

DJELOTVORNOST DIJATOMEJSKE ZEMLJE I MJEŠAVINA DIJATOMEJSKE ZEMLJE I PIRETRINA

Irma Kalinović ⁽¹⁾, Z. Korunić ⁽²⁾, Vlatka Rozman ⁽¹⁾, Anita Liška ⁽¹⁾

Izvorni znanstveni članak
Original scientific paper

SAŽETAK

U radu su prikazani rezultati laboratorijskih pokusa na uskladištenoj mekanoj pšenici infestiranoj s dvije vrste skladišnih kukaca: rižin žižak - *Sitophilus oryzae* L. i kestenjasti brašnar - *Tribolium castaneum* Herbst., obrađenoj kombinacijama mješavina dijatomejske zemlje (DZ) i piretrina (Diatect V, Diatect II, Bug-B-Gon, Perma-Guard D-20) i DZ bez piretrina (Protect-It, Perma-Guard i DZ iz Hrvatske). Rezultati su pokazali opravdanost mješavina DZ i piretrina, jer su značajno djelotvornije na test kukce u odnosu na DZ bez piretrina. S obzirom na to da Hrvatska ima nalazišta DZ-a i autohtoni buhač, moguće je mješavinom DZ i piretrina razviti ekološko prihvatljiv hrvatski insekticid za domaće potrebe, a, isto tako, i za izvoz u druge zemlje.

Ključne riječi: dijatomejska zemlja, piretrin, insekticidi, skladišni štetnici

UVOD

Prirodna dijatomejska zemlja (DZ) već je dugo vremena u uporabi kao insekticid, primarno u zaštiti uskladištenih poljoprivrednih proizvoda, zbog svoje vrlo niske otrovnosti za toplokrvne organizme, praktično bezopasnih ostataka na obrađenim proizvodima i zbog dugotrajnoga djelovanja na kukce (Subramanyam i Roesli, 2000.). U svijetu su u uporabi brojne formulacije DZ-a (Insecto, Protect-It, Perma-Guard, Dryacide, Keep Dry, Protector, SilicoSec, itd.) (Korunić, 1998.; Subramanyam i Roesli, 2000.). Međutim, zbog određenih fizikalnih značajki DZ-a i potrebe za uporabom veće mase prašiva za suzbijanje kukaca, DZ ima značajan negativni utjecaj na smanjenje kakvoće zrnene robe (Korunić i sur., 1998.). Stoga je bilo potrebno pronaći načine da se DZ može primijeniti u nižim djelotvornim dozama te, tako, umanjiti negativne utjecaje na obrađenu robu.

Smanjenje doza DZ-a moguće je miješanjem DZ-a s drugim prirodnim supstancama male ili zanemarive otrovnosti za toplokrvne organizme (Korunić, 1998.; Athanassiou i sur., 2006.; Korunić, 2007.; Athanassiou i Korunić, 2007.). Danas u uporabi u svijetu postoje formulacije mješavina DZ-a s ekstraktom iz cvjetova biljke dalmatinskoga buhača *Chrysanthemum cinerariaefolium* Vis., poznatoga pod imenom piretrin. Biljka buhač uzgaja se primarno zbog ekstrakcije piretrina iz cvjetova.

Piretrin se koristi kao insekticid više od 100 godina, a od druge polovice 20. stoljeća dodaje se sinergist piperonil butoksid (PBO) da bi se poboljšalo djelovanje piretrina (Etoxnet, 1994.). Poznate su te formulacije mješavina DZ-a i piretrina: Diacide Home Guard, Diatect V, Diatect II, Bug-B-Gon i Perma-Guard D-20, Perma Guard 21 (Korunić, 1998.). Mješavina DZ-a i piretrina sadrži spojeve prirodnoga podrijetla, vrlo male, gotovo zanemarujuće otrovnosti za toplokrvne životinje i djelotvorne

na brojne vrste kukaca, uključujući i skladišne kukce. U Hrvatskoj su obavljena preliminarna istraživanja s uzorcima DZ-a, pronađenih u okolici Zagreba, i utvrđeno je da je djelotvornost hrvatskoga DZ-a slična djelotvornosti upotrebljivanih formulacija DZ-a iz svijeta (Korunić i sur., 2009.). Stoga je osnovni cilj istraživanja usporedba djelotvornosti nekoliko formulacija DZ-a, uključujući DZ iz Hrvatske, s formulacijama mješavina DZ-a i piretrina koje se danas nalaze u uporabi u svijetu. Ako rezultati djelotvornosti potvrde da su mješavine formulacije protiv skladišnih kukaca znatno bolje od uporabe samoga DZ-a i da postoji mogućnost smanjenja neprihvatljivo viših doza uporabe DZ-a, tada

(1) Prof.dr.sc. Irma Kalinović, prof.dr.sc. Vlatka Rozman, dr.sc. Anita Liška - Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Trg Sv. Trojstva 3, 31000 Osijek, Hrvatska, (2) Dr.sc. Zlatko Korunić (zkorunic@rogers.com) - Diatom Research and Consulting Inc., 14 Tidedfall Dr. Toronto, ON, M1W 1J2, Canada

bi se nastavilo s istraživanjima mogućnosti razvoja prirodne insekticidne formulacije, koristeći hrvatski DZ i piretrin. To bi mogao biti novi prirodni, ekološki prihvatljiv insekticid za domaće potrebe, a isto tako i za izvoz u druge zemlje.

MATERIJAL I METODE

Test kukci

U pokusu smo koristili sljedeće vrste kukaca: rižin žižak - *Sitophilus oryzae* (L.) i kestenjasti brašnar - *Tribolium castaneum* (Herbst). Kukci su uzgajani u laboratoriju tijekom više godina pri temperaturi 30 ± 1 °C, i relativnoj vlazi zraka od $65 \pm 5\%$. Odrasli kukci korišteni u pokusu bili su starosti 2 do 4 tjedna.

Formulacije insekticida:

- Diatect V – registriran u SAD-u; sadrži DZ i 0.5% piretrina (formulacija bez PBO-a)
- Diatect II – registriran u SAD-u; sadrži DZ, 0.2% piretrina i 1% PBO-a
- Bug-B-Gon - registriran u Kanadi; sadrži DZ, 0.2% piretrina i 1% PBO-a
- Perma -Guard D-20 – registriran u SAD-u; sadrži DZ, 0.2% piretrina i 1% PBO-a
- Protect-It – pojačana formulacija DZ-a registriranoga u Kanadi, Hrvatskoj i drugim državama; sadrži 90% DZ i 10% silika gela
- Perma-Guard – registriran u SAD-u i drugim državama; sadrži 100% DZ-a
- hrvatski DZ; sadrži 100% DZ-a (čestice manje od 45 μm).

DZ je u formulacijama iz različitih izvora. Međutim, formulacije Perma-Guard D-20 i Perma-Guard sadrže istu DZ. Isto tako, Diatect V i Diatect II sadrže istu DZ.

Kod primijenjene doze od 300 ppm ili 300 grama na 1000 kg zrnene robe, formulacija Diatect V, bez PBO-a, sadržavala je 1.5 g djelatne tvari piretrina i gotovo 300 grama DZ-a, dok je u drugim mješavinama DZ-a, piretrina i PBO-a bilo 0.6 g djelatne tvari piretrina.

Opis metode

Dozom od 300 mg/kg (300 ppm ili 300 grama na 1000 kg zrnene robe) svake pojedine formulacije izmiješano je 300 g neinfestirane pročišćene pšenice vlage 13%. Nakon miješanja, 300 gramski je uzorak bio podijeljen u 3 poduzorka od 100 grama (3 ponavljanja). Pšenica koja nije bila miješana s formulacijama DZ-a i/ili piretrina služila je za utvrđivanje učinkovitosti kao kontrolni uzorak (3 ponavljanja). Svako ponavljanje postavljeno je u staklenke od 500 ml s tretiranom pšenicom i 50 odraslih kukaca. Test je postavljen dva puta, posebno za svaku testiranu vrstu (rižinoga žižka i kestenjastoga brašnara). Staklenke (ponavljanja) tijekom su čitavoga pokusa, od postavljanja kukaca u njih do zadnje ocjene rezultata, bile u klima komori na 30 ± 1 °C i $70 \pm 5\%$ r.v. Učinkovitost testiranih formulacija brojanjem živih i mrtvih kukaca u svakoj repeticiji bila je ocjenjivana nakon 2, 3 i 6 dana, dok je nakon 41 dana brojanjem potomstva dobivenog od preživjelih kukaca iz tretmana određivana učinkovitost.

Statistička analiza

Rezultati su obrađeni metodom One Way ANOVA (Tukey test). $P=0.05$; $n=3$. Srednje vrijednosti u tablicama u stupcu označene istim slovima nisu značajno (signifikantno) različite (SAS/STAT software 9.1.3.).

REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati pokusa prikazani su u Tablicama, 1.-4.

Tablica 1. Djelotvornost različitih formulacija insekticida nakon 2 dana

Table 1. The effectiveness of different formulations of insecticides after 2 days

Formulacija Formulation	Doza (ppm) Dose (ppm)	Smrtnost nakon 2 dana (%) \pm std. dev.** Mortality after 2 days (%) \pm std. dev.**	
		S. oryzae	T. castaneum
Kontrola (bez tretmana) untreated	0	1.3 \pm 2.3 a	0.0 \pm 0.0 a
Diatect V - 1.5 ppm Py*; bez PBO Diatect V - 1.5 ppm Py*; without PBO	300	8.0 \pm 0.0 a	0.0 \pm 0.0 a
Diatect II - 0.6 ppm Py*; Diatect II - 0.6 ppm Py*;	300	64.4 \pm 2.0 c	12.9 \pm 4.0 ab
Perma Guard D-20 - 0.6 ppm Py* Perma Guard D-20 - 0.6 ppm Py*	300	74.6 \pm 6.2 c	7.9 \pm 8.0 ab
Bug-B-Gon - 0.6 ppm Py* Bug-B-Gon - 0.6 ppm Py*	300	69.0 \pm 10.6 c	19.1 \pm 8.2 b
Perma Guard Perma Guard	300	2.6 \pm 2.3 a	0.0 \pm 0.0 a
Protect-It	300	49.4 \pm 5.4 b	22.5 \pm 11.8 b
hrvatski DZ; čestice manje od 45 μm Croatian DE; particles smaller than 45 μm	300	31.3 \pm 2.3 b	7.0 \pm 0.6 ab

*Py = piretrin (pyrethrin); ** prosječne vrijednosti u stupcima s istim slovom nisu statistički značajne (Tukey test, $P = 0,05$) (means in the columns followed by the same letter are not significantly different (Tukey test, $P = 0.05$))

Tablica 2. Djelotvornost različitih formulacija insekticida nakon 3 dana

Table 2. The effectiveness of different formulations of insecticides after 3 days

Formulacija Formulation	Doza (ppm) Dose (ppm)	Smrtnost nakon 3 dana (%) ± std. dev.** Mortality after 3 days (%) ± std. dev.**	
		<i>S. oryzae</i>	<i>T. castaneum</i>
Kontrola (bez tretmana) <i>untreated</i>	0	1.3 ± 2.3 a	0.0 ± 0.0 a
Diatect V - 1.5 ppm Py*; bez PBO <i>Diatect V - 1.5 ppm Py*; without PBO</i>	300	21.3 ± 9.8 b	2.6 ± 2.3 ab
Diatect II - 0.6 ppm Py*; <i>Diatect II - 0.6 ppm Py*;</i>	300	94.9 ± 2.8 d	37.3 ± 9.2 cd
Perma Guard D-20 - 0.6 ppm Py* <i>Perma Guard D-20 - 0.6 ppm Py*</i>	300	97.3 ± 4.6 d	21.3 ± 10.0 cd
Bug-B-Gon - 0.6 ppm Py* <i>Bug-B-Gon - 0.6 ppm Py*</i>	300	96.3 ± 3.7 d	36.0 ± 14.4 cd
Perma Guard <i>Perma Guard</i>	300	16.0 ± 10.5 ab	0.0 ± 0.0 a
Protect-It <i>Protect-It</i>	300	90.8 ± 10.3 d	41.7 ± 17.3 d
hrvatski DZ; čestice manje od 45 µm <i>Croatian DE; particles smaller than 45 µm</i>	300	47.0 ± 2.0 c	11.3 ± 0.6 c

*Py = piretrin (pyrethrin); ** prosječne vrijednosti u kolonama s istim slovom nisu statistički značajne (Tukey test, $P = 0,05$) (means in the columns followed by the same letters are not significantly different (Tukey test, $P = 0.05$))

Tablica 3. Djelotvornost različitih formulacija insekticida nakon 6 dana

Table 3. The effectiveness of different formulations of insecticides after 6 days

Formulacija Formulation	Doza (ppm) Dose (ppm)	Smrtnost nakon 6 dana (%) ± std. dev.** Mortality after 6 days (%) ± std. dev.**	
		<i>S. oryzae</i>	<i>T. castaneum</i>
Kontrola (bez tretmana) <i>untreated</i>	0	9.3 ± 9.2 a	2.6 ± 4.6 a
Diatect V - 1.5 ppm Py*; bez PBO <i>Diatect V - 1.5 ppm Py*; without PBO</i>	300	62.6 ± 18.9 b	4.0 ± 0.0 a
Diatect II - 0.6 ppm Py*; <i>Diatect II - 0.6 ppm Py*;</i>	300	100.0 ± 0.0 c	67.9 ± 2.5 d
Perma Guard D-20 - 0.6 ppm Py* <i>Perma Guard D-20 - 0.6 ppm Py*</i>	300	100.0 ± 0.0 c	47.2 ± 7.6 c
Bug-B-Gon - 0.6 ppm Py* <i>Bug-B-Gon - 0.6 ppm Py*</i>	300	100.0 ± 0.0 c	83.8 ± 5.3 e
Perma Guard <i>Perma Guard</i>	300	61.3 ± 16.1 b	4.0 ± 4.0 a
Protect-It <i>Protect-It</i>	300	100.0 ± 0.0 c	90.5 ± 6.5 e
Hrvatska DZ; čestice manje od 45 µm <i>Croatian DE; particles smaller than 45 µm</i>	300	65.7 ± 0.6	31.8 ± 0.3 b

*Py = piretrin (pyrethrin); ** prosječne vrijednosti u kolonama s istim slovom nisu statistički značajne (Tukey test, $P = 0,05$) (means in the columns followed by the same letters are not significantly different (Tukey test, $P = 0.05$))

Tablica 4. Potomstvo *S. oryzae* i *T. castaneum* nakon 41 danTable 4. *S. oryzae* and *T. castaneum* progeny after 41 days

Formulacija (Formulation)	Doza (ppm) Dose (ppm)	Broj potomaka (kornjaša) nakon 41 dan ($\bar{X} \pm \text{std. dev.}$)** Number of progeny (adult) after 41 days ($\bar{X} \pm \text{std. dev.}$)**	
		<i>S. oryzae</i>	<i>T. castaneum</i>
Kontrola (bez tretmana) <i>untreated</i>	0	206.7 \pm 12.5 a	20.3 \pm 11.6 a
Diatect V - 1.5 ppm Py*; bez PBO <i>Diatect V - 1.5 ppm Py*; without PBO</i>	300	43.6 \pm 14.6 bc	1.3 \pm 1.5 b
Diatect II - 0.6 ppm Py*; <i>Diatect II - 0.6 ppm Py*;</i>	300	0.0 \pm 0.0 d	3.0 \pm 2.0 b
Perma Guard D-20 - 0.6 ppm Py* <i>Perma Guard D-20 - 0.6 ppm Py*</i>	300	0.0 \pm 0.0 d	1.3 \pm 0.5 b
Bug-B-Gon - 0.6 ppm Py* <i>Bug-B-Gon - 0.6 ppm Py*</i>	300	0.0 \pm 0.0 d	0.0 \pm 0.0 b
Perma Guard <i>Perma Guard</i>	300	69.6 \pm 8.6 b	2.3 \pm 2.0 b
Protect-It <i>Protect-It</i>	300	28.6 \pm 8.6 c	2.0 \pm 2.0 b
Hrvatska DZ; čestice manje od 45 μ m <i>Croatian DE; particles smaller than 45 μm</i>	300	43.0 \pm 4.0 bc	1.0 \pm 1.0 b

*Py = piretrin (*pyrethrin*); ** prosječne vrijednosti u kolonama s istim slovom nisu statistički značajne (Tukey test, $P = 0,05$) (means in the columns followed by the same letters are not significantly different (Tukey test, $P = 0.05$))

S obzirom na signifikantnu razliku u djelotvornosti formulacija Diatect V i Diatect II, vidljivo je da formulacije piretrinskih insekticida moraju sadržavati synergist piperonil butoksid (PBO) ili supstancu sa sličnim djelovanjem kao PBO. Formulacija Diatect V koja ne sadrži PBO, primijenjena u koncentraciji od 1.5 ppm djelatne tvari piretrina, bila je znatno manje djelotvorna od formulacija piretrina koje sadrže PBO i svega 0.6 ppm djelatne tvari piretrina (Tablice 1., 2. i 3.). Protect-It je insekticid na osnovi DZ-a čija je djelotvornost pojačana miješanjem sa silika gelom, istom supstancijom koju sadržava prirodni DZ; amorfni silicijski dioksid (Korunić i Fields, 1995.). To je osnovni razlog da nema neke značajne razlike u djelotvornosti Protect-It i ostalih formulacija koje sadrže piretrin i PBO na odrasle insekte rižinoga žiška. Međutim, djelovanje Protect-It na pojavu potomstva rižinoga žiška signifikantno je slabije u odnosu na djelovanje mješavina DZ-a i piretrina, vjerojatno zbog paralizirajućeg učinka piretrina na odrasle kukce te time sprječavanje odlaganja jaja u zrna pšenice (Tablica 4.). Jedina iznimka je Diatect V koji nema PBO pa mu je djelotvornost znatno niža i usporediva s djelovanjem Perma-Guard formulacije i hrvatskim DZ-om (Tablice 1., 2., 3. i 4.). Uspoređujući rezultate između testiranih vrsta, uočljiva je veća učinkovitost testiranih formulacija na rižinoga žiška u odnosu na kestenjastoga brašnara. Formulacije mješavine DZ-a i piretrina i PBO-a, bile su signifikantno djelotvornije na kukce, u usporedbi s djelotvornošću formulacija DZ-a Perma-Guard i hrvatskoga DZ-a primijenjenoga u istoj dozi. Taj je rezultat dobar pokazatelj da je s dobrom mješavinom DZ-a i piretrina s PBO, odnosno s pronalaze-

njem optimalnih omjera supstancija u formulaciji, moguće znatno povećati djelotvornost formulacije te tako smanjiti dozu uporabe DZ-a. S time bi se znatno umanjili negativni učinci koje uzrokuje DZ kad je primijenjen u većim dozama na zrnoj robi (Korunić i sur., 1998.).

ZAKLJUČAK

Rezultati istraživanja učinkovitosti formulacija na *S. oryzae* i *T. castaneum* pokazuju da je moguće razviti dobru prirodnu formulaciju upotrebom prirodnih supstanci, piretrinom i DZ-om koji postoje u Hrvatskoj. Stoga daljnja istraživanja treba usmjeriti u pronalaznja daljnjih naslaga djelotvornoga DZ-a u Hrvatskoj i oživotvorenju domaće komercijalne proizvodnje dalmatinskoga buhača. Razvojem djelotvorne mješavine DZ-a i piretrina, imali bismo novi hrvatski, prirodni, ekološki prihvatljiv proizvod za domaće potrebe, a isto tako i za izvoz u druge zemlje.

ZAHVALA

Ovo je istraživanje financiralo MZOŠ u sklopu projekta – Br. 079-0790570-0427.

LITERATURA

1. Athanassiou, C.G., Korunić, Z., Kavallieratos, N.G., Peteinatos, G.G., Boukouvala, M.C., Mikeli, N.H. (2006): New trends in the use of diatomaceous earth against stored-grain insects. In: Proceedings of the 9th International Conference on Stored-Product Protection. ABRAPOS, Campinas, Brazil: 730-740.

2. Athanassiou, C.G., Korunić, Z. (2007): Evaluation of two new diatomaceous earth formulations, enhanced with abamectin and bitterbarkomycin, against four stored-grain beetle species. *Journal of Stored Products Research*, 43(4): 468-473.
3. EXTTOXNET - Extension Toxicology Network (1994): Pyrethrins. Publication Date: 3/94 <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/exttoxnet/pyrethrins-ziram/pyrethrins-ext.html>
4. Korunić, Z. (1998): Diatomaceous earths, a group of natural insecticides (Review article). *Journal of Stored Products Research*, 34(2-3): 87-97.
5. Korunić, Z. (2007): Joint action of ready to use insecticide mixture of plant extract bitterbarkomycin and diatomaceous earth to control stored grain insects. In: Z. Korunić (Ed), *Proceedings Seminar DDD i ZUPP 2007 – Disinfection, Disinfestation and Deratization and Protection of Stored Agricultural Products*. 28-30 March 2007, Dubrovnik, Croatia, Published by "Korunić" d.o.o, Zagreb, Croatia: 375-387.
6. Korunić, Z., Fields, P.G. (1995): Diatomaceous earth insecticidal composition. 1995 United States Patent 5773017.
7. Korunić Z., Cenkowski, S., Fields P. (1998): Grain bulk density as affected by diatomaceous earth and application method. *Postharvest Biology and Technology*, 13: 81-89.
8. Korunić, Z., Rozman, V., Halamić, J., Kalinović, I., Hamel, D. (2009): Insecticide potential of diatomaceous earth from Croatia. *Book of Abstract of Conference Working group Integrated Protection of Stored Products – IOBC/OILB*. June 29 – July 2, 2009. Campobasso, Università Degli Studi del Molise, Italy: 55.
9. SAS/STAT Software, 9.1.3. SAS System for Windows, 2002-2003. SAS Institute Inc. Cary, NC, USA.
10. Subramanyam, Bh., Roesli, R. (2000): Inert dusts. In: *Alternatives to Pesticides in Stored-Product IPM*. Edited by Subramanyam Bh and Hagstrum D. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht: 321-373.

EFFECTIVENESS OF PURE DIATOMACEOUS EARTH AND DIFFERENT MIXTURES OF DIATOMACEOUS EARTH WITH PYRETHRINS

SUMMARY

*This study shows results of laboratory experiments on stored soft white wheat infested with two stored pest species: rice weevil - *Sitophilus oryzae* (L.), and red flour beetle - *Tribolium castaneum* (Herbst), treated with different mixtures of Diatomaceous earth (DE) and pyrethrins (Diatect V, Diatect II, Bug-B-Gon, Perma-Guard D-20), and DE without pyrethrins (Protect-It, Perma-Guard and DE from Croatia). The obtained results confirmed that the mixture of DE and pyrethrin and PBO is useful against test-insects and generated significantly higher effectiveness when compared with the results obtained with DE without pyrethrins. Due to the fact that Croatia has the sources of good DE and indigenous Dalmatian pyrethrum, it is possible to develop and produce safe, natural and ecologically acceptable Croatian insecticide by using mixture of DE and pyrethrins, for domestic market and export.*

Key-words: *Diatomaceous earth, pyrethrin, insecticides, stored pests*

(Primljeno 14. travnja 2011.; prihvaćeno 02. studenoga 2011. - Received on 14 April 2011; accepted on 2 November 2011)