

Nanokompozit Kaynağı ve Uygulama Alanı Olarak Bitkiler

Plants as a Nanocomposite Source and Field of Application

Yiğit KÜÇÜKÇOBANOĞLU¹ , Lale YILDIZ AKTAŞ¹ 

¹Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 35040, İzmir, Türkiye

Öz

Nanokompozitler, nanoboyutta iki farklı materyalin birleşmesiyle oluşur. Nanokompozitler tasarlanabilir eşsiz özellikleri ve değiştirilebilir fonksiyonları nedeniyle birçok endüstride kilit rol oynamaktadırlar. Nanokompozit materyallerin üretiminde kaynak olarak kullanılan bitkiler aynı zamanda nanokompozit materyaller için uygulama alanı da oluşturmaktadırlar. Artan hammadde ihtiyacını karşılama ve ekolojik uyumlu alternatif nanomateryal üretiminde, selüloz, lignin gibi birçok bitkisel kaynaklı nanomateryal dikkat çekmektedir. Bitkisel üretim süreçlerinde nanokompozitler, agrokimyasalların toksisitesinin azaltılması, bitki büyüme düzenleyicileri ve mineral besleyicilerin taşınımı, kontrollü ve hedeflenmiş pestisit salınımlarında kullanılmaktadırlar. Bu derleme, nanokompozit kaynağı olarak kullanılan bitkisel materyaller ve nanokompozitlerin bitkisel üretimde kullanımı konusundaki son gelişmelere odaklanmıştır.

Anahatar Kelimeler: Nanokompozit, Polimer, Nanoteknoloji, Bitki

Abstract

Nanocomposites are hybrid materials which formed by combining two different materials at nanoscale. Nanocomposites, play a key role in several industries due to their unique devisable properties and modifiable functions. Plants are both source of nanocomposite material production and application field of nanocomposite materials. Many plant derived nanomaterials such as cellulose, lignin etc. draw attention to resolve increasing needs of raw material, and production of ecologically compatible alternative nanomaterials. In crop production processes, nanocomposites are used to reduce the toxicity of agrochemicals, plant growth regulators and mineral nutrient transport, controlled and targeted agrochemical release. This review focused on the latest developments in the use of plant materials which are used as nanocomposite sources, and benefits of nanocomposites in plant production.

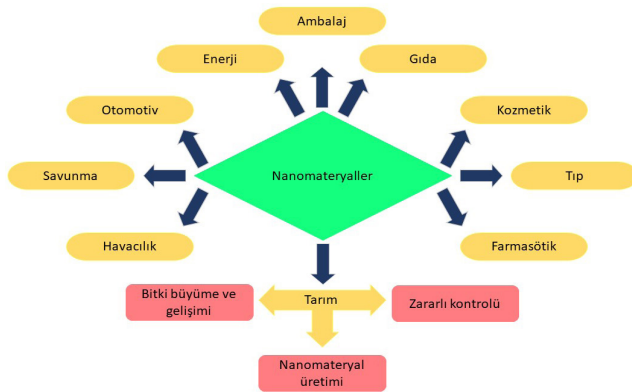
Keywords: Nanocomposite, Polymer, Nanotechnology, Plant

I. Giriş

Nanoteknoloji ilk kez 1960 yılında fizikçi Richard Feynman'ın 'There's Plenty of Room at the Bottom' adlı konuşmasında atomik blokların moleküler düzeyde kullanımını önermesi ile gündeme gelmiştir [1]. Nanoteknolojinin ilk tanımı ise bu konuşmadan yaklaşık 15 yıl sonra 1974 yılında Prof. Taniguchi tarafından yapılmıştır [2]. Bu tanıma göre "Nanoteknoloji" bir atom veya bir molekül tarafından materyallerin ayrılması, birleştirilmesi ve bozunması işlemleridir. Nanoteknoloji temel olarak nanometre boyutundaki yapıların dizaynı, üretimi, karakterizasyonu ve uygulanmasını kapsayan bir alandır. Günümüzde hızla gelişen bu teknoloji moleküler seviyede – genellikle atom düzeyinde – araçlar, materyaller ve yapılar üreten multidisipliner bir alan oluşturmaktadır. En az bir boyutu 100 nm'den küçük olan yapıları ifade eden nanomateryaller, küçük boyutları ve yüksek yüzey-hacim oranına sahip olmaları nedeniyle, yığın materyallere göre fizikokimyasal özellikleri bakımından oldukça farklıdır. Bu boyut-bağımlı fizikokimyasal özelliklerin yığın materyallere göre değişkenlik göstermesi nanoürün ve nanomateryal üretiminin hızla artmasına neden olmaktadır [3].

Nanomateriyaller genel olarak yapı taşlarına göre, karbon-bazlı (organik), metal ve metal oksit-bazlı (anorganik) veya kompozit (hibrit) materyaller şeklinde sınıflandırılmaktadırlar [4, 5]. Karbon-bazlı nanomateriyaller genellikle karbondan oluşan, fullerener ve karbon nanotüpler gibi küre, elipsoid veya tüp şeklinde bulunabilen nanomateriyallerdir. Metal ve metal oksit-bazlı nanomateriyaller, birkaç nanometre boyutundaki gümüş, altın, çinko oksit, demir oksit ve kuantum noktalar gibi materyalleri kapsamaktadırlar. Birden fazla bileşenden oluşan kompozit nanomateriyaller ise yaygın olarak nanokompozit olarak isimlendirilmektedir. Bu nanomateriyaller organik-organik, organik-anorganik veya anorganik-anorganik bağlantılar ile oluşabilmektedirler.

Kitosan, polilaktik asit ve hidroksi etil metakrilat bazlı nanomateriyaller yaygın olarak kullanılan nanokompozitlere örnek olarak gösterilebilir. Bu nanomateriyaller geleneksel polimerlerden farklı olarak daha kısa sürede ve daha az ham madde ile kolay hazırlanabilmektedir. Ayrıca, biyolojik sıvılarda yüksek stabiliteye sahip olan kompozit nanomateriyaller biyobozunurluk, yenilenebilirlik ve biyouyumluluk gibi özelliklerde sahiptir [6, 7]. Bu özelliklerin geliştirilebilir olması, kompozit materyallerin tarım, enerji, kozmetik ve ilaçların dahil olduğu çeşitli sektörlerde kullanımını sağlamaktadır (Şekil 1). Ayrıca nanokompozitlerin, otomotiv, uzay ve havacılık sektörlerinde, yüzey kaplamaları ve güçlendirilmiş materyal olarak, savunma sanayisinde ise ısı yalıtım materyali olarak yapılan çalışmaları bildirilmiştir [8].



Şekil 1: Nanomateriyallerin çeşitli sektörlerde kullanım alanları.

II. Nanokompozitlerin Özellikleri

Kompozit materyaller, birbirinden farklı özellikler taşıyan iki veya daha fazla materyalin bir araya gelmesi ile üretilen hibrit materyallerdir. Kompozit materyallerin üretim amacı birbiri içerisinde çözünmeyen materyallerden yeni ve geliştirilmiş özelliklere sahip bir materyal elde etmektir. Bu

özellikler, dayanıklılık, esneklik ve boyutsal kararlılık gibi mekanik özellikler, termomekanikal özellikler ve su geçirgenliği gibi temel özelliklerdir. Kompozitler temelde yapısal olarak, matris adı verilen bir ana materyal ve takviye ismi verilen bir yan materyalden oluşur. Nanoboyutta üretilen bu materyaller boyut karakteristikleri nedeniyle yüzeyler arası adezyonu en üst seviyeye çıkararak, polimer matrisi ve takviye nanomateriyal arasındaki ara yüzey etkileşimlerini önemli ölçüde arttırmaktadır. Nanokompozitlerin tasarlanabilir eşsiz yapıları, istenilen özelliğe göre uyarlanmalarını ve konvansiyonel kompozitlerden daha üstün özelliklere sahip olmalarını sağlamaktadır [9]. Nanokompozitler matris yapılarına göre temel olarak üç farklı sınıfa ayrılırlar; seramik matrisli nanokompozitler (Al_2O_3/TiO_2 , Al_2O_3/SiO_2 , Al_2O_3/SiC , Al_2O_3/CNT); metal matrisli nanokompozitler (Co/Cr , $Fe-Cr/Al_2O_3$, $Fe-MgO$); polimer matrisli nanokompozitler (poliester/ TiO_2 , polimer/ CNT).

Nanokompozitler, otomotiv, elektronik, havacılık, savunma, enerji ve biyoteknoloji gibi birçok endüstriyel sektöre entegre olmuşlardır. Çelikten daha hafif ancak daha dayanıklı olan grafen takviyesi kullanılarak üretilen poliester/grafen nanokompozitlerin, saf poliestere kıyasla mekanik özelliklerinin geliştiği bildirilmiştir [10]. Yapılan bir diğer çalışmada grafen nanolevha takviyesi yapılmış $AlSi10MG$ alaşımında mukavemetin yaklaşık %22.5 oranında arttığı bildirilmiştir [11]. Ayrıca bu materyaller, lineer olmayan optikler, batarya katodları, nanoteller, sensörler, bataryalar, biyoseramikler ve enerji dönüşümü gibi yeni uygulamaların önünü açmıştır.

Nanokompozit üretiminde yaygın olarak kullanılan sentetik materyaller alifatik poliesterler, alifatik-aromatik poliesterler, polivinil alkoller, poliesteramidler, polistrenler, nanokiller, cam ve karbon lifler ve karbon nanotüplerdir. Ancak, bu materyallerin kullanımı; yağ ve gaz kaynaklarının azalmasına bağlı olarak organik bileşenlerin azalması, materyallerin bozunması veya yakılmasının küresel ısınmaya neden olması, ekonomik olmayan fiyatlar, geri dönüşüm ve tüketiciler için toksisite riskleri gibi birçok sorunu da beraberinde getirmiştir [12]. Bu nedenlerle nanoteknolojik ürünlerde alternatif bir bileşen olarak bitkisel kökenli nanokompozitler öne çıkmıştır.

III. Bitkisel Kaynaklı Nanokompozitler

Günümüzde, nanomateriyallerin öneminin giderek artması ve artan hammadde ihtiyacı nanokompozit üretiminde kullanılacak yeni materyaller için arayışa neden olmuştur. Bunun sonucunda, sentetik materyallere alternatif olarak organizmalarda bulunan, yağlar, proteinler ve karbohidratlar gibi doğal organik maddeler kullanılmaya başlanmıştır [13]. Miseller ve

lipozomlar gibi (Fosfo-) lipit bazlı nanomateryaller yüksek çözünürlük aralığı (hidrofilik veya lipofilik) gibi değiştirilebilen özellikleri sayesinde en çok uygulanan nanomateryaller arasında yer almaktadırlar. Protein bazlı nanomateryaller ise genellikle misel benzeri, kendiliğinden oluşma özelliği olan moleküller aracılığı ile sentezlenirler. Polissakkaritler; bitkilerin (pektin, zampak gibi), hayvanların (kitosan, kondroitin sülfat gibi), alglerin (alginat) ve mikroorganizmaların (dekstran) yapısında doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Organizmalar aracılığı ile elde edilen bu doğal organik materyaller, nanoboyuta indirgenerek nanokompozit yapılarında takviye elemanı veya matris olarak görev alabilirler. Bu şekilde elde edilen nanokompozitler ile ilgili en dikkat çekici özellik, sürdürülebilir ve tamamen bozunur olmalarıdır. Kullanım ömürleri tükendiğinde doğada kolaylıkla dağılmakta veya bileşenlerine ayrılmaktadırlar. Nişasta, lignin, selüloz, asetat, polilaktik asit, polihidroksialkanoat, polihidroksibütirat gibi doğal kaynaklardan elde edilen polimerler bozunur olarak sınıflandırılabilir [9]. Bu nanokompozitler, üretim hızını arttırmakta ve çevresel uyumlu geri dönüşüm sağlamaktadır [14]. Çevresel kaygıların artması ve petrokimyasal kaynakların azalması gibi nedenlerle, bitkisel hammaddelerden yenilenebilir polimer materyallerin geliştirilmesi materyal bilimi için önemli bir atılım olmuştur [15].

Bitkisel kaynaklı nanokompozit üretiminde kullanılan doğal lifler yaygın olarak selüloz bileşenli nanokompozitlerin ya da selüloz nanokristallerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Organik bir bileşik olan selüloz, bitkilerde hücre çeperinin yapısal bileşenidir. Selüloz gibi doğal polisakkaritlerin fiziksel, kimyasal ve fonksiyonel özellikleri nedeniyle çok yönlü polimerler olduğu düşünülmektedir. Genel olarak kağıt yapımında kullanılmasına karşın, şu anda selülozik kütleden asit hidrolizi ile biyo-dizel üretimi [16] için ilgi çekici bir kaynak konumuna gelmiştir. Selüloz nanolifleri, yüksek derecede kristal yapıları ve sentetik nanoliflerden farklı boyutları sayesinde nanoteknoloji ile ilgilenen araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Araştırmacılar, selüloz nanoliflerin birçok alanda şeffaf ve aşırı güçlü filmler olarak kullanım olanaklarını araştırmaktadırlar. Selülozik nanoliflerin nanokompozitlerde takviye olarak kullanılmaya başlaması yaklaşık 20 yıl öncesine dayanmaktadır [17]. Literatürde nanoliflerin, nanokristal flamanlar, nanokristaller hatta monokristaller olmak üzere farklı tanımları mevcuttur. Bu kristalitler, nanoölçüdeki boyutlarına rağmen mikrolifler, mikrokristaller veya mikrokristalitler olarak da isimlendirilmektedir. Bu nanolifler, kaplama bileşenleri ve optik filmlerin yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca, başta biyomedikal, kozmetik, gıda ve farmasötik endüstrileri olmak üzere değişik alanlarda kullanımları da araştırma konusudur [18]. Selüloz ve türevleri, alginat, pektin, nişasta, pullulan gibi

çeşitli polisakaritler ambalaj filmleri yapımı için aday nanokompozit kaynakları olarak test edilmektedir [19].

Bitkisel kaynaklı nanokompozitler, yeni nesil materyal, ürün ve proseslerin gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır. Bu materyaller, halen kullanılmakta olan petrol bazlı hammaddeler tarafından domine edilen ürün pazarına, sürdürülebilir eko-verimli ürünler olarak dahil olmuştur. Gelecek yıllarda bu materyallerin petrol bazlı ürünlerin yerini almaları beklenmektedir [20]. Bu nanokompozitlerin endüstriyel kullanımının artması, çeşitli tarımsal uygulamalarda kullanılmasının önünü açmıştır. Bitkiler için toksik etkisi olabilen katkı maddelerinin uygulanma miktarını azaltmak için bitkisel kaynaklı nanokompozitler kullanılabilir. Ayrıca, bu nanomateryaller, sera gazı emisyonlarının, karbondioksit, nitrik oksit ve metan gibi partiküllerin salınımını azaltmak için de kilit bir role sahiptir [21].

IV. Bitkisel Üretimde Nanokompozit Uygulamaları

Günümüzde, gıda ve beslenme kalitesinin yoğun agrokimyasal kullanımından etkilendiği belirtilmektedir. Bununla birlikte, modern tarım bitki büyümesini desteklemek ve bitki verimliliğini artırmak için katkı maddelerine ihtiyaç duymaktadır [21]. Yapılan çalışmalarda, gübrelere kontrollü salınımı [22] ve bitkileri pest ve patojenlere karşı korumada görevli taşıyıcı ajanların kullanımı [23, 24] ile besin güvenliği ve kalitesinin gelişimi konularına değinilmiştir [25]. Agrokimyasallar için üretilen nanokompozitler, spreyleme gibi doğrudan bitki ile etkileşime girmesini sağlayarak kullanılabilir [26]. Ayrıca bu materyaller, taşıyıcı sistemler aracılığı ile aktif moleküllerin kontrollü salınım mekanizmaları olarak da kullanılabilir [27]. Günümüzde, bitkilere uygulanan geleneksel agrokimyasallardaki aktif moleküller, toprak yıkaması, fotoliz, hidroliz ve biyodegradasyon gibi olaylarla bozunmaktadır ve bu moleküllerin sadece küçük bir kısmının hedefe ulaşmasına neden olmaktadır [5]. Agrokimyasalların daha etkili olabilmesi için yüksek dozlarda ve miktarda uygulanması, çevresel kirliliğin temel kaynaklarından birini oluşturmaktadır. Nanomateryaller, taşıyıcı maddenin dış ajanlardan koruyacak şekilde tasarlanabilir, bitki doku ve hücrelerine kolaylıkla girebilir ve gerekli dozda taşınan maddenin salınımını yapabilirler. Nanokompozitlerin, taşıyıcı sistemler olarak kullanımının daha yüksek verim ve çevre güvenliği sağlaması öngörülmektedir [28]. Örneğin, herbisitler için kompozit nanotaşıyıcı kullanımı daha etkili yabancı ot kontrolü ve hedef olmayan organizmalarda daha düşük toksik etki göstermiştir [29]. Turp ve mısır bitkilerine uygulanan, katı lipit nanopartikülleri ile kaplanan simazin ve atrazin herbisitlerinin 10 kat seyreltmeye rağmen yabancı otlara karşı etkili olduğu belirtilmiştir [30]. İmazapik

ve imazapir herbisitlerinin kitosan ile enkapsülasyonu sonrasında ise *Allium cepa* bitki hücrelerinde genotoksistite %100'e yakın bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir [29]. Ayrıca nanotaşıyıcılar, fungusitler [31] ve insektisitler [32] gibi diğer pestisit türlerinin biyolojik etkisini ve stabilitesini arttırmak için de kullanılabilir. Bu nanotaşıyıcılar, kimyasal ajanların fotoliz ve hidroliz gibi degradasyon süreçlerine karşı korunmasında ve hedef olmayan organizmalarda pestisit toksitesini azaltmada kullanılmaktadır [33]. Nano boyutta kimyasal ajanların modifiye edilmesi, artan yüzey-hacim oranı ile birlikte etkinin artmasına katkı sunabileceğinden, hibrit nanomateryaller gelecekte bitki koruma ve ürün veriminde önemli avantaj sağlayacaktır.

Polimer nanopartiküller ve nanokompozitler pestisitlerin, bitki besleyicilerinin ve ilaçların dağılım etkinliğini arttırmak için önemli bir potansiyele sahiptir. Bu konuda halen kullanılan ve geniş ölçekte kullanıma potansiyeli bulunan bazı nanokompozitler Tablo 1 de özetlenmiştir.

Polimer ve/veya kompozit materyallerin diğer nanomateryallere kıyasla artan boyutları, bitkilerde taşıyıcı sistemler olarak kullanımı ile ilgili birçok soru ortaya çıkarmaktadır

[34]. Örneğin, nanomateryallerin bitki hücrelerine nasıl girdiği ve bu nanopartiküllerin hedeflenen bölgelere nasıl taşındığı belirtilmelidir. Bitkilerde bulunan hücre çeperi selülozik materyalden oluşan ve yaklaşık 30 nm [35] çapında porlardan oluşan seçici geçirgen olmayan bir yapıdır. Bu nedenle, polimer nanopartiküllerin ve nanokompozitlerin boyutu oldukça önemlidir. Boyutları 30 nm altında olan nanomateryaller kolayca hücre çeperini geçerek plazma membranına ulaşabilir. Plazma membranına ulaşan nanomateryaller, difüzyon veya elektrokimyasal gradient ile apoplastik ve simplastik yollar sayesinde hedef bölgelere taşınabilir. Yapılan araştırmalarda, bitkilerde pH duyarlı polimerlerin (örneğin; poli [(met) akrilik asit] ve poli [N,N-dimetilaminoetil (met) akrilat]) çeşitli uygulamalarda etkili oldukları kanıtlanmıştır [36]. Ancak bu polimerlerin karakteristik bozunabilir olmayan karbon omurgaları içermeleri nedeniyle bitkilerde kullanımını sınırlı kalmıştır. Bu, nanomateryallerin, bitkilerde alım ve taşıma mekanizmasında aydınlatılmasını zorunlu kılmaktadır. Bu sayede nanomateryaller ile ilgili, biyobozunurluk, toksisite ve sürdürülebilirlik konusunda endişeleri azaltmak ve etkilerinin daha iyi anlaşılması mümkün olacaktır.

Tablo 1: Son yıllarda bitkiler üzerinde araştırılan bazı nanokompozit materyaller ve kullanım amaçları

Polimer/kompozit nanomateryal	Bitki	Kullanım amacı	Referans
Katı lipid nanopartikülleri Polimerik kitosan / tripolifosfat	<i>Zea mays</i> <i>Brassica rapa</i> <i>Pisum sativum</i>	Çimlenme üzerindeki etkileri	Nakasato et al., 2017
γ-Poliglutamik asit / Kitosan	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Biyolojik aktivite üzerindeki etkileri	Pereira et al., 2017
Poli(laktik-co-glikolik) asit	<i>Vitis vinifera</i>	Bitkiye alınımı ve patojen funguslar üzerindeki etkileri	Valletta et al., 2014
Selüloz / Gümüş	<i>Cucumis melo</i>	Antimikrobiyal aktivite	Fernandez et al., 2010
Polimer kaplı bakır oksit	<i>Lemna gibba</i>	Toksisite mekanizması	Perreault et al., 2014
Gümüş / Silika	<i>Glycine max</i>	Antifungal aktivite	Nguyen et al., 2016
Sodyum humat / Attapulgit / Poliakrilamid	<i>Zea mays</i>	Bitki büyümesi ve hidroliz kontrolü	Zhou et al., 2017
Üre kaplı hidroksiapatit	<i>Festuca arundinacea</i>	Bitki besleyicisi ve bitkiye alınımı	Gunaratne et al., 2016
Naftilasetik asit / silika	<i>Triticum aestivum</i>	Kontrollü salınım	Ao et al., 2012
Karbon nanofiber / bakır	<i>Cicer arietinum</i>	Kontrollü salınım	Ashfaq et al., 2017

Nanoteknolojinin kullanımı yeni pestisit formülasyonlarının üretilmesi bu sorunların kontrol edilmesini sağlayabilir [37, 38]. Sentetik pestisitlerin çevresel zararları olmasına karşın hedef zararlılara karşı etkileri yüksektir. İyi tasarlanmış bir formülasyon, hedef spesifikliğini, aktif içerik etkisinin optimize edilmesini ve kalıntı problemini minimuma indirmeyi sağlar [39]. Ayrıca bu formülasyonlar etken maddenin stabilitesini artırarak mikroorganizmalar tarafından bozunmasını engelleyebilir. Daha kararlı hale gelen moleküller hedefe istenilen kontrollü salınımı sağlayabilir. [40, 41]. Bu yeni formülasyonlar ile üretilen, salınım/taşıyıcı sistemler özelleştirilebilir. Difüzyon kontrollü, aşınma kontrollü, şişme kontrollü veya bunların kombinasyonu bu özelleştirmelerden bazılarıdır [42]. Araştırmalar, aktif maddelerin boyutunu nano seviyeye kadar küçülmesi nedeniyle nanoformülasyonlu pestisitlerin hedefe yönelik etkisinin geleneksel yöntemlere göre daha yüksek olduğunu belirtmektedir [43, 44]. Aktif maddenin, nano-emülsiyonlar veya nano dispersiyonlarla karıştırılmasıyla ya da nanokapsüller ile birleştirilmesiyle yeni nesil pestisitler üretilir [45]. Polimerik ve lipit nanopartiküllerinin bitki mineral besleyicileri ve pestisit taşıyıcı sistemleri olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [46]. Poli (epsilon-kaprolakton) nanopartiküllerinin [47] ve katı lipit nanopartiküllerinin [30] oluşturduğu sistemlerin biyolojik aktivitelerine ilişkin çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda, herbisit yüklemesi yapılmış nanomateryallerin yüksek konsantrasyonlarda uygulanmasında dahi, *Brassica* sp., *Raphanus raphanistrum* ve *Zea mays* bitkilerinde fitotoksik etkilerinin düşük olduğu belirtilmiştir [47,48].

Katı lipit ve polimerik nanokapsüller karbendazim ve tebukonazol ile yüklenerek yeni bir fungusit formülasyonu geliştirilmiştir. Sonuçlar, nanokapsüllerin yüksek yükleme kapasitesi olduğunu ve yaygın olarak kullanılan fungusitler ile kıyaslandığında nanokapsül-fungusitlerin kademeli salınmaları nedeniyle bitki büyümesindeki yan etkilerinin daha düşük olduğu gösterilmiştir [31]. Porlu silikanın, pestisit validamisin ve herbisit 2,4-diklorofeoksiasetat'ın zamana bağlı kontrollü salınımını sağladığı belirlenmiştir [49]. Sürfaktan bazlı nanoemülsiyonların, pestisit olan beta-cypermethrin ile ilişkili dağıtım mekanizması araştırılmış ve bu nanomateryalin pestisit kararlılığını arttırdığı belirlenmiştir [50]. Feromon metil eugenol içeren nanojellerin ise çok düşük dozlarda etkinlik kaybı olmaksızın meyve pestisidinin kontrol edilmesine neden olduğu ve bu yolla ürün maliyetini düşürdüğü ortaya konulmuştur [51]. Silika-bazlı nanopartiküller bitkilerde, kontrollü agrokimyasal dağıtım ajanları olarak büyük bir potansiyele sahiptir. Porlu içi boş silika nanopartiküllerinin pestisit taşıyıcısı olarak kullanıldığı nanokompozit sisteminde avertin pestisidinin bitkiye kontrollü

salınımı belirlemiştir [52]. Bunların dışında, alginat, selüloz, siklodekstrin, dekstran, pektin ve kitosan gibi biyopolimerler de, agrokimyasallar için taşıyıcı sistemler olarak kullanılmaktadır [23].

Bilimsel veriler, nanomateryallerin bitki koruma için kullanılan katkı maddelerinin fiyatlarının düşmesini, üretim alanlarında besleyici kaybının minimize edilmesini ve besleyici yönetimi ile ürün verimliliğinin artmasını sağladığını göstermektedir [53]. Bu nano-boyutlu ürünlere örnek olarak, besleyici verimini arttırmak için nano enkapsülasyonlu nano-gübreler, su kullanım verimliliğini sağlamak için kil-polimer nanokompozitler gösterilebilir. Bu ürünler diğer organizmalara verilen zararları en aza indirerek nanotarımı desteklemektedir [54].

Nanoteknoloji, taşıma ve kontrollü salınım mekanizmaları dışında, bitki besleyicilerin kontrolü açısından da üretimin önemli bir parçasıdır [55, 56]. Ancak nanoteknoloji çalışmalarında, bitki büyüme düzenleyicileri ile ilgili olarak sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bitki büyüme düzenleyicileri, bitki veya meyvelerin gelişimini arttırmak için kullanılan giberellinler, oksinler, sitokinler, absisik asit ve etilen gibi sinyal moleküllerdir [57]. Mikropartikül salınım sistemleri brassinosteroid [58] ve naftalen asetik asit [59] için kullanılmaktadır. Liu et al. [60] tarafından çalışmada giberellik asit ile kitosan konjugasyonuna dayalı nanokompozit sisteminde giberellik asitin kontrollü salınımını kararlılığının arttığı belirtilmiştir. Hafez et al. [61] tarafından ise inorganik magnezyum-alüminyum katmanlı çift-hidroksit metal ile giberellik asitten oluşan nanohibrid sistemin bu bitki büyüme düzenleyicisinin devamlı salınımı ve yavaş degradasyonunu sağladığını bildirilmiştir.

V. Sonuç

Nanokompozit üretimi için bitkisel kaynaklardan yararlanılması gelecekteki olası hammadde sorunlarının aşılmasında önemli bir alternatiftir. Bitkisel polimerlerin kompozit yapımında kullanılması ve nanomateryal sentezinde bitkilerden faydalanılması çevreci bir yaklaşım olmasının yanı sıra, daha ucuz ve kısa süreli üretimi mümkün kılmaktadır. Elde edilen materyaller takviye olarak, eşsiz ve tasarlanabilir nanokompozit üretiminde kullanıma uygundur. Bitki ve nanomateryal etkileşimlerinin aydınlatılması konusundaki ilerlemeler nanoteknolojinin, bitki hastalıkları, gübreleme sistemleri, bitki büyüme ve gelişimi gibi konularda daha fazla ve etkin kullanımının önü açılacaktır. Dahası bitkiler üzerinde nanomateryallerin alınım, birikim ve taşınım mekanizmaları farklı biyomimetik yaklaşımların önünü açmada fayda sağlayabilir. Bu biyomimetik yaklaşımlar sayesinde gelecekte bitki ışık hasat sistemlerinin taklit edilmesi

ile yapay ışık hasat sistemleri, enerji dönüşüm sistemleri gibi teknolojik gelişimler sağlanabilir. Bunun yanı sıra, tarımsal sorunların başında yer alan toprak ve su ile ilişkili sorunların önüne geçmek için kullanılması mümkündür. Nanokompozitlerin toprak tuzluluğunun azaltılması ve su kalitesinin iyileştirilmesinde kullanılması ürün veriminin artması sağlanabilir. Bütün bunlarla birlikte nanoteknolojinin fayda/zarar oranının dengelenmesi için gerekli çalışmalar titizlikle yapılmalıdır.

Kaynaklar

- [1] Feynman, R. P., (1960). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 23(5), 22-36.
- [2] Taniguchi, N., (1974). On the basic concept of nano-technology. In *Proc. Intl. Conf. Prod. London, 1974*. British Society of Precision Engineering.
- [3] Agrawal, U., Sharma, R., Gupta, M., & Vyas, S. P., (2014). Is nanotechnology a boon for oral drug delivery? *Drug Discovery Today*, 19(10), 1530-1546.
- [4] EPA, (2007). Nanotechnology White Paper. U.S. Environmental Protection Agency publication. Washington, DC.
- [5] Nair, R., Varghese, S. H., Nair, B. G., Maekawa, T., Yoshida, Y., & Kumar, D. S., (2010). Nanoparticulate material delivery to plants. *Plant science*, 179(3), 154-163.
- [6] Draz, M. S., Fang, B. A., Zhang, P., Hu, Z., Gu, S., Weng, K. C., Gray, J. W., & Chen, F. F., (2014). Nanoparticle-mediated systemic delivery of siRNA for treatment of cancers and viral infections. *Theranostics*, 4(9), 872.
- [7] Mu, L., & Seow, P. H., (2006). Application of TPGS in polymeric nanoparticulate drug delivery system. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 47(1), 90-97.
- [8] Yılmaz, U., & Evci, C., (2015). Havacılık ve savunma sektöründe kompozit malzemelerin geleceği. *Savunma Bilimleri Dergisi*, 14(2), 77-109
- [9] Adeosun, S. O., Lawal, G. I., Balogun, S. A., & Akpan, E. I., (2012). Review of green polymer nanocomposites. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 11(04), 385.
- [10] Subaşı, A., Zurnacı, M., Kahyaoğlu, A., & Demir, E., (2017). Polyester/Grafen Kompozitlerin Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi. *Science and Engineering*, 4(3), 472-481.
- [11] Kandemir, S., (2018). Grafen Nanolevha Takviyesinin Al-Si10Mg Alaşımının Mikroyapı ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 6(1), 177-187.
- [12] Leja, K., & Lewandowicz, G., (2010). Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers-a Review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 19(2).
- [13] Luykx, D. M., Peters, R. J., van Ruth, S. M., & Bouwmeester, H., (2008). A review of analytical methods for the identification and characterization of nano delivery systems in food. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(18), 8231-8247
- [14] Pandey, J. K., Chu, W. S., Lee, C. S., & Ahn, S. H., (2007, October). Preparation characterization and performance evaluation of nanocomposites from natural fiber reinforced biodegradable polymer matrix for automotive applications. In *International Symposium on Polymers and the Environment: Emerging Technology and Science, BioEnvironmental Polymer Society (BEPS)*.
- [15] Zhang, X., Do, M. D., Dean, K., Hoobin, P., & Burgar, I. M., (2007). Wheat-gluten-based natural polymer nanoparticle composites. *Biomacromolecules*, 8(2), 345-353.
- [16] Horuz, A., Korkmaz, A., & Akınoğlu, G., (2015). Biyoyakıt Bitkileri ve Teknolojisi. *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi*, 3(2), 69-81.
- [17] Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N. E., Capadona, J. R., Rowan, S. J., ... & Gindl, W., (2010). current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 45(1), 1.
- [18] Manna, U., & Patil, S., (2009). Borax mediated layer-by-layer self-assembly of neutral poly (vinyl alcohol) and chitosan. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(27), 9137-9142.
- [19] Kanmani, P., & Rhim, J. W., (2014). Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 106, 190-199.
- [20] La Mantia, F. P., & Morreale, M., (2011). Green composites: A brief review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(6), 579-588.
- [21] Lal, R., (2016). Global food security and nexus thinking. *Journal of Soil and Water Conservation*, 71(4), 85A-90A.
- [22] DeRosa, M. C., Monreal, C., Schnitzer, M., Walsh, R., & Sultan, Y., (2010). Nanotechnology in fertilizers. *Nature Nanotechnology*, 5(2), 91-91.
- [23] Campos, E. V. R., de Oliveira, J. L., & Fraceto, L. F., (2014). Applications of controlled release systems for fungicides, herbicides, acaricides, nutrients, and plant growth hormones: a review. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 6(4), 373-387.
- [24] Grillo, R., Abhilash, P. C., & Fraceto, L. F., (2016). Nanotechnology applied to bio-encapsulation of pesticides. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(1), 1231-1234.
- [25] Fraceto, L. F., Grillo, R., de Medeiros, G. A., Scognamiglio, V., Rea, G., & Bartolucci, C., (2016). Nanotechnology in agriculture: which innovation potential does it have?. *Frontiers in Environmental Science*, 4, 20.
- [26] Mishra, S., Singh, B. R., Singh, A., Keswani, C., Naqvi, A. H., & Singh, H. B., (2014). Biofabricated silver nanoparticles act as a strong fungicide against *Bipolaris sorokiniana* causing spot blotch disease in wheat. *PLoS One*, 9(5), e97881.
- [27] Ihegwuagu, N. E., Sha'Ato, R., Tor-Anyiin, T. A., Nnamonu, L. A., Buekes, P., Sone, B., & Maaza, M., (2016).

- Facile formulation of starch–silver-nanoparticle encapsulated dichlorvos and chlorpyrifos for enhanced insecticide delivery. *New Journal of Chemistry*, 40(2), 1777-1784.
- [28] Sekhon, B. S., (2014). Nanotechnology in agri-food production: an overview. *Nanotechnology, Science and Applications*, 7, 31.
- [29] Maruyama, C. R., Guilger, M., Pascoli, M., Bilesly-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, 19768.
- [30] de Oliveira, J. L., Campos, E. V. R., Gonçalves 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.
- [31] Campos, E. V. R., De Oliveira, J. L., Da Silva, C. M. G., Pascoli, M., Pasquoto, T., Lima, R., ... & Fraceto, L. F., (2015). Polymeric and solid lipid nanoparticles for sustained release of carbendazim and tebuconazole in agricultural applications. *Scientific Reports*, 5, 13809.
- [32] Elek, N., Hoffman, R., Raviv, U., Resh, R., Ishaaya, I., & Magdassi, S., (2010). Novaluron nanoparticles: Formation and potential use in controlling agricultural insect pests. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 372(1), 66-72.
- [33] Khot, L. R., Sankaran, S., Maja, J. M., Ehsani, R., & Schuster, E. W., (2012). Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: a review. *Crop Protection*, 35, 64-70.
- [34] Theato, P., Sumerlin, B. S., O'Reilly, R. K., & Epps III, T. H., (2013). Stimuli responsive materials. *Chemical Society Reviews*, 42(17), 7055-7056.
- [35] Fleischer, A., O'Neill, M. A., & Ehwald, R., (1999). The pore size of non-graminaceous plant cell walls is rapidly decreased by borate ester cross-linking of the pectic polysaccharide rhamnogalacturonan II. *Plant Physiology*, 121(3), 829-838.
- [36] Gao, W., Chan, J. M., & Farokhzad, O. C., (2010). pH-responsive nanoparticles for drug delivery. *Molecular pharmaceuticals*, 7(6), 1913-1920.
- [37] Forim, M. R., Costa, E. S., da Silva, M. F. D. G. F., Fernandes, J. B., Mondego, J. M., & Boiça Junior, A. L., (2013). Development of a new method to prepare nano-/microparticles loaded with extracts of *Azadirachta indica*, their characterization and use in controlling *Plutella xylostella*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(38), 9131-9139.
- [38] Gogos, A., Knauer, K., & Bucheli, T. D., (2012). Nanomaterials in plant protection and fertilization: current state, foreseen applications, and research priorities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(39), 9781-9792.
- [39] de Oliveira, J. L., Campos, E. V. R., Bakshi, M., Abhilash, P. C., & Fraceto, L. F., (2014). Application of nanotechnology for the encapsulation of botanical insecticides for sustainable agriculture: prospects and promises. *Biotechnology Advances*, 32(8), 1550-1561.
- [40] Ghormade, V., Deshpande, M. V., & Paknikar, K. M., (2011). Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants. *Biotechnology Advances*, 29(6), 792-803.
- [41] Duran, N., & Marcato, P. D., (2013). Nanobiotechnology perspectives. Role of nanotechnology in the food industry: a review. *International Journal of Food Science & Technology*, 48(6), 1127-1134.
- [42] Tramon, C., (2014). Modeling the controlled release of essential oils from a polymer matrix—a special case. *Industrial Crops and Products*, 61, 23-30.
- [43] Kah, M., (2015). Nanopesticides and nanofertilizers: emerging contaminants or opportunities for risk mitigation?. *Frontiers in Chemistry*, 3.
- [44] Sarkar, B., Bhattacharjee, S., Daware, A., Tribedi, P., Krishnani, K. K., & Minhas, P. S., (2015). Selenium nanoparticles for stress-resilient fish and livestock. *Nanoscale Research Letters*, 10(1), 371.
- [45] Frederiksen, H. K., Kristensen, H. G., & Pedersen, M., (2003). Solid lipid microparticle formulations of the pyrethroid gamma-cyhalothrin—incompatibility of the lipid and the pyrethroid and biological properties of the formulations. *Journal of controlled release*, 86(2), 243-252.
- [46] Kashyap, P.L., Xiang, X. & Heiden, P., (2015). Chitosan nanoparticle based delivery systems for sustainable agriculture. *International Journal of Biological Macromolecules*, 77, pp.36-51.
- [47] Pereira, A. E., Grillo, R., Mello, N. F., Rosa, A. H., & Fraceto, L. F., (2014). Application of poly (epsilon-caprolactone) nanoparticles containing atrazine herbicide as an alternative technique to control weeds and reduce damage to the environment. *Journal of Hazardous Materials*, 268, 207-215.
- [48] Oliveira, H. C., Stolf-Moreira, R., Martinez, C. B., Sousa, G. F., Grillo, R., de Jesus, M. B., & Fraceto, L. F., (2015). Evaluation of the side effects of poly (epsilon-caprolactone) nanocapsules containing atrazine toward maize plants. *Frontiers in chemistry*, 3.
- [49] Liu, F., Wen, L. X., Li, Z. Z., Yu, W., Sun, H. Y., & Chen, J. F., (2006). Porous hollow silica nanoparticles as controlled delivery system for water-soluble pesticide. *Materials Research Bulletin*, 41(12), 2268-2275.
- [50] Wang, L., Li, X., Zhang, G., Dong, J. & Eastoe, J., (2007). Oil-in-water nanoemulsions for pesticide formulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(1), pp.230-235.
- [51] Bhagat, D., Samanta, S. K., & Bhattacharya, S., (2013). Efficient management of fruit pests by pheromone nanogels. *Scientific Reports*, 3.
- [52] Hussain, H. I., Yi, Z., Rookes, J. E., Kong, L. X., & Cahill, D. M., (2013). Mesoporous silica nanoparticles as a biomolecule delivery vehicle in plants. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(6), 1676.

- [53] Meena, R. S., Meena, V. S., Meena, S. K., & Verma, J. P., (2015). The needs of healthy soils for a healthy world. *Journal of Cleaner Production*, 560-561.
- [54] Mousavi, S. R., & Rezaei, M., (2011). Nanotechnology in agriculture and food production. *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences*, 1(10), 414-419.
- [55] Mukhopadhyay, S. S., (2014). Nanotechnology in agriculture: prospects and constraints. *Nanotechnology, Science and Applications*, 7, 63.
- [56] Prasad, R., Bhattacharyya, A., & Nguyen, Q. D., (2017). Nanotechnology in sustainable agriculture: recent developments, challenges, and perspectives. *Frontiers in Microbiology*, 8, 1014.
- [57] Pereira, A. E. S., Sandoval-Herrera, I. E., Zavala-Betancourt, S. A., Oliveira, H. C., Ledezma-Pérez, A. S., Romero, J., & Fraceto, L. F., (2017). γ -Polyglutamic acid/chitosan nanoparticles for the plant growth regulator gibberellic acid: Characterization and evaluation of biological activity. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1862-1873.
- [58] Quiñones, J. P., García, Y. C., Curiel, H., & Covas, C. P., (2010). Microspheres of chitosan for controlled delivery of brassinosteroids with biological activity as agrochemicals. *Carbohydrate Polymers*, 80(3), 915-921.
- [59] Tao, S., Pang, R., Chen, C., Ren, X., & Hu, S., (2012). Synthesis, characterization and slow release properties of O-naphthylacetyl chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 88(4), 1189-1194.
- [60] Liu, Y., Sun, Y., He, S., Zhu, Y., Ao, M., Li, J., & Cao, Y., (2013). Synthesis and characterization of gibberellin-chitosan conjugate for controlled-release applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 57, 213-217.
- [61] Hafez, I. H., Berber, M. R., Minagawa, K., Mori, T., & Tanaka, M., (2010). Design of a multifunctional nanohybrid system of the phytohormone gibberellic acid using an inorganic layered double-hydroxide material. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(18), 10118-10123.