دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک
شاپا ٤٦٦٨-٢٠٠٨
http://jer.iau-arak.ac.ir

فصلنامه تخصصی تحقیقات حشره‌شناسی
(علمی- پژوهشی)
جلد ۱۰، شماره۱، سال ۱۳۹۷، (۳۷-۲۹)

سنتز نانو ذرات سیلیکاتی فیپرونیل و بررسی کارایی آن علیه موریانه *Microcerotermes diversus* Silvestri

وحید درخش احمدی[۱]، زهرا رفیعی کرهرودی[۲]*، شیلا گلدسته[۲]، الهام صنعتگر[۲]، بابک حیدری علیزاده[۳]

۱-دانشجوی دکتری، گروه حشره‌شناسی، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی اراک، اراک، ایران
۲- استادیار، گروه حشره‌شناسی،واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران
۳- دانشیار، بخش آفت‌کش‌ها، موسسه تحقیقات گیاه‌پزشکی کشور، سازمان تحقیقات آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، ایران

چکیده

امروزه نانو آفت‌کش‌ها که شکل بسیار ریزی از ذرات سموم هستند توانسته‌اند آفت‌کش‌ها را همراه با پایه حلال آبی، قابل استفاده در مبارزه با آفات کشاورزی نمایند. در این مقاله نانو ذرات سم فیپرونیل در ذرات پوشیده شده با لایه سیلیکاتی و کیتوزانی در اندازه نانومتر تولید شده و اثر حشره‌کشی این نانو ذرات سیلیکا/ پلیمر/ فیپرونیل علیه موریانه (*Microcerotermes diversus* W. (Isoptera: Termitidae)) مورد استفاده قرار گرفت که غلظت ۱۵ پی‌پی‌ام دارای اثر مناسب کشندگی و تاخیر در کشندگی تا ۷۲ ساعت بودند که به‌دلیل رفتار لیسیدن موریانه‌ها امکان انتقال سم را در داخل کلونی هم بیشتر می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات سیلیکات، کیتوزان، فیپرونیل، موریانه، *Microcerotermes diversus*

* نویسنده رابط، پست الکترونیکی: *r_zrk@yahoo.com*
تاریخ دریافت مقاله: ۹۶/۹/۱۰- تاریخ پذیرش مقاله: ۹۷/۲/٦

مقدمه

صنعت نانوتکنولوژی طی دهه گذشته رشد چشمگیری داشته است، این تکنولوژی امروزه مورد توجه و اهمیت فراوانی قرار گرفته، به‌طوری‌که توانسته تحولات بزرگی در بخش کشاورزی و کنترل آفات داشته باشد. واژه نانو آفت‌کش‌ها به طیف وسیعی از محصولات گفته می‌شود که از چندین ماده از قبیل سورفکتنت‌ها، پلیمرها و نانو ذرات فلزی تشکیل شده‌اند (Kumari & Yadav, 2014). رهایش قابل کنترل آفت‌کش‌ها می‌تواند مصرف تکنیکال سم را با افزایش دوام ماده موثر برروی هدف مورد نظر به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش دهد. این عمل می‌تواند به‌وسیله تکنولوژی سنتز میکرو یا نانوکپسول آفت‌کش‌ها قابل دست یافتنی باشد، به‌طوری‌که در این کپسول‌ها، ماده فعال را در برابر تجزیه و تخریب محافظت می‌کند و در نتیجه سرعت رهایش آن‌ها کاهش می‌یابد. امروزه تعداد بسیاری از نانو آفت‌کش‌ها به‌صورت تجارتی تولید و مصرف می‌شوند (Khot *et al.*, 2012). هدف نانو فرمولاسیون به‌طور معمول افزایش حلالیت آفت‌کش‌های غیر محلول در آب و رهایش ماده فعال سم به‌طور تدریجی، هدفمند و محافظت شده در برابر تجزیه و تخریب محیطی است. هرچند استفاده از نانو ذرات می‌تواند مقدار آفت‌کش را ثابت نگه داشته و از تکرار مصرف سموم جلوگیری نمایند ولی استفاده از نانو ذرات کپسولی خالی از اشکال نیست و به‌عنوان مثال تجزیه بعضی از پلیمرها باعث افزایش مونومرها یا الیگومرهای اسیدی شده که خود منجر به کاهش pH ماتریکس پلی‌مری شده که برای محیط زیست مضر هستند، همچنین استفاده از این پلیمرها باعث ایجاد باقیمانده سموم شده و به‌علاوه تعدادی از انواع آفت‌کش‌ها می‌تواند به سطح پپتیدهای هیدروفوبیک متصل شده و باعث از بین رفتن فعالیت‌های بیولوژیکی شوند (Wang *et al.*, 2015).

بین فعالیت بیولوژیکی ذرات نانو از لحاظ شکل و قطر ذرات ارتباط مستقیمی وجود دارد. چنانچه تنوع اندازه ذرات می‌تواند منجر به پیدایش اثرات بیولوژیکی جدید شود (Kumari & Yadav, 2014). خصوصیات ساختمانی نانو کپسول‌ها مانند اندازه ذرات، سرعت رهایش آفت‌کش‌ها بارگذاری شدن بستگی به روش تولید نانو کپسول دارد. همچنین انتخاب روش تولید و نوع پلیمر بستگی به پارامترهایی نظیر ماده موثره، زیست سازگاری پلیمر، نحوه مکانیسم آزادسازی ذرات، و نحوه عملکرد آن در بدن حشره دارد. امولسیون پلی‌مریزاسیون یکی از روش‌های رایج تولید نانوکپسول با دیواره پلیمری است که در یک سیستم فازی حلال به‌وسیله مونومر، پلیمر و آغاز کننده انجام می‌گیرد (Wibowo *et al*., 2014). ذرات نانو سیلیکاتی به قطر ۲-۵۰ نانو متر توسط محققین شیمی سنتز شده‌اند که این ذرات به علل مختلف از جمله سطح زیاد ذرات، ساختار کامپوزیتی، کاتالیست بودن و جاذب مفید در تولید ترکیبات ماکرو مولکول‌ها مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند (Kah *et al.*, 2013; Nuruzzaman, *et al.*, 2016)

موریانه‌ها از مهم‌ترین آفات لوازم چوبی و سلولزی موجود در اماکن مسکونی و نیز در اراضی کشاورزی و فضای سبز در مناطق گرمسیری و نیمه‌گرمسیری هستند. مواد غذایی مورد استفاده آن‌ها شامل قسمت‌های چوبی درختان زنده، هوموس، فضولات، شانه‌های قارچی و بقایای گیاهی مرده است. انواع و اقسام مواد غیرآلی هم ممکن است توسط موریانه‌ها آسیب ببیند نمونه آن کابل‌های زیرزمینی برق، علایم راه آهن، مدارهای تلفن و تلگراف می‌باشند. کنترل آن‌ها با استفاده از سموم شیمیایی مانند ددت، آلدرین، دیلدرین، کلرادان و هپتاکلر صورت می‌گرفته است (Wibowo *et al.*, 2014) . موریانه‌های موجود در استان خوزستان به گروه موریانه‌های زیرزمینی تعلق دارند و اکثرا دارای تجمعاتی در زیر سطح خاک بوده و لانه آن‌ها توده‌های فشرده‌ای ازحجره‌های کوچک است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که مهمترین موریانه در استان خوزستان، بوشهر و سیستان و بلوچستان گونه *Microcerotermes diversus* Silvestri (Isoptera: Termitidae) می‌باشد

(Harris, 1961). این موریانه به‌عنوان حریص‌ترین و مخرب‌ترین گونه موجود در استان خوزستان دارای حوزه جستجوگری غذای وسیع بوده و توانایی ایجاد اجتماعات ثانویه در دیوارها و سقف اماکن و نیز روی درختان را دارد. لذا ریشه‌کنی و کنترل‌آن با مشکلاتی همراه است (Kuswanto *et al.*, 2015).

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی: TEOS 98% از شرکت مرک، آب دی آیوناز به‌وسیله دستگاه mili-Qui، فیپرونیل خالص از شرکت سموم پرتونار (تولید چین)، کیتوزان از شرکت sigma-aldrich با درجه خلوص آنالیتیکال. بقیه مواد شیمیایی و حلال‌ها با درجه خلوص بالا از شرکت‌های مرک، آلدریچ و اکروس خریداری گردید. آنالیز آماری: داده‌های میزان مرگ و میر موریانه به‌وسیله آنالیز آماری SAS و آزمون دانکن $p<0.05$ محاسبه شدند.

سنتز نانو ذرات: فیپرونیل (۳۰ میلی‌گرم) در حلال اتیل استات کاملا حل شد و به آن محلول آبی CTAB ,w/v 10%) (0.1 g مخلوط شد و به این حلال شفاف مقدار ۰/۳ میلیلیتر TEOS اضافه شد و سپس مخلوط برای مدت ٤٨ ساعت بهم زده شد. بعد از تشکیل پوشش سیلیکاتی محلول آبی (دی آیوناز ۵ میلی‌لیتر) کیتوزان به مقدار ۵ میلی‌گرم اضافه گردید و برا ی مدت ٤٨ ساعت با سرعت بالا بهم زده شد. پس از این مدت رسوب سفید رنگ را با کاغذ صافی جمع‌آوری و سه مرتبه سانتریوفیوژ و با آب مقطر شستشو داد شد. رسوب آبی را با استیر کردن در محلول آبی به‌صورت سوسپانسیون در چهار غلظت ۱۵، ۷۵، ۳۰۰ و ۱۵۰۰ ppm ساخته شد.۱۰۰ میکرولیتر از هر یک از این غلظت‌ها بر روی کاغذ صافی به ابعاد در داخل پتری دیش قرار داده شد. درصد بارگذاری نانوذرات آفت‌کش برروی نانو ذرات به‌وسیله جداکردن نانو ذرات از محلول آبی الترا سانتریوفوژ در دور ۱۵۰۰۰ rpw برای ۳۰ دقیقه به‌دست آمد. مقدار آزاد شده آفت‌کش به‌وسیله دستگاه UV در طول موج ۲۱۰، ۳۲۰ برای فیپرونیل اندازه گیری شد. مقدار درصد بارگذاری برای فیپرونیل ۹۲ ٪ محاسبه شد (Li, 2006).

$$\text{Loading efficiency of pesticide} = \frac{\text{mass of pesticide loaded in NPs}}{\text{mass of NPs}} \times 100$$

دستگاه GC/Mass: دستگاه GC با مارک Agilent 6980N و Mass با مارک Agilent5973 و ستون CP8944 جهت شناسایی اجزا مورد استفاده قرار گرفتند. انژکتور از نوع splitless و دارای دو فاز ثابت (ستون) و متحرک (گاز حامل هلیوم) است. ستون مورد کاربردغیر قطبی، با طول ۳۰ متر، قطر ۰/۲۵ میلی‌متر و ضخامت ۰/۲۵ میکرون بود. برای آنالیز نمونه‌ها از برنامه حرارتی انژکتور ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، برنامه دمایی ستون ابتدا ۲ دقیقه در ۸۰ درجه سانتی‌گراد و سپس ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا رسیدن به ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۳ دقیقه در ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت جریان گاز حامل هلیوم ۱/۵ لیتر در دقیقه استفاده شد. مدت زمان اجرای این برنامه ۲۲ دقیقه بود و فیبر تا زمان اتمام برنامه در انژکتور قرار گرفت. پس از آن کروماتوگرام حاصل مشاهده گردیده و با نمونه مرجع و کتابخانه دستگاه شناسایی مولکول‌ها صورت گرفت.

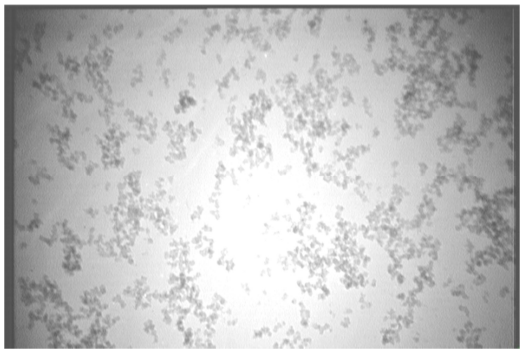
شکل نانو ذرات آفت‌کش با دستگاه TEM (Zeiss - EM10C - 100 KV) و تهیه سوسپانسیون نمونه در دستگاه التراسونیک و نمونه روی Formvar-coated copper grids و پس از خشک شدن در فضای آزمایشگاه در دستگاه قرار داده

شد و ساختار نانو ذرات با انتخاب نمونه مناسب selected area electron diffraction (SAED) و استفاده از technique via high-resolution (HR) اندازه نانو ذرات با iTEM software (version 3.2, Soft Imaging SystemGmbH) equipped with the TEM اندازه گیری شد.

آزمایش حشره‌کشی بر موریانه: پس از سنتز نانو ذرات فیپرونیل، جهت بررسی کارآیی آن آزمایش اثر حشره‌کشی بر موریانه انجام شد. جهت بررسی اثر حشره‌کشی ترکیبات سنتز شده موریانه‌های کارگر سالم و فعال از گونه غالب *Microcerotermes diversus* از منطقه آلوده از استان خوزستان جمع‌آوری گردید. ابتدا کف پتری‌های ۹ سانتی‌متری کاغذ صافی قرار داده شد سپس چهار غلظت نانو امولسیون و یک تیمار شاهد و یک تیمار از سم تکنیکال فیپرونیل در ٤ تکرار به میزان ۱۰۰ میکرولیتر قرار داده شد پس از خشک شدن حلال در هر پتری ۱۰ موریانه سالم کارگر قرار داده شد. شش تیمار شامل: آب (شاهد)، نانو ذرات سیلیکا در ٤ غلظت (۱۵۰۰، ۳۰۰، ۷۵ و ۱۵ پی‌پی‌ام) و یک تیمار فیپرونیل با غلظت ۳۰۰ پی‌پی‌ام بودند. پتری دیش‌ها درون انکوباتور با در جه حرارت ۲۸ درجه سانتی‌گراد و محیط تاریک قرار داده شدند. در زمان‌های مختلف شامل ۱۲، ٢٤، ٤٨ و ۷۲ ساعت بعد از تیمار موریانه‌ها پتری دیش‌ها از انکوباتور خارج شده و شرایط موریانه‌ها از لحاظ مرگ و میر بررسی شدند. البته آزمایش تا زمانی که ۱۰۰ درصد موریانه‌ها مردند ادامه پیدا کرد. آنالیز داده‌ها بوسیله پروبیت و نرم افزار SAS محاسبه می‌شود.

نتایج

نانو ذرات سیلیکا همراه با آفت‌کش فیپرونیل در یک روش کاربردی پیش بارگذاری (preloading) است تهیه شد (شکل-۱). ابتدا نانو امولسیون اولیه به‌وسیله الگو سازی (template oil core) تحت شرایط پی‌اچ خنثی با حل کردن فیپرونیل در حلال اتیل استات تشکیل شد و سپس آن‌را به محلول آبی CTAB (cetyl ammonium bromide) منتقل شد و با اضافه کردن منبع سیلیکاتی TEOS (tetraethoxysilane) به آن و سپری شدن زمان کافی واکنش تشکیل پیوند سیلیکاتی ادامه یافت. پس از تشکیل پوشش سیلیکاتی در اطراف سطح روغن محلول آبی کیتوزان به نانوذرات تشکیل شده اضافه گردید و پس از مدت زمان کافی لایه کیتوزانی برروی غشاء سیلیکاتی تشکیل شد. ترکیب سیلیکاتی/پلیمری قادر به کپسوله کردن مقادیر زیاد از ماده آفت‌کش فیپرونیل داخل هسته است و لایه تشکیل شده برروی هسته می‌تواند باعث رهایش مواد سم نانو آفت‌کش شود (Manchanda & Michal Kruk, 2016).



شکل-۱: تصویر transmission electron microscopy (TEM) نانو ذرات سیلیکا /پلیمر /فیپرونیل

رهایش کنترل شده نانو ذرات مزوپروس سیلیکاتی/ فیپرونیل بر موریانه به‌صورت تماسی در ٤ غلظت صورت گرفت. اثر مرگ و میر به‌وسیله سم فیبرونیل بدون غشائ سیلیکاتی. تکنیکال سم فیپرونیل در غلظت ۳۰۰ ppm. حشره‌کش فیپرونیل در طی ۱۲ ساعت اولیه۵۰ درصد مرگ و میر نشان داد و در طی ٢٤ ساعت ۱۰۰ درصد مرگ و میر ایجاد کرد. در مقایسه نانو ذرات سیلیکاتی نشان داد که به‌علت غشاء سیلیکاتی ترکیب دارای خاصیت رهایش کنترل شده است و مرگ و میر ۱۰۰ درصد حشره در مدت زمان بیشتری اتفاق می‌افتد (جدول ۱).

نتایج بررسی اثر حشره‌کشی نانو ذرات سیلیکاتی فیپرونیل روی حشرات کامل موریانه نشان داد که پس از گذشت ۱۲ ساعت از مصرف فیپرونیل نانو در بالاترین غلظت ۱۵۰۰ پی‌پی‌ام ۹۲/۵ درصد تلفات و غلظت ۱۵ پی‌پی‌ام کمترین میزان تلفات را نشان داد پس از گذشت ٢٤ ساعت این میزان در ۱۵۰۰ پی‌پی‌ام به ۱۰۰ درصد رسید که با غلظت ۳۰۰ پی‌پی‌ام اختلاف معنی‌دار نداشت و غلظت ۳۰۰ پی‌پی‌ام ماده تکنیکال هم ۱۰۰ درصد تلفات نشان داد. بعد از ٤٨ ساعت غلظت ۷۵ پی‌پی‌ام هم ۱۰۰ درصد تلفات نشان داد که با غلظت‌های ۱۵۰۰ و ۳۰۰ پی‌پی‌ام نانو و ۳۰۰ پی‌پی‌ام تکنیکال اختلاف معنی‌دار نداشتند اما این نتایج بیانگر این است که بعد از گذشت ۷۲ ساعت از مصرف نانو ذرات غلظت ۱۵ پی‌پی‌ام نانو ذرات فیپرونیل همان اثر غلظت‌های بالا را داشته است با این تفاوت که مدت زمانی که طول کشیده تا حشره در اثر کاربرد سم از بین برود طولانی‌تر شده‌است. این تاخیر در مرگ در مورد موریانه‌ها می‌تواند یک شاخص مثبت در نظر گرفته شود چون تاخیر در مرگ باعث می‌شود موریانه‌ها مدت زمان بیشتری داشته باشند تا به کلنی برگشته و رفتار لیسیدن باعث انتقال سم از جلد موریانه به موریانه‌های دیگر می‌شود و تلفات درون کلنی را هم می‌تواند موجب شود (Wibowo, *et al.*, 2014). در واقع در طی ۷۲ ساعت موریانه‌های آلوده به نانو آفت‌کش در قسمت‌های پایینی کلنی پخش می‌شوند که کنترل بهتر و عمیق‌تری در کلنی ایجاد خواهد کرد. سم فیپرونیل در غلظت ۳۰۰ پی‌پی‌ام دارای اثر کشندگی کمتری نسبت به نمونه نانو ذرات سیلیکا فیپرونیل بود. به‌طوری‌که سم تجاری کمتر از ٤٠٪ میزان مرگ و میر داشت ولی این میزان در بعد از ٢٤ ساعت به نزدیک ۱۰۰ درصد مرگ و میر نشان داد. بنابراین، خاصیت رهایش کنترل شده نانو ذرات سیلیکاتی بسیار مهم است جهت اثر ۱۰۰ درصدی مرگ و میر کلنی موریانه. به‌علاوه اثر حشره‌کشی تاخیری نانو ذرات سیلیکاتی در مقایسه با نمونه تکنیکال به‌شدت قابل توجه است. زیرا اثر انتشار سطحی در کلنی را افزایش می‌دهد، به‌عبارت دیگر اجازه مبارزه یا کنترل جمعیت‌های بزرگ موریانه را می‌دهد.

جدول ۱- میزان حشره‌کشی نانوذرات کیتوزان/سیلیکا/فیپرونیل علیه موریانه‌های بالغ در زمان‌های مختلف پس از استفاده

Table 1- Insecticidal activity of chitosan/ silica/ fipronil nanoparticle composite against adult termite in different time after training

concentration	12h Mortality (%)	24h Mortality (%)	48-h Mortality (%)	72h Mortality (%)
1500ppm	92.5^{a}	100^{A}	100^{a}	100^{A}
300ppm	80^{a}	97.5^{A}	100^{a}	100^{A}
75ppm	45^{b}	80^{B}	100^{a}	100^{A}
15ppm	0^{c}	5^{C}	37.5^{b}	82.5^{B}
300ppm tech	35^{b}	100^{A}	100^{a}	100^{A}
Control	0^{c}	0^{C}	0^{c}	0^{C}

بحث

در طی ۱۰ سال گذشته نانو تکنولوژی ثابت کرده دانشی با پتانسیل‌های بالا در حل مشکلات بخش‌های مختلف از جمله پزشکی صنعت است و در بخش کشاورزی مورد توجه قرار گرفته است که به‌دنبال آن پیشرفت‌های فراوانی در

زمینه‌های مختلف به‌دست آمده است. در بررسی مطالعاتی نانو تکنولوژی کاربردهای متنوعی در کشاورزی دارد از قبیل کنترل آفات، شناسایی عوامل بیماری‌زا، اندازه گیری باقیمانده سموم با نانو سنسورها، استفاده از مواد نانو بیولوژیکی به افزایش جوانه زنی وکاهش آلودگی محیط زیست به‌واسطه کاهش تعداد سم‌پاشی‌ها (Khot *et al.*, 2012). هشدار و نگرانی در مورد مقاومت میکروبی در گروهی از آنتی بیوتیک‌ها و سموم مختلف وجود دارد. برای نمونه در نانو امولسیون سایپرمترین هیدرولیز کمتری نسبت به سم تجاری EC دیده شد و هیچ گونه رسوبی ایجاد نشد زیرا که تشکیل این رسوب باعث کاهش کارایی و قابل دسترس بودن سایپرمترین می‌گردد (Wang *et al.*, 2005).

در این تحقیق نانو ذرات سیلیکا همراه با آفت‌کش بود که یک روش آسان و کاربردی برای تهیه نانوذرات حشره‌کش فیپرونیل در فاز روغنی همراه با پوشش اتم‌های سیلیکا به‌دست آمد و برروی حشرات موریانه مورد ارزیابی قرار گرفت. در این روش، ابتدا نانو امولسیون اولیه به‌وسیله حل کردن فیپرونیل در حلال اتیل استات تشکیل شد و سپس آن‌را به محلول آبی CTAB تولید شد انتقال گردید و با اضافه کردن منبع سیلیکاتی بعد از ٤٨ ساعت بهم خوردن واکنش ادامه یافت. ترکیب سیلیکاتی قادر به کپسوله کردن مقادیر زیاد از ماده آفت‌کش داخل هسته است و لایه تشکیل شده برروی هسته بسته به شرایط واکنش میتواند با ضخامت‌های متفاوت باشد که این خاصیت می‌تواند به نانو آفت‌کش پتانسیل انتخابی در رهایش مواد سم را بدهد. در همین مورد، واکنش مشابه توسط (Budnyak, 2015) و همکاران به‌وسیله روش سل/ ژل با استفاده از تترااتواکسیلان صورت گرفت. همچنین (Kima, 2006) و همکاران نانو کپسول‌های رتینول که دارای گروه هیدروکسیل است با اتصال با مولکول کیتوزان با اندازه ۵۰–۲۰۰ نانو متر به‌دست آورد که در آن واکنش الکترواستاتیکی منجر به پیشرفت واکنش شد و در این روش به‌سادگی می‌توان به‌وسیله حل کردن ماده فعال در روغن مواد فعال را با ظرفیت بالا بارگذاری کرد. حشره‌کش فیپرونیل مشخص شده به مقدار $mg.mL^{-1}$ ۱۰ قابل حل در روغن است و به‌راحتی در داخل ذرات نانو کپسول سیلیکاتی قرار می‌گیرد و به‌وسیله روش پیش بارگذاری کردن preloading و بدون نیاز به از بین بردن الگو به‌صورت نانو ذرات در می‌آید (Manchanda & Michal Kruk, 2016)

نانو ذرات سیلیکاتی اصولا برای مصارف دارویی به‌کار برده می‌شوند و جدیدا در کشاورزی نیز مورد استفاده قرارگرفته است. مواد سیلیکاتی می‌تواند مزیت مهمی نسبت به سایر مواد داشته باشد، به‌طوری‌که ساختار مکانیکی پایدار تر مواد پلیمری وساختار انعطاف پذیری برای تشکیل ذرات نانو با ظرفیت بالای بارگذاری مواد آفت‌کش دارا است (Liu, 2008). به‌علاوه سیلیکا در شکل آمورفوس به‌عنوان ماده‌ای امن ثبت شده است ترکیبات سیلیکاتی می‌تواند مواد فعال را در داخل هسته روغنی به مقدرا بالا بارگذاری می‌کند و یک لایه روی آن پوشش می‌یابد که باعث محافظت ماده سم و رهایش سریع آن می‌گردد. روش الگو برداری هسته نانو یکی از روش‌های مهم در تولید نانوذرات سیلیکاتی است در همین رابطه (Chen, 2004) و همکاران نیز نانو ذرات ۱۰۲ نانو متر با کیتوزان تولید کرد. استفاده از پلیمر کیتوزان به همراه برای پوشش دادن لایه سیلیکاتی بسیار متداول و در تحقیقات زیادی دیده می‌شود. کیتوزان یک پلیمر طبیعی که به‌طور وسیعی برای مواد هیدروژل مطالعه شد و از خواص مهم آن می‌توان به تجزیه تخریب طبیعی، محیط زیست دوست خاصیت بالای هیدروفلیسیتی و همچنین به‌علت وجود گروه آمین وهیدروکسیل در مولکول آن خواص پیوندی متنوعی را با ترکیبات شیمیایی به‌وجود آورده است (Gittins *et al.*, 2000)

افزایش غلظت سوسپانسیون نانو آفت‌کش فیپرونیل ایجاد درصد بالاتری از کشندگی کرد به‌طوری‌که در غلظت ۷۵ درصد مرگ و میر ٤٥٪ بعد از ۱۲ ساعت بود و برای کمترین غلظت این مقدار ۳۷٪ بود در صورتی که در همین غلظت بعد از ۷۲ ساعت میزان مرگ ومیر به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت و به مقدار ۸۵٪ رسید. درغلظت‌های بالاتر ۳۰۰ و

۱۵۰۰ درصد کشندگی۸۷/۵ درصد بود که اختلاف چندانی نکرد و غلظت کشنده ۳۰۰ برا ی حداکثری مرگ و میر کفایت می‌کند و افزایش دوز تاثیر چندانی در افزایش مرگ و میر نداشت و در نمونه سم با غلظت ۳۰۰ میزان مرگ و میر بعد از گذشت ۱۲ ساعت ۸۰ درصد بود. با توجه به اینکه هدف این نانو امولسیون کشندگی تدریجی جهت انتقال سم به قسمت‌های پایین کلنی موریانه است مناسب‌ترین غلظت مبارزه می‌باشد. تحقیقات مشابه صورت گرفته توسط (Zhu, 2013) و همکاران نیز کنترل رهایش شده سم در آزمایشات in vitro اثر بهتر بیولوزیکی نشان داد ذرات نانو مزوپروس سیلیکاتی نشان داد. هدف تولید نانو ذرات سیلیکاتی فیپرونیل دوام رهایش سم آفت‌کش برای مبارزه با قسمت‌های زیرین کلنی موریانه است. زیرا موریانه‌ها در تماس مستقیم با یکدیگر می‌باشند و استفاده از سمومی که در فاصله زمانی بیشتر موریانه را بکشد مهم و کاربردی خواهد بود. سموم آفت‌کش که در در لحظه کوتاه حشره را از بین می‌برد باعث قطع ارتباط با کلنی می‌شود. هر چه سموم مصرفی زمان بیشتری رهایش شوند باعث می‌گردد سم با تماس با سایر حشرات به قسمت‌های زیرین کلنی انتقال یابد. مقایسه نانو آفت‌کش تولید شده فیپرونیل نشان داد سم نانو فیپرونیل پس از ۷۲ ساعت ۸۵٪ مرگ و میر در غلظت ppm ۱۵ ایجاد نمود.

References

Budnyak, T. M., Pylypchuk, I. V., Tertykh, V. A. , Yanovska, E. S. and Kolodynska, D. 2015. Nanoscale Research Letters, 10, 87

Chen, J. F., Wang, J. X., Liu, R. J., Shao, L. and Wen, L.-X. 2004 Synthesis of porous silica structures with hollow interiors by templating nanosized calcium carbonate. Inorg. Chem. Commun. 449-447, 7, 2004

Gittins, D. I., Bethell, D. and Nichols, R. J. et al. 2000 J. Mater. Chem. 10, 79.

Harris, W. V. 1961. Termites: Their recagnitican and contral. 1st ed. Longmans, London, 187 pp.

Kah, M., Beulke, S. Tiede, K., HofmannOF, T. (2013) Nanopesticides: State of Knowledge,Environmental Fate, and Exposure Modeling, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 43:1823–1867.

Khot, L. R., Sankaran, S., Joe Mari Maja, J. M., Reza Ehsani, R., Edmund, W., Schuster, E. W. 2012 Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: A review Crop Protection, 35 64e70

Kima, D. G., Jeong, Y. I., Choi, C., Roh, S. H., Kang, S. K., Jang, M. K. and Na, J. W. 2006 International Journal of Pharmaceutics, 319, 130.

Kumari, A. and Yadav, S. K. 2014 Nanotechnology in Agri-Food Sector Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 54:975–984.

Kuswanto, E., Ahmad, I., Dungani, R. 2015 Threat of Subterranean Termites Attack in the Asian Countries and their Control: A Review. Asian Journal of Applied Sciences 8:4, 227-239

Li, L. L., 2006. Journal of Controlled Release 111: 81-88.

Liu, Y., Tong, Z. and P rud'homme, R. K. 2008. Stabilized polymeric n anoparticles for controlled and efficient release o f b ifenthrin. Pest Management Science , 64, 808–812.

Manchanda, A. S. and Michal Kruk, M. 2016 Synthesis of Xylylene-Bridged Periodic Mesoporous Organosilicas and Related Hollow Spherical Nanoparticles, Langmuir, 32, 900-908.

Nair, R., Varghese, S. H., Nair, B. G., Maekawa, T., Yoshida, Y. And Kumar, D. S. 2010. Nanoparticulate material delivery to plants. Plant Sci.179: 163-154.

Nuruzzaman, Md., Mohammad Mahmudur Rahman, Yanju Liu, and Ravi Naidu, 2016. Nanoencapsulation, Nano-guard for Pesticides: A New Window for Safe Application, Journal of Agricultural and Food Chemistry·DOI: 10.1021/acs.jafc.5b05214

Urban, P., Valle-Delgado, J. J., Moles, E., Marques, J., Diez, C., Fernandez-Busquets, X. 2012 Nanotools for the delivery of Antimicrobial peptides. Current Drug Targets, 13, 1158-1172

Wang, M., Qiqi Zeng, Q., Bin Zhao, B. and He, D. 2013 Application of tailored silica microspheres in coatings: synthesis, characterization, thermal and hydrophobic properties, J. Mater. Chem. A, 1, 11465–11472.

Wang, M., Qiqi Zeng, Q., Bin Zhao, B. and He, D. 2013 Application of tailored silica microspheres in coatings: synthesis, characterization, thermal and hydrophobic properties, J. Mater. Chem. A, 1, 11465–11472.

Wang, Y., Gao, Z., Shen, F., Li, Y., Zhang, S., Ren, X. and Hu, S. 2015 Physicochemical Characteristics and Slow Release Performances of Chlorpyrifos Encapsulated by Poly(butyl acrylate-co-styrene) withthe Cross-Linker Ethylene Glycol Dimethacrylate, J. Agric. Food Chem., 63, 5196−5204.

Wibowo, D., Zhao, C. X., Peters, B. C. and Middelberg, A. P. J. 2014 Sustained Release of FipronilInsecticidein Vitro andin Vivo from Biocompatible Silica Nanocapsules, J. Agric. Food Chem., 62, 12504−1251.

Wibowo, D., Zhao, C. X., Peters, B. C. and Middelberg, A. P. J. 2014 Sustained Release of FipronilInsecticidein Vitro andin Vivo from Biocompatible Silica Nanocapsules, J. Agric. Food Chem., 62, 12504−1251.

Yan, J., Huang, K., Wang, Y. and Liu, S. 2005 Study on anti-pollution nano-preparation of dimethomorph and its performance. Chin. Sci. Bull. 2005, 50 , 108 − 112

Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., Kato, C. 1990 Bull.chem.Soc.jap., 63, 988 (1990)

Zhu, M., Zhu, Y., Zhang, L. and Shi, J. 2013. Sci. Technol.Adv. Mater.14: 045005

Journal of Entomological Research
Volume 10, Issue 1, pages: 29-37

Islamic Azad University, Arak Branch
ISSN 2008-4668
http://jer.iau-arak.ac.ir

Synthesis of chitosan/silica/fipronil nanoparticles and its effect on termite *Microcerotermes diversus* Silvestri for sustained release

V. Derakhsh Ahmadi [1], Z. Rafiei-karahroudi[2*], Sh. Goldasteh[2], E. Sanatgar[2], B. Heidary Alizadeh[3]

1- Ph.D. Student, Department of Entomology, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran
2- Assistant Professor, Department of Entomology, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran
3- Associate Professor, Department of Pesticides, Iranian Research Institute of Plant Protection,Tehran, Iran

Abstract

Today, Water base nanopesticides with small size can help to over comes the low solubility of pesticides to control pest in agriculture. In this paper, an oil-core silica/ polymer/ fipronil shell nanoparticles was prepared for insecticidal activity of fipronil in vitro was tested against termite (*Microcerotermes gabrielis* W. (Isoptera: Termitidae)), which, the result of the biological activity showed the effectiveness of fipronil nanparticles during 72 h at 15 ppm and make tunneable activity of fipronil insecticide.

Key words: Chitosan, silica, Fipronil, Nanoparticles, Termite, *Microcerotermes diversus*

* Corresponding Author, E-mail*: r_zrk@yahoo.com*
Received: 1 Dec. 2017 – Accepted: 26 Apr. 2018