

Available at: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/tjws>

Turkish Journal of Weed Science

©Turkish Weed Science Society



Derleme Makale/Review Article

Herbisit Formülasyonlarında Nanoteknolojinin Rolü

Hikmet YONAT^{*1}, Onur KOLÖREN²

¹ Ordu Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Ordu (Orcid No: 0000-0001-7845-6647)

² Ordu Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Ordu (Orcid No: 0000-0002-3359-4904)

*Sorumlu yazar: hikmetyonat@hotmail.com

ÖZET

Bitki koruma problemlerini kontrol altına almak için genellikle kimyasal mücadele yöntemine başvurulmaktadır. Yabancı otlarla kimyasal mücadelede kullanılan herbisitler, pestisit grubuna ait olup, dünya genelinde en fazla kullanılan bitki koruma ürünüdür. Herbisitlerin bu denli yüksek oranda, aşırı ve gelişigüzel kullanılması sonucu yabancı otlarda dayanıklılık oluşumu, kültür bitkilerinde toksisite, hedef dışı organizmalarda herbisit kullanımına bağlı olarak etkilenmeler, çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle, günümüzde herbisitlere alternatif mücadele yöntemleri araştırılmaktadır. Bu alternatif yöntemlerden biri de en son teknolojik gelişmeler içerisinde yer alan nanoteknoloji bilimidir. Nanoteknoloji, genel olarak nano ölçekteki parçacıklardan yararlanılarak makro ölçekte ürünler elde etmeyi sağlayan bilim dalıdır. Nanoteknoloji, 20. yüzyılın başlarında gelişim göstermiş ve birçok bilim dalında uygulama alanı bulmuş olup, bu alanlardan biri de yabancı ot (herboloji) bilimidir. Yabancı otlar, doğrudan ve dolaylı olarak kültür bitkilerine zarar verebilmektedir. Yabancı otları kontrol altına almak için günümüzde herboloji biliminde de nanoherbisitler üretilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. Mücadelede tercih edilen nanoherbisitler sayesinde; düşük dozlarda aktif madde kullanımının azaltılmasına, allelokimyasalların etkin ve kolay uygulanmasına, kültür bitkilerinde toksisitenin düşmesine, yabancı otlarda dayanıklılık sorununun azalmasına ve üreticinin maliyet/işgücü yükünü hafifletmekte kullanılmaktadır. Ayrıca kontrollü salım mekanizması ile kültür bitkilerinin farklı gelişim döneminde yabancı otlarla mücadele etme fırsatı sunmakla birlikte nanoformülasyon bileşenleri sayesinde biyoherbisitlerin raf ömrünü ve etkinliğini artırarak, kolay ve pratik uygulamasına imkân sağlamaktadır. Bu derlemede, nanoherbisitlerin yabancı ot mücadelesinde kullanım olanakları, avantajları, dezavantajları ve tarihi gelişimi hakkında bilgi verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yabancı ot bilimi, nanoteknoloji, nanoherbisitler, yabancı otlar, allelokimyasallar, biyoherbisitler

The Role of Nanotechnology in Herbicide Formulations

Abstract

Chemical control methods are generally used to control weed, insects etc.. Herbicides used in the chemical control of weeds belong to the pesticide group and are the most widely used plant protection product worldwide. Today, alternative control methods to herbicides are being researched due to the formation of resistance in weeds as a result of the use of herbicides at such a high rate, excessive and indiscriminately, toxicity in cultivated plants, effects on non-target organisms due to the use of herbicides, and negative effects on the environment and human health. One of these alternative methods is the science of nanotechnology, which is one of the latest technological developments. Nanotechnology is a branch of science that provides macro-scale products by using nano-scale particles in general. Nanotechnology developed at the beginning of the 20th century and found application in many branches of science, one of these fields is weed science (herbology). Weeds can directly or indirectly damage crop plants. In order to control weeds, nanoherbicides have started to be produced and used in weed science. Thanks to the nanoherbicides preferred in the struggle; It is used to reduce the use of active substances at low doses, to apply allelochemicals effectively and easily, to reduce toxicity in crop plants, to reduce the resistance problem in weeds, and to alleviate the cost/labor burden of the producer. In addition, with its controlled release mechanism, it provides the opportunity to weed control at different developmental stages of cultivated plants, while increasing the shelf life and effectiveness of bioherbicides thanks to its nanoformulation components, allowing easy and practical application. In this review, information is given about the possibilities, advantages, disadvantages and historical development of nano herbicides in weed control.

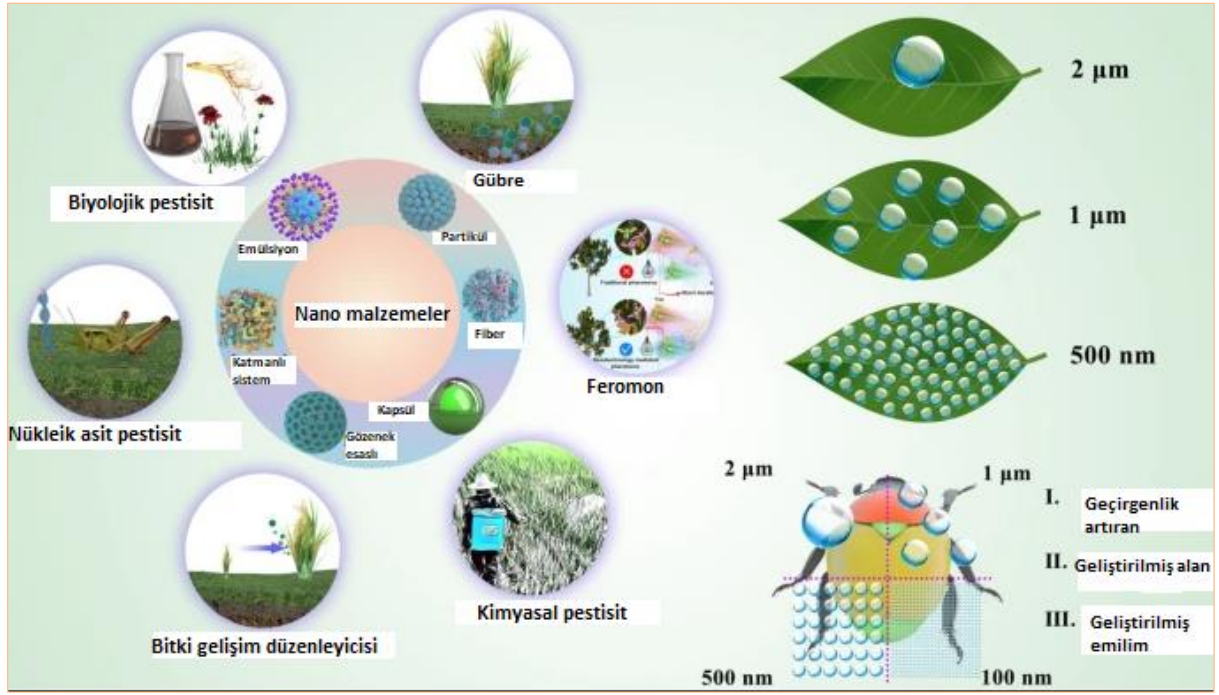
Keywords: Weed Science, nanotechnology, nanoherbicides, weeds, allelochemicals, bioherbicides

1. GİRİŞ

İnsanlık tarihi başlangıcından günümüze kadar gıda, insan hayatın devamlılığı için en önemli temel ihtiyaçlardan biri olmuştur. Bu ihtiyacın ana bileşenini tarımsal üretim oluşturmaktadır. İnsanoğlu, tarımsal üretimi korumak ve geliştirmek için geçmişten günümüze kadar çeşitli yöntemler denemiştir. Bu yöntemler tarımsal üretimde verimi düşüren hastalık, zararlı ve yabancı otlarla mücadele de kullanılmıştır. Eski çağlarda ilkel mücadele yöntemleri (mekanik, kültürel, fiziksel vb.) uygulanırken, günümüzde yaygın olarak kimyasal mücadele yapılmaktadır. Kimyasal mücadelede kullanılan pestisitlerin yaygın ve bilinçsiz kullanılması sonucu zararlılarda dayanıklılık oluşmuş, doğa ve insan sağlığı konusunda bazı riskler meydana gelmiştir. Sürdürülebilir tarımsal üretim için doğayı (su, toprak, hava) kirletmeden en ucuz ve etkili üretim modeline geçilmesi gerektiği herkes tarafından bilinmektedir. Dolayısıyla günümüzde alternatif mücadele yöntemleri araştırılmaktadır. Bu alternatif yöntemlerden biri de 21. yüzyılın devrimi olarak nitelendirilen nanoteknoloji bilimidir. Nanoteknoloji, genel olarak 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçekteki parçacıklardan yararlanılarak makro ölçekte ürünler elde etmeyi sağlayan bilim dalıdır. Nano kelimesi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Bir nanometre ise metrenin bir milyarda birine eşit bir uzunluk birimi olmakla beraber insan saç telinin çapının ortalama 100 bin nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha kolay anlaşılmaktadır (Çıracı ve ark., 2005; Kah ve ark., 2013). Nanoteknolojinin ana yapısı atom veya moleküllerin birleşmesi ile oluşmakta olup, doğadaki atomların dizilişinin taklit edilmesiyle istenen ürünün elde edilmesi prensibine dayanmaktadır. Maddeleri oluşturan ve birbirinden ayıran en küçük yapı taşı olan atomların diziliş şekli, farklı nanoyapıların ortaya çıkmasına neden olmaktadır (İlyasoğlu ve El, 2010; Chen ve Yada, 2011;

Manjunatha ve ark., 2016). Nanoyapılar organik, inorganik veya melez karakterli yapılar olabilmekte, doğal veya yapay yollarla da sentezlenerek üretilebilmektedir (Dahoumane ve ark., 2017).

Nanoteknoloji, 20. yüzyılın başlarında gelişim göstermiş olup, birçok bilim dalında (tarım, tıp, gıda, farmakoloji, tekstil, biyoloji, fizik, kimya, malzeme bilimi, elektronik, çevre vb.) uygulama alanı bulmuştur. Bu alanlarda biri de tarım sektörüdür. Tarımsal üretimde bitki koruma problemleri ile mücadelede nanoteknolojik ürünler sayesinde düşük dozlarda ve çevreye toksisitesi az olan nanopestisitlerin kullanımı mümkün görünmektedir (Chhipa, 2017; Kremer, 2019; Ormanoğlu ve ark., 2021). Dünya genelinde herbisitler %47'lik kullanım oranı ile pestisitler içerisinde ilk sıradadır (Dağ ve ark., 2000). Yabancı otlara karşı kullanılan geleneksel herbisitlerin bu denli yüksek oranda, aşırı ve gelişigüzel kullanılması sonucu yabancı otlarda dayanıklılık, kültür bitkilerinde fitotoksosite, çevre, insan ve hedef dışı organizmalarda istemeyen problemlere neden olmaktadır (Demirkan, 2009; Mengüç, 2018). Fakat nanoteknolojinin gelişmesi ile benzersiz fiziko-kimyasal özelliklere sahip nanopartiküllü herbisitler üretilmektedir. Bu nanopartiküllerin (Şekil 1) özellikleri sayesinde ise yabancı otlarda dayanıklılık, kültür bitkilerinde toksisite, üretici için maliyet ve işgücü problemleri azaltılabilmektedir (Khandelwal ve ark., 2016). Ayrıca nanopartiküllü herbisitler (nanoherbisitler) yapısında bulundurduğu kapsüllenmiş özel spesifik reseptörleri ile hedef dışı organizmalarda daha az zarara neden olmaktadır (Chinnamuthu ve Kokiladevi, 2007). Nanoteknoloji aynı zamanda yenilenebilir enerji üretimini arttırarak daha etkili filtre ve katalizörlerin geliştirilmesini sağlar, ayrıca kirletici maddelerin önlenmesi ve/veya uzaklaştırılması yoluyla çevrenin korunmasına doğrudan veya dolaylı olarak önemli katkılar verebilmektedir (Biswas ve Wu 2005; Demirbilek, 2015).



Şekil 1. Çeşitli nanopartiküllerle yüklü pestisitlerin özellikleri: Aktif bileşenlerin serbest bırakma biçimleri (parçacık, fiber, katmanlı sistem, gözenek bazlı, kapsül, emülsiyon). Nanopartiküllerin küçük boyutlu, geniş spesifik yüzey alanı ve aktif bileşenleri sayesinde hedefe daha iyi yapışabilmektedir (An ve ark., 2022).

Nanoteknolojinin gelişmesi ile yabancı otlara karşı mücadelede kullanılan biyoherbisitlerin formülasyon etkinliğini artırılır ve pratik olarak kullanılmasına olanak sağlanır (Pallavi ve Sharma, 2017). Nano formülasyon bileşenleri sayesinde biyoherbisitlerin raf ömrü ve etkinliği artarak, kolay uygulama ve konukçuya özgü bir şekilde kullanma imkânı sağlamaktadır (Ash, 2010; Charudattan, 2010; Kremer, 2019). Kimyasallara alternatif biyoherbisitlerin, canlı organizmaların veya biyotik ajanların bilinçli bir şekilde kullanılmasıyla, ekolojik dengenin bozulmadan yabancı otları ekonomik zarar eşiklerinin altında tutulmasını hedeflemiştir. Bazı virüsler biyoherbisit olarak kabul edilmekte ve çeşitli nanokapsül formülasyonlar ile biyo nanoherbisit olarak kullanılabilir (Charudattan ve Hiebert, 2007; Perez-de-Luque ve Hermosin, 2013).

Yabancı otlarla mücadelede kullanılan total herbisitlerin sürekli ve çoklu bir yaklaşım ile kullanılması sonucu herbisit dayanıklılığı meydana gelmektedir. Hassas türlerde ise çapraz ve çoklu herbisit dayanıklılığı oluşmaktadır. Fakat nanoherbisitlerin özel formülasyon ile dayanıklılık probleminin en aza ineceği öngörülmektedir. Ayrıca nanoherbisitler olumsuz çevre ve iklim şartlarında kullanılmasına rağmen başarılı sonuçlar verebilmektedir. Bununla birlikte herbisit etkinliğini arttıran ve nanopartikül içerdiği iddia edilen adjuvantlar şu an mevcut olup günümüzde kullanılmaktadır. Örneğin soya fasulyelerinin üzerindeki misellerden elde edilen ve nanoteknoloji ile üretilen nano

yapıdaki yüzey aktif maddelerinin glyphosate'a karşı dayanıklılık kazanmış yabancı ot türlerine uygulanmasıyla, glyphosate'a karşı dayanıklı olan bu yabancı ot türlerini hassas duruma getirebildiği bildirilmiştir (Manjunatha ve ark., 2016). Ayrıca çeşitli kimyasal veya biyokimyasal bileşiklerin oluşturduğu nanokompozitler kullanılarak sıcaklığa duyarlı glyphosate aktif maddesinin kontrollü salımına imkân sağlayabilmiştir (Chi ve ark., 2017). Yine başka bir çalışmada paraquat etken maddenin taşınması için hazırlanan aljinat/kitosan polimerik nanopartikül parçacıkların paraquat aktif maddesinin etkinliğini ve topraktaki emilimini arttırdığı gözlenmiştir (Silva ve ark., 2011). Triazin kimyasal sınıfında her alan atrazin, dünya genelinde çıkış öncesi ve çıkış sonrası geniş yapraklı yabancı otlara karşı kullanılan bir etken maddedir. Toprağın tekstür yapısına göre etkinliği değişebilen bu aktifin topraktaki kalıcılığı (yarılama ömrü-125 gün) ve hareketliliği yüksektir. Bundan dolayı da münavebeli ürün ekimini sınırlandırabilmektedir. Hindistan Covai şehrinde yapılan bir çalışmada karboksi metil selüloz nanoparçacıkları ile stabilize hale getirilmiş olan manyetit nanoparçacıklarının, modifiye edilmiş gümüş uygulanması ile birlikte kontrollü şartlarda yapılması atrazin herbisitinin topraktaki kalıcılığını %88 oranında azaltmıştır (Susha ve ark., 2008).

Geleneksel herbisit formülasyonu; aktif bileşenler, solventler, yüzey aktif maddeleri ve stabilizatörler gibi çok farklı malzemelerin bir araya gelmesiyle

oluşmaktadır (Nuruzzaman ve ark., 2016). Geleneksel herbisit formülasyonlarının etkinliğini azaltan ultraviyole ışınlar, yağmur, pH, sıcaklık ve bitki fizyolojisi gibi birçok çevresel faktör bulunmaktadır. Fakat nanoteknolojinin gelişmesi ile bu etkenlerin etkisi zaman içerisinde azaltılacaktır (Kalaitzaki ve ark., 2015). Nanoteknolojinin gelişmesi modern tarımsal üretimde hastalık, zararlı ve yabancı otlarla mücadelede "sihirli dokunuş" etkisi yaparak birim alanda daha yüksek verim elde etmeyi sağlayacaktır (Perez-de-Luque ve Rubiales, 2009; Elizabeth ve ark., 2019). Ayrıca bu alandaki gelişmeler, ekosistemin dostu olan biyoherbisitleri (virüsler, mikrobiyal metabolitler, doğal ürün özütleri, allelokimyasallar ve uçucu yağlar) daha fazla kullanmamıza olanak sağlayacaktır (Kremer, 2019). Bununla birlikte nanoherbisitlerin çevre ve insan sağlığı açısından daha az riskler taşıdığı tahmin edilmektedir (Elizabeth ve ark., 2019; Jalil ve Ansari 2020).

2. NANOTEKNOLOJİNİN TARİHİ GELİŞİMİ

Bilim tarihi incelendiğinde nano ürünlerin keşfi ve kullanımı eski çağlara kadar dayanmaktadır. Ancak nanoparçacıkların özünü oluşturan araştırmalar 19. yüzyılın ortalarında kendini göstermiştir. Nanoteknolojinin gelişmesindeki en önemli adımı Michael Faraday 1857 yılında atmıştır. M. Faraday, 100 nanometre (nm)'den daha küçük altın nanotaneçikler içeren sulu kolloidal karışımlar hazırlamayı başarmış ve bu karışımların olağanüstü optik ve elektriksel özelliklere sahip olduğunu kanıtlamıştır (Keiper, 2003; Baalousha ve ark., 2014). Sonra Thomas Graham tarafından 1861 yılında farklı irilikteki parçaların oluşturduğu kolloid çözeltilisini hazırlamış ve bu çözeltilinin en küçük parçacıklarının nanopartiküllerin oluşturduğunu ifade etmiştir (Baalousha ve Lead, 2009). Daha sonra Alman bakteriyolog Robert Koch, 1890 yılında oluşturduğu, 10-500 nm arasında nano altın partikülleri ile bakteri üremesini engellediğini keşfetmiş ve bu çalışmasıyla 1905 yılında Nobel Ödülü almıştır (Pradeep, 2007). Fakat modern nanoteknolojinin fikir babası olarak kabul edilen Richard Feynman, 29 Aralık 1965 tarihinde Amerikan Fizik Cemiyeti toplantısında "Aşağıda Daha Çok Yer Var" adlı konuşmasında nano ölçekte özel ölçme ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesiyle atom ve molekül büyüklüklerinde imalat yapılabilmesinin mümkün olabileceğini ve bu sayede birçok yeni keşfin olabileceğini nanoteknoloji kelimesini kullanmaksızın fikir olarak dile getirmiştir. Feynman bu konuşmasında küçük boyutlarda, yerçekimi gibi kanunların öneminin azalacağını, Van der Waals gibi mikro düzeydeki zayıf kuvvetlerin daha önemli hale geleceğini söylemiştir. Feynman, 1965

yılında kuantum elektron dinamiği alanında yapmış olduğu çalışmalar nedeniyle Fizik Nobel Ödülü kazanmıştır (Kreuter, 2007; Yakar, 2018). Nanoteknoloji terimi, Feynman'ın toplantıda yaptığı konuşmadan yaklaşık 15 yıl sonra ilk defa Norio Taniguchi tarafından 1974 yılında kullanılmıştır. Taniguchi, nanoteknolojinin temelini bir atom veya bir molekül tarafından malzemelerin işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve deformasyonu gibi süreçlerden oluştuğunu ifade etmiştir (Keiper, 2003; Hulkoti ve Taranath, 2014).

Nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan önemli bir buluş ise 1981 yılında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından icat edilen, elektron mikroskopuyla görülemeyen atom parçacıklarını 2000 kez büyütme özelliği olan ve atomik ölçekte çözünürlük sağlayan Tarama Tünel Mikroskopunun (Scanning Tunneling Microscopy) keşfidir. Bu keşif iki bilim insanına fizik alanında Nobel ödülü kazandırmıştır (Turgut ve ark., 2011; Yakar, 2018). Bu büyük buluştan 5 yıl sonra Gerd Binnig, Christoph Gerber ve Calvin Quate bilim insanları ilk Atomik Kuvvet Mikroskopunu (atomic force microscope-AFM) geliştirmişlerdir. Günümüzde AFM, nanopartikülleri görüntüleme, ölçme, işleme ve nano yapılar oluşturma konusunda en gelişmiş araçlardan biridir. Ayrıca biyolojik, kimyasal, tarım, telekomünikasyon, otomotiv, havacılık ve enerji sektörlerinde malzeme problemlerini çözmek için kullanılmaktadır (Çıracı ve ark., 2005).

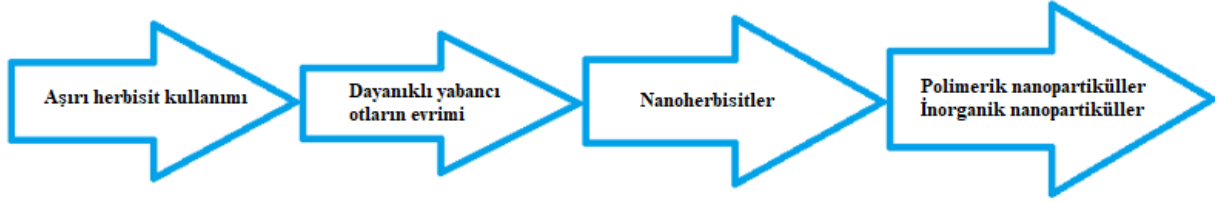
Nanoteknoloji, Amerika Birleşik Devletleri'nde Başkan Bill Clinton döneminde öncelikli geliştirilmesi gereken alan olarak ilan edilmiştir. O dönemden bu günlere gelinen süreçte ABD'de çok sayıda laboratuvar kurulmuştur ve bu alanla ilgili birçok yatırım yapılmıştır. Günümüzde ABD dışında Japonya, Avrupa Birliği ülkeleri, İsrail, Tayvan, Singapur, Çin ve Güney Kore ülkeleri de benzer programlar ve yatırımlar başlatarak 21. yüzyılın nanoteknoloji yarışında önlere yer almak için çalışmalarına hız vermişlerdir (Demirel, 2007).

3. HERBOLOJİ ALANINDAKİ NANOTEKNOLOJİK GELİŞMELER

Bitki Koruma Anabilim dalının içinde yer alan Herboloji; genel anlamda yabancı ot bilimi olarak tanımlanmaktadır. Yabancı otlar, insanoğlunun istemediği yerde yetişen, yararından çok zararı olan bitkiler şeklinde tanımlamakta olup, kültür bitkileri ile su, ışık, yer ve besin maddesi yönüyle rekabete girerler. Böylece kültür bitkilerinin gelişimini engelleyerek üründe kalite ve kantiteyi olumsuz etkilerler (Önen, 2021). Bu olumsuzlukları bertaraf etmek için hızlı, etkili ve aynı zamanda ekonomik açıdan üreticiyi yormayan kimyasal mücadele uygulamaları tercih edilmektedir (Çolak ve Işık, 2021). Yabancı otlarla mücadelede eskiden normal tuzlar, yanıcı

atıklar vb. bileşikler uzun süre kullanılmıştır. Fakat 1941 yılında 2,4-Diklorofenoksiasetik asit herbisitinin üretilmesi ile birlikte herbisitlerin gelişimi günümüze kadar devam etmiştir (Worrall ve ark., 2018). Pestisit (tarım ilacı) grubu içerisinde yer alan herbisitler, dünya genelinde en fazla kullanılan tarım ilacı olarak bilinmektedir (Dağ ve ark., 2000). Dünya genelinde hâlihazırda 72 ülkede 267 yabancı ot türünün herbisitlere karşı dayanıklılık kazanmıştır (Heap I, 2022). Geçmişten günümüze herbisitlerin bu denli yüksek miktarlarda, aşırı ve gelişigüzel kullanılması sonucu ekosistemde istenmeyen problemlere neden olmuştur (Demirkan, 2009; Mengüç, 2018). Bu problemleri ortadan kaldırmak için çeşitli alternatif mücadele yöntemleri araştırılmaktadır. Araştırma sonuçlarına göre, son yıllarda çeşitli alanlarda

gelişim gösteren nanoteknoloji biliminin ortaya çıkardığı benzersiz fiziko-kimyasal özellikler, yani yüksek yüzey alanı, konukçuya özgü, yüksek reaktivite, ayarlanabilir gözenek boyutun ve partikül morfolojisine sahip nanopartiküller sayesinde yabancı otlarda dayanıklılık, kültür bitkisinde toksisite, raf ömrü süresi, üretici için maliyet ve işgücü problemleri azalacaktır (Khandelwal ve ark., 2016). Bundan dolayı geleneksel herbisitlerin nanoteknoloji ile etkinlikleri artırılarak formülasyon evresi tamamlanmış olacaktır. Nanopartiküllü herbisitlerin oluşum evreleri Şekil 1'de verilmiştir. Nanopartiküllü herbisitlerin formülasyonunu oluşturan polimerik ve inorganik bileşikler çevre dostu olup, yarılanma süreleri diğer sentetik herbisitlere göre düşüktür.



Şekil 2. Nanoherbisitlerin oluşum evreleri (Abigail ve Chidambaram, 2017)

Nanoherbisitlerin yapısını oluşturan polimerik nanoparçacıklar (aljinat, kitosan, pektin, poli- epsilon-kaprolakton, polimetil-metakrilat ve polilaktiko-glikolik asit), paraquat, atrazin, simazin, ametrin, diuron ve 2,4-diklorofenoksiasetik asit gibi çeşitli herbisitleri aktif maddesinde ideal nanotaşıyıcı olarak görev yapmaktadır (Ghosh ve ark., 2022). Ayrıca, inorganik nanoparçacık olan silisyum dioksit (SiO₂), herbisitlerin aktif madde miktarını azaltarak, etkinliklerini ve raf ömrünü arttırmaktadır. Aynı zamanda tarımsal endüstriyel atık bazlı bir nanopartikül olan işleme tabi tutulan pirinç kabuğu doğal nanotaşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Abigail ve Chidambaram, 2017).

Yabancı otları ekonomik zarar eşiklerinin altında tutmak için aynı etki mekanizmasına sahip geleneksel herbisitlerin sürekli kullanılması sonucu herbisit dayanıklılığı oluşmuştur (Torun, 2017). Farklı etki mekanizmasına ve aktif maddeye sahip herbisitler yabancı ot mücadelesinde uzun yıllardır kullanılmaktadır. 1941 yılında 2,4- diklorofenoksiasetik asit herbisitinin üretilmesi ile birlikte günümüze kadar birçok farklı etki mekanizmasına sahip herbisit grubu (fotosentez engelleyiciler, enzim engelleyiciler, kök gelişimi engelleyiciler, hücre membran oluşumu engelleyiciler ve oksin taşınmasını engelleyiciler vb.) piyasaya sürülmüştür (Worrall ve ark., 2018). Nanopartiküllü herbisitlerin tarım alanında kullanılması ile geleneksel herbisitlere olan ihtiyaç zaman içerisinde azaltılabilecektir. Nanoherbisitler sayesinde üreticiler daha etkili ve daha az herbisit kullanma imkanına sahip olacaktır. Kontrollü salım mekanizması ile yabancı otlarla kültür bitkilerinin

farklı gelişim dönemlerinde yabancı ot mücadelesi yapılarak, üründe verim artışı sağlanabilecektir (Chinnamuthu ve Boopathi 2009). Ayrıca nanoherbisitler, yabancı ot tohumlarını da etkisiz hale getirebilmektedir. Nanoherbisitler polimerik ve metalik gibi aktif bileşikler sayesinde yabancı ot tohum ve yaprak yüzeyine kolayca absorbe olan nanopartikülleri de oluşturabilmektedir (Jalil ve Ansari 2020). Bu nano bileşikler, akıllı dağıtım sistemleri ile yabancı otların hassas bölgelerine girerek, yabancı otları etkisiz hale getirebilmektedir (Corredor ve ark., 2009). Örneğin nano kapsüllü herbisitler, bitkiye özgü olmaları ve zaman kontrollü salınımı nedeniyle tekrarlanan herbisit kullanımını azaltacaktır (Worrall ve ark., 2018). Parazit yabancı otların nano kapsüllü herbisitler tarafından kontrol altına alınması, kültür bitkilerinde herbisit toksisitesinin minimum seviyeye inmesini sağlayabilmiştir (Perez-de-Luque ve ark., 2009). Parazit yabancı otlara göre uygun tasarlanmış nano kapsüller kütikula yolu ile aktif bileşenleri sayesinde bitkinin organlarında taşınarak hayatsal faaliyetler için biyolojik döngülerde kullanılan metabolizmaları bloke eder ve bitkinin ölmesini sağlarlar. Çinko-alüminyum yardımıyla 2,4-D'nin kontrollü salınımı için anahtar-kilit tekniği ile nanohibrid bileşenlerin daha hızlı ve etkili bir kullanıma sahip olduğu belirlenmiştir (Bin-Hussein ve ark., 2005). Ayrıca nanopartikül ile kapsüllenmiş hedefe özgü nanoherbisit molekülleri, hedefteki yabancı ot türlerinin köklerine giriş yaparak spesifik reseptörler sayesinde kökü besleyen glikozu engeller ve bitkinin ölmesine neden olurlar (Chinnamuthu ve Kokiladevi, 2007).

Nanoteknolojinin gelişmesi ile doğa dostu, ekonomik, etkili, kullanımı kolay ve yenilikçi yaklaşım olan biyoherbisitlerin yabancı otlarla mücadelede rolü zaman içerisinde artacaktır. Formüle edilmiş biyoherbisitlerin yapısında genel olarak bulunan biyotik ajanlar konukçuyu enfekte etmeyi sağlayan yardımcı maddelerle veya adjuvantlarla birlikte oluşturulmaktadır. Bundan dolayı kültür bitkilerine, çevreye ve insan sağlığına zarar vermeden yabancı otlar rahatlıkla kontrol altına alınabilmektedir (Hershenhorm ve ark., 2016). Biyoherbisit kullanımının yaygınlaşması ile sentetik herbisitlere olan talep azalarak, yabancı otlarla mücadelede en büyük sorunların başında gelen herbisit dayanıklılığı ortadan kalkacaktır. Fakat halihazır piyasada olan ve geliştirilmekte olan birçok biyoherbisit, nanoteknolojik bir yaklaşım ile formüle edilmemiştir. Bununla birlikte gelecekte nanoformülasyon olarak kullanılabilir biyoherbisit adaylarına yönelik örnekler Çizelge 1’de verilmiştir. Günümüzde kullanılan biyolojik

ajanların boyutlarına bakıldığında genellikle bakteriler 0,5-2 µm (mikrometre), mantar sporları 1–100 µm ve misellere sahip mantarların hif çapları 2–10 µm arasında değişmektedir, ancak bunların hiçbiri nano ölçekte hazırlanmış bir formülasyon için uygun boyutlarda değildirler. Bunun dışında virüsler ise çoğu 10-1000 nm arasında değişen boyutlarda olmasından dolayı nanopartikül olarak kabul edilmektedir. Yabancı otların kontrol altına alınmasında en uygun vektör olarak kabul edilirler. Bakteriyel ve fungal biyotik ajanlar, doğal bir polisakaritten oluşan bir polimer matrisi içinde stabilize edilerek, daha küçük ölçekte bulunan nano formülasyonlarda kullanılabilir (Kremer, 2019). Örneğin, *Poa annua* L. yabancı ot türüne özgü bir patojen olan *Xanthomonas campestris* pv. *poae* (JT-P482) bakterisi, bitkinin vasküler sisteminde üretilen polisakaritler yardımı ile ksilemin tıkanmasını sağlayarak bitkinin ölümüne neden olmaktadır (Imaizumi ve ark., 1999).

Çizelge 1. Nanoformülasyonda kullanılacak biyoherbisit adayları

8,	Hedef yabancı otlar	Değerlendirmeler	Referans
Uçucu Yağlar ve Allelokimyasallar			
Pirinç (<i>Oryza sativa</i> L.) kabuğun özü	<i>Echinochloa crus-galli</i> (L.) P. Beauv.	Ilık su özü	Ahn ve Chung, 2000
Pelin (<i>Artemisia scoparia</i> Waldst. & Kit) yağı	<i>Cassia occidentalis</i> (L.) Link, <i>Ageratum conyzoides</i> L.	<i>Artemisia scoparia</i> Waldst.& Kit. türünde elde edilen uçucu yağ	Duka ve ark., 2002
Monoterpen sineoller	Geniş Spektrumlu	Çok sayıda aromatik bitkide elde edilir (<i>Eucalyptus</i> spp., <i>Salvia</i> spp., vb.)	Duka ve ark., 2002
Kanyaş (<i>Sorghum bicolor</i> L. Moench)	<i>E. crus-galli</i> , <i>Abrus theophrasti</i> Medik.	<i>S. bicolor</i> bitki köklerinde salgılanan madde	Duka ve ark., 2002
Arpa (<i>Hordeum vulgare</i> L.) bitkisinin ekstratı	Sulak alanlarda filamentli algler	Suda ayrışma sonucu çıkan ekstrat	Duka ve ark., 2002
Siyah ceviz (<i>Juglans nigra</i> L.) özü	<i>Conyza</i> spp.	Doğal kür	Shrestha, 2009
Manuka yağı (<i>Leptospermum scoparium</i> J.R.F.& G.F.)	<i>Digitaria</i> spp. ve çift çenekli yabancı ot türleri	Manuka bitkisinde elde edilen ekstrakt	Dayan ve ark., 2011
Okaliptus (<i>Eucalyptus globulus</i> Labill.) ekstratı	<i>Agrostis stolonifera</i> L.	Fenolik bileşik içeren sulu ekstrakt	Puig ve ark., 2018
Doğal ürün ekstratları			
Mısır (<i>Zea mays</i> L.) glutenli unun özü (hidrolizat)	Geniş Spektrumlu	Fitotoksik dipeptitlerin kompleksi	Christians ve ark., 2010
Akhardal (<i>Sinapis alba</i> L.) tohumun ekstratı	<i>Setaria viridis</i> (L.) P. Beauv., <i>Amaranthus powellii</i> S.Wats.	Sinalbin aktif madde ekstratı	Morra ve ark., 2018
Mikrobiyal Metabolitler			
Tagetitoksin	<i>Cirsium</i> spp., <i>Helianthus annuus</i> L., <i>Ambrosia</i> spp.	<i>Pseudomonas syringae</i> pv. <i>tagetis</i> Hellmers metaboliti	Johnson ve ark., 1996
Usnik asit	Geniş Spektrumlu çıkış sonrası uygulanır	Likenlerin hücre dışı metabolitleri	Duka ve ark., 2002
<i>Myrothecium verrucaria</i> (Alb. & Schwein.) Ditmar bakteri ekstratı	Çift çenekli yabancı otlar	Fitotoksik metabolitlerin kompleksi	Anderson ve Hallett, 2004
Thaxtomin A	Geniş spektrumlu	<i>Streptomyces acidiscabies</i> Lambert & Loria bakteri fitotoksini	Bailey, 2014
Makrosidinler	<i>Taraxacum officinale</i> (L.) Weber ex F. H. Wigg., <i>Senecio vulgaris</i> L.	<i>Phoma macrostoma</i> Montagne fungus inhibe metabolitleri	Hubbard ve ark., 2016
Virüsler			
Tütün hafif yeşil mozaik virüsü (TMGMV)	<i>Solanum viarum</i> Dunal	Doğal nanoparçacıkları	Charudattan ve Hiebert, 2007

ABD’de istilacı bir tür olan *Solanum viarum* Dunal ile mücadelede spesifik bir bitki patojeni olan tütün hafif yeşil mozaik virüsü (TMGMV) kullanılarak başarılı bir şekilde kontrol altına alınmıştır. Nanoteknoloji sayesinde TMGMV virüsünün bitkiye kolay girmesini ve aşınmasını sağlayan organosilikon adjuvant formüle edilerek, nanoherbisit patentini ilk kez almışlardır (Charudattan ve Hiebert 2007). Ayrıca nanoteknolojinin gelişmesi ile birlikte bitkilerin salgılamış oldukları birtakım allelokimyasallar formülize edilerek mücadelede yabancı otlara karşı kolay ve pratik bir kullanım sağlamaktadır (Kremer, 2002; Dayan ve Duke 2014; Cai ve Gu, 2016).

Maruyama ve ark. (2016), Imazapic and Imazapyr etken maddeli herbisitlerin kapsüllenmesi için doğada parçalanabilen bir madde olan aljinat/kitosan ve kitosan/tripolifosfat nanoparçacıklarını üreterek fizikokimyasal özelliklerini değerlendirmişlerdir. Üretilen nanokapsüllerin verimliliği, salım hareketi, sitotoksiste (hücreyi öldürme veya fonksiyonu durdurma yeteneği) ve genotoksiste (DNA’daki değişikliklere neden olma yeteneği) özelliklerinin yaptıkları çalışmalar sonucunda elde ettikleri nanopartikül herbisitlerin, geleneksel herbisitlere göre daha az toksisiteye, düşük dozlarda daha etkili olmasına, yavaş salınım göstermesine ve toprak mikroorganizma faaliyetlerinin artmasına neden olmuştur. Yine aynı çalışmada, Comet Analiz Yöntemi ile *Allium cepa* L. (Soğan) bitkisi üzerinde yapılan nanoparçacıkların sitotoksiste ve genotoksiste deneyinde geleneksel herbisitlerin, nanopartikül herbisitlerde daha fazla toksisiteye neden olduğu saptanmıştır. Ayrıca nanopartikül herbisitlerin etkinliğini kanıtlamak için *Bidens pilosa* L. (suketeni) yabancı ot türü üzerinde yaptıkları deneyde, nanoherbisitlerin düşük dozlarda dahi zararlı olan türün kontrolünü sağlandığı ve hedef dışı organizmalarda toksisitenin ise daha az olduğunu saptamışlardır.

Nanoherbisitlerin hedef dışı etkilerini (toksisite) azaltmak için çeşitli nanotaşıyıcı formülasyonlar araştırılmaktadır. Örneğin, pH’ya bağlı polimerle kaplanmış montmorillonit kil tabakaları, nano boyutlu tübüler halloysit ile plakalı kaolinit, amino ile aktifleştirilmiş demir oksit manyetik nanoparçacıklar ve nano boyutlu pirinç kabukları bugüne kadar nanotaşıyıcı olarak kullanılmıştır (Jalil ve Ansari, 2020). Herbisitlerin toksisitesini azaltmak için Imazapic and Imazapyr aktif maddelerine kitosan nanoparçacıklar eklenerek, *B. pilosa* yabancı ot türünün üzerinde yapılan denemede geleneksel herbisitler ile nanopartikül yüklü herbisitler arasında önemli bir farkın olmadığı gözlemlenmiştir. Fakat nanopartikül yüklü herbisitlerin, *A. cepa* (soğan) bitkisi ile *Cricetulus griseus* Milne-Edwards (Çin hamsteri)

üzerindeki toksisite miktarının geleneksel herbisitlere göre az olduğu saptanmıştır. Buna ek olarak nanoherbisitlerin topraktaki bakteri miktarına etki etmediği de belirlenmiştir (Maruyama ve ark., 2016). Katı lipid nanopartiküllerle yüklü Simazin ve Atrazin nanoherbisitinin çıkış öncesi *Raphanus raphanistrum* L. uygulamasının, diğer geleneksel herbisit uygulamalarından daha fazla etki gösterdiği belirlenmiştir (De Oliveira ve ark., 2015). Nanopartiküllü herbisitler hedef dışı olan mısır bitkisi üzerinde test edildiğinde, bitki gelişimi üzerinde herhangi bir olumsuzluk oluşmamıştır. Geleneksel herbisitler ile nanoherbisitlerin fare hücresi üzerindeki deneyleri karşılaştırılmış ve uygulanan nanoherbisitlerin fare hücresi üzerinde daha az toksisiteye neden olduğu belirlenmiştir (De Oliveira ve ark., 2016). Yine başka bir çalışmada Atrazin, Ametryn veya Simazin içeren polimerik nanoherbisitlerin insan lenfosit hücresi ve *A. cepa* doku kültürleri kullanılarak yapılan toksisite çalışmalarında, nanopartiküllü herbisitlerin diğerlerine göre daha az toksisiteye neden olduğu bildirilmiştir (Grillo ve ark., 2012). Yapılan çok sayıda çalışmada nanoherbisitlerin, hedef dışı organizmalara daha az zararlı olduğu, yabancı otlarla daha hızlı ve etkili mücadele yapılabildiği bildirilmiştir (Grillo ve ark., 2015; Jalil ve Ansari, 2020).

4. NANOHERBİSİTLERİN AVANTAJLARI

Nanoteknoloji, tarımda geniş bir araştırma ve uygulama alanı yaratmaktadır. Nanoteknolojinin oluşturduğu, eşsiz fizikokimyasal özellikler, yüksek yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek boyutu, yüksek reaktivite, uzun süre tutunma, yüksek emilim gücü, akıllı nanosensörler ve kontrollü salım sistemlerinden dolayı özellikle Bitki Koruma Problemleri arasında yer alan hastalık, zararlılar ve yabancı otlarla mücadelede devrim yaratma potansiyeline sahiptir (Abigail ve Chidambaram, 2017; Elizabeth ve ark., 2019). Özellikle nanopartiküllerin içinde bulunan nanotaşıyıcılar ve nanokapsülasyonların temel görevleri; herbisitlerin nem, radyasyon ve yüksek sıcaklık gibi ekstrem çevre koşullarında nano yapı aktivasyonunun önemli ölçüde artırılmasını sağlamak, hedeflenen bitki dokularında aktif maddenin tutunmasını ve çözünürlük gücünü arttırmak, aktif maddenin ise hedef bitkiye ulaşmadan önce salımını önlemektir. Kontrollü salım sistemleri; mekânsal olarak hedefli salım (i), zaman kontrollü salım (ii) ve hedef bitkiye ulaşmasındaki biyolojik engelleri ortadan kaldırmak için tasarlanmış taşıyıcı sistemler (iii) olarak üç farklı şekilde gruplandırılabilir. Bu sistemler aynı zamanda nanoherbisitlerin doğa, insan ve diğer hedef dışı faktörlerin üzerindeki etkilerini izleme imkânı da

sağlayabilecektir (Kumar ve ark., 2019). Nanopartikül herbisitlerin yapısında bulunan solvent ve aktif madde miktarlarının düşmesiyle toksisite ve herbisit dayanıklılığı sorunu azaltılabilecektir (Jalil ve Ansari, 2020). Ayrıca nanoherbisitlerin yapısını oluşturan polimerik (aljinat/kitosan) ve inorganik nanoparçacıklar ile çevre ve insan sağlığı korunmuş olur. Bununla birlikte, nanoherbisitlerin toprak mikroorganizma sayıları ve faaliyetleri üzerindeki yapılan çalışmalarda, nanoherbisitlerin topraktaki mikrobiyal faaliyetleri iyileştirdiği ve özellikle azot döngüsünde sorumlu olan bakterilerin sayısında bir artışın olduğu görülmüştür (Buckley ve Schmidt, 2003; Maruyama ve ark., 2016).

Nanoteknolojinin gelişmesi ile birlikte bitkiler tarafından salgılanan alelokimyasalların elde edilebilen formülasyonları sonucu biyoherbisit olarak kullanılabilme olanaklarında artışlar görülebilecektir. Bu sebeple biyoherbisitler sayesinde yabancı otların herbisitlere karşı oluşturduğu dayanıklılık problemi ortadan kalkacaktır (Duke ve ark., 2014; Kremer, 2019). Nanoformülasyonlarla beraber kullanılan biyoherbisitlerin ve nanoherbisitlerin raf ömrünün uzamasına da neden olabilecektir (Ragaei ve Sabry, 2014; Hayles ve ark., 2017). Nanoherbisitlerin; ekonomik ve ucuz olması, kullanımının kolay olması, raf ömrünün uzun olması, çevre dostu olması, toksik olmayan organik, inorganik ve biyouyumlu maddelerin kullanılması sebebiyle yabancı otlarla mücadelede önemli avantajlar sağlayacaktır (Kumar ve ark., 2016).

5. NANOHERBİSİTLERİN DEZAVANTAJLARI

Nanoteknolojinin gelişmesi ile birlikte günümüzde çeşitli alanlarda milyonlarca ürün tasarlanarak üretilmektedir. Bazı alanlarda nanoteknolojinin ürettiği ürünler insan hayatı üzerinde mucizeler yaratsa da ekolojik denge söz konusu olduğunda bazı tereddütler oluşturmaktadır. Nanoteknolojinin ürettiği nanopartiküller ekosistem üzerinde uzun yıllar boyunca bırakacağı izler konusunda bazı belirsizlikleri bulundurmaktadır. Bu belirsizlikleri ortadan kaldırmak için bilimin ışığında uzun yıllar çalışılması ve araştırılması gerekmektedir (Nel ve ark. 2006; Tunca, 2015; Ersöz ve ark., 2018). Özellikle nanopartiküllerin özgün fiziksel ve kimyasal yapısından dolayı ekosistem üzerinde öngörülmeven bazı olumsuzluklara neden olabileceği düşünülmektedir (Service, 2003). Bilimde oluşan genel kaygı ise maddenin yapı taşı olan atomlarla oynanarak üretilen bazı nanopartiküllerin veya nanoyapılı bileşiklerin, insan ve ekosistem üzerinde yeni bir kirletici sınıfı haline geleceği ve besin zincirine karışma olasılığıdır. Bir diğeri ise nanotaşıyıcıların hedef dışı organizmalar tarafından kolayca alınması sonucu ekosistem üzerinde doğuracağı risklerdir (Hayles ve ark., 2017). Dezavantajlarından bir

diğeri ise allelokimyasalların etkili bir şekilde tarım alanlarında kullanılabilmesi için nanosensörlerin geliştirilme zorunluluklarıdır (Worrall ve ark., 2018). Nanopartiküllerin fitotoksik etkileri, ekosistemdeki davranışları, bitki ile arasındaki etkileşim mekanizması ve farmakokinetik özelliklerini araştırmak, ayrıca bunların tarımsal ürünlerdeki kalitesi ve gıda güvenliği üzerindeki potansiyel etkilerini incelemek sürdürülebilir tarım uygulamaları için çok önemlidir (Zhao ve ark., 2017). Bilim insanları, nanomalzemelerin kullanılmasının ekosistem ve insanoğlu için etkili ve verimli olabileceği konusunda fikir birliğine varmıştır. Besin zinciri için oluşturacağı riskler ve belirsizlikler nedeniyle daha fazla alanda araştırılması gerektiği kanısı oluşmuştur (Moore, 2006; Yang ve ark., 2017).

6. SONUÇ

Nanoteknoloji, 20. yüzyılın başlarında gelişim göstermiş olup, günümüzde farmakoloji, tıp, tekstil, biyoloji, fizik, kimya, çevre, elektronik, bilişim ve gıda endüstrisi gibi değişik alanların yanında tarımsal alanlarda da yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Dünya genelinde tarımsal üretimde büyük kayıplara neden olan bitki koruma problemleri (hastalık, zararlı ve yabancı otlar) ile mücadelede nanoteknolojik uygulamaların sonucu üretilen nanopestisitler kullanılmaya başlanmıştır. Nanopestisitler içerisinde yer alan nanoherbisitler yabancı otlarla mücadelede etkin rol oynayabilmektedir. Her ne kadar günümüzde nanoherbisitler ticari ürün olarak piyasada çok az sayıda bulunsun da gelecekte yabancı otlarla mücadelede çok önemli bir yere sahip olacaktır. Nanoherbisitler içerisinde bulunan nanopartiküller sayesinde benzersiz fiziko-kimyasal özelliklere sahip olması, kontrollü ve yavaş salınım sağlaması, düşük dozlarda ve konukçuya özgü olması, raf ömrünün uzun olması, yüksek reaktiviteye sahip olması, ayarlanabilir gözenek boyutuna ve partikül morfolojisine sahip olmasından ötürü yabancı otlarda dayanıklılık, kültür bitkilerinde toksisite, üretici için maliyet ve işgücü problemlerinin azalmasını sağlayacaktır. Nanoherbisitlerin yapısını oluşturan polimerik ve inorganik nanopartiküller ile insan ve çevre sağlığı için birçok avantaj sunulurken, diğer taraftan bünyesinde bazı riskler de barındırmaktadır. Genel kaygı, nanopartiküllerin besin zincirine karışması sonucu insan ve çevreye olan etkisidir. Bu etkileri veya güvenli olmayan öğeleri bilimin ışığında in vitro (yapay) ve in vivo (doğal) koşullarında araştırılması gerekmektedir. Nanoteknoloji tabanlı nanoherbisitler, geleneksel herbisitlere kıyasla daha az oranda aktif madde içermekte ve kontrollü salım özellikleri sayesinde de daha uzun süreli koruma sağlayabilmektedir. Nanoteknolojik uygulamaların gelişmesi ile geleneksel herbisitlerin insan ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri azaltılmış olacaktır.

Özellikle çevre dostu olarak bilinen biyoherbisitlerin çeşitli nanoformülasyonlarla kolay elde edilmesine ve saha uygulamalarının pratik olmasına imkân sağlayacaktır. Yabancı otlarla mücadelede nanoteknolojik nanoherbisitler, mevcut sorunların çözülmesine yardımcı olabilmektedir ve zaman içerisinde

bulunan yeni nanoformülasyonlar ile yeni ticari ürünlerin piyasaya çıkması sağlanacaktır. Gelecekte piyasaya çıkacak olan bu ürünlerin, daha düşük dozlarda kullanılması ile çevreye ve insana olan etkileri azalarak sürdürülebilir tarımsal üretimin temel hedefleri içerisinde yer alacaktır.

7. KAYNAKLAR

- Abigail, E. A., Chidambaram, R. (2017). Nanotechnology in herbicide resistance. *Nanostructured materials: fabrication to applications*. IntechOpen, Rijeka, 207-212.
- Ahn, J. K., Chung, I. M. (2000). Allelopathic potential of rice hulls on germination and seedling growth of barnyardgrass. *Agronomy Journal*, 92(6), 1162-1167.
- An, C., Sun, C., Li, N., Huang, B., Jiang, J., Shen, Y., Wang, C., Zhao, X., Cui, B., Wang, C., Li, X., Zhan, S., Gao, F., Zeng, Z., Cui, H., Wang, Y. (2022). Nanomaterials and nanotechnology for the delivery of agrochemicals: strategies towards sustainable agriculture. *Journal of Nanobiotechnology*, 20(1), 1-19.
- Anderson, K. I., Hallett, S. G. (2004). Herbicidal spectrum and activity of *Myrothecium verrucaria*. *Weed Science*, 52(4), 623-627.
- Ash, G. J. (2010). The science, art and business of successful bioherbicides. *Biological Control*, 52(3), 230-240.
- Baalousha, M., How, W., Valsami-Jones, E., Lead, J. R. (2014). Overview of environmental nanoscience. In *Frontiers of Nanoscience* (Vol. 7, pp. 1-54). Elsevier.
- Baalousha, M., 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.
- Bailey, K. L. (2014). The bioherbicide approach to weed control using plant pathogens. In *Integrated Pest Management* (pp. 245-266). Academic Press.
- Bin Hussein, M. Z., Yahaya, A. H., Zainal, Z., Kian, L. H. (2005). Nanocomposite-based controlled release formulation of an herbicide, 2, 4-dichlorophenoxyacetate encapsulated in zinc-aluminium-layered double hydroxide. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(8), 956.
- Biswas, P., Wu, C. Y. (2005). Nanoparticles and the environment. *Journal of the air & waste management association*, 55(6), 708-746.
- Buckley, D. H., Schmidt, T. M. (2003). Diversity and dynamics of microbial communities in soils from agro-ecosystems. *Environmental Microbiology*, 5(6), 441-452.
- Cai, X., Gu, M. (2016). Bioherbicides in organic horticulture. *Horticulturae* 2, 1-10.
- Charudattan, R. (2010). A reflection on my research in weed biological control: using what we for future applications. *Weed Technology*, 24, 208-217.
- Charudattan, R., Hiebert, E. (2007). A plant virus as a bioherbicide for tropical soda apple, *Solanum viarum*. *Outlooks on Pest Management*, 18(4), 167.
- Chen, H., 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.
- Chi, Y., Zhang, G., Xiang, Y., Cai, D., Wu, Z. (2017). Fabrication of a temperature-controlled-release herbicide using a nanocomposite. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6), 4969-4975.
- Chinnamuthu, C. R., Boopathi, P. M. (2009). Nanotechnology and agroecosystem. *Madras Agricultural Journal*, 96(1/6), 17-31.
- Chinnamuthu, C. R., Kokiladevi, E. (2007). Weed management through nanoherbicides. *Application of nanotechnology in agriculture*, 10, 978-971.
- Christians, N., Liu, D., Unruh, J. B. (2008). The use of protein hydrolysates for weed control. In *Protein Hydrolysates in Biotechnology* (pp. 127-133). Springer, Dordrecht.
- Çıracı, S., Özbay, E., Gülseren, O., Demir, H., Bayındır, M., Oral, A., Senger, T., Aydınlı, A. ve Dana, A. (2005). Türkiye’de nanoteknoloji, *Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi*, Ağustos sayısı, 2005.
- Çolak, E. Ş., Doğan, Işık. (2021). Yabancı Otlar ile Mücadelede Güncel Yöntem: Robotikler. *Turkish Journal of Weed Science*, 24(2), 166-176.
- Dağ, S. S., Aykaç, V. T., Gündüz, A., Kantarcı, M., Şişman, N. (2000). Türkiye’de tarım endüstrisi ve geleceği. TMMOB-Ziraat Mühendisleri Odası, V. Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi, 2. Cilt, 17-21 Ocak, Sayfa 933-958, Milli Kütüphane, Ankara.
- Dahoumane, S. A., Jeffryes, C., Mechouet, M., Agathos, S. N. (2017). Biosynthesis of inorganic nanoparticles: A fresh look at the control of shape, size and composition. *Bioengineering*, 4(1), 14.
- Dayan, F. E., Howell, J. L., Marais, J. P., Ferreira, D., Koivunen, M. (2011). Manuka oil, a natural herbicide with preemergence activity. *Weed science*, 59(4), 464-469.
- Dayan, F. E., Duke, S. O. (2014). Natural compounds as next-generation herbicides. *Plant physiology*, 166(3), 1090-1105.

- De Oliveira, J. L., Campos, E. V. R., Goncalves da Silva, C. M., Pasquoto, T., Lima, R., Fraceto, L. F. (2015). Solid lipid nanoparticles co-loaded with simazine and atrazine: preparation, characterization, and evaluation of herbicidal activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(2), 422-432.
- De Oliveira, C. R., Fraceto, L. F., Rizzi, G. M., Salla, R. F., Abdalla, F. C., Costa, M. J., Silva-Zacarin, E. C. M. (2016). Hepatic effects of the clomazone herbicide in both its free form and associated with chitosan-alginate nanoparticles in bullfrog tadpoles. *Chemosphere*, 149, 304-313.
- Demirbilek, M.E. (2015). Tarımda ve gıdada nanoteknoloji. *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi*, 15, 46-53.
- Demirel, Ö. R. (2007). Askeri malzemelerde nanoteknoloji kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Ticaret Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Demirkan, H. (2009). Herbisitlere dayanıklılık konusunda dünyada yapılmış bildirimlerin değerlendirilmesi. *Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi*, 46(1), 71-78.
- Duke, S. O., Dayan, F. E., Rimando, A. M., Schrader, K. K., Aliotta, G., Oliva, A., Romagni, J. G. (2002). Chemicals from nature for weed management. *Weed science*, 50(2), 138-151.
- Duke, S. O., Owens, D. K., Dayan, F. E. (2014). The growing need for biochemical bioherbicides. In *Biopesticides: State of the art and future opportunities* (pp. 31-43). American Chemical Society.
- Elizabeth, A., Babychan, M., Mathew, A. M., Syriac, G. M. (2019). Application of nanotechnology in agriculture. *International Journal of Pure & Applied Bioscience*, 7(2), 131-139.
- Ersöz, M., Işıtan, A., Balaban, M. (2018). Nanoteknoloji 1: Nanoteknolojinin temelleri. *Nanoteknolojinin Tarihi*. Denizli, Pamukkale Üniversitesi Yayınları:274.
- Ghosh, S., Sarkar, B., Thongmee, S. (2022). Nanoherbicides for field applications. In *Agricultural Nanobiotechnology* (pp. 439-463). Woodhead Publishing.
- Grillo, R., Clemente, Z., de Oliveira, J.L., Campos, E.V.R., Chalupe, V.C., Jonsson, C.M., Lima, R., Sanches, G., Nishisaka, C., Rosa, A. H., Oehlke, K., Greiner, R., Leonardo, F. (2015). Chitosan nanoparticles loaded the herbicide paraquat: the influence of the aquatic humic substances on the colloidal stability and toxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 562- 572.
- Grillo, R., dos Santos, N. Z. P., Maruyama, C.R., Rosa, A.H., de Lima, R., Fraceto, L.F. (2012). Poly (caprolactone) nanocapsules as carrier systems for herbicides: physico- chemical characterization and genotoxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, 231, 1-9.
- Hayles, J., Johnson, L., Worthley, C., Losic, D. (2017). Nanopesticides: a review of current research and perspectives. *New pesticides and soil sensors*, 193-225.
- Heap I, 2022 The International Survey of Herbicide Resistant Weeds (www.weedscience.com). [Erişim 13.08.2022].
- Hershenthorn, J., Casella, F., Vurro, M., (2016). Weed biocontrol with fungi: past, present and future, *Biocontrol Science and Technology*, 26:10, 1313-1328, DOI: 10.1080/09583157.2016.1209161.
- Hubbard, M., Taylor, W. G., Bailey, K. L., Hynes, R. K. (2016). The dominant modes of action of macrocidins, bioherbicidal metabolites of *Phoma macrostoma*, differ between susceptible plant species. *Environmental and Experimental Botany*, 132, 80-91.
- Hulkoti, N. I., Taranath, T. (2014). Biosynthesis of nanoparticles using microbes a review, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 121, 474-483.
- Imaizumi, S., Honda, M., Fujimori, T. (1999). Effect of temperature on the control of annual bluegrass (*Poa annua* L.) with *Xanthomonas campestris* pv. *poae* (JT-P482). *Biological control*, 16(1), 13-17.
- İlyasoğlu, H., 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.
- Jalil, S. U., Ansari, M. I. (2020). Role of nanomaterials in weed control and plant diseases management. In *Nanomaterials for Agriculture and Forestry Applications* (pp. 421-434). Elsevier.
- Johnson, D. R., Wyse, D. L., Jones, K. J. (1996). Controlling weeds with phytopathogenic bacteria. *Weed Technology*, 10(3), 621-624.
- Kah, M., Beulke, S., Tiede, K., Hofmann, T. (2013). Nanopesticides: State of Knowledge, Environmental Fate, and Exposure Modeling, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43:16, 1823-1867, DOI: 10.1080/10643389.2012.671750.
- Kalaitzaki, A., Papanikolaou, N. E., Karamaouna, F., Dourtoglou, V., Xenakis, A., Papadimitriou, V. (2015). Biocompatible colloidal dispersions as potential formulations of natural pyrethrins: a structural and efficacy study. *Langmuir*, 31(21), 5722-5730.
- Keiper, A. (2003). The nanotechnology revolution. *The New Atlantis*, (2), 17-34.
- Khandelwal, N., Barbole, R.S., Banerjee, S.S., Chate, P., Biradar, A.V., Khandare, J., Giri, A. P. (2016). Budding trends in integrated pest management using advanced micro-and nano-materials: challenges and perspectives. *Journal of Environmental Management*, 84, 157-169.
- Kremer, R. J. (2002). Bioherbicides potential successful strategies for weed control. In: Koul, O., Dhaliwal, G. (Eds.), *Microbial Biopesticides*. Taylor & Francis, London, pp. 307–323.
- Kremer, R. J. (2019). Bioherbicides and nanotechnology: current status and future trends. *Today and future perspectives* (pp. 353-366). Academic Press.
- Kreuter, J. (2007). Nanoparticles a historical perspective. *International journal of pharmaceutics*, 331(1), 1-10.
- Kumar, S., Nehra, M., Dilbaghi, N., Marrazza, G., Hassan, A. A., Kim, K. H. (2019). Nano-based smart pesticide formulations: Emerging opportunities for agriculture, *Journal of Controlled Release*, 294, 131-153.

- Kumar, V. A., Uchida, T., Mizuki, T., Nakajima, Y., Katsube, Y., Hanajiri, T., Maekawa, T. (2016). Synthesis of nanoparticles composed of silver and silver chloride for a plasmonic photocatalyst using an extract from a weed *Solidago altissima* (goldenrod). *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7(1), 015002.
- Manjunatha, S. B., Biradar, D. P., Aladakatti, Y. R. (2016). Nanotechnology and its applications in agriculture: A review. *Journal of Farm Sciences*, 29(1), 1-13.
- Maruyama, C. R., Guilger, M., Pascoli, M., Bilesby-José, N., Abhilash, P. C., Fraceto, L. F., De Lima, R. (2016). Nanoparticles based on chitosan as carriers for the combined herbicides imazapic and imazapyr. *Scientific Reports*, 6(1), 1-15.
- Mengüç, Ç. (2018). Herbisit toksisitesi veyabancı otlara karşı alternatif mücadele stratejileri. *Turkish Journal of Weed Science*, 21(1), 61-73.
- Moore, M. N. (2006). Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment?. *Environment international*, 32(8), 967-976.
- Morra, M. J., Popova, I. E., Boydston, R. A. (2018). Bioherbicidal activity of *Sinapis alba* seed meal extracts. *Industrial crops and products*, 115, 174-181.
- Nel, A., Xia, T., Madler, L., Li, N. (2006). Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*, 311(5761), 622-627.
- Nuruzzaman, M. D., Rahman, M. M., Liu, Y., Naidu, R. (2016). Nanoencapsulation, nano-guard for pesticides: A new window for safe application. *Journal of agricultural and food chemistry*, 64(7), 1447-1483.
- Ormanoğlu, N., Emekci, M., Ferizli, A. (2021). Böceklerle mücadelede nanoteknoloji. *Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 35(1), 181-202.
- Önen, H. (2021). Herboloji (Yabancı Ot Bilimi), İlkeler, Kavramlar ve Uygulamalar. Adana, Türkiye, 27s. Doi: 10.13140/RG.2.2.10113.99688.
- Pallavi, D.C., Sharma, A.K. (2017). Commercial microbial products: exploiting beneficial plant-microbe interaction. In: Singh, D.P., Singh, H.B., Prabha, R. (Eds.), *Plant-Microbe Interactions in Agro-Ecological Perspectives*. Springer Nature, Singapore, pp. 607–625.
- Perez-de-Luque, A., Hermosín, M.C. (2013). Nanotechnology and its use in agriculture. In: Bagchi, E., Bagchi, M., Moriyama, H., Shahidi, F. (Eds.), *Bio-Nanotechnology: A Revolution in Food, Biomedical and Health Sciences*. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, pp. 383–398.
- Perez-de-Luque, A., Rubiales, D. (2009). Nanotechnology for parasitic plant control. *Pest Management Science*, 65, 540- 545.
- Pradeep, T. (2007). *Nano: the essentials: understanding nanoscience and nanotechnology*. New Delhi, McGraw-Hill Education, Inc: 432.
- Puig, C. G., Reigosa, M. J., Valentao, P., Andrade, P. B., Pedrol, N. (2018). Unravelling the bioherbicide potential of *Eucalyptus globulus* Labill: Biochemistry and effects of its aqueous extract. *Plos one*, 13(2), e0192872.
- Ragaei, M., Sabry, A. K. H. (2014). Nanotechnology for insect pest control, *International journal of science, environment and technology*, 3 (2), 528-545.
- Service, R. (2003). American Chemical Society meeting. Nanomaterials show signs of toxicity, *Science (New York, NY)*, 300 (5617), 243.
- Shrestha, A. (2009). Potential of a black walnut (*Juglans nigra*) extract product (NatureCur®) as a pre-and post-emergence bioherbicide. *Journal of Sustainable Agriculture*, 33(8), 810-822.
- Silva, M. S., Cocenza, D. S., Grillo, R., Melo, N. F. S., Tonello, P. S., Oliveira, L. C., Cassimiro, D. L., Rosa, A. H., Fraceto, L. F. (2011). Paraquat-loaded alginate/chitosan nanoparticles: Preparation, characterization and soil sorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3): 366-374.
- Susha, V. S., Chinnamuthu, C. R., Pandian, K. (2008). Remediation of herbicide atrazine through metal nano particle. In *International Conference on Magnetic Materials and their Applications in the 21st Century* (pp. 21-23).
- Torun, H. (2017). Herbisitler ve Türkiye'deki ruhsatlı herbisitlerin güncel durumu. *Turkish Journal of Weed Science*, 20(2), 61-68.
- Tunca, E. Ü. (2015). Nanoteknolojinin Temeli Nanopartiküller ve Nanopartiküllerin Fitoremediasyon. *Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(2), 23-34.
- Turgut, O., Keskin, H. L., Avşar, A. F. (2011). What is Nanotechnology?, *Turkish Journal of Medical Sciences*, 5 (1), 45-49.
- Worrall, E. A., Hamid, A. Mody, K. T. Mitter, N. Pappu, H. R. (2018). Nanotechnology for plant disease management. *Agronomy*, 8(12), 285.
- Yakar, Z. (2018). Nanoteknolojinin Tarihi: Nanoteknoloji 1 nanoteknolojinin temelleri. Editörler: Ersöz, M., Işıtan, A., Balaban, M., Denizli, Pamukkale Üniversitesi Yayınları, 19-30.
- Yang, J., Cao, W., Rui, Y. (2017). Interactions between nanoparticles and plants: phytotoxicity and defense mechanisms. *Journal of plant interactions*, 12(1), 158-169.
- Zhao, X., Cui, H., Wang, Y., Sun, C., Cui, B., Zeng, Z. (2017). Development strategies and prospects of nano-based smart pesticide formulation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 66(26), 6504-6512.

©Türkiye Herboloji Derneği, 2022

Geliş Tarihi/ Received: Temmuz/July, 2022
Kabul Tarihi/ Accepted: Ekim/October, 2022**To Cite** : Yonat H. and Kolören O. (2022). The Role of Nanotechnology in Herbicide Formulations. *Turk J Weed Sci*, 25(2):134-144.**Alıntı İçin:** Yonat H. ve Kolören O. (2022). Herbisit Formülasyonlarında Nanoteknolojinin Rolü. *Turk J Weed Sci*, 25(2):134-144.