

## سنتز نانو ذرات سیلیکاتی فیبرونیل و بررسی کارایی آن علیه موریانه

### *Microcerotermes diversus* Silvestri

وحید درخش احمدی<sup>۱</sup>، زهرا رفیعی کرهرودی<sup>۲\*</sup>، شیلا گلدسته<sup>۲</sup>، الهام صنعتگر<sup>۲</sup>، بابک حیدری علیزاده<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری، گروه حشره‌شناسی، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی اراک، اراک، ایران

۲- استادیار، گروه حشره‌شناسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک، 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 فیبرونیل در ذرات پوشیده شده با لایه سیلیکاتی و کیتوزانی در اندازه نانومتر تولید شده و اثر حشره‌کشی این نانو ذرات سیلیکا/ پلیمر/ فیبرونیل 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 به دلیل رفتار لیسیدن موریانه‌ها امکان انتقال سم را در داخل کلونی هم بیشتر می‌کند.

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

\* نویسنده رابط، پست الکترونیکی: [r\\_zrk@yahoo.com](mailto:r_zrk@yahoo.com)

تاریخ دریافت مقاله: ۹۶/۹/۱۰ - تاریخ پذیرش مقاله: ۹۷/۲/۶



## مقدمه

صنعت نانو تکنولوژی طی دهه گذشته رشد چشمگیری داشته است، این تکنولوژی امروزه مورد توجه و اهمیت فراوانی قرار گرفته، به طوری که توانسته تحولات بزرگی در بخش کشاورزی و کنترل آفات داشته باشد. واژه نانو آفت کش ها به طیف وسیعی از محصولات گفته می شود که از چندین ماده از قبیل سورفکتانت ها، پلیمرها و نانو ذرات فلزی تشکیل شده اند (Kumari & Yadav, 2014). رهائش قابل کنترل آفت کش ها می تواند مصرف تکنیکال سم را با افزایش دوام ماده موثر بر روی هدف مورد نظر به طور قابل ملاحظه ای کاهش دهد. این عمل می تواند به وسیله تکنولوژی سنتز میکرو یا نانوکپسول آفت کش ها قابل دستیابی باشد، به طوری که در این کپسول ها، ماده فعال را در برابر تجزیه و تخریب محافظت می کند و در نتیجه سرعت رهائش آن ها کاهش می یابد. امروزه تعداد بسیاری از نانو آفت کش ها به صورت تجاری تولید و مصرف می شوند (Khot *et al.*, 2012). هدف نانو فرمولاسیون به طور معمول افزایش حلالیت آفت کش های غیر محلول در آب و رهائش ماده فعال سم به طور تدریجی، هدفمند و محافظت شده در برابر تجزیه و تخریب محیطی است. هر چند استفاده از نانو ذرات می تواند مقدار آفت کش را ثابت نگه داشته و از تکرار مصرف سموم جلوگیری نمایند ولی استفاده از نانو ذرات کپسولی خالی از اشکال نیست و به عنوان مثال تجزیه بعضی از پلیمرها باعث افزایش مونومرها یا الیگومرهای اسیدی شده که خود منجر به کاهش pH ماتریکس پلی مری شده که برای محیط زیست مضر هستند، همچنین استفاده از این پلیمرها باعث ایجاد باقیمانده سموم شده و به علاوه تعدادی از انواع آفت کش ها می تواند به سطح پتیده های هیدروفوبیک متصل شده و باعث از بین رفتن فعالیت های 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 می تواند منجر به پیدایش اثرات بیولوژیکی جدید شود (Kumari & Yadav, 2014). خصوصیات ساختمانی نانو کپسول ها مانند اندازه ذرات، سرعت رهائش آفت کش ها 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 پلی مریزاسیون یکی از روش های رایج تولید نانوکپسول با دیواره پلیمری است که در یک سیستم فازی حلال به وسیله مونومر، پلیمر و آغاز کننده انجام می گیرد (Wibowo *et al.*, 2014). ذرات نانو سیلیکاتی به قطر ۲-۵۰ نانومتر توسط محققین شیمی سنتز شده اند که این ذرات به علل مختلف از جمله سطح زیاد ذرات، ساختار کامپوزیتی، کاتالیست بودن و جاذب مفید در تولید ترکیبات ماکرو مولکول ها مورد توجه زیادی قرار گرفته اند (Kah *et al.*, 2013; Nuruzzaman, *et al.*, 2016).

موریه ها از مهم ترین آفات لوازم چوبی و سلولزی موجود در اماکن مسکونی و نیز در اراضی کشاورزی و فضای سبز در مناطق گرمسیری و نیمه گرمسیری هستند. مواد غذایی مورد استفاده آن ها شامل قسمت های چوبی درختان زنده، هوموس، فضولات، شانه های قارچی و بقایای گیاهی مرده است. انواع و اقسام مواد غیر آلی هم ممکن است توسط موریه ها آسیب ببینند نمونه آن کابل های زیرزمینی برق، علائم راه آهن، مدارهای تلفن و تلگراف می باشند. کنترل آن ها با استفاده از سموم شیمیایی مانند ددت، آلدترین، دیلدرین، کلرادان و هپتاکلر صورت می گرفته است (Wibowo *et al.*, 2014). موریه های موجود در استان خوزستان به گروه موریه های زیرزمینی تعلق دارند و اکثراً دارای تجمعانی در زیر سطح خاک بوده و لانه آن ها توده های فشرده ای از حجره های کوچک است. بررسی ها نشان می دهد که مهم ترین موریه در استان خوزستان، بوشهر و سیستان و بلوچستان گونه *Microcerotermes diversus* Silvestri (Isoptera: Termitidae) می باشد.

(Harris, 1961). این موریا نه 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 کنترل آن با مشکلاتی همراه است (Kuswanto et al., 2015).

## مواد و روش‌ها

**مواد شیمیایی:** 98% TEOS از شرکت مرک، آب دی آیوناز به‌وسیله دستگاه mili-Qui، فیرونیل 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 موریا نه به‌وسیله آنالیز آماری SAS و آزمون دانکن  $p < 0.05$  محاسبه شدند.

**سنتز نانو ذرات:** فیرونیل (۳۰ میلی‌گرم) در حلال اتیل استات کاملاً حل شد و به آن محلول آبی CTAB (10% w/v, 0.1 g) مخلوط شد و به این حلال شفاف مقدار ۰/۳ میلی‌لیتر TEOS اضافه شد و سپس مخلوط برای مدت ۴۸ ساعت بهم زده شد. بعد از تشکیل پوشش سیلیکاتی محلول آبی (دی آیوناز ۵ میلی‌لیتر) کیتوزان به مقدار ۵ میلی‌گرم اضافه گردید و برای مدت ۴۸ 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 بر روی نانو ذرات به‌وسیله جداکردن نانو ذرات از محلول آبی الترا سانتریوفیوژ در دور ۱۵۰۰۰ rpm برای ۳۰ دقیقه به‌دست آمد. مقدار آزاد شده آفت‌کش به‌وسیله دستگاه UV در طول موج ۲۱۰، ۳۲۰ برای فیرونیل اندازه‌گیری شد. مقدار درصد بارگذاری برای فیرونیل 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 Agilent 5973 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 کاربرد غیر 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 گردید و با نمونه مرجع و کتابخانه دستگاه شناسایی مولکول‌ها صورت گرفت.

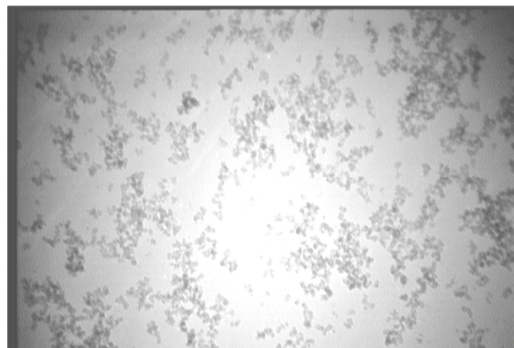
شکل نانو ذرات آفت‌کش با دستگاه TEM (Zeiss - EM10C - 100 KV) و تهیه سوسپانسیون نمونه در دستگاه التراسونیک و نمونه روی Formvar-coated copper grids و پس از خشک شدن در فضای آزمایشگاه در دستگاه قرار داده

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

آزمایش حشره‌کشی بر موریانه: پس از سنتز نانو ذرات فیبرونیل، جهت بررسی کارایی 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 فیبرونیل در ۴ 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 ۴ غلظت (۱۵۰۰، ۳۰۰، ۷۵ و ۱۵ پی‌پی‌ام) و یک تیمار فیبرونیل با غلظت ۳۰۰ پی‌پی‌ام بودند. پتری دیش‌ها درون انکوباتور با درجه حرارت ۲۸ درجه سانتی‌گراد و محیط تاریک قرار داده شدند. در زمان‌های مختلف شامل ۱۲، ۲۴، ۴۸ 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 فیبرونیل 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 ختنی با حل کردن فیبرونیل در حلال اتیل استات تشکیل شد و سپس آن‌را به محلول آبی (cetyl ammonium bromide) CTAB 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 بر روی غشاء سیلیکاتی تشکیل شد. ترکیب سیلیکاتی/پلیمری قادر به کپسوله کردن مقادیر زیاد از ماده آفت‌کش فیبرونیل داخل هسته است و لایه تشکیل شده بر روی هسته می‌تواند باعث رهایش مواد سم نانو آفت‌کش شود (Manchanda & Michal Kruk, 2016).



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

رهایش کنترل شده نانو ذرات مزوپروس سیلیکاتی/ فیپرونیل بر موربانه به صورت تماسی در ۴ غلظت صورت گرفت. اثر مرگ و میر به وسیله سم فیپرونیل بدون غشای سیلیکاتی. تکنیکال سم فیپرونیل در غلظت ۳۰۰ ppm. حشره کش فیپرونیل در طی ۱۲ ساعت اولیه ۵۰ درصد مرگ و میر نشان داد و در طی ۲۴ ساعت ۱۰۰ درصد مرگ و میر ایجاد کرد. در مقایسه نانو ذرات سیلیکاتی نشان داد که به علت غشاء سیلیکاتی ترکیب دارای خاصیت رهایش کنترل شده است و مرگ و میر ۱۰۰ درصد حشره در مدت زمان بیشتری اتفاق می افتد (جدول ۱).

نتایج بررسی اثر حشره کشی نانو ذرات سیلیکاتی فیپرونیل روی حشرات کامل موربانه نشان داد که پس از گذشت ۱۲ ساعت از مصرف فیپرونیل نانو در بالاترین غلظت ۱۵۰۰ پی پی ام ۹۲/۵ درصد تلفات و غلظت ۱۵ پی پی ام کمترین میزان تلفات را نشان داد پس از گذشت ۲۴ ساعت این میزان در ۱۵۰۰ پی پی ام به ۱۰۰ درصد رسید که با غلظت ۳۰۰ پی پی ام اختلاف معنی دار نداشت و غلظت ۳۰۰ پی پی ام ماده تکنیکال هم ۱۰۰ درصد تلفات نشان داد. بعد از ۴۸ ساعت غلظت ۷۵ پی پی ام هم ۱۰۰ درصد تلفات نشان داد که با غلظت های ۱۵۰۰ و ۳۰۰ پی پی ام نانو و ۳۰۰ پی پی ام تکنیکال اختلاف معنی دار نداشتند اما این نتایج بیانگر این است که بعد از گذشت ۷۲ ساعت از مصرف نانو ذرات غلظت ۱۵ پی پی ام نانو ذرات فیپرونیل همان اثر غلظت های بالا را داشته است با این تفاوت که مدت زمانی که طول کشیده تا حشره در اثر کاربرد سم از بین برود طولانی تر شده است. این تاخیر در مرگ در مورد موربانه ها می تواند یک شاخص مثبت در نظر گرفته شود چون تاخیر در مرگ باعث می شود موربانه ها مدت زمان بیشتری داشته باشند تا به کلنی برگشته و رفتار لیسیدن باعث انتقال سم از جلد موربانه به موربانه های دیگر می شود و تلفات درون کلنی را هم می تواند موجب شود (Wibowo, et al., 2014). در واقع در طی ۷۲ ساعت موربانه های آلوده به نانو آفت کش در قسمت های پایینی کلنی پخش می شوند که کنترل بهتر و عمیق تری در کلنی ایجاد خواهد کرد. سم فیپرونیل در غلظت ۳۰۰ پی پی ام دارای اثر کشندگی کمتری نسبت به نمونه نانو ذرات سیلیکا فیپرونیل بود. به طوری که سم تجاری کمتر از ۴۰٪ میزان مرگ و میر داشت ولی این میزان در بعد از ۲۴ 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 موربانه. به علاوه اثر حشره کشی تاخیری نانو ذرات سیلیکاتی در مقایسه با نمونه تکنیکال به شدت قابل توجه است. زیرا اثر انتشار سطحی در کلنی را افزایش می دهد، به عبارت دیگر اجازه مبارزه یا کنترل جمعیت های بزرگ موربانه را می دهد.

جدول ۱- میزان حشره کشی نانوذرات کیتوزان/سیلیکا/فیپرونیل علیه موربانه های بالغ در زمان های 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 <sup>a</sup>	100 <sup>A</sup>	100 <sup>a</sup>	100 <sup>A</sup>
300ppm	80 <sup>a</sup>	97.5 <sup>A</sup>	100 <sup>a</sup>	100 <sup>A</sup>
75ppm	45 <sup>b</sup>	80 <sup>B</sup>	100 <sup>a</sup>	100 <sup>A</sup>
15ppm	0 <sup>c</sup>	5 <sup>c</sup>	37.5 <sup>b</sup>	82.5 <sup>B</sup>
300ppm tech	35 <sup>b</sup>	100 <sup>A</sup>	100 <sup>a</sup>	100 <sup>A</sup>
Control	0 <sup>c</sup>	0 <sup>C</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>C</sup>

## بحث

در طی ۱۰ سال گذشته نانو تکنولوژی ثابت کرده دانشی با پتانسیل های بالا در حل مشکلات بخش های مختلف از جمله پزشکی صنعت است و در بخش کشاورزی مورد توجه قرار گرفته است که به دنبال آن پیشرفت های فراوانی در

زمینه‌های مختلف به‌دست آمده است. در بررسی مطالعاتی نانو تکنولوژی کاربردهای متنوعی در کشاورزی دارد از قبیل کنترل آفات، شناسایی عوامل بیماری‌زا، اندازه‌گیری باقیمانده سموم با نانو سنسورها، استفاده از مواد نانو بیولوژیکی به افزایش جوانه زنی و کاهش 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 سایپرترین 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 سایپرترین 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 فیبرونیل در فاز روغنی همراه با پوشش اتم‌های سیلیکا به‌دست آمد و بر روی حشرات موریه مورد ارزیابی قرار گرفت. در این روش، ابتدا نانو امولسیون اولیه به‌وسیله حل کردن فیبرونیل 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 ۴۸ ساعت بهم خوردن واکنش ادامه یافت. ترکیب سیلیکاتی قادر به کپسوله کردن مقادیر زیاد از ماده آفت‌کش داخل هسته است و لایه تشکیل شده بر روی هسته بسته به شرایط واکنش می‌تواند با ضخامت‌های متفاوت باشد که این خاصیت می‌تواند به نانو آفت‌کش پتانسیل انتخابی در رهائش مواد سم را بدهد. در همین مورد، واکنش مشابه توسط (Budnyak, 2015) و همکاران به‌وسیله روش سل/ژل با استفاده از تترااواکسیلان 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 فیبرونیل مشخص شده به مقدار  $10 \text{ mg.mL}^{-1}$  قابل حل در روغن است و به‌راحتی در داخل ذرات نانو کپسول سیلیکاتی قرار می‌گیرد و به‌وسیله روش پیش بارگذاری کردن preloading بدون نیاز به از بین بردن الگو به‌صورت نانو ذرات در می‌آید (Manchanda & Michal Kruk, 2016).

نانو ذرات سیلیکاتی اصولاً برای مصارف دارویی به‌کار برده می‌شوند و جدیداً در کشاورزی نیز مورد استفاده قرار گرفته است. مواد سیلیکاتی می‌تواند مزیت مهمی نسبت به سایر مواد داشته باشد، به‌طوری‌که ساختار مکانیکی پایدار تر مواد پلیمری و ساختار 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 مقدراً بالا بارگذاری می‌کند و یک لایه روی آن پوشش می‌یابد که باعث محافظت ماده سم و رهائش 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 و هیدروکسیل در مولکول آن خواص پیوندی متنوعی را با ترکیبات شیمیایی به‌وجود آورده است (Gittins *et al.*, 2000).

افزایش غلظت سوسپانسیون نانو آفت‌کش فیبرونیل ایجاد درصد بالاتری از کشندگی کرد به‌طوری‌که در غلظت ۷۵ درصد مرگ و میر ۴۵٪ 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 و میر به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت و به مقدار ۸۵٪ رسید. در غلظت‌های بالاتر ۳۰۰ و

۱۵۰۰ درصد کشندگی ۸۷/۵ درصد بود که اختلاف چندانی نکرد و غلظت کشنده ۳۰۰ برای 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 موربانه است مناسب‌ترین غلظت مبارزه می‌باشد. تحقیقات مشابه صورت گرفته توسط (Zhu, 2013) و همکاران نیز کنترل رهائش شده سم در آزمایشات *in vitro* اثر بهتر بیولوژیکی نشان داد ذرات نانو مزوپروس سیلیکاتی نشان داد. هدف تولید نانو ذرات سیلیکاتی فیرونیل دوام رهائش سم آفت‌کش برای مبارزه با قسمت‌های زیرین کلنی موربانه است. زیرا موربانه‌ها در تماس مستقیم با یکدیگر می‌باشند و استفاده از سمومی که در فاصله زمانی بیشتر موربانه 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 رهائش شوند باعث می‌گردد سم با تماس با سایر حشرات به قسمت‌های زیرین کلنی انتقال یابد. مقایسه نانو آفت‌کش تولید شده فیرونیل نشان داد سم نانو فیرونیل پس از ۷۲ ساعت ۸۵٪ مرگ و میر در غلظت ۱۵ ppm 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.* 1<sup>st</sup> 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) with the 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 Fipronil Insecticide in Vitro and in 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 Fipronil Insecticide in Vitro and in 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



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

**V. Derakhsh Ahmadi<sup>1</sup>, Z. Rafiei-karahroudi<sup>2\*</sup>, Sh. Goldasteh<sup>2</sup>, E. Sanatgar<sup>2</sup>,  
B. Heidary Alizadeh<sup>3</sup>**

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 nanoparticles 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](mailto:r_zrk@yahoo.com)

Received: 1 Dec. 2017 – Accepted: 26 Apr. 2018