

Nanoformulacija na bazi lavandina i silika gela u suzbijanju kestenjaskog brašnara (*Tribolium castaneum* Herbst)

Milosavljević, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek /
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:151:578304>

Rights / Prava: [In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-14***



Sveučilište Josipa Jurja
Strossmayera u Osijeku

**Fakultet
agrobiotehničkih
znanosti Osijek**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Agrobiotechnical
Sciences Osijek - Repository of the Faculty of
Agrobiotechnical Sciences Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI OSIJEK

Ana Milosavljević

Diplomski sveučilišni studij Bilinogojstvo

Smjer Zaštita bilja

**NANOFORMULACIJA NA BAZI LAVANDINA I SILIKA GELA U SUZBIJANJU
KESTENJASTOG BRAŠNARA (*Tribolium castaneum* Herbst)**

Diplomski rad

Osijek, 2021.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI OSIJEK

Ana Milosavljević

Diplomski sveučilišni studij Bilinogojstvo

Smjer Zaštita bilja

**NANOFORMULACIJA NA BAZI LAVANDINA I SILIKA GELA U SUZBIJANJU
KESTENJASTOG BRAŠNARA (*Tribolium castaneum* Herbst)**

Diplomski rad

Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. dr. sc. Pavo Lucić, predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Anita Liška, mentor
3. prof. dr. sc. Vlatka Rozman, član

Osijek, 2021.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Cilj istraživanja.....	3
2. PREGLED LITERATURE	4
2.1. Najznačajniji skladišni štetnici	4
2.2. Kestenjasti brašnar (<i>Tribolium castaneum</i> Herbst).....	5
2.3. Metode integrirane zaštite žitarica.....	7
2.3.1. Načela integrirane zaštite bilja	8
2.4. Eterična ulja	10
2.4.1. Lavandin	11
2.5. Nanoformulacije – nanočestice	14
3. MATERIJALI I METODE RADA	17
3.1. Priprema formulacije na bazi eteričnog ulja lavandina i silika gela	17
3.2. Testni kukci.....	17
3.3. Procjena insekticidne djelotvornosti i utjecaja na potomstvo	17
3.4. Procjena oštećenja zrna pšenice.....	18
3.5. Statistička obrada podataka.....	19
4. REZULTATI	20
4.1. Rezultati insekticidne djelotvornosti formulacije Nanosilika na kestenjastog brašnara	20
4.2. Rezultati djelovanja formulacije Nanosilika na potomstvo kestenjastog brašnara	21
4.3. Rezultati procjene oštećenja zrna pšenice	22
5. RASPRAVA.....	23
6. ZAKLJUČAK.....	25
7. POPIS LITERATURE.....	26
8. SAŽETAK	30
9. SUMMARY	31
10. POPIS TABLICA	32
11. POPIS SLIKA	33

1. UVOD

Zaštita uskladištenih proizvoda jedno je od najčešće postavljenih pitanja kada je riječ o poljoprivredi, s obzirom na to da nije poznato koliko vrsta insekata postoji. Jedna od činjenica je da ih ima mnogo i svi su oni podijeljeni u 32 reda.

Međunarodni zahtjevi standarda i kvalitete propisuju primjerenu zaštitu uskladištenih proizvoda, prije svega pšenice, od različitih skladišnih štetnika. U tim zahtjevima jasno su naznačene preventivne mjere koje je neophodno provoditi u cilju zaštite od skladišnih štetnika, dok se direktno suzbijanje primjenjuje samo kada su isti već prisutni u robi te je njihovo suzbijanje neizbjegljivo. Na taj se način štite uskladišteni proizvodi te sprječava nastanak neželjenih posljedica za ljude i okoliš.

Zaštita zrnastih proizvoda tijekom skladištenja odgovoran je i složen posao, koji zahtjeva primjenu različitih mera i metoda za njihovo rješavanje. U današnje vrijeme moderna zaštita zrnatih proizvoda podrazumijeva primjenu kontaktnih insekticida i fumiganata, kako bi se što bolje kontroliralo djelovanje skladišnih štetnika (Mueller, 1998.). Skladišni štetnici stalna su prijetnja uskladištenim zrnastim proizvodima, a njihovo otkrivanje u cijelokupnoj masi zrnastih proizvoda ne predstavlja nimalo lak zadatak jer su to, prije svega, sitni štetnici čija je prisutnost vidljiva tek kada ih ima u velikom broju i kada su štete na zrnastim proizvodima jasno uočljive. Dakle, potrebna je konstantna kontrola uskladištenih proizvoda kako bi se na vrijeme mogla uočiti prisutnost štetnika i reagirati na pravi način. S obzirom na činjenicu da se skladišni štetnici pri visokim temperaturama intenzivno razmnožavaju, procjene su da gubici uzrokovani istima u područjima s umjerenom temperaturom iznose 5 - 10 %, dok su u područjima pri tropskim temperaturama gubici između 20 - 30 %.

"Štete na zrnatim proizvodima uzrokovane skladišnim šteticima mogu biti vidljive ovisno o samoj brojnosti štetnika i njihovoj rasprostranjenosti na zrnastim proizvodima. Ako se štetnici razvijaju unutar samog proizvoda, mnogo ih je teže i zahtjevnije uočiti.

Jasno su uočljivi sljedeći simptomi štete skladišnih štetnika:

- prisutnost živih oblika skladišnih štetnika različitih razvojnih stadija u proizvodu
- prisutnost ekspresijskih produkata i fekalija te dijelova tijela štetnika u proizvodu
- zarezotine u proizvodu
- karakterističan miris pojedinih vrsta štetnika u proizvodu
- nagriženi i izjedeni dijelovi proizvoda, cijelog proizvoda te ambalaže
- prisutnost lomljenih zrna

- povišena temperatura proizvoda
- povišena vлага proizvoda.

S druge strane, postoje i simptomi koji nisu odmah vidljivi, a to su:

- štetnici koji se nalaze unutar samog zrnastog proizvoda, stoga se za njihovo otkrivanje koriste posebne metode koje su primjerene skrivenim zarazama
- najčešće se koriste metode bojanja, inkubacije, flotacije te rendgenske, akustične i druge metode pronalaženja i praćenja" (Rozman i sur., 2020.).

U cilju sprječavanja bilo kakve pojave skladišnih štetnika, važno je što češće provjeravati objekte za skladištenje prije svakog unošenja zrnastih proizvoda, odnosno žitarica koje će u njima stajati dulji vremenski period. Osim navedenog, potrebno je kontrolirati stanja skladišnih objekata kako bi se utvrdilo postoje li bilo kakva oštećenja na krovnim konstrukcijama, prozorima, vratima, zidovima i podovima u cilju sanacije te sprječavanja ulazaka insekata i glodavaca.

Pregledi skladišta s proizvodima koji su u rasutom stanju različiti su, a prije svega ovise o vrsti skladišta, tj. radi li se o silosu, podnome skladištu, tavanu, vagonima, brodovima i dr. Moljci, gusjenice, paučina, izmet i drugo vidljivi su znakovi opasnosti, ali ako vidljivih znakova napada štetnika nema, potrebno je uzeti uzorke robe koji se dalje trebaju detaljnije pregledati.

Utjecaj eteričnih ulja na mnogobrojnost vrsta skladišnih kukaca široko je proučen te su dokazani njihovi različiti načini djelovanja, kao što su toksično, repellentno i fumigantno djelovanje. Značajan aspekt i prednost eteričnih ulja u odnosu na sintetičke insekticide ogleda se u širokom spektru djelovanja, niskoj toksičnosti za sisavce te minimalnom utjecaju na okoliš (Rajashekhar i sur., 2012.).

1.1. Cilj istraživanja

Ispitivanje insekticidnog djelovanja nanoformulacija na bazi eteričnog ulja lavandina i inertnog prašiva silika gela na kestenjastom brašnaru (*Tribolium castaneum* Herbst) u tretmanu sa zrnom pšenice cilj je istraživanja. Osim navedenoga, cilj je utvrditi utjecaj nanoformulacije na potomstvo brašnara te procijeniti oštećenje zrna pšenice.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Najznačajniji skladišni štetnici

Održavanje higijene skladišta i kontrola prisutnosti štetnika općenito je važno za očuvanje kvalitete poljoprivrednih proizvoda. Ako se sve prepreke tijekom poljoprivredne proizvodnje uspješno savladaju, nedopustivo je lošim postupkom skladištenja uzrokovati nastanak gubitka proizvoda.

U skladištima poljoprivrednih proizvoda mogu se pronaći brojne različite vrste štetnika. Oni mogu uništiti do 9 % pohranjenih proizvoda u razvijenim zemljama tijekom jedne godine, a čak 20 % u zemljama u razvoju. Osim izravne štete koju uzrokuju hranjenjem, doprinose i onečišćenju proizvoda u obliku prisutnosti živih štetnika, dijelova tijela i ekskremenata. Njihova prisutnost, uslijed intenzivnog metabolizma, stvara optimalne uvjete za razvoj gljivica te uvjetuju pojavu samozagrijavanja uskladištene mase, čime se dodatno narušava kvaliteta proizvoda. Preduvjet za kvalitetno skladištenje robe čist je objekt bez ostataka prethodno pohranjenih proizvoda. Provođenjem detaljne dezinfekcije insekticidima koji su dopušteni za tretman skladištenja prije ulaska proizvoda, kontrolom štetnika i glodavaca te drugim mjerama za sprječavanje štetnika i glodavaca u skladištu osigurava se čuvanje robe na duži period.

Vлага i temperatura koje prevladaju u skladišnom prostoru preduvjet su za mogućnost prekomernog rasta insekata, ali i pojave fitopatogenih bakterija, stoga se treba pobrinuti o ispunjenju zahtjeva standarda kvalitete. Optimalna je temperatura za razvoj većine štetnika između 25 i 33 °C. Uspuhivanjem vanjskog, hladnjeg zraka temperatura zrna u skladištima može se sniziti i do 10 °C, što izuzetno smanjuje populaciju štetnika.

Skladišni štetnici u većoj mjeri kontaminiraju hranu, nego što ju direktno konzumiraju. Sušeni proizvodi najčešće podliježu napadu kukaca, a među proizvode koji najčešće bivaju zaraženi pripadaju žitarice, orašasti plodovi te začini. S druge strane, sušeno voće, suha hrana namijenjena psima, kozmetika, lijekovi i slatkisi manje su podložni napadu štetnih kukaca.

U uskladištenoj pšenici najčešće se pojavljuju sljedeći štetni kukci: žitni kukuljičar (*Rhyzopertha dominica* Fab.), žišci (*Sitophilus spp.*), surinamski brašnar (*Oryzephilus surinamensis* L.), kestenjasti brašnar (*Tribolium castaneum* Herbst), a od pripadnika leptira žitni moljac (*Sitotroga cerealella* Oliv.), hambarski moljac (*Nemapogon granella* L.) te bakrenasti moljac (*Plodia interpunctella* Hübn.) (Rozman i Liška).

2.2. Kestenjasti brašnar (*Tribolium castaneum* Herbst)

Kestenjasti brašnar - *Tribolium castaneum* (Herbst) pripada porodici *Tenebrionidae*, redu tvrdokrilaca Coleoptera (slika 1.). Kozmopolitska je vrsta i jedna od najzastupljenijih u skladištima u svijetu, posebno u mlinovima, koja se u povoljnim uvjetima, primjerice tropskim, najbrže razvija (Ress, 1996.). "Također, kestenjasti brašnar široko je rasprostranjen i u Republici Hrvatskoj, pa se stoga može pronaći u skladištima, silosima, mlinovima brašna (slika 2.), kao i u pogonima u kojima se proizvode namirnice životinjskog podrijetla" (Rozman i sur., 2020.). *T. castaneum* najviše oštećuje suhi materijal životinjskog i biljnog podrijetla, a od toga najčešće žitarice i njihove prerađevine. Ostale vrste brašnara nalaze se samo u nekim zemljama svijeta. Kukac ima vrlo visok ekonomski značaj. Odrasli kornjaš dugog je životnog vijeka (Rozman, 2011.).

Tijelo imaga (slika 1.) je duguljastog oblika od 3-4 mm. Crveno smeđe do kestenjaste boje tijela. Ličinka (slika 3.) je žučkasta do crveno smeđe boje od 6 do 7 mm živi unutar zrna ili proizvoda. Kada temperatura zraka iznosi +7°C kukci ugibaju za 25 dana, a ako je temperatura zraka -6°C ugibaju za samo jedan dan (Ivezić, 2008.).



Slika 1. Kestenjasti brašnar (*Tribolium castaneum* Herbst)

(Izvor: <https://www.flickr.com/photos/coleoptera-us/32875109665/>)



Slika 2. Kestenjasti brašnar na zrnatim proizvodima

(Izvor:<https://www.industrytap.com/flow-meters-help-ensure-safe-dispersal-of-chemicals-when-it-comes-to-crop-conservation/33907/a207-tribolium-castaneum>)



Slika 3. Ličinka *Tribolium castaneum*

(Izvor: file:///C:/Users/Matej/Downloads/paponja_ivan_pfos_2015_diplo_sveuc%20(2).pdf)

2.3. Metode integrirane zaštite žitarica

Kako bi se spriječio napad skladišnih štetnika na žitarice, uvode se određene mjere koje su se do sada pokazale kao izuzetno uspješne i djelotvorne. Metode zaštite integrirane su upravo zbog dobivanja maksimalne zaštite uskladištenih proizvoda, uz što je moguće niže troškove, a vrlo je važno izbjegći negativne posljedice za zdravlje čovjeka i očuvanje okoliša. U spomenute se mjere ubrajaju (Korunić, 1990.):

- određene sanitарне mjere
- sistemi hlađenja na niskim temperaturama
- sistem za grijanje mlinova na visokim temperaturama
- sprječavanje moguće zaraze koju mogu prouzrokovati štetnici
- kontroliranje vlažnosti (sušenje zrna)
- prozračivanje radi hlađenja, sušenja te eliminacije kritičnih temperatura
- atmosferski plinovi (ugljikov dioksid, dušik)
- sredstva za zaštitu bilja (kemijski spojevi, prirodni spojevi, inertna prašiva)
- gama-zračenje, mikrovalovi, radio i sonarni valovi, infracrvene zrake
- rezistentne sorte biljaka
- način pakiranja nepropustan za kukce.

Golemi napor u svijetu usmjereni su u pravcu poboljšanja odnosno iznalaženja mjera zaštite koji će sve više uspješno zamjenjivati primjenu još neophodno potrebnih ali otrovnih i opasnih pesticida (Korunić, 1990.).

Korunić (1990.) navodi da pojava otpornosti štetnika na pesticide povećava potrebu za uvođenjem alternativnih metoda zaštite ili metoda bez pesticida. Današnje su glavne metode, koje već nadomeštaju ili će postupno i zamijeniti primjenu većine pesticida; hermetička skladišta, grijanje ili hlađenje, upotreba kontrolirane inertne atmosfere, zračenje.

Osim toga, često se primjenjuju i kontaktni insekticidi za tretman skladišnog prostora i direktni tretman proizvoda, čime se može stvoriti dugotrajna zaštita od skladišnih štetnika te omogućiti dugotrajna zaštita od skladišnih insekata, uključujući i *T. castaneum*. Iako se izbor insekticida za ovu namjenu s vremenom mijenja, i danas se u svijetu najviše koriste organofosfati i piretroidi (Tomlin, 2009.). Promijenjena osjetljivost skladišnih štetnika na određene insekticide predstavlja jedan od ograničavajućih faktora njihove primjene jer se, pored izostanka efekata

suzbijanja, u znatnoj mjeri povećavaju količine primjene što se odražava na hranu i njena negativna svojstva, pa tako postaju štetne i opasne za zdravlje čovjeka i život okoliša (Subramanyam i Hagstrum, 1996.).

Postoji nekoliko rješenja pomoću kojih se može upravljati problemom rezistentnosti skladišnih štetnika na insekticide, a jedno je od najuspješnijih uvođenje novih insekticida kod kojih je mehanizam djelovanja drugačiji, odnosno čijim se djelovanjem postižu potpuno drugačiji efekti. Dosadašnja su istraživanja pokazala da su u usporedbi s do sada korištenim insekticidima, neonikotinoid tiacetoksam i sintetski prirodni insekticidi spinosad i abamektin, dovoljno efektivni (Fang i sur., 2002.)

U svijetu su se, u proteklom razdoblju, konstanto izvodila ispitivanja potencijalnih mjera i metoda kojima bi se moglo pozitivno djelovati na skladišne štetnike, a najveći se praktičan značaj postigao primjenom insekticida, koji u usporedbi sa sintetičkim insekticidima imaju potpuno različit efekt djelovanja. Prašiva, poput diatomejske zemlje (DZ) i zeolita, prirodni su materijali koji u različitim uvjetima pokazuju veći ili manji insekticidni potencijal, imaju vrlo povoljne toksikološke i ekotoksikološke karakteristike te neznatno utječu na kvalitetu tretiranih proizvoda. Od svih prašiva koja su trenutno u primjeni, DZ ima najveći značaj jer se praktički primjenjuje u mnogim zemljama svijeta (Ebeling, 1971). Također, temperatura od 50 °C primjetno je efektivna za štetnike pri kratkim intervalima izlaganja te ne oštećeće tretirane proizvode. Osim toga, njezinom se primjenom postiže najpovoljniji odnos utrošene energije i ostvarene korisnosti. U posljednje se vrijeme značajna pozornost posvećuje primjeni visokih temperatura u interakciji s kontaktnim insekticidima (Wijayaratne, 2010.) i inertnim prašivima, kao značajno efikasnijom i povoljnijom mjerom u odnosu na pojedinačne ostvarene efekte. Ulažu se veliki napori kako bi se iznijele mjere zaštite od skladišnih štetnika, prije svega adekvatne i djelotvorne, a sve to kako bi se izbjegla primjena pesticida. Što su štetnici otporniji na pesticide javlja se i veća potreba za primjenom alternativnih metoda zaštite.

2.3.1. Načela integrirane zaštite bilja

Osnovno načelo integrirane zaštite bilja je smanjenje potrošnje sredstava za zaštitu bilja. Praćenje razvoja štetnih organizama i preventivne mjere kojima se smanjuje njihova populacija moraju se uzeti u obzir prije primjene izravnih mjer zaštite, tj. prije primjene kemijskih mjera.

Opća načela integrirane zaštite bilja prema Međunarodnoj organizaciji za biološku i integriranu zaštitu (engl. *International Organisation for Biological Control - IOBC*) su:

1. preventivne mjere zaštite,
2. monitoring, prognoza,
3. pragovi štetnosti - temelj za donošenje odluka o izravnim mjerama zaštite,
4. prednost se daje nekemijskim metodama zaštite,
5. ciljana zaštita - smanjivanje sporednih učinaka (minimalni utjecaj na ljudsko zdravlje, neciljane organizme i okoliš),
6. smanjenje uporabe kemikalija do potrebne razine,
7. antirezistentne strategije,
8. evidencije, praćenje, dokumentiranje i provjera učinkovitosti zaštite.

Integrirana zaštita bilja je sustav zaštite bilja u kojem se primjenjuju određene metode i mjere suzbijanja štetnika, uzročnika bolesti i korova, a primjenjuje sve raspoložive mjere zaštite bilja opravdane s ekonomskog, ekološkog i toksikološkog stajališta. U integriranoj zaštiti bilja nastoje se iskoristiti sve prednosti određenog agro-ekosustava, a pri ocjeni stanja koriste se pragovi štetnosti. Mjere koje se primjenjuju moraju:

- populaciju štetnih organizama držati na razini ispod kritičnog broja,
- smanjiti opasnost pojave rezistentnosti/otpornosti na sredstvo za zaštitu bilja,
- smanjiti količinu sredstava za zaštitu bilja,
- smanjiti opasnost za djelatnike koji rade sa sredstvima za zaštitu bilja,
- smanjiti opasnost za ljude, životinje i okoliš.

Uporaba biljnih (botaničkih) insekticida danas sve više dobiva na značaju u zaštiti bilja, biljnih proizvoda, štetnika u javnom zdravstvu i komunalnoj higijeni.

Biljni insekticidi prva su korištena grupa insekticida koja se koristila u povijesti suzbijanja štetnika. Spominju se još u egipatskim, kineskim, grčkim i rimskim drevnim tekstovima. Poznati predstavnici ove grupe insekticida koji su se primjenjivali u praksi su: piretrin, neem, rotenon, nikotin, derris, limonene, quassia i kamfor (Duke, 1992.). Neki od njih su još uvijek

u široj upotrebi, kao što su piretrum, rotenon i neem (Isman, 1997.), međutim nova otkrića u tom području gotovo su svakodnevna (Korunić i sur., 2020.).

Glede proizvodnje biljnih insekticida, neki od problema su: dug i skup istraživački put od laboratorijskih rezultata do njihove primjene u praksi jer je djelotvornost ekstrahiranih supstancija samo jedan od parametara za uvođenje biljnih insekticida u komercijalnu proizvodnju i u praksu. Značajno je da biljni insekticid treba ispunjavati i druge kriterije kao što su biološki kriteriji (toksičnost za sisavce, minimalni utjecaj na prirodu), dovoljni izvori biljnog ekstrakta, standardizacija proizvodnje i kontrola kakvoće djelotvornih supstancija u supstratu, problemi oko patentiranja biljnog insekticida, udovoljavanje zahtjevima za registracijom biljnih insekticida (Isman, 1997). Unutar grupe botaničkih insekticida, najčešće se istražuje učinkovitost eteričnih ulja za suzbijanje štetnih organizama.

2.4. Eterična ulja

Eterična ulja posjeduju širok spektar djelovanja na mnoštvo skladišnih štetnika jer predstavljaju kompleksnu mješavinu različitih komponenata. Eterična ulja, kao i komponente koje su njihov neizostavan dio, čine jednu od mogućnosti alternative sintetičkim insekticidima prilikom zaštite uskladištenih poljoprivrednih proizvoda. Njih čine hlapljive i poluhlapljive komponente, koje su prije svega poznate po svom snažnom mirisu (Giunti i sur., 2019.).

Utjecaj eteričnih ulja na veliki broj vrsta skladišnih kukaca široko je proučen te su dokazani njihovi različiti načini djelovanja. Tako mogu djelovati kao regulatori rasta kukaca ometajući preobrazbu njihova razvoja, zatim toksično ili repelentno. Nadalje, biljne tvari mogu djelovati na dezorientaciju kukaca otežavajući im na taj način pronašetak hrane ili ih privlače. Ovo svojstvo se uspješno koristi u integriranom suzbijanju štetnika kod pripreme različitih klopki. Značajan aspekt i prednost eteričnih ulja u odnosu na sintetičke insekticide ogleda se u širokom spektru djelovanja, niskoj toksičnosti za sisavce te minimalnom utjecaju na okoliš, kao i brzom djelovanju koje se očituje u brzom ugibanju kukaca ili sprečavanju njihovog hranjenja nakon primjene (Rajashekhar i sur., 2012.). Međutim upravo njihove karakteristike koje im osiguravaju ovu prednost istovremeno predstavljaju glavni nedostatak koji sprječava širu primjenu eteričnih ulja u realnim uvjetima. Uslijed molekularnih i fizikalnih karakteristika (netopljivost u vodi, kemijska nestabilnost, visoka isparljivost, kratka rezidualna aktivnost) većina komponenata se razgradi u

nekoliko dana ili sati radi čega se moraju češće aplicirati (Daglish, 2006.). Ta svojstva se ujedno odražavaju i na slabo produženo djelovanje koje je neophodno za duže čuvanje uskladištenih proizvoda, što sve zajedno ograničava primjenu eteričnih ulja u široj praksi.

Češća aplikacija, uz veću cijenu proizvodnje, primjenu botaničkih insekticida uglavnom čini značajno skupljom od sintetičkih. Kako bi primjena botaničkih insekticida bila što učinkovitija nužne su nove strategije koje obuhvaćaju primjenu inovativnih tehnologija u managementu suzbijanja štetnika. Upravo nanotehnologija nudi nove metode dizajniranja aktivnih komponenti u nano dimenzijama, kao i razvoj njihovih formulacija koje se skupno označavaju kao nanopesticidi. Cjelokupno istraživanje u području nanopesticida temelji se na razvoju formulacija koje bi imale značajne prednosti u odnosu na postojeće kontrolne strategije suzbijanja štetnika, a imale bi sljedeće karakteristike (Benelli i Lukehart, 2017.):

- stabilnost i aktivnost u ciljanom okolišu (ne suviše osjetljive na sunčevu svjetlost, temperaturu i vlagu)
- sposobnost prodiranja u ciljani organizam
- neškodljivost za biljke i sisavce
- optimalnost troškova proizvodnje
- izvor novih načina djelovanja na štetnike.

2.4.1. Lavandin

Križanjem prave i divlje lavande nastao je lavandin, karakterističnog krupnijeg grma, veće izdržljivosti na klimatske promjene i bogatijeg sadržaja eteričnog ulja. Miris eteričnog ulja lavandina sličan je mirisu lavande te je srodnih obilježja. Karakteristično je i po antibakterijskom, antivirusnom i protuglavničnom djelovanju u odnosu na pravu lavandu te se, rastvoreno u vodi, može koristiti za čišćenje površina u domu ili u kupkama za tretiranje gljivičnih infekcija stopala. Učinkovito je i kod ugriza komaraca, na mjestu ugriza vrlo brzo otklanja crvenilo, svrbež i nadraženost. Također, ulje lavandina često se koristi i pri ublažavanju drugih upalnih stanja, alergijskih reakcija ili iritacija na koži. Eterično ulje lavandina, rastvoreno u biljnem ulju, koristi se i za masažu te ublažavanje grčeva u mišićima i uklanjanju bolova. Najpoznatije je po svom sedativnom i umirujućem djelovanju te je odlično za smirivanje nervoze, nesanice i nemira.

Lavandin - hibridna lavanda

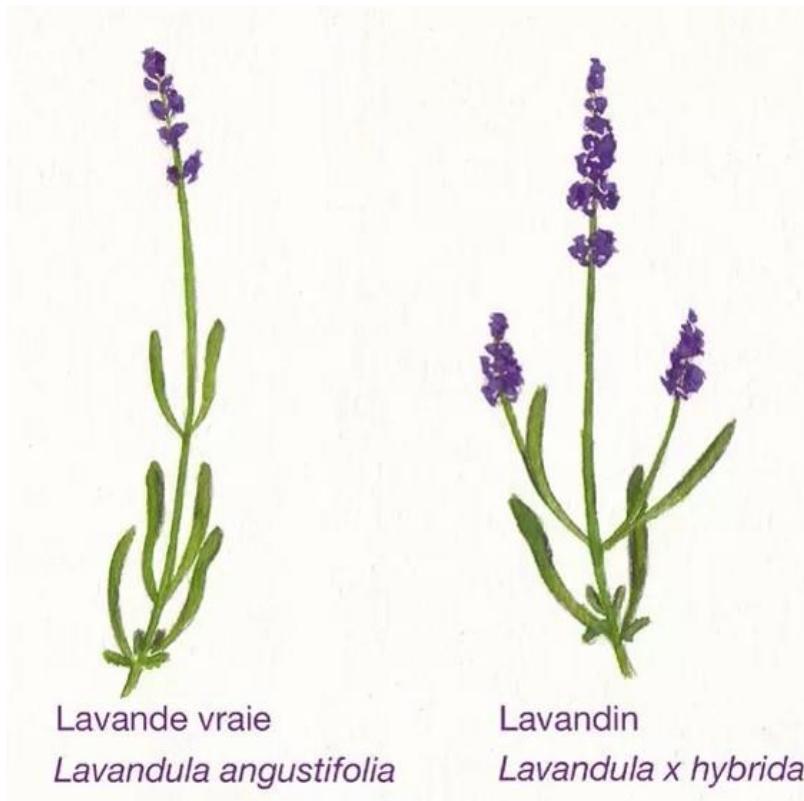
Lavandula x intermedia (koja je također poznata po imenu Lavandula hibrida) (slika je prirodni hibrid između dvaju vrsta lavande: *Lavandula angustifolia* i *Lavandula latifolia* (aka „Spike Lavander“ - mirisava mirisna lavanda, rodom iz mediteranske Europe). Lavandin je posebno poznat po proizvodnji esencijalnog ulja. Razlog zašto se sadi lavandin je zbog veće iskoristivosti biljke. Naime prava lavanda daje male količine eteričnog ulja, za razliku od lavandina koji daje tri puta više. Osim prinosa, lavanda i lavandin razlikuju se u izgledu, ali i u djelovanju, jer imaju različit kemijski sastav (<https://myoffdays.com/razlika-izmedu-lavande-i-lavandina/>).

Grm je veličine 80-120 cm a prilikom cvatnje iznosi i 150 cm. Cvjetne stapke su im duže, a osim glavne stapke, imaju još dvije postrane. Količina ulja kreće se oko 0,9-3% u cvijetu. Sjeme je neplodno za razliku od prave lavande. Cvate prvi put krajem mjeseca srpnja, a drugi put tijekom mjeseca rujna. (http://www.lavanda-lavandin.com/Karakteristike_lavande_i_lavandina.htm).



Slika 4. Lavandin

(Izvor: https://www.koruoils.com/store/p104/Lavandin%2C_Organic.html#/)



Slika 5. Razlika između lavande i lavandina

(Izvor: <https://www.fuseauxdelavande.com/lavande-ou-lavandin/>)

Aktivne tvari lavandina su : avandulol, linalool, linalyl acetate, kamfor, cineol, kariofilen, kamfen, cineol, limonen, ocimene terpinen (Korunić, 2019.). Provedena su brojna istraživanja u kojima je dokazano učinkovito djelovanje lavandina u suzbijanju skladišnih štetnika. Tako su Rozman i sur. (2007.) utvrdili toksičnost ekstrakata lavandina na pojedine skladišne štetnike. Lucić i sur. (2017.) provode pokuse s prašivima cvijeta s listom i stabljike, te eteričnim uljem u suzbijanju odraslih jedinki žitnog kukuljičara *Rhyzopertha dominica* Fab., rižinog žiška *Sitophilus oryzae* L. i kestenjastog brašnara *T. castaneum* na uskladištenoj pšenici. Rezultati testiranja dokazuju kako je eterično ulje lavandina izazvalo maksimalni mortalitet i brzo djelovanje na testirane jedinke.

2.5. Nanoformulacije – nanočestice

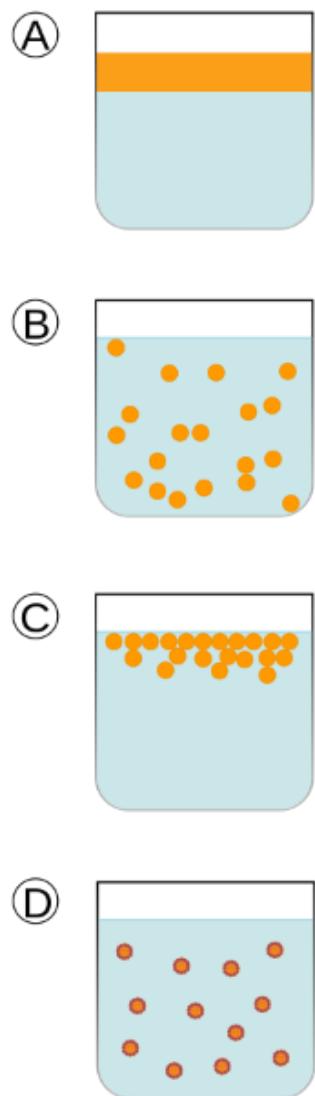
Nanoemulzije manjih su veličina kapljica te su kinetički stabilni koloidni sustav. U usporedbi s konvencionalnim emulzijama, imaju poboljšana funkcionalna svojstva. Sustav i struktura nanoemulzija mogu se primjeniti za inkapsulaciju aktivnih tvari i poboljšanje topljivosti bioaktivnih spojeva u sustavu eteričnih ulja. Nanoemulzije imaju potencijal primjene u prehrambenoj industriji za isporuku hranjivih tvari, boja i okusa te antimikrobnih sredstava. Formulacije aktivnih sastojaka kao nanoemulzije imaju široku primjenu. Mogu se koristiti za razvoj biorazgradivih premaza i ambalažnih filmova za poboljšanje kakvoće, funkcionalnih svojstava, hranjive vrijednosti i roka trajanja hrane, kao sredstvo za aromatiziranje, konzerviranje ili u proizvodnji antimikrobnih lijekova.

Nanoformulacije mogu se uspješno koristiti za povećanje insekticidnog djelovanja i imaju velik potencijal u zaštiti bilja. Nanotehnologija omogućuje smanjenje potrebnih količina korištenih aktivnih tvari jer osigurava smanjenje isparavanja aktivne tvari, prije svega iz eteričnih ulja. Na taj se način osigurava njihova stabilnost i produženo djelovanje na štetnika (Abreu i sur., 2012.). Nanočestice imaju utjecaj na pigmentaciju i integritet kutikule, dok interno potiču imuni odgovor i mijenjaju ekspresiju gena što dovodi do promjene proteina, lipida i ugljikovih hidrata u metabolizmu tretiranih štetnika.

Nanočestice mogu se klasificirati kao skupina ultrafinih čestica dimenzija od 1 do 100 nm ili manje, sa specifičnim svojstvima koje ih razlikuju od čestica koje su po kemijskom sastavu iste, ali odstupaju od skale nanoveličina (Auffan i sur., 2009). Nanočestice mogu se javiti u obliku emulzije, suspenzije, gela, tj. mogu djelovati kao kapsule na bazi silika gela, kitozana i polietilen glikola (Shahzard i Manzoor, 2018).

Nanoemulzija kombinacija je vodene i uljne tekućine (slika 6.). Kako s vremenom u mješavini uljne i vodene faze dolazi do raspadanja dispergiranih kapljica, njihove segregacije u kapljice većih dimenzija i njihove koagulacije, nanoemulziju je potrebno stabilizirati emulgatorima. Uslijed razgradnje tekućine u disperzirane kapljice, potrebno je nanoemulziju stabilizirati emulgatorima. Emulgatori su površinski aktivne molekule koje u pripremljenoj nanoemulziji štite kapljice nanodimenzija od gravitacijskog taloženja te smanjuju površinsku napetost, povećavajući tako kinetičku stabilnost nanoemulzije, što ju čini pogodnom za primjenu od emulzija s makro ili mikrokapljicama (Aswathanarayan i Vittal, 2019.). Nanoemulzija se sastoji od mnoštva sitnih raspršenih kapljica čime se povećava njena površina. Kako formiranje nanoemulzije nije spontana pojava, za njeni formiranj je potrebna visoka energija, koju osiguravaju različiti uređaji (visokotlačni homogenizator, mikrofluidizer, ultrazvučni

homogenizator) (Maali i Hamed Mosavian, 2013.). Pomoću ovih uređaja primjenjuje se snažna razorna sila za razbijanje dispergirane faze u vrlo sitne kapljice svojstvene nanoemulzijama. Raspon veličina kapljica nanoemulzija kreće se od 20 do 200 nm. Značajne karakteristike nanoemulzija su viša učinkovitost (Anjali i sur., 2010.), smanjena hidroliza i isparenje aktivne tvari (Yang i sur., 2009.). Nadalje, niska površinska napetost nanoemulzije omogućava poboljšano prekrivanje površine prilikom prskanja i raspršenja, kao i bolju penetraciju (Tadros i sur., 2004.). Kako položenje čestica može utjecati na bioraspoloživost aktivnih tvari emulzija, ova pojava nije slučaj kod nanoemulzija što omogućuje sniženje učestalosti njihove aplikacija (Wang i sur., 2007.). Skupina Iranskih autora (Heydarzade i sur., 2019.) su koristili metodu nanokapsulacije na bazi eteričnih ulja biljaka *Mentha spicata* L. and *Mentha pulegium* L. i testirali njen fiziološki i toksični učinak, te protuizjedajuće djelovanje na kestenjastog brašnara. Svojim rezultatima ovi autori potvrđuju kako nanoformulacije eteričnih ulja mogu postati obećavajuća strategija u poboljšanju aplikacije i djelovanja eteričnih ulja za suzbijanje skladišnih kukaca.



Slika 6. Shematski prikaz nanoemulzije ulja u vodi.

(Izvor:<https://bs.wikipedia.org/wiki/Emulzija>)

A-prikaz uljne i vodene tekućine

B-razgradnja u disperzirane kapljice

C-nanoemulzija koja nije stabilizirana s emulgatorima

D-gotova emulzija s dodatkom emulgatora koji štiti kapljice od gravitacijskog taloženja te smanjuje površinsku napetost

3. MATERIJALI I METODE RADA

3.1. Priprema formulacije na bazi eteričnog ulja lavandina i silika gela

Nanoformulacija nazvana Nanosilika (oznake NanoS) pripremljena je u laboratoriju za zaštitu uskladištenih proizvoda Fakulteta agrobiotehničkih znanosti Osijek. Nanosilika sadržavala je eterično ulje lavandina (13 %), emulgator polisorbat Tween®80 (5 %), silika gel Sipernat® 50 S (10 %) i destiliranu vodu (72 %).

U postupku priprave najprije je odmjerena određena količina emulgatora kap po kap u staklenu posudu te je pomiješana magnetskom miješalicom IKA® u trajanju od 10 min. Nakon toga dodana je aktivna komponenta, eterično ulje lavandina te je mješavina (emulgatora i eteričnog ulja) nadalje homogenizirana magnetskim miješanjem u trajanju od 20 min. Dodavanjem destilirane vode postignuta je potpuna homogenizacija (oko 5 min). Nastavno, dodan je silika gel, a mješavina je ručno izmiješana s naknadnim magnetskim miješanjem (još dodatnih 5 min). Tako pripremljena formulacija homogenizirana je uz pomoć ultrazvučnog homogenizatora (T18 basic Ultra Turrax, IKA®) (jačina 4/5, u trajanju od 10 min).

Pripremljena formulacija NanoS čuvana je u staklenki obojanog stakla te je držana u tami na sobnoj temperaturi do trenutka primjene.

3.2. Testni kukci

Korištena vrsta je kestenjasti brašnar (*Tribolium castaneum* Herbst), koja po načinu ishrane pripada sekundarnim vrstama skladišnih kukaca. Kukci su uzgajani u kontroliranim uvjetima na temperaturi 24 - 27 °C i rvz 70±5 %, na uzgojnoj podlozi od brašna meke pšenice s dodatkom 5 % neaktivnog suhog kvasca. Za testiranje i utvrđivanje insekticidne djelotvornosti testirane formulacije NanoS, korištene su odrasle jedinke kukaca starosti 2 - 4 tjedna.

3.3. Procjena insekticidne djelotvornosti i utjecaja na potomstvo

Test je obavljen na zrnu meke pšenice (63,4 kg Hl⁻¹; 11,8 %; 22,3 °C) koja je prethodno sterilizirana visokom temperaturom (60 °C u trajanju od 60 min). Pripremljena pšenica, odvaga od 100 g, stavljena je u staklene posude volumena 200 mL. Formulacija NanoS aplicirana je na zrno

pšenice pomoću Kartell mikropipetom u četiri doze: 300, 500, 700 i 800 ppm (0,03; 0,05; 0,07 i 0,08 ml 100 g⁻¹).

Nakon aplikacije emulzija, staklenke s tretiranim zrnom snažno su protresene u vremenu 60-ak sekundi. Naknadno je u svaku staklenku stavljeno 20 odraslih jedinki kukaca. Posude su hermetički zatvorene poklopcima i čuvane u kontroliranim uvjetima pri 24 – 27 °C i rvz 70±5 %. Mortalitet odraslih kukaca bilježen je očitanjem broja uginulih jedinki brašnara iz svake staklenke nakon 7. i 14. dana od postavljanja tretmana. Nakon očitanja 14. dana, iz staklenki su izdvojene sve žive i uginule jedinke, a preostali je sadržaj staklenki vraćen i držan u kontroliranim uvjetima do razvoja potomstva F1 generacije (ukupno 63 dana) koje je tada prebrojano. Inhibicija potomstva (IP) utvrđena je prema formuli:

$$IP (\%) = 100 - \% P; \text{ gdje je: } IP - \text{inhibicija potomstva}$$

$$P - \text{potomstvo F1 generacije (\%)}$$

$$P = (Pt * 100) / Pk; \text{ gdje je: } P - \text{potomstvo F1 generacije (\%)}$$

$$Pt - \text{broj potomstva tretmana}$$

$$Pk - \text{broj potomstva kontrole}$$

Kontrolni tretman postavljen je na isti način, ali bez aplikacije formulacije. Svi tretmani postavljeni su u četiri ponavljanja.

3.4. Procjena oštećenja zrna pšenice

Kako bi se utvrdilo smanjenje mase zrna pšenice uzrokovano ishramom brašnara tijekom cijelog pokusnog razdoblja u trajanju od 63 dana, pšenica je nakon procjene potomstva F1 generacije prosijana i odvagana. Procjena oštećenja zrna izražena je u % a izračunata formulom:

$$O (\%) = (t_1 - t_2) * 100 / t_1, \text{ gdje je: } O - \text{oštećenje zrna pšenice (\%)}$$

$$t_1 - \text{početna masa pšenice (100 g)}$$

$$t_2 - \text{konačna masa pšenice (g)}$$

3.5. Statistička obrada podataka

Dobiveni rezultati mortaliteta (%) *T. castaneum* i broja potomstva F1 generacije obrađeni su programom SAS Enterprise Guide 7.1 (copyright © 2017 SAS Institut Inc., Cary, NC, USA). Jednosmjerna analiza varijance svih ispitivanih varijabli napravljena je u modulu SAS Analyst i korištena je procedura ANOVA. Utvrđene značajne razlike između tretmana ispitane su Tukey's Studentized Range (HSD) testom na razini vjerojatnosti 0,05.

4. REZULTATI

4.1. Rezultati insekticidne djelotvornosti formulacije Nanosilika na kestenjastog brašnara

Nakon provedenog testa na zrnu pšenice iz rezultata (tablica 1.), vidljiv je slabiji insekticidan učinak na odrasle jedinke kestenjastog brašnara. Nakon sedam dana ekspozicije najviši postignuti mortalitet od 26,25 % zabilježen je pri nižim dozama (300 i 500 ppm). Povišenje doze nije rezultiralo na povećanje mortaliteta te između doza nije bilo statistički značajnih razlika. Producenjem ekspozicije na 14 dana uočen je slab porast mortaliteta jedinki. Pri tome su više vrijednosti (48,75 % i 31,25 %) uočene u srednjim dozama (500 ppm i 700 ppm). Također, nisu uočene statistički značajne razlike u mortalitetu između apliciranih doza.

Tablica 1. Mortalitet imaga *Tribolium castaneum* (Herbst) nakon 7 i 14 dana ekspozicije u tretiranom zrnu pšenice s formulacijom Nanosilika (Tukey's test, $\alpha=0,050$).

Doza (ppm)	Mortalitet (%) odraslih jedinki <i>T. castaneum</i>	
	7 dana	14 dana
0	0,00 ± 0,00 a	2,50 ± 1,44 a
300	26,25 ± 21,34 a	30,00 ± 23,45 a
500	26,25 ± 24,61 a	48,75 ± 28,16 a
700	23,75 ± 22,11 a	31,25 ± 22,94 a
800	23,75 ± 23,75 a	27,50 ± 24,19 a
F	0,30	0,56
P	0,8739	0,6970

* srednje vrijednosti s istim slovom nemaju statistički značajne razlike na nivo $P<0,05$;

usporedba je po koloni

4.2. Rezultati djelovanja formulacije Nanosilika na potomstvo kestenjastog brašnara

Nakon očitanja rezultata brojnosti potomstva F1 generacije, koje se razvilo od roditelja tretiranih formulacijom nanosilika, uočeno je smanjenje broja potomstva (tablica 2.). Trend smanjenja broja potomstva (od 115,75 do 32,25) primjetan je sa svakim porastom aplicirane doze formulacije, s tim da između tretmana nije bilo statistički značajnih razlika. Inhibicija potomstva kretala se od 32,25 % do 72,14 %.

Tablica 2. Potomstvo F1 generacije *Tribolium castaneum* (Herbst) nakon izlaganja roditelja tretiranoj pšenici s formulacijom Nanosilika (Tukey's test, $\alpha=0,05$).

Doza (ppm)	Broj odraslih jedinki <i>T. castaneum</i> F1 generacije	IP (inhibicija potomstva) (%)
$\overline{X} \pm SD^*$		
0	$115,75 \pm 47,59$ a	-
300	$78,25 \pm 45,31$ a	32,25
500	$49,75 \pm 55,92$ a	57,02
700	$46,00 \pm 23,15$ a	60,26
800	$32,25 \pm 32,41$ a	72,14
F	2,44	
P	0,0918	

* srednje vrijednosti s istim slovom nemaju statistički značajne razlike na nivo $P<0,05$;
usporedba je po koloni

4.3. Rezultati procjene oštećenja zrna pšenice

Nakon procjene utjecaja formulacije na potomstvo kestenjastog brašnara izvršena je odvaga mase preostale pšenice. Na temelju odvaga, uočeno je smanjenje mase pšenice u kontrolnim uzorcima i uzorcima tretiranih različitim dozama formulacije Nanosilika u odnosu na početnu masu pšenice od 100 g (tablica 3.). Smanjenje mase pšenice kretalo se od 1,0 do 1,5 %, ovisno o tretmanu.

Tablica 3. Promjena u masi pšenice u kontrolnim uzorcima i u tretiranoj pšenici u odnosu na početnu masu.

Doza (ppm)	Pšenica tretirana formulacijom Nanosilika	
	Masa pšenice (g)	Smanjenje mase pšenice (%)*
Početna masa	100,00	-
Kontrola	99,00	1,0
300	99,00	1,0
500	98,50	1,5
700	99,0	1,0
800	99,00	1,0

*udio smanjenja mase pšenice izračunata je u odnosu na početnu masu pšenice (100 g) odvagana i korištena za postavljanje pokusa

5. RASPRAVA

U današnje je vrijeme proizvodnja i čuvanje hrane sve više opterećena štetnim učincima pesticida, stoga je velika potreba za primjenom manje škodljivih tvari, kako u procesu proizvodnje hrane tako i u osiguranju njene kvalitete.

Temelj ovog istraživanja odnosi se na primjenu formulacije na bazi eteričnog ulja lavandina i inertnog prašiva silika gela za suzbijanje kestenjastog brašnara. Tretiranje zrna pšenice formulacijom Nanosilika rezultiralo je mortalitetom kestenjastog brašnara. Međutim, najviši zabilježeni mortalitet iznosio je 48,75 % nakon 14 dana ekspozicije. Relativno nizak prosječni mortalitet odraslih jedinki brašnara tijekom prvih sedam dana ekspozicije omogućilo je nastavak populacije, što je uočeno i kroz razvijenu F1 generaciju potomstva. Iako je brojnost bila nešto niža, nisu uočene statistički značajne razlike u odnosu na broj potomstva iz kontrolnih uzoraka. Kako bi se osiguralo brže djelovanje formulacije, trebalo bi proučiti druge mogućnosti omjera eteričnog ulja i silika gela. Autori Liška i sur. (2020.) uspoređujući djelotvornost formulacije na bazi eteričnog ulja lavandina s djelotvornosti formulacije istog sastava ali pripremljenu uz pomoć nanotehnologije ukazuju kako je nanoformulacija imala bolje djelovanje na kestenjastog brašnara i rižinog žiška. Autori ukazuju na njenu poboljšana insekticidnost, izazivajući 100% smrtnost i to kod obje vrste testiranih kukaca, kao i smrtnost u kraćem vremenskom periodu. Nadalje, autori objašnjavaju bolju djelotvornost nanoemulzije u boljem prekrivanju tretiranog zrna čime je osiguran bolji kontakt aktivne tvari s većim brojem kukaca koji su se kretali kroz tretiranu zrnatu masu.

Kada se radi o procjeni težine pšenice, iz rezultata je vidljivo kako nije bilo značajnih odstupanja u masi pšenice u odnosu na početnu masu. Smanjenje mase direktno je povezano s ishranom kukaca, što je razlika veća to je zrno jače izjedeno. Smanjenje mase tretirane pšenice kretalo se u rasponu od 1,0 do 1,5 %, pa možemo reći da pored toga što mortalitet odraslih jedinki nije bio značajan, zrno nije bilo značajnije oštećeno. Postoji mogućnost da je uzrok tomu što je formulacija djelovala na smanjenje aktivnosti odraslih jedinki i smanjenje intenziteta hranjenja.

Tako je dokazano kako pojedina eterična ulja, odnosno njihove aktivne sastavnice, ulaze u interakciju s glavnim metaboličkim, biokemijskim, fiziološkim i bihevioralnim funkcijama kukaca (Brattesten, 1983). Osim insekticidnog virucidnog, baktericidnog, fungicidnog, kao i larvicidnog i ovicidnog djelovanja, eterična ulja posjeduju i različite učinke koji sprječavaju hranjenje kukaca biljkama (Isman, 2000.).

Prednosti primjene nanoemulzija na bazi eteričnih ulja i njihove insekticidne i fungicidne učinkovitosti dokazane su kroz brojne druge istraživačke rade. Tako su dokazane su brojne prednosti primjene nanoemulzije, između ostalog i visoka stabilnost nakon 2 mjeseca čuvanja na različitim temperaturama (Lai i sur., 2006.), visoka insekticidna djelotvornost nakon 5 mjeseci od tretmana (Yang i sur., 2009.) kao i sporije otpuštanje aktivne tvari (Abreu i sur., 2012.).

6. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih testiranja insekticidne djelotvornosti formulacije Nanosilika na bazi eteričnog ulja lavandina i inertnog prašiva silika gela na odrasle jedinke *T. castaneum* u tretmanu zrna pšenice te na osnovu dobivenih rezultata, mogu se iznijeti sljedeći zaključci:

1. Testiranjem je uočen slab insekticidan učinak na odrasle jedinke *T. castaneum* nakon sedam dana; najviši postignuti mortalitet od 26,25 % zabilježen je pri nižim dozama. Nakon 14 dana uočen je blagi porast mortaliteta jedinki. Najviši postignuti mortalitet iznosio je 48,75 %, pri dozi od 500 ppm.
2. Na potomstvu koje se razvilo od roditelja tretiranih formulacija vidljivo je smanjenje brojnosti. Trend smanjenja potomstva uočen je sa svakim porastom doza formulacije, s tim da između tretmana nije bilo statistički značajnih razlika. Inhibicija potomstva kretala se u rasponu od 32,25 do 72,14 %.
3. U kontroliranim uzorcima i uzorcima tretiranim različitim dozama formulacije Nanosilika, uočava se smanjenje mase pšenice. U odnosu na početnu masu, smanjenje mase tretirane pšenice kretalo se u rasponu od 1,0 do 1,5 %.
4. Kako bi se postiglo jače i brže djelovanje na smrtnost odraslih jedinki kestenjastog brašnara, trebalo bi ispitati različite omjere eteričnog ulja lavandina i silika gela te uzeti u obzir i neke druge aromatične biljne vrste s dokazanim insekticidnim djelovanjem na skladišne kukce.

7. POPIS LITERATURE

1. Abreu, F. O.M. S., Oliveira, F., Paula, H. C. B., & de Paula, R. C. M. (2012.): Chitosan/cashew gum nanogels for essential oil encapsulation. *Carbohydrate Polymers*, 89(4), 1277–1282.
2. Auffan, M., Rose, J., Bottero, J.Y., Lowry, G.V., Jolivet, J.P., Wiesner, M.R. (2009.): Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety prospective. *Nat. Nanotechnol.* 4: 634-664.
3. Aswathanarayan, J.B., Vittal, R.R. (2019.): Nanoemulsions and their potential applications in food industry. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 3(95). doi:10.3389/fsufs.2019.00095
4. Brattsten L. B. (1983.): Cytochrome P – 450 involvement in the interactions between plant terpenes and insect herbivores. In: *Plant resistance to insects* (P. Hedin, eds), American Chemical Society, Washington, DC, 173 – 195
5. Benally, G., Lukehart, C.M. (2017.): Special issue: application of green-synthesized nanoparticles in pharmacology, parasitology and entomology. *Journal of Cluster Science*, 28(1): 1-2.
6. Daglish, G. J. (2006.): Opportunities and barriers to the adoption of new grain protectants and fumigants. *Proceedings 9 th International Working Conference on Stored Product Protection*, Sao Paolo, Brazil, pp: 209-216.
7. Duke, J.A. (1992.): *Handbook of biologically active phytochemicals and their activities database*. Boca Raton, Florida:CRC Press, Inc, ISBN 0-8493-3670-8.
8. Ebeling, W. (1971.): Sorptive dust for pest control. *Annals Review Entomology. Stored Product Research* 35, 175-182.
9. Fang L., Subramanyam B., Arthur F. H., (2002). Effectiveness of spinosad on four classes of wheat against five stored product insects. *Journal of Economic Entomology* 95, 640–650.
10. Giunti, G., Palermo, D., Laudani, F., Algeri, G.M., Campolo, O. (2019.): Repellence and acute toxicity of nano-emulsion of sweet orange essential oil toward two major grain insect pest. *Industrial Crop & Products*, 142: 111869. DOI:10.1016/j.indcrop.2019.111869.
11. Heydarzade, A., Valizadegan, O., Negahban, M., Mehrkhoud, F. (2019.): Efficacy of *Mentha spicata* and *Mentha pulegium* essential oil nanoformulation on mortality and physiology of *Tribolium castaneum* (Col.: Tenebrionidae). *J. Crop Prot.* 8(4): 501-520.
12. Isman M. B. (2000.): Plant essential oils for pest and disease management. *Crop Protection* 19: 603 – 608

13. Isman, M. B. (1997.): Neem and Other Botanical Insecticides: Barriers to Commercialization. *Phytoparasitica* 25(4): 339-344
14. Ivezić, M. (2008.): Entomologija, Kukci i ostali štetnici u ratarstvu, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku
15. Korunić, Z. (1990.): Štetnici uskladištenih poljoprivrednih proizvoda, Biologija, ekologija i suzbijanje, Izdavač Gospodarski list, Zagreb, str. 1-220
16. Korunić, Z. (2019.): sažeti prikaz pojedinih biljnih vrsta koje rastu u području s umjerenom klimom i njihove supstancije djelotvorne na skladišne štetnike. Zbornik radova seminara 31. Znanstveno-stručno-edukativnog seminara DDD i ZUPP Otpad – ekološka niša, Novigrad, 26. do 29. ožujka, 2019.
17. Korunić, Z., Rozman, V., Liška, A., Lucić, P., Hamel, D. (2020.): Trenutna i buduća uporaba biljnih insekticida. Zbornik radova seminara 32. Znanstveno-stručno-edukativnog seminara DDD i ZUPP Jedno zdravlje, Novi Vinodolski, 31. ožujka do 03. travnja 2020.
18. Lai, F., Wissing, S.A., Müller, R.H., Fadda, A.M. (2006.): *Artemisia arborescens* L. essential oil-loaded solid lipid nanoparticles for potential agricultural application: preparation and characterization. *Aaps Pharmscitech.*, 7(1): 10–18.
19. Liška, A., Cecelja, N., Lucić, P., Rozman, P. (2020.): Nanoformulacije - novo oružje u borbi protiv skladišnih štetnika. Zbornik radova seminara 32. Znanstveno-stručno-edukativnog seminara DDD i ZUPP Jedno zdravlje, Novi Vinodolski, 31. ožujka do 03. travnja 2020.
20. Maali, A., Hamed Mosavian, M.T: (2013.): Preparation and application of nanoemulsions in the last decade (2000-2010). *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34: 92-105. Doi: 10.1080/01932691.2011.648498
21. Mueller D. K. (1998.): Stored Product Protection. A Period of Transition. Chapter Pest Management in Stored Grain. Insects Limited, Inc., Indiana, USA. Printed in the United States of America
22. Rees, D.P. (1996.): Coleoptera. In: *Integrated Management of Insects in Stored Products* (Eds. Subramanyam, B., Hagstrum, D.W.), Marcel Dekker, Inc., New YorkBasel-Hong Kong, pp. 1-41.
23. Rozman, V., Korunić, Z., Liška, A. (2020): Kukci- gospodarski štetnici uskladištenih poljoprivrednih proizvoda i hrane te prepoznavanje prema nastalim štetama, Zbornik predavanja DDD tajna edukacija za izvoditelje obvezatnih mjera dezinfekcije, dezinsekcije i deratizacije i osobe u nadzoru – cjelovito (integralno) suzbijanje štetnika hrane, uskladištenih poljoprivrednih proizvoda, predmeta opće uporabe te muzejskih štetnika; Korunić, J., Zagreb, Korunić d.o.o., 2020, 21-50.

24. Rozman, V. (2011.): Rezistencija štetnika na pesticide, Zbornik predavanja DDD Trajna edukacija za izvoditelje obvezatnih mjera dezinfekcije, dezinsekcije i deratizacije i osobe u nadzoru – Osnovni principi provedbe DDD mjera u praksi, Zagreb, 63-68
25. Rozman, V., Liška, A.: Skladištenje ratarskih proizvoda, Priručnik za vježbe, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, 13. Str
26. Rajashekhar, Y., Bakthavatsalam, N., Shivanandappa, T. (2012.): Botanicals as grain protectants. Psyche, volume 2012, 13 pages. Doi: 10.1155/2012646740.
27. Shahzad, K., Manzoor, F. (2018.): Nanoformulations and their mode of action in insects: a review of biological interactions. Drug and Chemical Toxicology. <https://doi.org/10.1080/01480545.2018.1525393>.
28. Subramanyam, B.H., Hagstrum, D.W. (1996.): Resistance measurement and management. In: Integrated Management of Insects in Stored Products. (Eds. Subramanyam, B., Hagstrum, D.W.), Marcel Dekker, Inc., New York-Basel-Hong Kong, pp. 331-397.
29. Tadros, T., Izquierdo, R., Esquena, J., Solans, C. (2004.): Formation and stability of nanoemulsions. Adv. Coll. Interf. Sci., 108: 303-318.
30. Tomlin, C.D.S. (2009): Pesticide Manual (A World Compendium), Fifteenth Ed.
31. British Crop Protection Council (BCPC), Hampshire, UK
32. Wang, L., Li. X., Zhang, G., Dong, J., Eastoe, J. (2017.): Oil-in-water nanoemulsions for pesticide formulations. J. Colloid Interface Sci., 314: 230-235.
33. Wijayaratne, L.K.W., Fields, P.G. (2010): Effect of methoprene on the heat tolerance and cold tolerance of *Tribolium castaneum* (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae). Journal of Stored Products Research, 46, 166-173.
34. Yang, F.L., Li, X.G., Zhu, F., Lei, C.L. (2009.): Structural characterization of nanoparticles loaded with garlic essential oil and their insecticidal activity against *Tribolium castaneum* (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae). J. Agric. Food Chem., 57: 10156-10162.

Internet stranice:

1. <https://www.bioeterica.hr/etericno-ulje-lavandina-ili-lavanda-koja-to-nije/> 20.9.2020.
2. http://www.lavanda-lavandin.com/Karakteristike_lavande_i_lavandina.htm 20.9.2020.
3. <https://www.svijet-biljaka.hr/index.php/hr/sadnice/lavandin> 20.9.2020.
4. https://bib.irb.hr/datoteka/508537.vlatka_rozman_prepoznavanje_5.5.1.pdf 26.9.2020.

5. [file:///C:/Users/Matej/Downloads/Higijena_u_skladistima_poljoprivrednih_proizvoda%20\(2\).pdf](file:///C:/Users/Matej/Downloads/Higijena_u_skladistima_poljoprivrednih_proizvoda%20(2).pdf) 19.3.2021.
6. <https://www.hielscher.com/hr/clear-nano-emulsions-with-stuph-and-ultrasonics.htm>. 27.9.2020.
7. <file:///C:/Users/Matej/Downloads/AFZ-%20NERAL,%20NA%C4%90-20.4..pdf> 21.5.2021.
8. <https://myoffdays.com/razlika-izmedu-lavande-i-lavandina/> 21.5.2021.
9. <https://www.flickr.com/photos/coleoptera-us/32875109665/> 19.9.2020.
10. <https://www.industrytap.com/flow-meters-help-ensure-safe-dispersal-of-chemicals-when-it-comes-to-crop-conservation/33907/a207-tribolium-castaneum> 19.9.2020.
11. [file:///C:/Users/Matej/Downloads/paponja_ivan_pfos_2015_diplo_sveuc%20\(2\).pdf](file:///C:/Users/Matej/Downloads/paponja_ivan_pfos_2015_diplo_sveuc%20(2).pdf) 21.5.2021.
12. https://www.koruoils.com/store/p104/Lavandin%2C_Organic.html#/ 21.5.2021.
13. <https://www.fuseauxdelavande.com/lavande-ou-lavandin/> 21.5.2021.
14. <https://bs.wikipedia.org/wiki/Emulzija> 21.5.2021.

8.SAŽETAK

U suvremenoj poljoprivrednoj proizvodnji teži se potaknuti korištenje ekološki prihvatljivih sredstava za suzbijanje neželjenih vrsta u samom poljoprivrednom proizvodu. Cilj je istraživanja utvrditi učinkovitost Nanoformulacije (Nanosilika) na bazi eteričnog ulja lavandina i silika gela u suzbijanju kestenjastog brašnara. Formulacija u sastavu: eterično ulje lavandina 13 %, emulgator polisorbat Tween®80 5 %, silika gel Sipernat® 50 S 10 % i destilirana voda 72 %, testirana je u četiri doze (300, 500, 700 i 800 ppm). Pokus je proveden na zrnu pšenice. Najviši mortalitet iznosi 48,75 % pri dozi od 500 ppm nakon 14 dana ekspozicije. Inhibicija potomstva F1 generacije tretiranih odraslih roditelja kreće se u rasponu od 32,25 % do 72,14 %. Za postizanje bolje učinkovitosti potrebno je ispitati druge omjere u sastavu aktivnih tvari formulacije te uzeti u obzir i druge aromatične biljne vrste s dokazanim insekticidnim djelovanjem.

Ključne riječi: eterično ulje, lavandin, silika gel, kestenjasti brašnar, insekticidno djelovanje, nanoformulacija

9. SUMMARY

Nowadays, in modern agricultural production eco-friendly products are tends to be encouraged for use in controlling of harmful species in agricultural product itself. The aim of the research is to determine the effectiveness of nanoformulation (Nanosilica) based on lavender essential oil and silica gel in controlling red flour beetle. The formulation consisting of lavender essential oil (13%), Tween®80 polysorbate emulsifier (5%), Sipernat® 50 S silica gel (10%) and distilled water (72%) has been tested in four doses (300, 500, 700 and 800 ppm). The experiment has been conducted on wheat grains. The highest mortality rate at a dose of 500 ppm 14 days after the exposure was 48.75%. The inhibition of F1 generation offspring of treated adult parents ranged from 32.25% to 72.14%. In order to achieve better effectiveness, it is necessary to examine different ratios of the active substances in the formulation and to take other aromatic plant species with proven insecticidal action into consideration.

Keywords: essential oil, lavender, silica gel, red flour beetle, insecticidal activity, nanoformulation

10. POPIS TABLICA

Tablica 1. Mortalitet imaga <i>Tribolium castaneum</i> nakon 7 i 14 dana ekspozicije u tretiranom zrnu pšenice s formulacijom Nanosilika.....	20
Tablica 2. Potomstvo F1 generacije <i>Tribolium castaneum</i> nakon izlaganja roditelja tretiranoj pšenici s formulacijom Nanosilika.....	21
Tablica 3. Promjena u masi pšenice, u kontrolnim uzorcima i u tretiranoj pšenici u odnosu na početnu masu pšenice.....	22

11. POPIS SLIKA

Slika 1. Kestenjasti brašnar.....	5
Slika 2. Kestenjasti brašnar na zrnatim proizvodima.....	6
Slika 3. Slika 3. Ličinka <i>Tribolium castaneum</i>	6
Slika 4. Lavandin.....	12
Slika 5. Razlika između lavande i lavandina.....	13
Slika 6. Shematski prikaz Nano emulzije ulja u vodi.....	16

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Diplomski rad

Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek

Sveučilišni diplomski studij, smjer Zaštita bilja

NANOFORMULACIJA NA BAZI LAVANDINA I SILIKA GELA U SUZBIJANJU KESTENJASTOG BRAŠNARA (*TRIBOLIUM CASTANEUM HERBST*)

Ana Milosavljević

Sažetak:

U suvremenoj poljoprivrednoj proizvodnji teži se potaknuti korištenje ekološki prihvatljivih sredstava za suzbijanje neželjenih vrsta u samom poljoprivrednom proizvodu. Cilj je istraživanja utvrditi učinkovitost Nanoformulacije (Nanosilika) na bazi eteričnog ulja lavandina i silika gela u suzbijanju kestenjastog brašnara. Formulacija u sastavu: eterično ulje lavandina 13 %, emulgator polisorbat Tween®80 5 %, silika gel Sipernat® 50 S 10 % i destilirana voda 72 %, testirana je u četiri doze (300, 500, 700 i 800 ppm). Pokus je proveden na zrnu pšenice. Najviši mortalitet iznosi 48,75 % pri dozi od 500 ppm nakon 14 dana ekspozicije. Inhibicija potomstva F1 generacije tretiranih odraslih roditelja kreće se u rasponu od 32,25 % do 72,14 %. Za postizanje bolje učinkovitosti potrebno je ispitati druge omjere u sastavu aktivnih tvari formulacije te uzeti u obzir i druge aromatične biljne vrste s dokazanim insekticidnim djelovanjem.

Rad je izrađen pri: Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Anita Liška

Broj stranica: 31

Broj grafikona i slika: 6

Broj tablica: 3

Broj literaturnih navoda: 34

Broj priloga: 2

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: eterično ulje, lavandin, silika gel, kestenjasti brašnar, insekticidno djelovanje, nanoformulacija

Datum obrane: 12.7.2021.

Stručno povjerenstvo za obranu:

1. dr. sc. Pavo Lucić, predsjednik

2. izv. prof. dr. sc. Anita Liška, mentor

3. prof. dr. sc. Vlatka Rozman, član

Rad je pohranjen u: Knjižnica Fakulteta agrobiotehničkih znanosti u Osijeku, Sveučilištu u Osijeku, Vladimira Preloga 1

BASIC DOCUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek
University Graduate Studies, Plant protection

Graduate thesis

NANOFORMULATIONS BASED ON LAVENDER AND SILICA GEL IN SUPPRESSION OF RED FLOUR
BEETLE (TRIBOLIUM CASTANEUM HERBST)

Ana Milosavljević

Abstract: Nowadays, in modern agricultural production eco-friendly products are tends to be encouraged for use in controlling of harmful species in agricultural product itself. The aim of the research is to determine the effectiveness of nanoformulation (Nanosilica) based on lavender essential oil and silica gel in controlling red flour beetle. The formulation consisting of lavender essential oil (13%), Tween®80 polysorbate emulsifier (5%), Sipernat® 50 S silica gel (10%) and distilled water (72%) has been tested in four doses (300, 500, 700 and 800 ppm). The experiment has been conducted on wheat grains. The highest mortality rate at a dose of 500 ppm 14 days after the exposure was 48.75%. The inhibition of F1 generation offspring of treated adult parents ranged from 32.25% to 72.14%. In order to achieve better effectiveness, it is necessary to examine different ratios of the active substances in the formulation and to take other aromatic plant species with proven insecticidal action into consideration.

Thesis performed at: Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek

Mentor: Associate professor Anita Liška

Number of pages: 31

Number of figures: 6

Number of tables: 3

Number of references: 34

Number of appendices: 2

Original in: Croatian

Key words: essential oil, lavender, silica gel, red flour beetle, insecticidal activity, nanoformulation

Thesis defended on date: 12.7.2021.

Reviewers:

1. PhD Pavo Lucić, chair
2. PhD Anita Liška, associate professor, mentor
3. PhD Vlatka Rozman, full professor, member

Thesis deposited at: Library, Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Kralja Petra Svačića 1d