



Böceklerle Mücadelede Nanoteknoloji^A

Nesrin ORMANOĞLU^{1*}, Mevlüt EMEKÇİ², A. Güray FERİZLİ³

Öz: Tarımsal üretimde, ürünlerde nicel ve nitel kayıplara neden olan zararlılara karşı yaygın olarak kimyasal mücadele yöntemi kullanılmaktadır. Ancak kullanılan pestisitlerin zararlılarda direnç oluşturmaları, çevreye ve insan sağlığına olan olumsuz etkileri nedeniyle, günümüzde alternatif mücadele yöntemleri araştırılmaktadır. Bu alternatif yöntemlerden biri de 21. yüzyılın devrimi olarak nitelendirilen nanoteknoloji bilimidir. Birçok bilim dalında uygulama alanı bulan nanoteknolojinin, tarımsal üretimdeki problemlerin çözümünde kullanılması ve tarıma entegre edilmesi üzerine son yıllarda kapsamlı araştırmalar yürütülmektedir. Nanoteknoloji sayesinde zararlı, hastalık ve yabancı otlarla mücadelede düşük dozlarda pestisit kullanımı mümkün görünmektedir. Bu nedenle, nanopestisitlerin zararlılarla savaşmada kullanım olanakları ve çevreye olan etkileri konularına özel vurgunun yapıldığı bu derlemede nanoteknolojinin, bitki koruma penceresinden, değişik yönlerine ilişkin bilgi vermek amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nanoteknoloji, Nanopestisit, Nanoinsektisit, Mücadele, Zararlı.

^A Yapılan bu çalışma etik kurul izni gerektirmemektedir.

* **Sorumlu yazar/Corresponding Author:** ¹ Nesrin ORMANOĞLU, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Ankara, Türkiye, nornormanoglu@gmail.com, [OrcID 0000-0003-2752-4579](https://orcid.org/0000-0003-2752-4579)

² Mevlüt EMEKÇİ Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Ankara, Türkiye, Mevlut.Emekci@agri.ankara.edu.tr, [OrcID 0000-0003-3441-0553](https://orcid.org/0000-0003-3441-0553)

³ Ahmet Güray FERİZLİ, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Ankara, Türkiye, Ahmet.G.Ferizli@agri.ankara.edu.tr, [OrcID 0000-0003-4582-4380](https://orcid.org/0000-0003-4582-4380)

Nanotechnology for Insect Pests Control

Abstract: In agricultural production, chemical control methods are commonly used against insect pests that cause loss of quality and quantity of production. However, alternative pest control methods are being investigated today due to the development of pest resistance to pesticides, and their negative effects on the environment and human health. One of these alternative methods is the science of nanotechnology, which is described as the revolution of the 21st century. Extensive researches have been carried out in recent years on the use of nanotechnology, which has wide applications in many disciplines, to solve problems in agricultural production and to integrate it into agriculture. Through nanotechnology, it seems possible to use low doses of pesticides in the control of pests, diseases and weeds in crop production. Therefore, this review aimed to provide an overview of different aspects of nanotechnology, mostly from the perspective of pest control with special emphasis to the potential efficacy and environmental safety of nanopesticides.

Keywords: Nanotechnology, Nanopesticides, Nanoinsecticides, Control, Pest.

Giriş

Nanoteknoloji, biyoteknolojiden sonra yüzyılın beşinci devrim teknolojisi olarak tanınmaktadır. Tarım, tıp, biyoloji, fizik, kimya, malzeme bilimi, elektronik ve çevre gibi birçok disiplinde geniş uygulama alanı bulmuştur (Chhipa, 2017). Nano ölçekteki küçük boyutlu materyaller, kimyasal bileşimleri, yüzey yapıları, çözünürlükleri ve şekilleri sayesinde elektronik, enerji, tıp ve yaşam bilimleri alanlarında giderek daha fazla kullanılmaktadır (Nel ve ark., 2006). Son yirmi yılda bu alanlarda edinilen bilgiler tarım sektörünün birçok disiplinine de uyarlanmakta; örneğin bitki koruma alanında daha etkili ve güvenli tarım ilaçlarının geliştirilmesini kolaylaştırmaktadır (Mattos ve ark., 2017; Sun ve ark., 2020).

Tarım, özellikle gıda ve yem endüstrisi için hammadde üretimi sağlamasından dolayı önemli ve değişmez sektörlerden birisidir. Doğal kaynakların sınırlı olması (üretim alanı, su, toprak), dünya nüfusunun hızlı artışı, artan küresel gıda güvenliği riski ve iklim değişikliği gibi gerekçelerle tarımsal faaliyetlerin ekonomik, uygulanabilir, çevreci ve daha verimli duruma getirilmesi zorunluluğu kaçınılmaz olarak tarımsal üretimde yeni teknolojilerin kullanımını gerektirmektedir (Bhagat ve ark., 2013). Son yıllarda da ülkemizde tarımsal savaşta kullanılan birçok etkili maddenin yasaklanmasıyla, tarım alanlarında daha az insektisit birçok zararlıya karşı kullanılmaya başlanmıştır. Bu durum ise aynı insektisitlerin yoğun kullanımı sonucu zararlılarda direnç oluşumuna neden olmaktadır (Yorulmaz ve Ay, 2010). Son yıllarda tarımsal uygulamalarda nanoteknoloji sayesinde devrim niteliğinde gelişmeler yaşanmaktadır (Scott ve Chen, 2012). Avrupa'da pestisitlerin ruhsatlandırılması ile ilgili son düzenlemeler, kullanımda olan etken madde sayısının %15'e kadar indirilebileceğini göstermektedir (Coelho, 2009). Nanoteknolojinin, bu bağlamda, artan pestisit direnci ve

insan/çevre sağlığı riskleri nedeniyle gereksinim duyulan yeni pestisit formülasyonlarının geliştirilmesinde önemli rol oynayacağı düşünülebilir.

Nano ön eki, Yunanca'da cüce anlamına gelen 'nanos' sözcüğünden gelmektedir. 'Nano' kelime olarak, bir fiziksel büyüklüğün milyarda biri anlamına gelir (Sürengil ve Kılınc, 2011). Bir nanometre (nm) ise metrenin milyarda birine eşit bir uzunluk birimidir. Bir nanometre içerisine yanyana ancak 2-3 atom dizilebilmektedir. Yaklaşık 100- 1000 atom bir araya gelerek, nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturur (Çıracı ve ark., 2005).

Nanoteknoloji kelimesi genellikle 1- 100 nm arasında değişen boyutlardaki malzemeler için kullanılmaktadır. Partikülleri makro boyutlardaki malzemeden farklılaştıran benzersiz özellikler, 100 nm'nin altındaki kritik bir uzunluk ölçeğinde gelişmektedir (Alemán ve ark., 2007). Bunlar; optik, fiziksel dayanıklılık, kimyasal reaktivite, elektriksel iletkenlik ve manyetizma gibi özelliklerdir (Joseph ve Morrison, 2006). Nanopartiküller inorganik, organik veya hibrit karakterli olabilmekte, doğal yollarla veya sentezlenerek üretilebilmektedir. Doğada var olan nanopartiküller, fotokimyasal reaksiyonlar, volkanik patlamalar, orman yangınları, erozyon, bitkiler ve hayvanlar, hatta mikroorganizmalar tarafından üretilebilir (Dahoumane ve ark., 2017). Eğer malzemenin her üç boyutu da 100 nm'den küçükse, bu tür malzemeler nanopartikül, quantum dots, nanoshell, nanoring ve mikrokapsül; sadece iki boyutu 100 nm'den küçükse nanotüp, nanotel ve fiber; sadece bir boyutu 100 nm'den küçükse ince film, katman ve kaplama olarak isimlendirilir (Ersöz ve ark., 2018).

Nanoteknolojinin temeli, atom veya molekülleri hassas bir şekilde tek tek birleştirip, doğadaki atomik dizilimi taklit ederek istenen ürünü elde etme ilkesine dayanmaktadır. Maddeleri birbirinden farklı kılan şey, en küçük birim olan atomların dizilişlerindeki çeşitliliktir (İlyasoğlu ve El, 2010). Nanopartiküller, atomik güçleriyle ilişkili olarak farklı fiziksel, biyolojik ve kimyasal özelliklere sahiptir (Ragaei ve Sabry, 2014). Günümüzde maddeyi nanometre seviyesinde işleyerek ve ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, nano ölçekte, yeni teknolojik aygıt ve malzemeler yapmak mümkün olmaktadır. Örneğin, tarama ve atomik kuvvet mikroskoplarını kullanarak yüzey üzerinde atomları iterek birbirlerinden ayırmak ve istenilen şekilde dizmek mümkün olmaktadır (Özdoğan ve ark., 2006).

Nanoteknoloji 18. ve 19. yüzyıllardan bu yana tıp, gıda, farmakoloji, tekstil, elektronik, ilaç ve tarım alanına kadar bir çok alanda uygulama bulan disiplinler arası bir bilimdir (Saka ve Gülel, 2015; Sangeetha ve ark., 2017). Hızla artan dünya nüfusunun bir sonucu olarak, özellikle gelişmekte olan ülkelerde gıda tedariki en temel sorun olarak karşımıza çıkmaktadır (Sangeetha ve ark., 2017). Nanoteknoloji tarımda bitki ve hayvan ıslahı, bitki hastalıklarının tespiti ve önlenmesi, pestisit kullanımının azaltılması, pestisit ve gübre üretimi, toksik tarım ilaçlarının tespiti gibi alanlarda kullanılmaktadır (Joseph ve Morrison, 2006; Nuruzzaman ve ark., 2016). Yakın bir gelecekte nano yapıdaki katalizörler sayesinde, pestisitlerin daha düşük dozlarda ve daha etkili olarak kullanımı mümkün görünmektedir. Nanoteknoloji ayrıca, alternatif (yenilenebilir) enerji üretimini ve daha etkili filtre ve katalizörlerin geliştirilmesini mümkün kılarak kirlenici maddelerin önlenmesi ve/veya uzaklaştırılması yoluyla çevrenin korunmasına dolaylı yollardan önemli katkılar verecektir (Scott ve Chen, 2013; Demirbilek, 2015).

Nanoteknolojinin Tarihsel Gelişimi

Nano ürünlerin keşfi ve kullanımı antik dönemlere kadar dayanmaktadır ancak bu ürünlerin temel taşı olan nanoparçacıklar ancak 19. yüzyılın ortalarında araştırılmaya başlanmıştır. Nanoteknolojinin gelişmesindeki en büyük adımı Michael Faraday atmıştır. Faraday 1857 yılında, 100 nm'den daha küçük altın nanoparçacıklar içeren sulu kolloidal karışımlar hazırlamayı başarmış ve bu karışımların olağanüstü optik ve elektriksel özelliklere sahip olduğunu belirlemiştir. Bundan kısa bir süre sonra ise 1861 yılında Thomas Graham tarafından "kolloid" (farklı irilikte parçacıklardan oluşan ve en küçük parçacığını nanopartiküllerin oluşturduğu çözelti) terimi kullanılmıştır (Baalousha ve Lead, 2009). Alman bakteriyolog Robert Koch ise 1890 yılında, altınla elde edilen bu nano bileşiklerin bakteri üremesini engellediğini keşfetmiş ve bu çalışmasıyla 1905 yılında Nobel Ödülü almıştır (Pradeep, 2008).

Maddelerin minyatürleştirilmesi kavramı ise ilk kez ünlü fizikçi Richard P. Feynman tarafından kullanılmıştır. Feynman, 1965 yılında kuantum elektrodinamiği sahasında yapmış olduğu çalışmalar nedeniyle Fizik Nobel ödülünü kazanmıştır (Ersöz ve ark., 2018). Araştırmacı, Amerikan Fizik Kurumunun 29 Aralık 1959 tarihindeki yıllık toplantısında "There is Plenty of Room at the Bottom" isimli bir konuşma yapmıştır. Her ne kadar nanoteknoloji kelimesi kullanılmamış olsa da, bu konuşma, nanobilim ve nanoteknoloji çağının başlangıcı olarak kabul edilmektedir (Keiper, 2003).

Nanoteknoloji terimi ise ilk kez, Tokyo Bilim Üniversitesinde Profesör olan Norio Taniguchi tarafından 1974 tarihli bilimsel bir makalede "Nanoteknoloji, temel olarak materyallerin bir atom veya bir molekül seviyesinde ayrılması, konsolidasyonu ve deformasyonundan oluşur." şeklinde tanımlanmıştır (Taniguchi, 1974; Singh ve ark., 2008; Hulkoti ve Taranath, 2014).

Nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan buluş ise, elektron mikroskopuyla görülemeyen atom parçacıklarını 2000 kez büyütme özelliği bulunan ve atomik ölçekte çözünürlük sağlayan Tarama Tünel Mikroskopu'nun (Scanning Tunneling Microscopy) 1981 yılındaki keşfidir. Bu keşif Heinrich Rohrer ve Gerd Karl Binning'e fizik alanında Nobel ödülü kazandırmıştır (Turgut ve ark., 2011).

Geleneksel Pestisit Formülasyonları

Günümüzde kullanılan pestisitlerin üretimi ve kullanımıyla ilgili temel sınırlama, aktif maddelerinin genellikle suda çözünmeyen bileşiklerden oluşmasıdır (Whitehouse ve Rannard, 2010). Bu çözünebilirlik sorunu, arazi uygulamalarında sorun oluşturmaması için pestisitlere üretim esnasında büyük miktarda organik çözücü eklenmesini gerektirmektedir (Nuruzaman ve ark., 2016). Kullanılan organik çözücüler pestisitlerin nakliye ve depolama sürecinde alev alma riskini arttırmakta; fitotoksisiteyi teşvik etmekte; su ile seyreltme işleminden sonra stabilitenin düşmesine yol açmakta ve ayrıca uygulayıcılarda dermal toksisiteye neden olabilmektedir (Knowles, 2005).

Pestisit uygulamalarında, aktif bileşenlerinin sıvı fazda dağıtıldığı püskürtme tipi uygulamalar büyük kolaylık sağlamaktadır. Bu bakımdan maliyeti, temini ve çevreyle uyumluluğu yönüyle en uygun sıvı, sudur (Pratap ve Bhowmick, 2008). Pek çok pestisiti ilgilendiren suda çözünürlük sorununun birinci sebebi, yüksek oranda lipofilik (yağda çözünen) içerikleri nedeniyle bu pestisitlerin su içerisinde çözünmesinin termodinamik açıdan mümkün olmamasıdır. İkinci neden ise bazı durumlarda pestisitlerin güçlü moleküler bağlanma ve katı halde yüksek kafes enerjisine (iyonik katıların bağ enerjisi; 200 °C'nin üstünde bir erime noktası ile temsil edilmektedir) sahip olmasıdır (Yadollahi ve ark., 2015).

Islanabilir toz (WP) ve emülsiyon konsantre (EC) iki ana geleneksel pestisit formülasyonudur. WP, aktif madde, inert dolgu maddeleri ve diğer katkı maddelerinden oluşan öğütülmüş bir pestisit formülasyonudur. WP'deki inorganik dolgu maddeleri kolayca sürüklenip çevreyi kirletmekte ve aktif maddeyi tamamen serbest bırakmamaktadır. EC ise sıvı bir pestisit formülasyonudur. İçerisindeki aktif madde yüksek miktarda organik (petrol türevi) bir çözücü içinde eritilir; emülsiyon edici sayesinde uygulama esnasında su ile karıştırıldığında kararlı bir emülsiyon oluşturulması sağlanır. Bu organik çözücüler toksik özellikleri ile toprak ve su sistemlerini kirletmekte, bitkilerde ve gıda ürünlerinde kalıntılara sebep olarak insan/hayvan sağlığı için tehdit oluşturmaktadır (Hayles ve ark., 2017). Bu durum, bitki koruma alanında daha ucuz, daha az toksik ve sürdürülebilir alternatif pestisitlerin geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir.

Pestisit formülasyonu; pestisitün üretimi, uygulanması ve uygulamanın başarısını etkileyen kritik bir faktördür. Geleneksel pestisit formülasyonlarının etkinliğini azaltan ultraviyole ışınlar, yağmur, pH, sıcaklık ve bitki fizyolojisi gibi birçok çevresel etken bulunmaktadır. Ziraat ilaç endüstrisi son yıllarda geleneksel bitki koruma formülasyonlarının yerine mikro ve nanokapsülasyon teknolojilerine dayalı bir üretime ilgi göstermektedir (Kalaitzaki ve ark., 2015). Bitkilerden elde edilen doğal esansiyel yağlar, ekonomik olarak uygun ve bazı durumlarda yüksek aktiviteye sahip ve ayrıca biyolojik olarak parçalanabilir olduklarından, nanoteknolojiyle işlendiğinde zararlılarla mücadelede ciddi alternatifler arasına girmektedir (Silva ve ark., 2008).

Nanopestisit Formülasyonları

Bir pestisit formülasyonu, aktif bileşenler, solventler, yüzey aktif maddeleri ve stabilizatörler gibi çok farklı malzemelerin bir araya gelmesinden oluşmaktadır. Bu malzemeler içerisindeki aktif bileşenler, hedef zararlıyı öldüren/baskılayan ana kısımdır. Organik çözücüler, yüzey aktif maddeler (yayıcı ve yapıştırıcılar) ve dengeleyiciler gibi diğer maddeler çözünürlük ve stabilitenin korunmasını sağlayarak pestisit etkinliğinin artırılmasına katkıda bulunmaktadır. Geleneksel pestisit formülasyonları özellikleri itibarıyla ya direkt olarak ya da uygulamadan önce -çoğu kez su ile seyreltilerek- çözelti, süspansiyon veya emülsiyon halinde kullanılır (Nuruzzaman ve ark., 2016).

Nanopestisitler, doğrudan nanopartiküller halinde (nanoboyutta aktif madde) veya aktif maddeyi nano taşıyıcı yapılara yükleme şeklinde iki yolla geliştirilebilir (Ghormade ve ark., 2011). Nanopestisitler farklı yapılarda olabildiği gibi (partikül ve misel vb.), içerik yönünden farklı organik (aktif madde, polimer vb.) ve inorganik

bileşenlerden de (metal oksitler vb.) oluşabilmektedir. Nano formülasyonların amacı; aktif bileşenlerin çözünürlüğünün artırılması, etken maddenin yavaş/ kontrollü salınımının sağlanması ve erken bozunmaya karşı korunmasıdır (Ragaei ve Sabry, 2014). Nanoformülasyonlar aktif maddenin salım profilinin kontrol edilmesini sağlayarak, çevreye pestisit taşınım riskini azaltmaktadır. Ayrıca ürünün korunması için yeterli miktarda aktif madde salımı gerçekleştikten sonra pestisit kalıntılarının parçalanması için nanoformülasyonun katalizör özellikleri de geliştirilebilmektedir (Kumar ve ark., 2019).

Nanoformülasyonlar, polimer bazlı formülasyonlar, lipid bazlı formülasyonlar, nanoboyutta metaller ve metal oksitler, kil bazlı nanomateryaller, silika nanopartiküller gibi nanotaşıyıcının kimyasal yapısına göre farklı kategorilere ayrılabilir. Ayrıca nanopartiküller, nanokapsüller, nanoküreler, miseller, nanojeller, nanolifler, nanolipozomlar, katı lipid nanopartiküller vb. gibi farklı bağlara sahip yapı ve morfolojilere sahip olabilmektedirler (Balaure ve ark., 2017).

Günümüzde yapılan çalışmalarla, mevcut ticari pestisitlerin dezavantajlarını önlemek için mikro emülsiyonlar, nanoemülsiyonlar ve nanosüspansiyonlar gibi çeşitli nanokapsül pestisit formülasyonları geliştirilmektedir. Nanoteknoloji kullanılarak formüle edilen pestisitler, mikrokapsülmeden çok daha iyi bir potansiyele sahiptir (Nuruzzaman ve ark., 2016).

Nanoemülsiyon ve Nanodispersiyon Pestisitler

Nanoemülsiyonlar, yüksek kinetik stabilite, düşük viskozite ve optik şeffaflık özellikleri sayesinde birçok endüstriyel alanda başarılı şekilde uygulanmaktadır (Wu ve ark., 2001). Nanoemülsiyon formülasyonlar, pestisit suda nano damlacıklar halinde dağıldığı ve yüzey aktif maddelerinin pestisit-su ara yüzünde lokalize olduğu su içinde yağ (O/W) emülsiyonlarıdır. Kullanılan yüzey aktif madde miktarına ve türüne bağlı olarak, nanoemülsiyonlar ya termodinamik ya da kinetik bakımdan stabil olarak sınıflandırılmaktadır. (Hayles ve ark., 2017). Nanoemülsiyonlar, çökelme ve kremleşmeye karşı stabilite sağlayan küçük damlacık boyutu, şeffaf ve yarı saydam optik özellikleri sayesinde geleneksel emülsiyonlara kıyasla avantajlara sahiptir (Shah ve ark., 2016).

Nanodispersiyonlarda ise pestisit, su içinde katı nano tanecikler halinde dağılmaktadır. Nanodispersiyonlar “Nanosüspansiyon” olarak ta tanımlanır (Kah ve ark., 2013). Bu teknoloji, suda az çözünür katı pestisitlerin (toz, nanokapsüller vb.) sulu ortam içerisinde dağılımını kolaylaştırır. Böylece pestisitlerin biyolojik etkinliği artırılmış olur (Nuruzzaman ve ark., 2016). Suda dağılılabılır nanopermetrin formülasyonunun *Culex quinquefasciatus* Say (Diptera: Culicidae)’a karşı larvisidal özelliğinin araştırıldığı bir çalışmada geleneksel makropermetrinin LC₅₀ değeri 0,715 mg/l olarak bulunurken; nanopermetrinin LC₅₀ değeri çok daha düşük 0,117 mg/l olarak bulunmuştur. Öte yandan, nanopermetrin uygulamasından 6 saat sonra mutlak ölüme ulaşılırken; makropermetrinde 24 saatten sonra bile %100 ölüm gerçekleşmemiştir (Anjali ve ark., 2010).

Biyolojik Etkinlik

Nanodispersiyon ve nanoemülsiyon pestisit formülasyonları, biyoyararlılık açısından değerlendirildiğinde oldukça etkili oldukları görülmektedir. Küçük partikül boyutu sayesinde pestisit, böcek kütikulası ve bitki yüzeyine daha iyi nüfuz ettiği tespit edilmiştir (Tadros ve ark., 2004; Zhao ve ark., 2017).

Neem bitkisi (*Azadirachta indica*) nanoemülsiyonunun *Culex quinquefasciatus* Say (Diptera: Culicidae) larvasına karşı etkinliğinin araştırıldığı çalışmada, damlacık boyutunun, insektisit etkinliği üzerinde fark yarattığı gözlenmiştir. Bu farkın damlacık boyutundaki azalma, dolayısıyla da yüzey artışı sayesinde, insektisit larvada birikim miktarının artmasından kaynaklandığı varsayılmaktadır. Böylece nanoemülsiyonun öldürücü etkinliğinin de arttığı gözlenmiştir (Anjali ve ark., 2012). Neem bitkisinin yağının kullanıldığı başka bir çalışmada, nanoemülsiyonlarının uyuz hastalığına neden olan *Sarcoptes scabiei* var. *cuniculi* (Acari: Sarcoptidae) akarı üzerindeki etkinliği araştırılmıştır. Nanoemülsiyonun, makro neem yağı emülsiyonlarına, sıvı parafindeki neem yağı çözeltilerine ve şahit uygulamalarına kıyasla daha hızlı bir şekilde öldürücü etki gösterdiği gözlenmiştir (Xu ve ark., 2010). Piretrin 36-37 nm çapındaki nanoemülsiyonunun *Aphis gossypii* Glover (Homoptera: Aphididae) yaprak bitine karşı etkinliğinin araştırıldığı diğer bir çalışmada ise, piretrin su içinde yağ (O/W) nanoemülsiyonunun ticari makroemülsiyonuna kıyasla daha etkili olduğu tespit edilmiştir (Kalaitzaki ve ark., 2015).

Geliştirilmiş Stabilité

Birçok sentetik pestisit çeşitli mekanizmaların neden olduğu bozunmaya karşı duyarlıdır. Su içerisindeki pestisit en önemli bozunma yollarından biri, pestisit su içindeki H_3O^+ ve OH^- iyonlarıyla reaksiyona girerek oldukça düşük biyoaktiviteye sahip bir moleküle dönüştüğü abiyotik hidroliz olayıdır. Kimyasal pestisitlerin O/W nanoemülsiyon formülasyonu hidroliz ve bozunmayı sınırlayabilmektedir (Katagi, 2002). Song ve ark. (2009), insektisit-akarisit özelliği olan triazophosun nanoemülsiyonunun, belirli sıcaklık ve pH koşullarında ayrışma (dekompozite) hızını ticari formülasyonu ile karşılaştırmışlardır. 25-45 °C sıcaklık ve 5-9 pH aralığında parçalanma hızlarının nanoemülsiyonlarda daha düşük olduğunu bildirmişlerdir (Song ve ark., 2009).

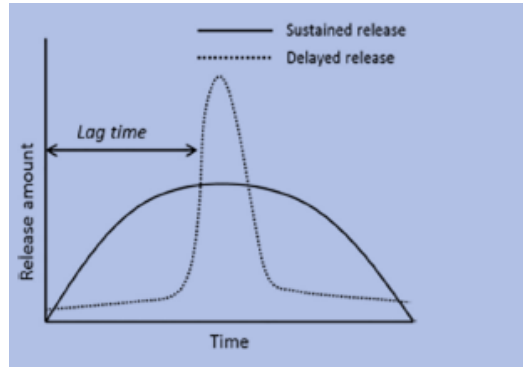
Kolloidal formülasyonlar ayrıca pestisitlerin UV ışınlarına maruz kalmasından kaynaklanan ışınal bozunuma (fotodegradasyon) karşı stabilize etmek için kullanılmıştır. Yapılan bir çalışmada deltametrinin lipitlerle (mısıryağı ve balmumu gibi) birleştirilerek kolloide dönüştürülmesinin ardından 12 saat UV ışığına maruz kalma sonrasında fotostabilitesinin 1,8 kat artışıyla, ışınal bozunumdan orta derecede korunduğu bildirilmiştir (Nguyen ve ark., 2012a; Nguyen ve ark., 2012b).

Kontrollü Salım Sistemleri ve Nanotaşıyıcılar

Nanotaşıyıcılar pestisitlerin yüksek sıcaklık ve radyasyon gibi zorlu ortam koşullarına karşı korunması ve kimyasal stabilitelerinin önemli ölçüde artırılması için kullanılan sistemlerdir. Nanotaşıyıcılar ve nanoenkapsülasyonun ana işlevi, aktif maddenin hedef organizmaya ulaşmadan önce salımını önlemek, aktif maddenin hedeflenen bitki dokularında çözünürlüğünü ve tutunma gücünü arttırmak, aktif maddenin ortama salımını değiştirmek veya kontrol altına almaktır. Kontrollü salım sistemleri; (1) zamansal kontrollü salım, (2) mekan hedefli salım, (3) pestisit hedef zararlıya ulaşmasındaki biyolojik engelleri ortadan kaldırmak için düzenlenmiş taşıyıcı sistemler kullanılarak yapılan salım olmak üzere üç farklı şekilde uygulanabilmektedir (Kumar ve ark., 2019).

Geleneksel pestisit formülasyonlarında, uygulamadan kısa bir süre sonra aktif maddenin salımı gerçekleşir. Sonuç olarak, aktif madde miktarı pestisit sisteminde hızlı bir şekilde azalır. Bu yüzden etkileri kısa sürelidir ve "hızlı salım sistemleri" olarak adlandırılabilirler. Sonuç olarak, etkin zararlı savaşımı için gerekli olan optimum kullanılabilirlik sürelerini korumak, tekrarlanan uygulamalar gerektirir.

Nanokapsüllenmiş pestisitlerde ise kapsülleme malzemelerinden biyoaktif bileşenlerin salımı iki farklı yolla gerçekleşir: Sürekli salım ve gecikmeli salım. Sürekli salım, nano kapsülleme malzemelerinin, aktif bileşenlerin sürekli salınması için tasarlandığı bir mekanizmadır. Bu sistemde yarılanma süresi ($t_{1/2}$) ve aktif maddelerin optimum kullanılabilirlik süreleri uzatılır. Sonuç olarak, nano kapsüllenmiş pestisitler zararlıları daha uzun süre baskılayabilir (Şekil 1) (Nuruzzaman ve ark., 2016).



Şekil 1. Nanokapsülleme malzemelerinden aktif bileşenlerin serbest bırakılması (Nuruzzaman ve ark., 2016)

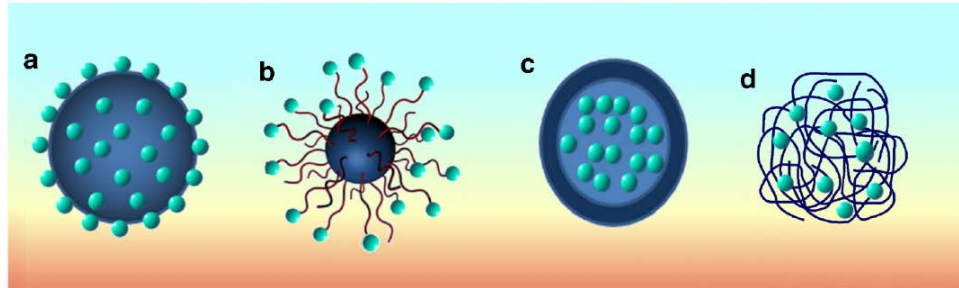
Lai ve ark. (2006), pelin ağacı (*Artemisia arborescens*) esansiyel yağının lipid nanodispersiyonlarının (200-300 nm), esansiyel yağın makroemülsiyonlarına kıyasla önemli ölçüde daha yavaş buharlaşmasını sağladığını ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar, farklı yüzey aktif maddelerinin kullanımıyla farklı salım hızları gözlemlemişlerdir (Lai ve ark., 2006). Başka bir çalışmada ise Yang ve ark. (2009), un biti, *Tribolium castaneum* Herbst' a karşı sarımsak (*Allium sativum*) esansiyel yağı yüklü lipid nanodispersiyonlarının (<240 nm) uzun süreli böcek öldürücü etkisini araştırmışlardır. Ergin *T. castaneum*' a nanodispersiyon etkinliğinin 5 ay sonra bile

%80' in üzerinde kaldığını tespit etmişler; bunun da esansiyel yağların nanopartiküllerden yavaş salımı ile sağlandığını ileri sürmüşlerdir. Bunun aksine, sarımsağın makroesansiyel yağının aynı konsantrasyon ve süredeki etkinliği sadece %11 olarak hesaplanmıştır (Yang ve ark., 2009).

Polimer Bazlı Nanopestisitler

Polimer bazlı nanoformülasyonların çoğu, aktif bileşenlerin kontrollü salımıyla ilgilidir (Kah ve Hofmann, 2014). Aktif madde moleküllerinin kontrollü ve yavaş salımı, nano taşıyıcının bozunma özelliklerine, aktif maddenin bağlandığı materyale ve çevre koşullarına bağlı olarak gerçekleştirilebilir (Chen ve Yada, 2011). Çevre koruma bilincinin artmasıyla birlikte, giderek daha fazla doğal veya sentetik kökenli polimerler, insektisitlerin nano taşıyıcıları olarak kullanılmaktadır (Sun ve ark., 2020).

Pestisitler, nanopolimerik kabuğun içine kapsülleme, nanoparçacık yüzeyine absorpsiyon, nanoparçacık çekirdeğine ligandlar vasıtasıyla tutturma veya polimerik matris içine hapsedme yoluyla nano taşıyıcı sistemlere yüklenir (Şekil 2). Nanoemülsiyonlar, nanokapsüller, nanoküreler, nanosüspansiyonlar, katı lipit nanopartiküller, mezopor nanopartiküller ve nano tabakalar olmak üzere çeşitli formülasyon tipleri geliştirilmiştir (Zhao ve ark., 2017). Bu teknolojinin yarar sağlayan yönü, farklı etki biçimlerine sahip birden fazla pestisit hazırlanması, biyoyoumluluk ve biyobozunurluk dahil karmaşık ilaç dağıtım sistemleri tasarlama esnekliğine dayanmaktadır (Hayles ve ark., 2017).



Şekil 2. Etken maddenin nano taşıyıcı sistemlere yüklenme yöntemleri a) nanoparçacık yüzeyine adsorpsiyon b) Nanoarçacık çekirdeğine ligandlar vasıtasıyla tutturma c) Polimerik kabuğun içine kapsülleme d) Polimerik matris içine hapsedme (Athanasios ve ark., 2018)

Nanokapsüller

Nanokapsül, polimerik zardan oluşan ve iç kısmında likit halde nanoboyuttaki aktif maddeyi barındıran kesemsi yapılardır. Nanokapsül yapısı, kabuğun bir polimerik membran veya kaplamadan oluştuğu, çekirdek-kabuk düzenlemesinden meydana gelir (Iavicoli ve ark., 2017). Bu kabuk genellikle doğal veya sentetik biyobozunur

(biyolojik ajanların etkinliğinde (bakteri,mantar veya alg gibi) bozunarak doğadaki döngüye katılabilen) polimerlerden oluşmaktadır; polilaktik asit (PLA), poly-ε-caprolactone (PCL), polilaktik-ko-glikolik asit (PLGA), poliglikolik asit (PGA), polietilen glikol (PEG), kitosan, selüloz, alginat vb. (Cao ve ark., 2008; Sun ve ark., 2020). Bu polimerik kabuk doğada yavaşça bozunarak, UV ışınları ve toprak bozunumu gibi çevre şartlarına duyarlı olan bileşiklerin kimyasal stabilitesini artırır (Zhao ve ark., 2017).

Nanomiseller

Nanomiseller, pestisitleri kapsüllemeye kullanılan ideal sistemlerden biridir. Nanomiseller dış ortam tarafından uyarılabilir. Böylece kimyasal ve fiziksel özelliklerinde gerekli değişimleri yapabilirler. Örneğin, hidrojen bağlayan çapraz bağlı nanomisellerin temelinde çevresel olarak duyarlı bir kontrollü salım mekanizması yatmaktadır. Yüksek sıcaklık ve nem koşullarında hidrojen bağı kırılır, nanomiseller şişer ve aktif maddenin salımı gerçekleşir. Diğer bir deyişle, düşük sıcaklık ve nem koşullarında aktif maddenin salımı engellenmiş olur (Li ve ark., 2009).

Loha ve ark.(2012), tohum böceği *Callosobruchus maculatus* F. (Coleoptera: Bruchidae)'a karşı PEG ile kapsüllemiş nanomisel β-cyfluthrin formülasyonlarının zararlı üzerindeki etkinliğini belirlemek üzere çalışma yürütmüşlerdir. Farklı konsantrasyonlara kullanılan polimerler (3a-3d) ve makro β-cyfluthrinin (ticari SC), 3. ve 10. gün EC₅₀ değerlerinin sıralaması, ticari SC < 3d < 3c < 3b < 3a; 14., 21. ve 30. gün EC₅₀ değerlerinin sıralaması, 3d < 3c < 3b < 3a < ticari SC olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde nanoformülasyonların kontrollü salım nedeniyle etki süresinin, ticari formülasyona göre daha uzun olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle araştırmacılar bu formülasyonların bir defalık uygulama ile hedef zararlıları baskı altına almada yeterli olabileceğini öne sürmektedirler (Loha ve ark., 2012).

Pankaj ve ark.(2012) tarafından yapılan bir çalışmada ise insektisit-nematisit olan carbofuranın nanomisel formunun, kök ur nematodu *Meloidogyne incognita* (Kofoid&White) Chitwood (Rhabditida: Meloidogynidae) üzerindeki etkinliği araştırılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda polimer kullanılarak kapsüllemeye carbofuran ve ticari formülasyonunun (SC) bir beher içindeki 5,10 ve 20 ppm'lik konsantrasyonlarına, domates fidelerinin kökleri 20 dk süreyle daldırılmış ve toprağa ekimi yapılmıştır. Daha sonra hazırlanan nematod süspansiyonu bitkilerin kök bölgesine denk gelecek şekilde dökülmüştür. Nanoformülasyon uygulaması yapılan bitki köklerinde oluşan gal sayısının, kontrol uygulaması ile kıyaslandığında oldukça az olduğu gözlenmiştir. Nanoformülasyonların dişi nematodların gelişimini yavaşlattığı ve ticari formülasyona kıyasla etki süresinin daha uzun olduğu tespit edilmiştir (Pankaj ve ark., 2012).

Nanojeller

Polimerik nanojeller (hidrojel nanoparçacıkları), hidrofilik grupların varlığından dolayı büyük miktarlarda su emen çapraz bağlanmış küçük polimerik parçalardır (Gonçalves ve ark., 2010). Bhagat ve ark. (2013), meyve

sineklerinden *Bactrocera dorsalis* Hendel'e (Diptera: Tephritidae) karşı feromon nanojelin etkinliği üzerine çalışma yürütmüşlerdir. Havaya, suya ve güneş ışığına maruz kalan feromonun etkinliğini korumak için metil öjenol (ME)'ün nanojelin hazırlamışlardır. Feromonlar uçucu yapıları nedeniyle, çevre koşullarına bağlı olarak ayrışmaya yatkın bileşiklerdir. Bu çalışma sonucunda, ME ile hazırlanan nanojelin kontrollü salımı kolaylaştırdığı ve feromonun raf ömrünü de uzattığı gözlemlenmiştir. 50 °C sıcaklıkta ME 3 hafta içinde buharlaşırken, nanojel yaklaşık 30 hafta etkinliğini sürdürmüştür (Bhagat ve ark., 2013).

Başka bir çalışmada, pesisit özelliği olan *Cuminum cyminum* (Kimyon) esansiyel yağı, miristik asit-kitosan nanojeline yüklenmiştir. Depolanmış tahıllarda zararlı *Sitophilus granarius* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) ve *Tribolium confusum* Jacquelin du Val. (Coleoptera: Tenebrionidae)'a karşı 24 saat süreli makro esansiyel yağ uygulamasında %18 oranında ölüm elde edilirken; yağ yüklü nanojeller ile yapılan uygulamalarda %97 oranında ölüme ulaşılmıştır. Ayrıca yağ yüklü nanojeller 10 gün boyunca yapılan depolamadan sonra %54 oranında ölüme neden olurken, makro yağda 4 gün sonra ölüm oranı %9'a düşmüştür (Ziaee ve ark., 2014a). Geniş spektrumlu bir insektisit olan permetrin, tekstil ürünlerinin böceklere karşı korunmasında sikoldekstrin nanojel ile kompleks hale getirilmiştir. Kompleks olmayan aktif madde ile kıyaslandığında kompleks permetrinin ışınal bozunumunda azalma gözlenirken, biyolojik etkinliğinin de korunduğu tespit edilmiştir (Kettel ve ark., 2014).

Ziaee ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, kendiliğinden birleşme yöntemiyle sentezlenen miristik asit-kitosan kompleksine *Carum copticum* (Anason) esansiyel yağı yüklenmiştir. Yağ yüklü nanojelin *S. granarius* ve *T. confusum* erginlerinde neden olduğu ölümler 3, 6, 10, 24 ve 48 saatlik uygulamalarda konsantrasyona bağlı olarak artmış; ayrıca yağ yüklü nanojellerin fümigant toksisitesi 48 saat sonra bile makro yağdan önemli derecede fazla olmuştur. Bulgulara göre yağ yüklü nanojellerin *S. granarius* ve *T. confusum*'a karşı makro yağdan sırasıyla 8.9 ve 3.7 kat daha öldürücü olduğu tespit edilmiştir (Ziaee ve ark., 2014b).

Nanosferler

Nanosferler, aktif maddenin polimerik matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve gömüldüğü aktif nano-taşıyıcı sistemlerdir. Nanosferler, organik polimer malzemeden veya aktif karbon, metal olmayan oksitler ve gözenekli içi boş silika gibi inorganik mezoporlardan oluşmaktadır. Nanosferler yüksek ilaç yükleme kapasitesine sahiptir (Li ve ark., 2007; Polshettiwar ve ark., 2010). Gözenekli içi boş silika nanopartiküllerinin, yarılanma ömrü kısa olan avermektini, UV bozunumundan koruduğu ve 30 gün boyunca yavaş olarak salımını sağladığı tespit edilmiştir (Li ve ark., 2007).

Başka bir çalışmada, *Zanthocylum riedelianum* meyvesinden elde edilen esansiyel yağ, nanosfer taşıyıcı olarak PCL kullanılmasıyla kapsüllenmiş ve beyazsinek *Bemisia tabaci* (Hemiptera: Aleyrodidae) üzerindeki etkinliği değerlendirilmiştir. Nanokapsüllenmiş esansiyel yağ ultraviyole ışığa maruz kaldığında yaklaşık %43'ü bozunmaya uğrarken, makroesansiyel yağın %76'sı bozunmaya uğramıştır. Makro ve nanoesansiyel yağın beyazsineğin ikinci dönem larvalarını sırasıyla %91,23 ve %82,87 oranında öldürdüğü hesaplanmıştır.

Araştırmacılar nano esansiyel yağın, makro esansiyel yağa göre daha düşük öldürücü etkinlik göstermesine karşın, kapsüllemeye kullanılan polimer sayesinde ışınımsal bozunmaya karşı sağlanan korumanın büyük bir avantaj sunduğunu öne sürmüşlerdir (Pereira ve ark., 2018).

Lipid Bazlı Nanopestisitler

Nanolipozomlar

Nanolipozomlar, iç kısımda sulu bir boşluğu çevreleyen çift fosfolipid tabakasından oluşan veziküler yapılardır (Balaure ve ark., 2017). Yapılan bir çalışmada, ülkemizde tespih ağacı olarak bilinen *Melia azedarach* (Sapindales: Meliaceae) bitkisinin yaprak ekstraktları nanolipozomlarla kapsülленerek beyaz sinek *Trialeurodes vaporariorum* (Hemiptera: Aleyrodidae) ve yaprak biti *Myzus persicae* (Hemiptera: Aphididae) üzerindeki böcek öldürücü etkinlikleri değerlendirilmiştir. Kontrol grubunda nanokapsülasyon işlemine tabi tutulmayan yaprak ekstraktları kullanılmıştır. Elde edilen veriler şahit uygulamalarıyla kıyaslandığında nanokapsülленmiş *M. azedarach* özütünün zararlıları kontrol etmede yüksek potansiyele sahip olduğunu göstermiştir (Khoshraftar ve ark., 2020).

Katı Lipid Nanopartiküller

Katı lipid nanopartiküller, su içerisinde yağ partiküllerinin dağılmasıyla oluşan, yüksek erime noktasına sahip küresel nano yapılardır (Balaure ve ark., 2017). Kır nanesi olarak bilinen *Ziziphora clinopodioidler* (Lamiaceae) bitkisinin esansiyel yağının, katı lipid nanopartiküllere yüklenmesiyle elde edilen formülasyonun *Tribolium castaneum* (Herbst, 1797) (Coleoptera: Tenebrionidae) üzerindeki etkinliğinin araştırıldığı çalışmada, fumigant toksisite sonuçlarının LC₅₀ değerleri katı lipid nanopartikül ve saf uçucu yağ için sırasıyla 30, 602 ve 68,303 µL L⁻¹ hava olarak bulunmuş ve nanoformülasyonun toksisite etkinliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür. **Kalıcı etkinlik deneme sonuçları değerlendirildiğinde ise katı lipid nanopartikül formülasyonu 14 gün süresince etkili olurken, saf yağın 8. günden sonra toksisitesini kaybettiği gözlenmiştir** (Hosseinpour Jajarm ve ark., 2020).

Katı Nanoparçacıklı Pestisitler

İnert Tozlar

Silika, alümina (alüminyum oksit) ve kil gibi inert tozlar hem sorpsiyon hem de böcek kütikulasında aşınmaya sebep olarak etkili olmaktadır. Kütikulada meydana gelen hasar, böceklerin su kaybetmesine ve kuruma nedeniyle ölmesine neden olmaktadır. Etki şekli fiziksel olduğu için böceklerin direnç geliştirme olasılığının

düşük olduğu bir mücadele şeklidir (Shah ve Khan, 2014). Bitki yaprak ve gövde yüzeyine uygulandığında, silika nanopartiküllerinin çeşitli tarla ve bahçe bitkilerinde solunum veya fotosentezi etkilemediği gözlenmiştir. Böcek trakelerinde gen ekspresyonunun değişmesine yol açmaması nedeniyle nanobiyopestisit olarak onaylanmaya hak kazanmıştır. Ayrıca amorf silikanın kullanımı, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından insanlar için güvenli olarak kabul edilmektedir (Hayles ve ark., 2017).

Fosilleşmiş fitoplanktonların değişimiyle meydana gelen amorf silikadan oluşan yapılar diyatom toprağı olarak bilinmekte ve depolanmış ürün zararlısı böceklerle karşı dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Diyatom toprağının dezavantajı, tahılların depolanması ve bazı kalite özellikleri üzerinde olumsuz etkilere neden olan yüksek dozlarda uygulama gerektirmesidir. Son yıllarda diğer insektisitlerle birlikte formüle edilerek diyatomların düşük dozlarda kullanımına yönelik girişimler söz konusudur. Örneğin, *Celastrus angulatus* (Celastraceae) bitkisinden elde edilen bitterbarkomycin ekstraktı ile diyatom toprağı karışımının etkinliği depolanmış tahılların önemli zararlısı *Rhyzopertha dominica* F. (Coleoptera: Bostrychidae)'ya karşı değerlendirilmiş ve normalde 400-1000 ppm arasında kullanılan diyatomun, 150 ppm'de dahi etkili olduğu tespit edilmiştir (Athanassiou ve ark., 2008).

Stadler ve arkadaşları 2010 yılında, iki depolanmış tahıl zararlısı *Sitophilus oryzae* (Coleoptera: Curculionidae) ve *R. dominica*'ya karşı etkili bir insektisit olarak nanoyapılı alüminanın kullanılabilirliğini sunmuşlardır (Stadler ve ark., 2010). Ayrıca 2012 yılında yürüttükleri bir çalışmada da nanopartiküllü alüminanın etkinliğinin, önde gelen bir ticari diyatom toprağı olan Protect-It®'den daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Elde edilen sonuçlar partikül büyüklüğü ve yüzey alanının insektisit etkinliğini belirleyen önemli faktörler olduğunu göstermiştir (Stadler ve ark., 2012).

Metal Nanopartiküller

Metal nanopartiküllerin üç biyosidal etki şekli vardır. Bunlardan ilki, fotokataliz yoluyla antimikrobiyal aktivite; diğer bir deyişle absorbe edilen ışınların, önemli moleküler yapıları okside etmesi sonucunda bakteriyel, fungal ve viral organizmalarda ölüme sebep olan süperoksit radikallerin salınımına yol açmasıdır. İkincisi ise hücre zarında birikme, dağılma, zarın hasarlandırılması yoluyla hücre içeriğinin serbest kalmasına neden olmasıdır. Üçüncü etki şekli ise metalik iyonların hücrelere alımı ile DNA replikasyonunun bozulmasıdır (Chatterjee ve ark., 2014).

Yapılan bir çalışmada *S. oryzae*'ye karşı alüminyum oksit, titanyum dioksit ve çinko oksit gibi farklı oksit nanoparçacıklarının böcek öldürücü etkinlikleri değerlendirilmiştir. Nanoalüminyum oksit 1ppm dozda *S. oryzae* erginlerinde 4 günün sonunda %90'ın üzerinde ölüme neden olurken; nano çinko oksit ve titanyum dioksitte %90'lık ölüm oranına 2 ppm konsantrasyonda 14 gün sonunda ulaşıldığı gözlenmiştir. Tüm uygulamalarda nanobileşikler, makrobileşiklere kıyasla önemli ölçüde daha etkili bulunmuştur. Nanobileşikli uygulamalardan yaklaşık 2 ay sonra bile depolanmış pirinçte *S. oryzae*'nin üründe zararına dair olumsuz bir gelişme gözlenmemiştir (Das ve ark., 2019).

Nanoyapıların Toksikitesi ve Çevreye Etkileri

Nanopartiküllerin özgün fiziksel ve kimyasal özellikleri, tarım ürünleri ve ekosistem üzerinde öngörülemeyen bazı olumsuz etkilere neden olabilir (Service, 2003). Genel kaygı bazı nanoparçacıkların veya nanoyapılı malzemelerin, insan sağlığını ve ekosistem dengesini tehdit eden yeni bir kirletici kaynakları sınıfı haline gelerek çevresel sistemler ve besin zincirine karışmasıdır. Bununla birlikte, tarım arazileri birçok etkileyici faktöre sahip olan açık ve karmaşık bir sistem olduğundan, çeşitli ortamlardaki nanoformülasyonların çevresel konsantrasyonunu ölçen gerçek veriler azdır (Bai ve ark., 2009). Araştırmacılar nanomalzemelerin, parçacık büyüklüğü, topaklanma (aglomerasyon) durumu, şekli, kristal yapısı, kimyasal bileşimi, gözeneklilik durumu, yüzey alanı ve yüzey kimyası gibi fiziko-kimyasal özelliklerinin, toksisitenin anlaşılmasında önemli olduğunu belirtmişlerdir (Oberdörster, 2004; Oberdörster ve ark., 2005).

Nanotaşıyıcıların olası olumsuz etkilerinden biri de, aktif maddenin taşınımını kolaylaştırması olabilir. Hedef organizmanın alımını artırdığını gösteren birçok çalışma söz konusudur. Bu durumun hedef dışı organizmaların alımını arttırmadan gerçekleşmesi önemlidir (Hayles ve ark., 2017). Son zamanlarda yapılan araştırmalarda, doğal olarak parçalanabilen polimerlere, polisakaritlere veya lipitlere dayanan taşıyıcılara odaklanılmaktadır; zira, bu taşıyıcılar doğada daha az zehirli ürünlere dönüşmektedir (Kah ve Hofmann, 2014).

Nanopartiküllerin toksikolojik etkilerini, çevresel davranışlarını ve farmakokinetiklerini araştırmak, nanopartiküller ile bitkiler arasındaki etkileşim mekanizmasını incelemek ve bunların tarımsal ürünlerin kalitesi ve güvenliği üzerindeki potansiyel etkilerini değerlendirmek, nanopestisitlerin geliştirilmesi ve tarımda nanoteknoloji kullanımının sürdürülebilir bir şekilde uygulanması için önemlidir (Zhao ve ark., 2017).

Nanoteknolojinin tozlaşmada önemli olan polinatörler üzerindeki etkileri, yeterli veri olmadığından, daha çok varsayımlar üzerinden tartışılmaktadır. Zararlı böceklerin mücadelesinde 1970'li yıllarda mikrokapsül teknolojiyle üretilen metil paration (PennCap M) piyasaya sürülmüştür. Metil paration arılar için esasen oldukça zehirli bir bileşiktir ve yaklaşık polenlerle aynı boyutlarda olan mikrokapsüllerin arılara elektrostatik olarak yapıştığı ve geleneksel insektisitlere kıyasla aktif maddenin, kovanda depolanan polenlerde ve arazide daha uzun süre kaldığı tespit edilmiştir (Burgett ve Fisher, 1980). Nanopartiküllerin boyutu ise mikrokapsüllerden daha küçük olduğundan, bu durum arılar için riski arttıracak faktörlerden birisi olarak değerlendirilebilir (Hooven ve ark., 2019). Tozlayıcılar polen çekme özellikleri nedeniyle, bitki yüzeylerinde ve atmosferde bulunan damlacık ve parçacıkların tutunması için daha büyük afiniteye sahiptir (Negri ve ark., 2015). Kontrollü salım özellikleri, arıların nanoinsektisitlere hemen maruz kalmasını önleyeceğini düşündürsede; kovana taşınan partiküller koloni için gecikmiş risklere yol açabilir (Hooven ve ark., 2019). Geleneksel pestisitler hidrofobik özellikleri nedeniyle balmumunda birikebildiğinden kovanlarda kolaylıkla tespit edilebilmektedir. Suda çözünecek şekilde formüle edilen nanopestisitlere, arıların, balmumu üzerinden maruz kalma riskinin düşük olduğu varsayılmakla birlikte (Fischer ve Moriarty, 2011), toksiko-kinetik davranışlarının geleneksel hidrofobik pestisitlerden farklı olması nedeniyle nanopestisitlerin kovan içindeki etkilerini tahmin etmek zorlaşabilir. Bu durum arı kolonilerinin, etken maddenin gecikmeli salım özelliklerinden ötürü, kronik nanopestisit zararına uğramasına sebep olabilir (Hooven ve ark., 2019). Bir diğer varsayım ise nanopartiküllerin, solvent kullanımını

ve kullanılan aktif madde miktarını azaltarak, sürüklenme yoluyla tozlaştırıcılara yönelik pestisit maruziyeti riskini dolaylı olarak azaltabileceği yönündedir. Daha az kararlı olan bileşiklerin yarılanma ömrünü uzatarak, daha az toksik daha hedefe odaklı yaklaşımların uygulanması sağlanabilir (Farooq ve ark., 2010; Katoch ve ark., 2013).

Nanopartiküllerin hedef olmayan canlılar üzerindeki etkilerinin araştırıldığı başka bir çalışmada ise model organizma olarak *Caenorhabditis elegans* (Nematoda: Rhabditidae) kullanılmıştır. *C. elegans*, insanlarla yüksek oranda (%60-80) genetik homoloji seviyesi gösterdiği için deneysel toksikolojide yaygın olarak kullanılmaktadır (Kaletta ve Hengartner, 2006). Bu çalışmada 3 farklı nanopartikül formülasyonu analiz edilmiştir; atrazin ve simazin ile yüklü veya yüklenmemiş katı lipid nanopartiküller (SLN), atrazin ile yüklü polimerik nanopartiküller (NC_PCL) ve paraquat ile yüklü olan veya olmayan kitosan/tripolifosfat (CS/TPP). Hem pestisit yüklü hem de yüklü olmayan NC_PCL uygulaması, düşük konsantrasyonlarda bile kontrol grubuna göre nematodun vücut boyunu önemli ölçüde azaltmış ve gelişimi üzerinde en zehirli formülasyonlardan biri olarak tespit edilmiştir. Etkinlik bakımından NC_PCL'yi simazin yüklü (SLN) formülasyonu izlemiştir. Buna karşılık, her iki CS/TPP, daha yüksek konsantrasyonlarda dahi en az toksik olarak gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, gözlenen yüksek toksik etkilerin nanopartiküllerden kaynaklandığını göstermektedir (Jacques ve ark., 2017).

Hund-Rinke ve Simon (2006), nanopartiküllerin ekotoksitesinin belirlenmesi amacıyla farklı partikül boyutlarındaki nano TiO₂'nin, sucul organizmalardan biri olan algler üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Denemelerin sonunda, 25 nm çapındaki TiO₂'nin, 100 nm çapındaki TiO₂'ye kıyasla daha toksik olduğunu (EC₅₀ 32-44 mg/L) tespit etmiştir. Avrupa Birliğinde 25 nm boyutundaki TiO₂'nin EC₅₀ değeri sucul organizmalar için zararlı olarak kabul edilmektedir. EPA (ABD) sınıflandırmasında ise bu değer düşük akut toksisite olarak sınıflandırılmaktadır. Aynı çalışmada araştırmacılar, 100 nm çapındaki parçacıkların toksisite değerinin ise çok düşük olduğunu gözlemlemiştir (Hund-Rinke ve Simon, 2006).

Başka bir çalışmada ise geleneksel permetrin ve nanopermetrinin insan eritrositleri (kırmızı kan hücreleri) ve lenfositleri (beyaz kan hücreleri) üzerindeki toksikolojik etkileri karşılaştırılmıştır. Her iki formülasyon tipi de toksik olmakla birlikte, eritrosit/ lenfositler üzerinde makro permetrinin, nanopermetrine kıyasla daha yüksek toksisite gösterdiği bulunmuştur. Araştırmacılar ayrıca, nanopermetrindeki aktif madde oranının makropermetrine göre daha az oluşunun çevresel kaygıların azaltılması bakımından avantaj teşkil ettiğini ileri sürmüşlerdir (Sundaramoorthy ve ark., 2016).

Daphnia magna (Cladocera: Daphniidae) kullanılarak yapılan ekotoksikolojik çalışmalarda ise tıbbi ve aromatik bitkilerden betel biberi (*Piper betle*, Piperales: Piperaceae) yaprak ekstraktı kullanılarak sentezlenen gümüş nanopartiküllerinin, kimyasal olarak sentezlenen gümüş nanopartiküllerinden daha az toksisiteye sahip olduğu tespit edilmiştir (Usha Rani ve Rajasekharreddy, 2011). Elde edilen bu sonuçlar, biyosentez yoluyla oluşturulan nanopartiküllerin kimyasal yöntemlere alternatif olarak kullanılabilmesi ve bu alanda araştırmaların artırılmasının önemli olduğunu göstermektedir.

Sonuç

Nanopestisitler, yeni ve iyileştirilmiş etkinlikleriyle, insan ve çevre sağlığı için bir taraftan yeni fırsatlar sunarken, diğer taraftan bünyesinde birtakım riskler de barındırmaktadır (Kah ve ark., 2013). Nanoteknoloji tabanlı yenilikçi gelişmelerin, tarımsal faaliyetlerin verimliliklerini en üst düzeye taşımasının yanı sıra; azalan su kaynakları, enerji krizi, toprakların bozunması gibi birçok konuda çözümler sunabileceği düşünülmektedir (Kumar ve ark., 2019). Geleneksel pestisitlere kıyasla nanopestisitler daha az oranda aktif madde içermekte ve kontrollü salım özellikleri sayesinde de daha uzun süreli koruma sağlayabilmektedir. Ancak nanopestisitlerin çevreye, insan ve hayvan sağlığı üzerine olan etkileri geleneksel pestisitlerden daha farklı yaklaşımlar ve toksikolojik çalışmalar gerektirmektedir.

Teşekkür Bilgi Notu

Yapılan bu çalışma etik kurul izni gerektirmemektedir. Makale araştırma ve yayın etiğine uygun olarak hazırlanmıştır. Yazarlar çalışmaya ortak katkı sağlamış ve yazarlar arasında her hangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Kaynakça

- Alemán, J., Chadwick, A. V., He, J., Hess, M., Horie, K., Jones, R. G., Kratochvíl, P., Meisel, I., Mita, I. ve Moad, G., 2007, Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007), *Pure and Applied Chemistry*, 79 (10), 1801-1829.
- Anjali, C., Khan, S. S., Margulis-Goshen, K., Magdassi, S., Mukherjee, A. ve Chandrasekaran, N., 2010, Formulation of water-dispersible nanopermethrin for larvicidal applications, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73 (8), 1932-1936.
- Anjali, C., Sharma, Y., Mukherjee, A. ve Chandrasekaran, N., 2012, Neem oil (*Azadirachta indica*) nanoemulsion—a potent larvicidal agent against *Culex quinquefasciatus*, *Pest management science*, 68 (2), 158-163.
- Athanassiou, C., Kavallieratos, N., Benelli, G., Losic, D., Rani, P. U. ve Desneux, N., 2018, Nanoparticles for pest control: current status and future perspectives, *Journal of Pest Science*, 91 (1), 1-15.
- Athanassiou, C. G., Kavallieratos, N. G., Vayias, B. J. ve Stephou, V. K., 2008, Evaluation of a new, enhanced diatomaceous earth formulation for use against the stored products pest, *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrychidae), *International journal of pest management*, 54 (1), 43-49.
- Baalousha, M. ve Lead, J. R., 2009, Overview of Nanoscience in the Environment, *Environmental and human health impacts of nanotechnology*. Wiley-Blackwell Publishing Ltd, Hoboken, NJ, 1-25.

- Bai, W., Zhang, C., Jiang, W., Zhang, Z. ve Zhao, Y., 2009, Progress in studies on environmental behaviors and toxicological effects of nanomaterials, *Asian Journal of Ecotoxicology*, 4 (2), 174-182.
- Balaure, P. C., Gudovan, D. ve Gudovan, I., 2017, Nanopesticides: a new paradigm in crop protection, In: New pesticides and soil sensors, Eds: Elsevier, p. 129-192.
- Bhagat, D., Samanta, S. K. ve Bhattacharya, S., 2013, Efficient management of fruit pests by pheromone nanogels, *Scientific reports*, 3, 1294.
- Borm, P. J. ve Kreyling, W., 2004, A need for integrated testing of products in Nanotechnology. 1–2 March 2004 By The Health And Consumer Protection Directorate General Of The European Commission: 47.
- Burgett, M. ve Fisher, G. C., 1980, Recovery of PennCap-M® from Foraging Honey Bees and Pollen Storage Cells, *Environmental Entomology*, 9 (4), 430-431.
- Cao, Y., Tan, H., Shi, T., Tang, T. ve Li, J., 2008, Preparation of Ag-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of acetamiprid in water, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 83 (4), 546-552.
- Chatterjee, A. K., Chakraborty, R. ve Basu, T., 2014, Mechanism of antibacterial activity of copper nanoparticles, *Nanotechnology*, 25 (13), 135101.
- Chen, H. ve Yada, R., 2011, Nanotechnologies in agriculture: new tools for sustainable development, *Trends in Food Science & Technology*, 22 (11), 585-594.
- Chhipa, H., 2017, Nanofertilizers and nanopesticides for agriculture, *Environmental Chemistry Letters*, 15 (1), 15-22.
- Coelho, S., 2009, European pesticide rules promote resistance, researchers warn, *Science*, 323 (5913), 450-450.
- Çıracı, S., Özbay, E., Gülseren, O., Demir, H., Bayındır, M., Oral, A., Senger, T., Aydın, A. ve Dana, A., 2005, Türkiye’de nanoteknoloji, *TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi*.
- Dahoumane, S. A., Jeffryes, C., Mechouet, M. ve Agathos, S. N., 2017, Biosynthesis of inorganic nanoparticles: a fresh look at the control of shape, size and composition, *Bioengineering*, 4 (1), 14.
- Das, S., Yadav, A. ve Debnath, N., 2019, Entomotoxic efficacy of aluminium oxide, titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles against *Sitophilus oryzae* (L.): A comparative analysis, *Journal of Stored Products Research*, 83, 92-96.
- Demirbilek, M. E., 2015, Tarımda ve gıdada nanoteknoloji, *Gıda Ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi* (15).
- Ersöz, M., Işitan, A. ve Balaban, M., 2018, Nanoteknoloji 1: nanoteknolojinin temelleri. Denizli, Pamukkale Üniversitesi Yayınları: 274.
- Farooq, M., Walker, T. W., Heintschel, B. P., Hoffmann, W. C., Fritz, B. K., Smith, V. L., Robinson, C. A. ve English, T., 2010, Impact of Electrostatic and Conventional Sprayers Characteristics on Dispersion of Barrier Spray1, *Journal of the American Mosquito Control Association*, 26 (4), 422-429.
- Fischer, D. ve Moriarty, T., 2011, Pesticide risk assessment for pollinators: summary of a SETAC Pellston Workshop, *Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola*.
- Ghormade, V., Deshpande, M. V. ve Paknikar, K. M., 2011, Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants, *Biotechnology Advances*, 29 (6), 792-803.

- Gonçalves, C., Pereira, P. ve Gama, M., 2010, Self-Assembled Hydrogel Nanoparticles for Drug Delivery Applications, *Materials*, 3 (2), 1420-1460.
- Hayles, J., Johnson, L., Worthley, C. ve Losic, D., 2017, Nanopesticides: a review of current research and perspectives, In: *New Pesticides and Soil Sensors*, Eds: Elsevier, p. 193-225.
- Hooven, L. A., Chakrabarti, P., Harper, B. J., Sagili, R. R. ve Harper, S. L., 2019, Potential Risk to Pollinators from Nanotechnology-Based Pesticides, *Molecules*, 24 (24), 4458.
- Hosseinpour Jajarm, F., Moravvej, G., Modarres Awal, M. ve Golmohammadzadeh, S., 2020, Insecticidal activity of solid lipid nanoparticle loaded by *Ziziphora clinopodioides* Lam. against *Tribolium castaneum* (Herbst, 1797)(Coleoptera: Tenebrionidae), *International Journal of Pest Management*, 1-8.
- Hulkoti, N. I. ve Taranath, T., 2014, Biosynthesis of nanoparticles using microbes—a review, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 121, 474-483.
- Hund-Rinke, K. ve Simon, M., 2006, Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO₂) on algae and daphnids (8 pp), *Environmental Science and Pollution Research*, 13 (4), 225-232.
- İlyasoğlu, H. ve El, S. N., 2010, Nanoemülsiyonlar: Oluşumları, Yapıları Ve Kollodial Salınım Sistemleri Olarak Gıda Sektöründe Kullanım Alanları, *Gıda/The Journal Of Food*, 35 (2), 143-150.
- Jacques, M. T., Oliveira, J. L., Campos, E. V., Fraceto, L. F. ve Ávila, D. S., 2017, Safety assessment of nanopesticides using the roundworm *Caenorhabditis elegans*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 139, 245-253.
- Joseph, T. ve Morrison, M., 2006, Nanotechnology in agriculture and food, *Nanoforum Report*, 2, 2-3.
- Kah, M., Beulke, S., Tiede, K. ve Hofmann, T., 2013, Nanopesticides: state of knowledge, environmental fate, and exposure modeling, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43, 1823-1867.
- Kah, M. ve Hofmann, T., 2014, Nanopesticide research: current trends and future priorities, *Environment international*, 63, 224-235.
- Kalaitzaki, A., Papanikolaou, N. E., Karamaouna, F., Dourtoglou, V., Xenakis, A. ve Papadimitriou, V., 2015, Biocompatible colloidal dispersions as potential formulations of natural pyrethrins: a structural and efficacy study, *Langmuir*, 31 (21), 5722-5730.
- Kaletta, T. ve Hengartner, M. O., 2006, Finding function in novel targets: *C. elegans* as a model organism, *Nature reviews Drug discovery*, 5 (5), 387-399.
- Katagi, T., 2002, Abiotic hydrolysis of pesticides in the aquatic environment, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 175, 79-261.
- Katoch, R., Sethi, A., Thakur, N. ve Murdock, L. L., 2013, RNAi for insect control: current perspective and future challenges, *Applied biochemistry and biotechnology*, 171 (4), 847-873.
- Keiper, A., 2003, The nanotechnology revolution, *The New Atlantis* (2), 17-34.
- Kettel, M. J., Schaefer, K., Groll, J. ve Moeller, M., 2014, Nanogels with High Active β -Cyclodextrin Content as Physical Coating System with Sustained Release Properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (4), 2300-2311.
- Knowles, A., 2005, New developments in crop protection product formulation, *T&F Informa UK Ltd.*

- Kumar, S., Nehra, M., Dilbaghi, N., Marrazza, G., Hassan, A. A. ve Kim, K.-H., 2019, Nano-based smart pesticide formulations: Emerging opportunities for agriculture, *Journal of Controlled Release*, 294, 131-153.
- Lai, F., Wissing, S. A., Müller, R. H. ve Fadda, A. M., 2006, Artemisia arborescens L essential oil-loaded solid lipid nanoparticles for potential agricultural application: preparation and characterization, *Aaps Pharmscitech*, 7 (1), E10.
- Li, B., Tang, L., Qiu, Y. ve Wang, Y., 2009, Uncommon melt rheological behavior of hyperbranched polymers bearing quadruple hydrogen bonding units, *Acta Polymerica Sinica*, 6, 581-585.
- Li, Z. Z., Chen, J. F., Liu, F., Liu, A. Q., Wang, Q., Sun, H. Y. ve Wen, L. X., 2007, Study of UV-shielding properties of novel porous hollow silica nanoparticle carriers for avermectin, *Pest Management Science: formerly Pesticide Science*, 63 (3), 241-246.
- Loha, K. M., Shakil, N. A., Kumar, J., Singh, M. K. ve Srivastava, C., 2012, Bio-efficacy evaluation of nanoformulations of β -cyfluthrin against *Callosobruchus maculatus* (Coleoptera: Bruchidae), *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 47 (7), 687-691.
- Mattos, B. D., Tardy, B. L., Magalhães, W. L. ve Rojas, O. J., 2017, Controlled release for crop and wood protection: Recent progress toward sustainable and safe nanostructured biocidal systems, *Journal of Controlled Release*, 262, 139-150.
- Negri, I., Mavris, C., Di Prisco, G., Caprio, E. ve Pellecchia, M., 2015, Honey bees (*Apis mellifera*, L.) as active samplers of airborne particulate matter, *Plos One*, 10 (7), 1-22.
- Nel, A., Xia, T., Mädler, L. ve Li, N., 2006, Toxic potential of materials at the nanolevel, *Science*, 311 (5761), 622-627.
- Nguyen, H., Hwang, I., Park, J. W. ve Park, H. J., 2012a, Enhanced payload and photo-protection for pesticides using nanostructured lipid carriers with corn oil as liquid lipid, *Journal of microencapsulation*, 29 (6), 596-604.
- Nguyen, H. M., Hwang, I. C., Park, J. W. ve Park, H. J., 2012b, Photoprotection for deltamethrin using chitosan-coated beeswax solid lipid nanoparticles, *Pest management science*, 68 (7), 1062-1068.
- Nuruzzaman, M., Rahman, M. M., Liu, Y. ve Naidu, R., 2016, Nanoencapsulation, nano-guard for pesticides: a new window for safe application, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64 (7), 1447-1483.
- Oberdörster, E., 2004, Manufactured nanomaterials (fullerenes, C60) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass, *Environmental health perspectives*, 112 (10), 1058-1062.
- Oberdörster, G., Maynard, A., Donaldson, K., Castranova, V., Fitzpatrick, J., Ausman, K., Carter, J., Karn, B., Kreyling, W. ve Lai, D., 2005, Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy, *Particle and fibre toxicology*, 2 (1), 8.
- Özdoğan, E., Demir, A. ve Seventekin, N., 2006, Nanoteknoloji ve tekstil uygulamaları, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 3, 2006.
- Pankaj, Shakil, N. A., Kumar, J., Singh, M. K. ve Singh, K., 2012, Bioefficacy evaluation of controlled release formulations based on amphiphilic nano-polymer of carbofuran against *Meloidogyne incognita* infecting tomato, *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 47 (6), 520-528.

- Pereira, K. D. C., Quintela, E. D., Da Silva, D. J., Do Nascimento, V. A., Da Rocha, D. V. M., Silva, J. F. A. e., Forim, M. R., Silva, F. G. ve Cazal, C. D. M., 2018, Characterization of Nanospheres Containing Zanthoxylum riedelianum Fruit Essential Oil and Their Insecticidal and Deterrent Activities against Bemisia tabaci (Hemiptera: Aleyrodidae), *Molecules*, 23 (8), 2052.
- Polshettiwar, V., Cha, D., Zhang, X. ve Basset, J. M., 2010, High-surface-area silica nanospheres (KCC-1) with a fibrous morphology, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (50), 9652-9656.
- Pradeep, T., 2008, Nano The essentials Understanding Nanoscience and Nanotechnology. New Delhi, The McGraw-Hill Companies, Inc: 432.
- Pratap, A. P. ve Bhowmick, D., 2008, Pesticides as microemulsion formulations, *Journal of dispersion science and technology*, 29 (9), 1325-1330.
- Ragaei, M. ve Sabry, A.-k. H., 2014, Nanotechnology for insect pest control, *International journal of science, environment and technology*, 3 (2), 528-545.
- Saka, E. ve Gülel, G. T., 2015, Gıda Endüstrisinde Nanoteknoloji Uygulamaları, *Etlik Veteriner Mikrobiyoloji Dergisi*, 26 (2), 52-57.
- Sangeetha, J., Thangadurai, D., Hospet, R., Purushotham, P., Karekalammanavar, G., Mundaragi, A. C., David, M., Shinge, M. R., Thimmappa, S. C. ve Prasad, R., 2017, Agricultural nanotechnology: concepts, benefits, and risks, In: Nanotechnology, Eds: Springer, p. 1-17.
- Scott, N. ve Chen, H., 2012, Nanoscale science and engineering for agriculture and food systems, *Industrial Biotechnology*, 8 (6), 340-343.
- Scott, N. ve Chen, H., 2013, Nanoscale science and engineering for agriculture and food systems, *Industrial Biotechnology*, 9 (1), 17-18.
- Service, R., 2003, American Chemical Society meeting. Nanomaterials show signs of toxicity, *Science (New York, NY)*, 300 (5617), 243.
- Shah, M. A. ve Khan, A. A., 2014, Use of diatomaceous earth for the management of stored-product pests, *International journal of pest management*, 60 (2), 100-113.
- Shah, M. A., Wani, S. H. ve Khan, A. A., 2016, Nanotechnology and insecticidal formulations, *J Food Bioengin Nanopro*, 1, 285-310.
- Silva, W., Dória, G., Maia, R., Nunes, R., Carvalho, G., Blank, A., Alves, P., Marçal, R. ve Cavalcanti, S., 2008, Effects of essential oils on Aedes aegypti larvae: alternatives to environmentally safe insecticides, *Bioresource technology*, 99 (8), 3251-3255.
- Singh, M., Singh, S., Prasad, S. ve Gambhir, I., 2008, Nanotechnology in medicine and antibacterial effect of silver nanoparticles, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 3 (3), 115-122.
- Song, S., Liu, X., Jiang, J., Qian, Y., Zhang, N. ve Wu, Q., 2009, Stability of triazophos in self-nanoemulsifying pesticide delivery system, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 350 (1-3), 57-62.
- Stadler, T., Buteler, M. ve Weaver, D. K., 2010, Novel use of nanostructured alumina as an insecticide, *Pest management science*, 66 (6), 577-579.

- Stadler, T., Buteler, M., Weaver, D. K. ve Sofie, S., 2012, Comparative toxicity of nanostructured alumina and a commercial inert dust for *Sitophilus oryzae* (L.) and *Rhyzopertha dominica* (F.) at varying ambient humidity levels, *Journal of Stored Products Research*, 48, 81-90.
- Sun, C., Verheggen, F., Zeng, Z. ve Cui, H., 2020, Polymer-Based Nano-insecticides: Current Developments, Environmental Risks and Future Challenges-A Review, *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 24, 59-69.
- Sundaramoorthy, R., Velusamy, Y., Balaji, A. P. B., Mukherjee, A. ve Chandrasekaran, N., 2016, Comparative cytotoxic and genotoxic effects of permethrin and its nanometric form on human erythrocytes and lymphocytes in vitro, *Chemico-Biological Interactions*, 257, 119-124.
- Sürengil, G. ve Kılınc, B., 2011, Gıda-Ambalaj Sektöründe Nanoteknolojik Uygulamalar Ve Su Ürünleri Açısından Önemi, *Journal of Fisheries Sciences. com*, 5 (4), 317-325.
- Tadros, T., Izquierdo, P., Esquena, J. ve Solans, C., 2004, Formation and stability of nano-emulsions, *Advances in colloid and interface science*, 108, 303-318.
- Taniguchi, N., 1974, On the basic concept of nanotechnology, *Proceeding of the ICPE*, 18-23.
- Turgut, O., Keskin, H. L. ve Avşar, A. F., 2011, What is Nanotechnology?, *Turk Med J*, 5 (1), 45-49.
- Usha Rani, P. ve Rajasekharreddy, P., 2011, Green synthesis of silver-protein (core-shell) nanoparticles using Piper betle L. leaf extract and its ecotoxicological studies on *Daphnia magna*, *Colloids and surfaces*, 389 (1-3), 188-1994.
- Whitehouse, P. ve Rannard, S., 2010, The application of nanodispersions to agriculture, *Outlooks on Pest Management*, 21 (4), 190-192.
- Wu, H., Ramachandran, C., Weiner, N. D. ve Roessler, B. J., 2001, Topical transport of hydrophilic compounds using water-in-oil nanoemulsions, *International Journal of Pharmaceutics*, 220 (1-2), 63-75.
- Xu, J., Fan, Q.-J., Yin, Z.-Q., Li, X.-T., Du, Y.-H., Jia, R.-Y., Wang, K.-Y., Lv, C., Ye, G. ve Geng, Y., 2010, The preparation of neem oil microemulsion (*Azadirachta indica*) and the comparison of acaricidal time between neem oil microemulsion and other formulations in vitro, *Veterinary parasitology*, 169 (3-4), 399-403.
- Yadollahi, R., Vasilev, K. ve Simovic, S., 2015, Nanosuspension technologies for delivery of poorly soluble drugs, *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1.
- Yang, F.-L., Li, X.-G., Zhu, F. ve Lei, C.-L., 2009, Structural characterization of nanoparticles loaded with garlic essential oil and their insecticidal activity against *Tribolium castaneum* (Herbst)(Coleoptera: Tenebrionidae), *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (21), 10156-10162.
- Yorulmaz, S., Ay, R., 2010, Akar ve böceklerde pestisitlerin detoksifikasyonunda rol oynayan enzimler, *Bursa Uludag Üniv. Ziraat Fak. Derg.*, 24 (2), 137-148.
- Zhao, X., Cui, H., Wang, Y., Sun, C., Cui, B. ve Zeng, Z., 2017, Development strategies and prospects of nano-based smart pesticide formulation, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66 (26), 6504-6512.

- Ziaee, M., Moharramipour, S. ve Mohsenifar, A., 2014a, MA-chitosan nanogel loaded with Cuminum cyminum essential oil for efficient management of two stored product beetle pests, *Journal of Pest Science*, 87 (4), 691-699.
- Ziaee, M., Moharramipour, S. ve Mohsenifar, A., 2014b, Toxicity of C arum copticum essential oil-loaded nanogel against S itophilus granarius and T ribolium confusum, *Journal of Applied Entomology*, 138 (10), 763-771.