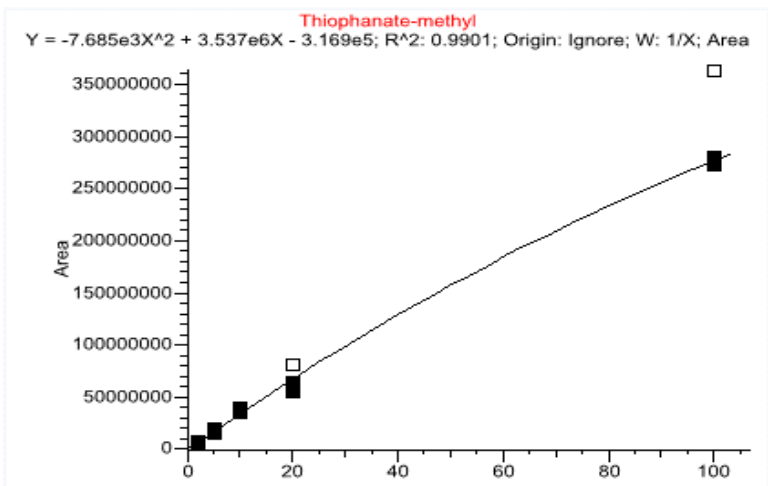
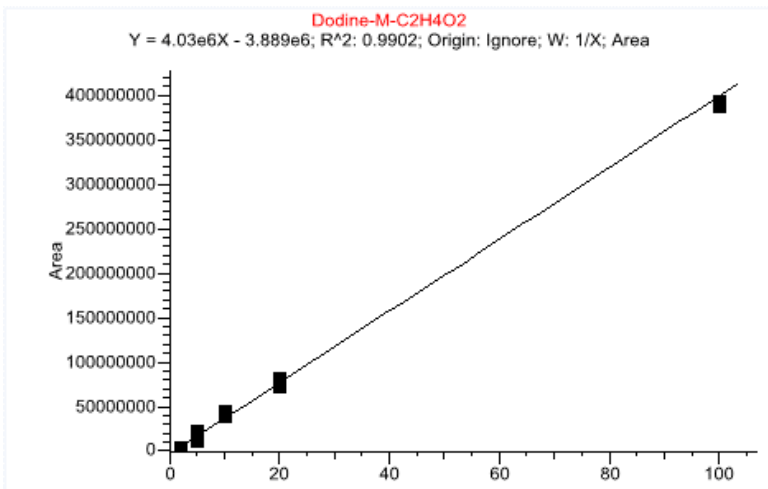
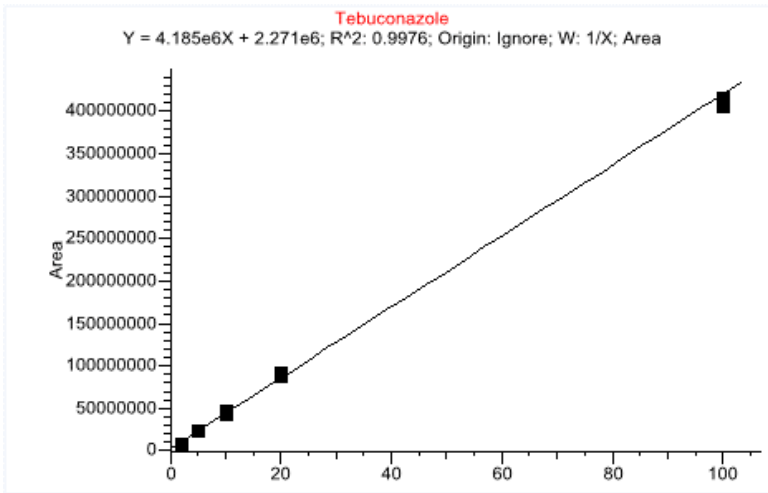


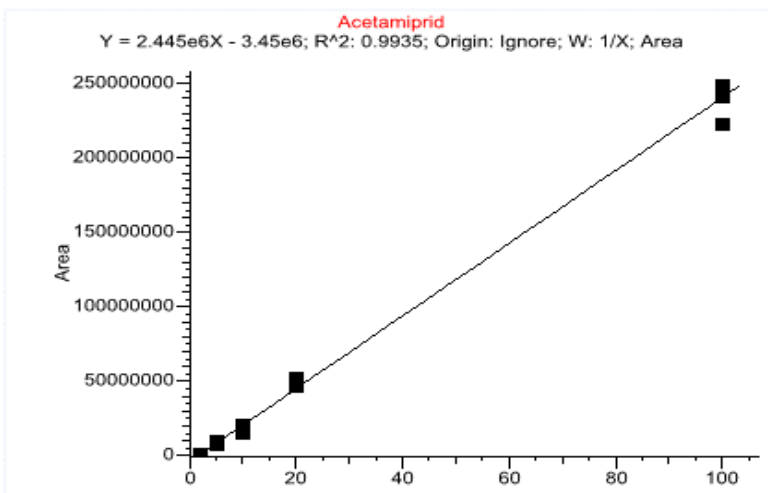
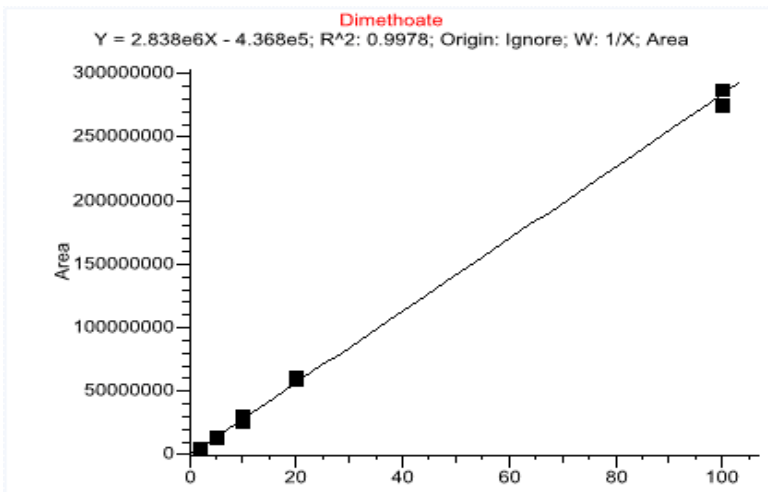
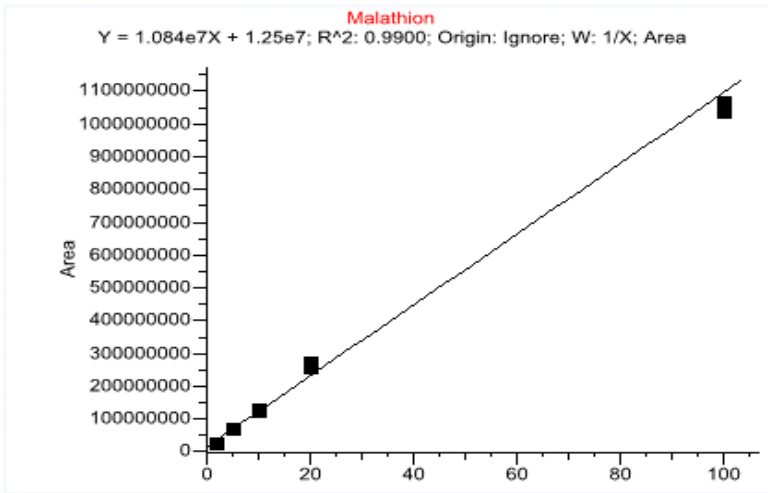


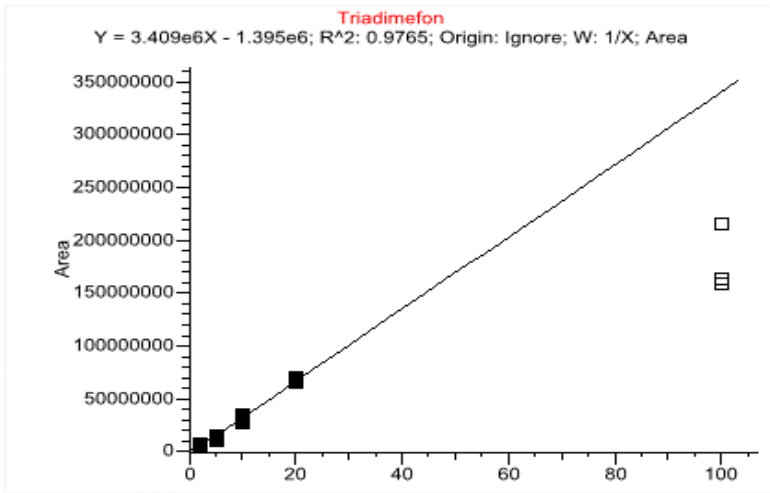




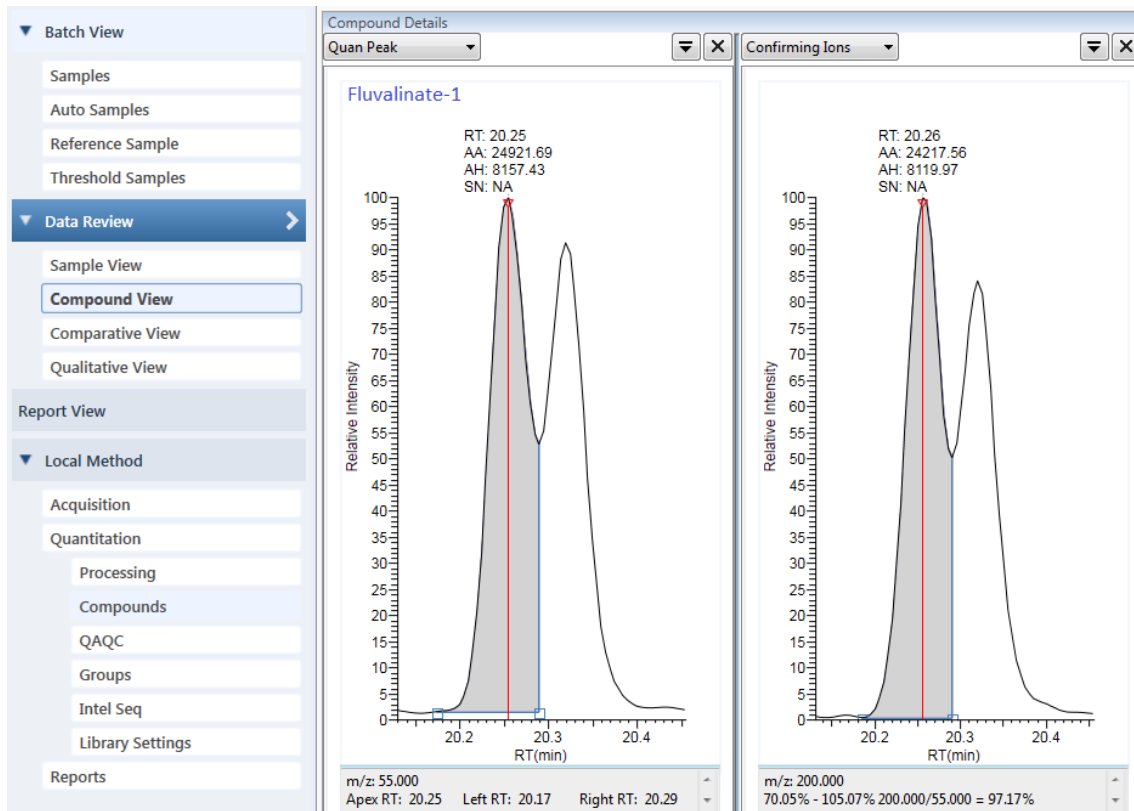
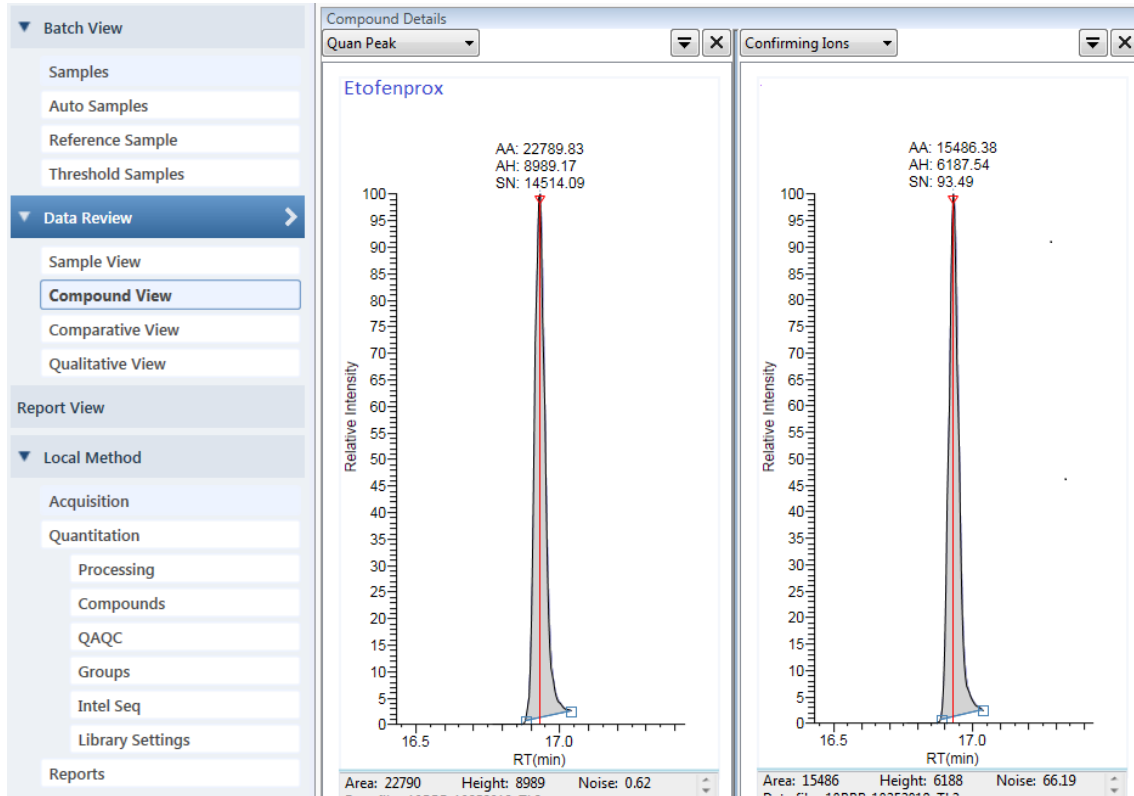


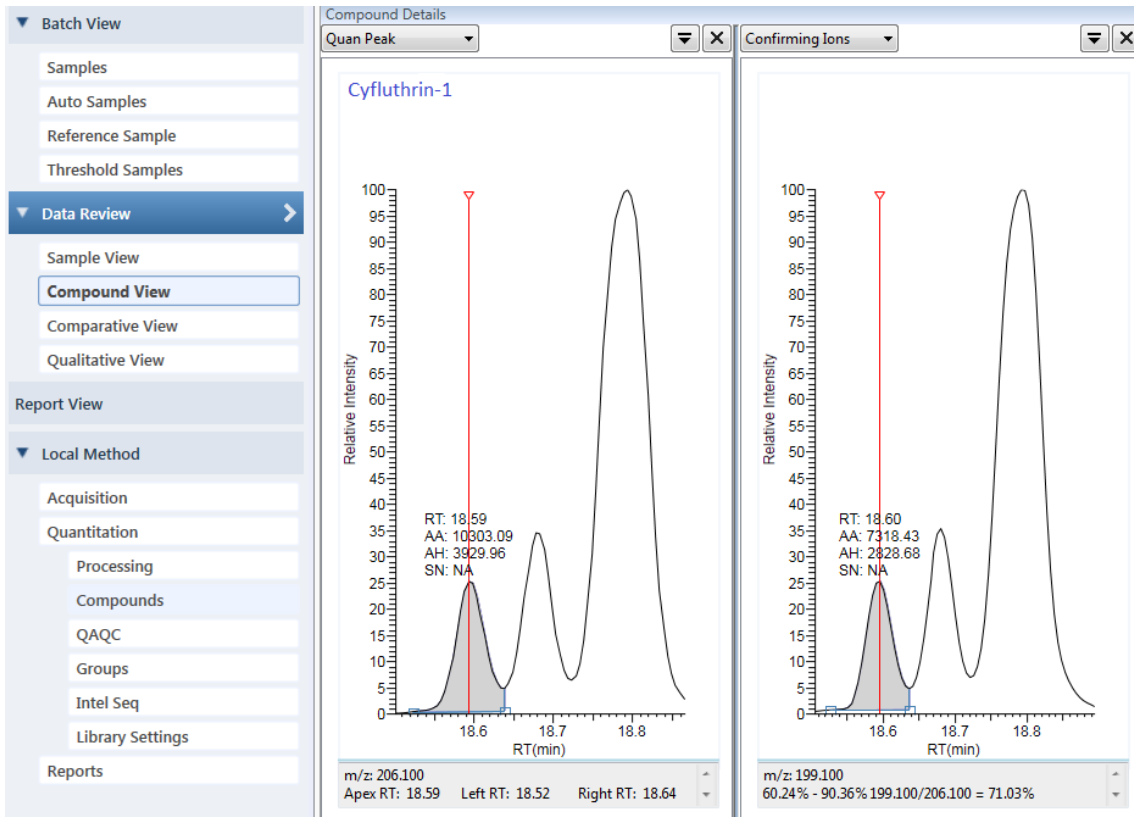
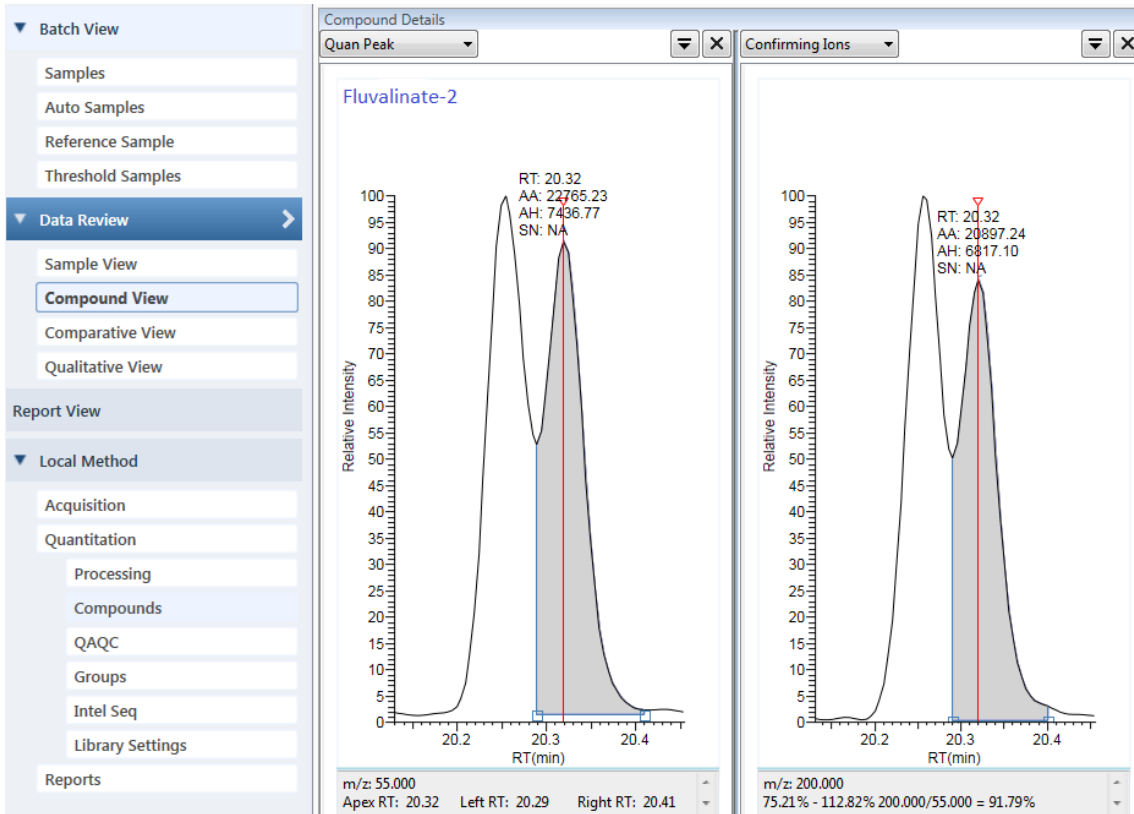


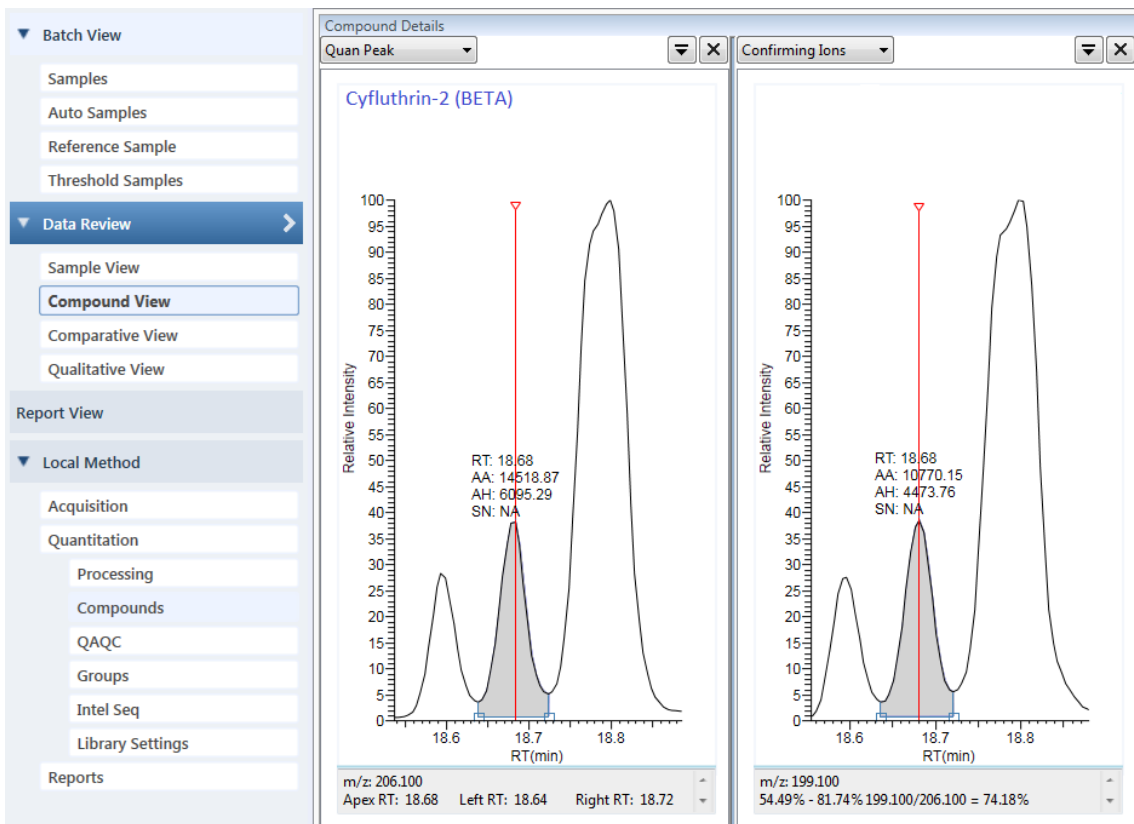
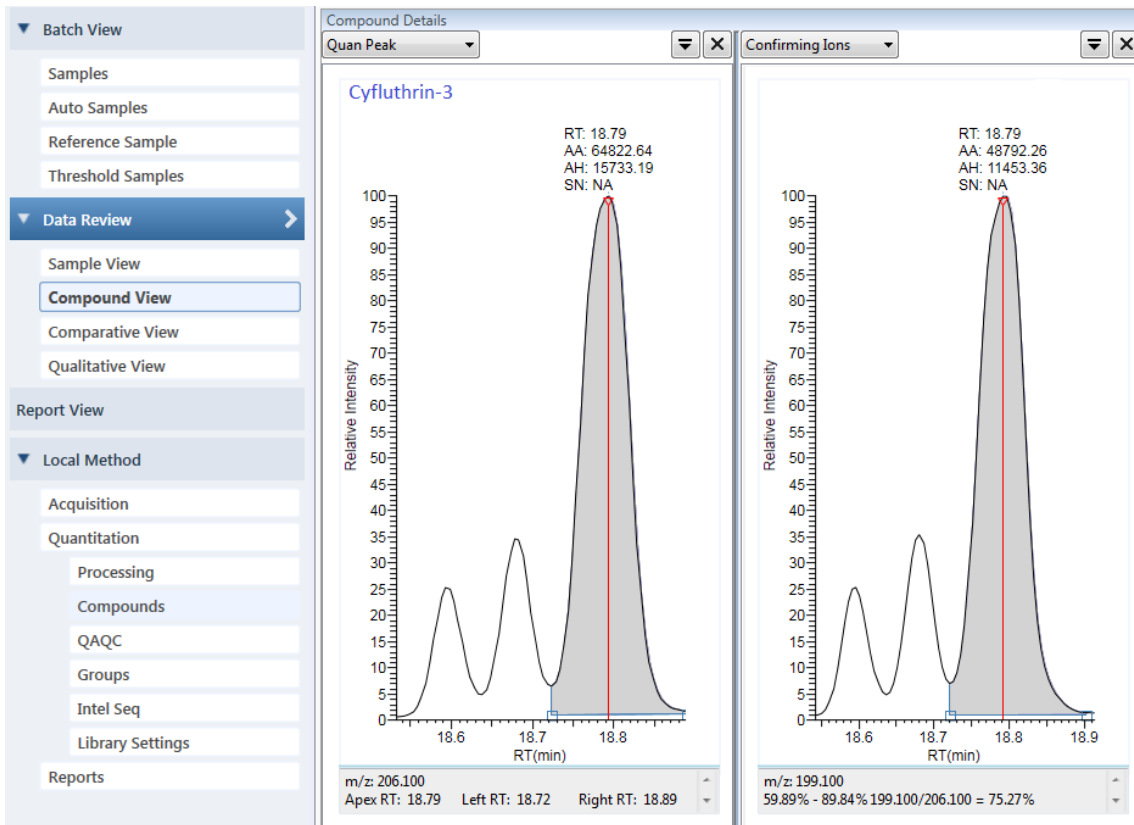




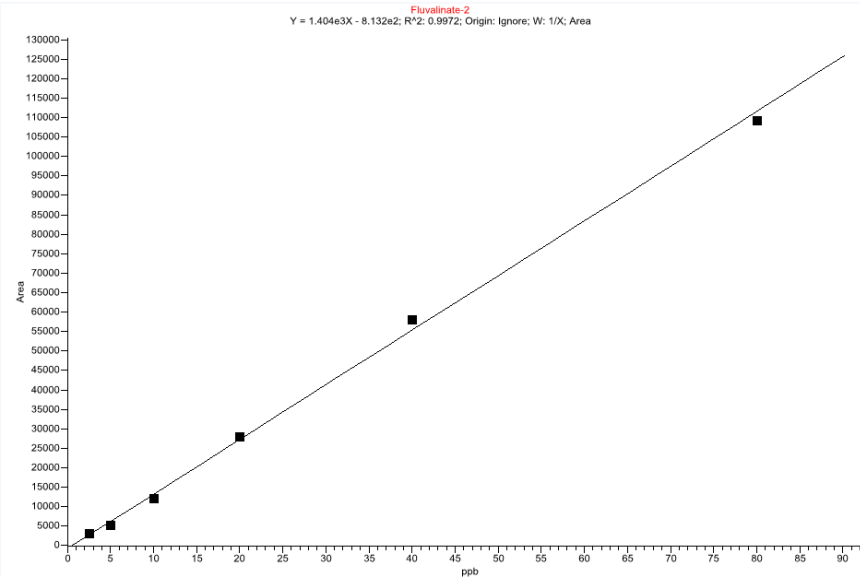
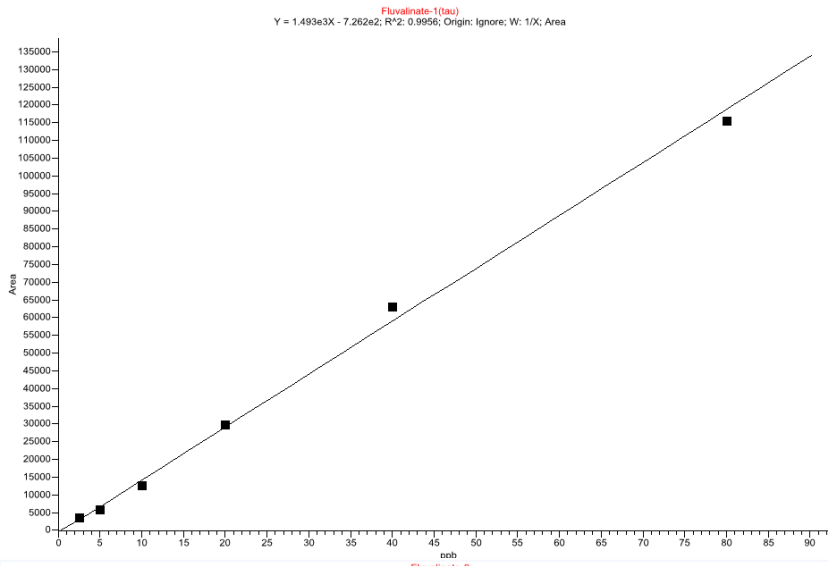
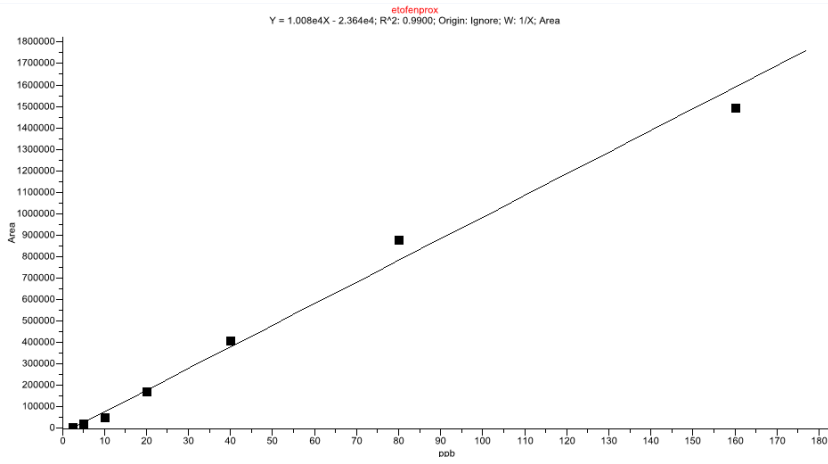
EK 9: GC-MS/MS Cihazına Ait Örnek Aktif Madde Kromatogramları

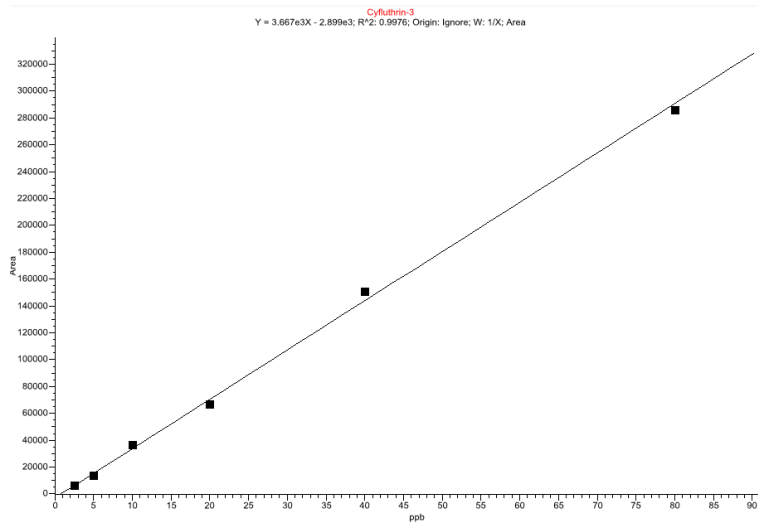
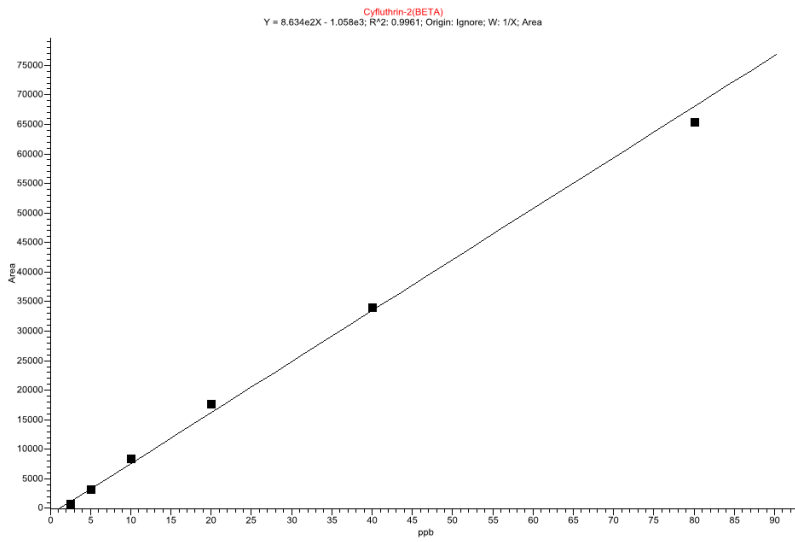
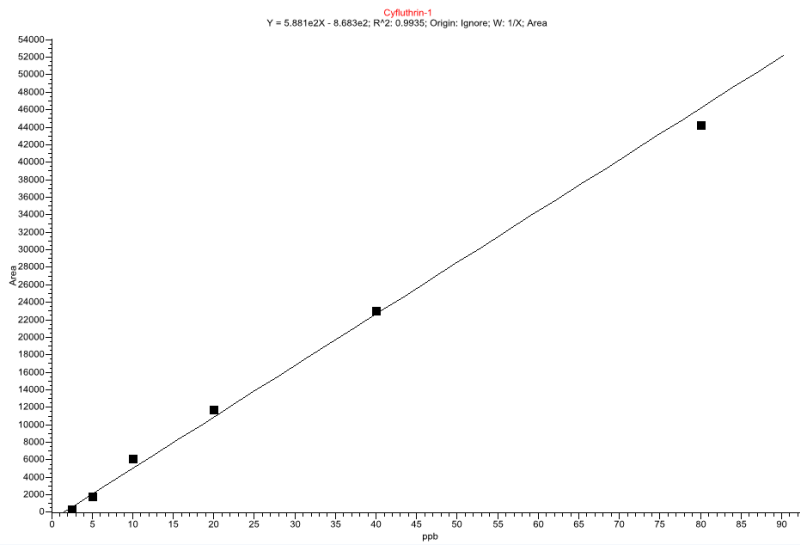




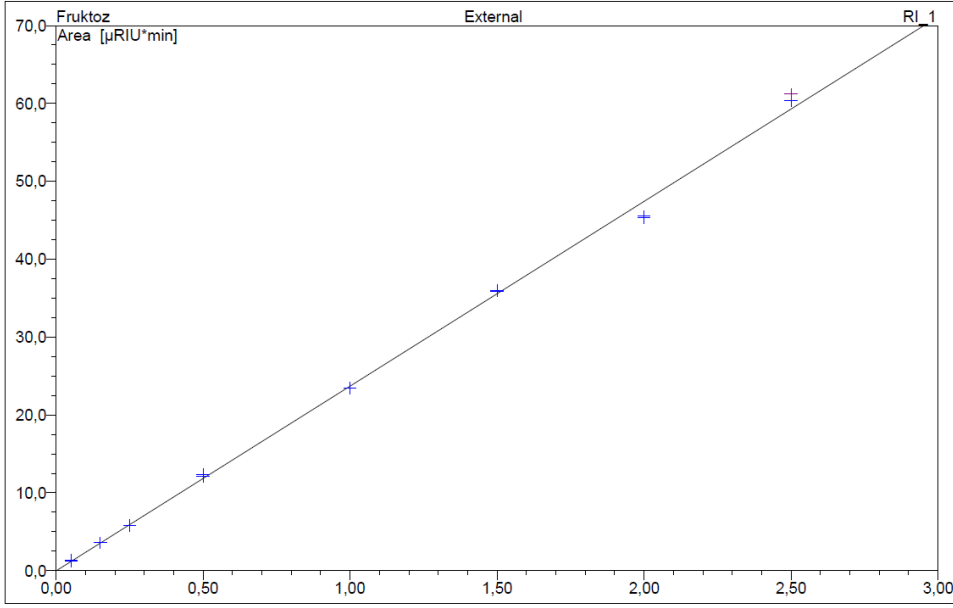


EK 10: GC-MS/MS Cihazında Tespit Edilen Aktif Maddelerin Kalibrasyon Eğrileri



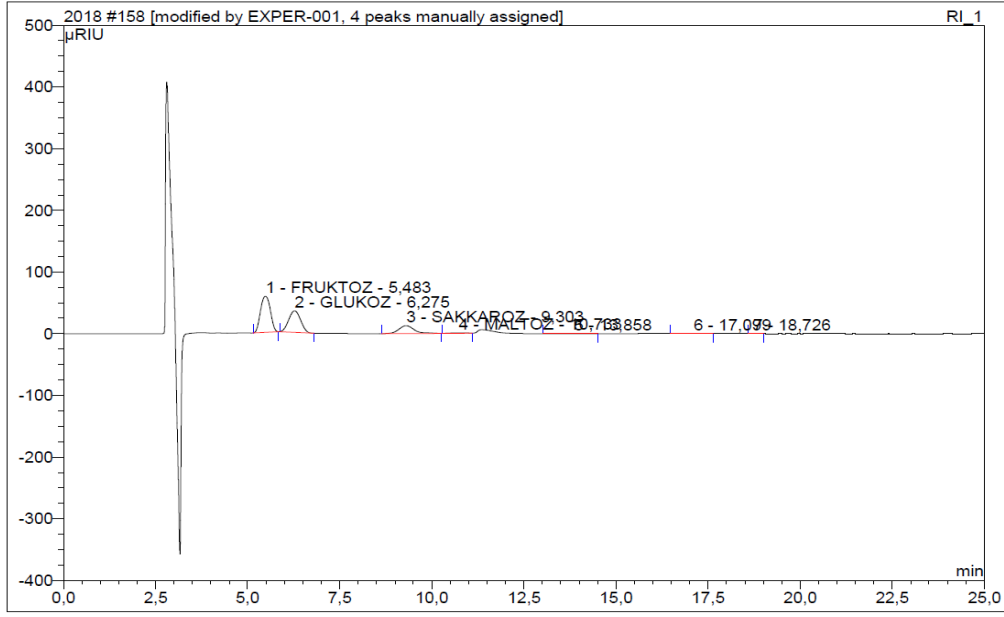


EK 11: Şeker Kompozisyonu Analizine Ait Örnek Kalibrasyon Eğrisi



No.	Ret. Time min	Peak Name	Cal. Type	Points	Coeff. Det. %	Offset	Slope	Curve
1	5,80	Fruktoz	Lin	16	99,9982	0,0000	23,7222	0,0000
2	6,77	Glukoz	Lin	16	99,9936	0,0000	23,6747	0,0000
3	10,31	Sakkaroz	Lin	15	99,9985	0,0000	24,2618	0,0000
4	12,22	Maltoz	Lin	16	99,9980	0,0000	22,1481	0,0000
5	13,53	na	na	na	na	na	na	na
6	15,11	Trehaloz	Lin	16	99,9983	0,0000	21,4478	0,0000
7	16,87	Melebioz	Lin	15	99,9973	0,0000	18,2898	0,0000
8	20,63	Melezitos	Lin	13	99,9981	0,0000	22,9343	0,0000
Average:					99,9983	0,0000	22,3541	0,0000

EK 12: Şeker Kompozisyonu Analizine Ait Örnek Kromatogram



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height µRIU	Area µRIU*min	Rel.Area %	Amount	Type
1	5,48	FRUKTOZ	58,456	18,136	47,74	16,572	BMB*^
2	6,28	GLUKOZ	35,120	13,167	34,66	12,425	BMB*^
3	9,30	SAKKAROZ	12,580	6,022	15,85	5,439	BMB^
4	10,73	MALTOZ	0,593	0,267	0,70	0,268	BMB^
5	13,86	n.a.	0,283	0,210	0,55	n.a.	BMB
6	17,10	n.a.	0,272	0,175	0,46	n.a.	BMB
7	18,73	n.a.	0,054	0,011	0,03	n.a.	BMB
Total:			107,359	37,989	100,00	34,705	

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Neslihan ÇAKICI
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
E-Posta Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Atatürk Üniversitesi
Fakülte	Ziraat Fakültesi
Bölümü	Gıda Mühendisliği Bölümü
Mezuniyet Yılı	2009
Yüksek Lisans	
Üniversite	Atatürk Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Mezuniyet Tarihi	2012
Doktora	
Üniversite	Ordu Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Anabilim Dalı
Mezuniyet Tarihi	2021
Yayımlar	
Okuyan, S., Mehmetoğlu, S., Çakıcı, N., 2020. Antioxidant Variability of Propolis Collected from Different Zones in Hives. Bee Studies 12(1), 1-4.	
Gürbüz, S., Çakıcı, N., Mehmetoğlu, S., Atmaca, H., Demir, T., Arıgül Apan, M., Atmaca, Ö, F., Güney, F., 2020. Physicochemical Quality Characteristics of Southeastern Anatolia Honey, Turkey. International Journal of Analytical Chemistry, Volume 2020, Article ID 8810029.	
Çakıcı, N., Atmaca, H., Ustaoglu, E., 2019. Apiterapi. Arıcılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü.	
Özler, H., Cınırtoğlu, Ş., Güney, F., Çakıcı, N., Türkarlan, N., 2019. Physicochemical Analysis of Some Honey Samples From Konya And Karaman Regions. Arıcılık Araştırma Dergisi /Journal of Apiculture Research, Sayfa:1-7, ISSN: 2146-2720 (e-ISSN: 2618-6438).	
Çakıcı, N., Artık, N., Türkarlan, N., Güney, F., Yılmaz, Ö., 2018. Farklı Yöntemlerle Paketlenen Polenin Bazı Kalite Parametrelerinde Depolama Süresince Meydana Gelen Değişimlerin İncelenmesi. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Arıcılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Proje Sonuç Raporu, Yayın No:25, Ordu.	
Mehmetoğlu, S., Tarakçı, Z., Demirkol, M., Çakıcı, N., Güney, F., 2017. Gıda Katkı Maddesi Olarak Propolis. Arıcılık Araştırma Dergisi, ISSN:2146-2720, Cilt:9 Sayı:1,32- 39.	
Çakıcı, N. ve Yassihüyük, N., 2013. Balın Antioksidan Aktivitesi ve Antibakteriyel Etkisi. Arıcılık Araştırma Dergisi, (ISSN 2146-2720), Yıl: 5, Sayı: 9, Haziran 2013, 12-13.	