

# **Zeoliti i njihova primjena u zaštiti bilja**

Zeolites and Their Application in Plant Protection

**Baričević, M., Vrandečić, K., Zorica, M., Kos, T.**

**Poljoprivreda / Agriculture**

ISSN: 1848-8080 (Online)

ISSN: 1330-7142 (Print)

<https://doi.org/10.18047/poljo.29.2.5>



**Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek, Poljoprivredni institut Osijek**

Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek, Agricultural Institute Osijek

# ZEOLITI I NJIHOVA PRIMJENA U ZAŠTITI BILJA

Baričević, M.<sup>(1)</sup>, Vrandečić, K.<sup>(1)</sup>, Zorica, M.<sup>(2)</sup>, Kos, T.<sup>(2)</sup>

Pregledni znanstveni članak

Scientific review

## SAŽETAK

*Zeoliti su velika skupina aluminosilikatnih minerala koji se pojavljuju u nemetamorfornim stijenama ili ih sintetizira čovjek. Posljednjih godina raste interes za korištenje zeolita u poljoprivrednoj proizvodnji prvenstveno jer su ekološki prihvatljivi. Koriste se u zaštiti bilja od kukaca na otvorenim površinama, ali i u skladištima. Provode se istraživanja djelotvornosti zeolita u suzbijanju jaja, ličinki i odraslih jedinki kukaca, uzročnika biljnih bolesti i korova. Kretanje kukaca po tretiranim dijelovima biljke je otežano jer se čestice zeolita hvataju za dlačice, pa im je ishrana otežana te u konačnici dolazi do ugibanja. Zeoliti bogati aluminijem većinom se koriste kao sredstva za isušivanje površinskih dijelova biljke s obzirom na to da je za nastanak infekcije koje uzrokuju gljive i bakterije potrebna voda, ili se na površini lista stvara tanki sloj koji sprječava klijanje spora i razvoj određene biljne bolesti. Zeoliti imaju mogućnost sporoga otpuštanja, te stoga osiguravaju da aktivna tvar herbicida ima trajniju učinkovitost, pa se smanjuje potencijal ispiranja i onečišćenja okoliša.*

**Ključne riječi:** aluminosilikati, ekološki prihvatljivo suzbijanje, štetni organizmi, zaštita bilja, zeoliti

## UVOD

Danas je konvencionalna poljoprivreda (KP) prevladavajući sustav proizvodnje hrane (Mie i sur., 2017.). Analizom principa i ciljeva suvremene održive poljoprivrede potrebno je restrukturiranje poljoprivredno-prehrambenoga sektora. Krajnja je svrha proizvesti odgovarajuće količine hrane uz osiguranje kvalitete te dugoročno očuvanje prirodnih resursa i sigurnosti potrošača. Ovaj se cilj može postići poštovanjem određenih preduvjeta, uključujući uvođenje i prilagodbu novih tehnologija i poboljšanu produktivnost i mogućnosti sustava, u kombinaciji sa smanjenom primjenom pesticida (FAO, 2017.). U tome smislu, integrirano upravljanje štetnim organizmima (eng. *Integrated Pest Management*, IPM) i organski uzgoj nude alternativne pristupe, s održivom zaštitom bilja u odnosu na KP. Danas je IPM standard, i kao primarni cilj ima smanjiti primjenu kemijski sintetiziranih sredstava za zaštitu bilja (SZB) i poboljšati održivost poljoprivrede (Directive 2009/128/EC). Zbog toga razloga bilježi se trend pada registracije djelatnih tvari kemijskoga podrijetla na svjetskoj razini, te je sve veći broj odobrenja djelatnih tvari koje su prirodnoga podrijetla (Matić, 2020.).

Pojam „održivost“ u poljoprivredi opisuje nužnost zadovoljenja potrebe za hranom rastuće populacije ljudi, uz pretpostavku minimalnoga utjecaja na okoliš i ljude i postizanje profitabilnosti za proizvođače (UC Davis,

2021.). Procjena održivosti u poljoprivrednome sektoru je nejasna i izazovna (Binder i sur., 2010.; De Olde i sur., 2016.), ali ipak postoji konsenzus da bi se održivost poljoprivrede, prema definiciji, trebala baviti ekološkim, ekonomskim i društvenim pitanjima (Pham i Smith, 2014.). Europska unija uvela je 1962. zajedničku poljoprivrednu politiku (eng. *Common Agricultural Policy*, CAP) kao politički instrument koji se danas provodi i koji se bavi svima trima aspektima održivosti u poljoprivredi (Recanati i sur., 2019.), uključujući upotrebu SZB-a provedbom Europskoga zelenog plana i strategije „Od polja do stola“ (European Commission, 2021.a). Glede cilja održivoga prehrambenog sustava, potpore Komisije Europske unije predviđene su za određene aktivnosti u okviru strategije „Od polja do stola“. Aktivnosti se očituju kao mjere za smanjenje upotrebe kemijski sintetiziranih SZB-a za 50 % i jačanje sektora organske poljoprivrede, s ciljem da se do 2030. od ukupnoga poljoprivrednog zemljišta njegovih 25 % koristi za organsku poljoprivredu (European Commission 2021.b).

(1) Magdalena Baričević, mag. ing. agr. (mbaricevi@unizd.hr), prof. dr. sc. Karolina Vrandečić – Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek, Vladimira Preloga 1, 31000 Osijek, Hrvatska, (2) Marko Zorica, mag. ing. agr., izv. prof. dr. sc. Tomislav Kos – Sveučilište u Zadru, Odjel za ekologiju, agronomiju i akvakulturu, Trg Kneza Višeslava 9, 23000 Zadar, Hrvatska

SZB-i su pridonijeli značajnomu porastu suvremene proizvodnje hrane i zapravo je njihova primjena okosnica zaštite bilja u razvijenim zemljama, a ujedno pridonose industrijalizaciji proizvodnje (Farmer, 1986.; Magarey i sur., 2019.; Nishimoto, 2019.).

Štetnici, biljni patogeni i korovi odgovorni su za većinu gubitaka povezanih s poljoprivrednim usjevima bilo u polju bilo u skladištu. Štoviše, zbog neselektivne upotrebe kemijski sintetiziranih SZB-a, tijekom godina se pojavilo nekoliko problema, poput otpornosti štetnih organizama i onečišćenja okoliša, točnije vode, zraka i tla. Stoga, kako bi se poboljšala učinkovitost proizvodnje i smanjila kriza hrane na održiv način uz očuvanje zdravlja potrošača, SZB-i prirodno podrijetla mogu biti zelena alternativa onim sintetičkim. Oni su jeftiniji, biorazgradivi i ekološki prihvatljivi te djeluju na štetne organizme preko nekoliko mehanizama djelovanja na specifičan način, što sugerira da su manje opasni za ljude i okoliš (Souto i sur., 2021.).

U tome kontekstu, uzgoj bilja uz primjenu zeolita, koji su sveprisutni i ekološki prihvatljivi, privukao je pozornost u nedavnoj prošlosti. Zeoliti su jedan od najčešćih minerala koji se pojavljuju u sedimentnim stijenama (Gali, 2011.). Prirodne zeolite istraživači i mineralozi nazivaju „čarobnom stijenom“. Zahvaljujući multidisciplinarnim prednostima, zeoliti se uvode u poljoprivredne aktivnosti, i to široko (Mondal i sur., 2021.). Koriste se, dakle, naširoko, uključujući sljedeće: poboljšavanje svojstava tla, kao dodatci prehrani u hranidbi životinja, primjenjuju se u zaštiti bilja te se rabe kao hidroponski (zeoponski) supstrat za uzgoj biljaka (Mumpton, 1999.).

Zbog klasifikacije zeolita od strane Međunarodne agencije za istraživanje raka (eng. *International Agency for Research on Cancer*, IARC) kao „netoksične“ i zbog klasifikacije Uprave za hranu i lijekove (eng. *Food and Drug Administration*, FDA) kao „sigurne“ za ljudsku prehranu, zeoliti se intenzivno koriste u poljoprivredi (Ceri i sur., 2016.). Korištenje minerala poput zeolita u poljoprivredi privlači veliku pozornost zbog njihovih jedinstvenih fizikalnih i kemijskih svojstava (Kesraoui-Ouki i sur., 1994.).

Cilj je ovoga preglednog rada definirati zeolite, pojasniti njihovu kemijsku strukturu i podijeliti ih prema njoj te ih pozicionirati u zaštiti bilja s obzirom na prednosti i nedostatke u primjeni kod suzbijanja štetnih organizama.

## POJAM ZEOLIT I NJEGOVE DEFINICIJE

Otkriće prirodnih zeolita otvorilo je važno poglavlje u sektoru mineralogije zahvaljujući njihovim zanimljivim površinskim i strukturnim svojstvima, koja su iskorištena u mnogim područjima: poljoprivredi, industrijskoj tehnologiji, stočarstvu, kozmetičkoj i biotehnološkoj industriji (Mahesh i sur., 2018.).

Prirodni zeoliti pronađeni su u šupljinama u bazaltnim stijenama. Kasnije su otkriveni i u sedimentnim stijenama (19. stoljeće). Godine 1756. Alex Fredrik Crönstedt, švedski mineralog, prvi je identificirao prirodni zeolit kao mineral nakon uzorkovanja kristala iz rudnika bakra u Švedskoj (Mahesh i sur., 2018.).

Zlatno doba istraživanja zeolita bilo je od 1954. do 1980. godine. Njihova komercijalna proizvodnja i uporaba započela je 1960-ih u većini zemalja (Payra i Dutta, 2003.). Šezdesetih godina prošloga stoljeća većina istraživanja o korištenju zeolita u poljoprivredi započela je u Japanu (Mumpton, 1985.).

Zeoliti se vade u mnogim dijelovima svijeta ili ih sintetizira čovjek. Prirodni zeoliti uglavnom se pojavljuju u nemetamorfoziranim sedimentnim stijenama (Hay, 1986.), dok je sintetski zeolit proizveden ili sintetiziran jednom ili više kemijskih reakcija koje uključuju trganje i/ili stvaranje kemijskih veza (Ziyath i sur., 2011.).

Zeoliti su hidratizirani aluminosilikati alkalnih i zemnoalkalijskih kationa, prvenstveno natrija, kalija, kalcija i magnezija (Iijima, 1980.). Ovisno o naboju i veličini zeolita, kationi raznih molekula mogu se zadržati u strukturi mineralnih pora ili zamijeniti drugim konkurentskim ionima. Zamjena je ovisna o složenim interakcijama između aluminosilikatne strukture, iona zadržanih unutar strukture pora i ionskih svojstava vanjske otopine. Zbog ovih razloga rijetko su prirodni zeoliti u sedimentima čisti; zapravo, često su kontaminirani drugim mineralima, kvarcom, metalima i tako dalje (Minato, 1968.).

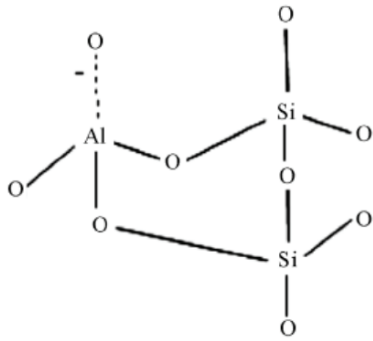
Visoki adsorpcijski kapaciteti u dehidriranome stanju i visoki kapaciteti ionske izmjene mnogih prirodnih zeolita čine ih učinkovitim nosačima pesticida (Yoshinaga, 1973.). Zeolit je složen silikatni mineral. Razlikuje se od drugih silikatnih minerala po prostranim porama i kanalima unutar svoje kristalne strukture, navode Hurlbut i Klein (1977.) i Navrotsky i sur. (1995.).

Gworek i Sucharda-Kozera (1999.) te Kumpiene (2010.) definiraju zeolite kao prirodne minerale koji nastaju u reakciji vulkanskoga pepela s površinskom ili podzemnom vodom. Također se mogu pojaviti u nevolkanskome okruženju tijekom interakcije slane otopine čestice tla s jakim bazičnim otopinama.

Poznato je oko 50 prirodnih minerala zeolita, a sintetizirano ih je više od 150. Najpoznatiji su ovi: klinoptilolit, heulandit, natrolit, filipsit, laumontit, morđenit, habazit, stilbit, harmotom, ferijerit, analcimit i erionit. Postoji oko 1.000 glavnih nalazišta zeolita (sa zalihama preko 105 t) u više od četrdeset zemalja svijeta (Gottardi i Gali, 1985.). Prema Passagaliji i sur. (1998.), nalazišta zeolita poznata su na Islandu i Novome Zelandu, u SAD-u, Japanu i Rusiji (Kamčatka) te na Kavkazu.

## KEMIJSKA GRAĐA I PODJELA ZEOLITA

Zeoliti su čvrste tvari s otvorenom, trodimenzionalnom kristalnom strukturom, a sastavljene su od nekoliko elemenata, kao što su silicij (Si), aluminij (Al) i kisik (O) (Slika 1.), s alkalnim ili alkalnim metalima (npr. magnezijem (Mg), natrijem (Na) i kalijem (K)) i zarobljenom molekulom vode u porama između njih (Ming i Mumpton, 1989.). Promjer pora je oko 12 angstrema (Å); pore su međusobno povezane kanalima promjera oko 8 Å, a prsteni od približno 12 povezanih tetraedara čine kaveze (Sangeetha i Baskar, 2016.; De Smedt i sur., 2015.).



**Slika 1. Tetraedarska struktura zeolita (Ziyath i sur., 2011.)**

Figure 1. Tetrahedral structure of zeolite (Ziyath et al., 2011SZB)

Omjer Si/Al važna je karakteristika zeolita. Neravnoteža nastala zbog prisutnosti aluminija u okviru zeolita određuje karaktere ionske izmjene zeolita, a očekuje se da inducira potencijalna kisela mjesta. Omjer Si/Al obratno je proporcionalan sadržaju kationa, ali izravno proporcionalan toplinskoj stabilnosti. Selektivnost površine mijenja se iz hidrofilne u hidrofobnu kada se omjer poveća. Silikatna molekularna sita (silikalit-1) imaju neutralnu strukturu, hidrofobne su prirode i nemaju izmjenjujuće ionska ili katalitička svojstva (Barrer, 1986.). Stoga su minerali zeolita klasificirani na temelju omjera silicijev dioksid/aluminijev oksid na sljedeći način, prema De Smedtu i sur. (2015.):

- zeoliti erionit i mordenit — visok omjer Si/Al (od 10 do nekoliko tisuća);
- zeoliti Y — srednji omjer Si/Al (2 do 5);
- zeoliti A — nizak omjer Si/Al (između 1,0 i 1,5).

Silikatni zeoliti su organofilni nepolarni sorbenti, dok su aluminijски jaki desikanti (Ramesh i sur., 2010.). Flanigen (1980.) je smatrao da zeoliti s malo silicijeva dioksida ili zeoliti bogati aluminijem sadrže najveći broj izmjenjujuće kationskih mjesta koja uravnotežuju okvir aluminija, a time i najveći sadržaj kationa. Zeoliti srednjega stupnja silicijeva dioksida pokazuju zajedničku karakteristiku u smislu poboljšane stabilnosti u odnosu na zeolite s niskim sadržajem silicijeva dioksida i zeolite s visokim sadržajem silicijeva dioksida, koji predstavljaju heterogene hidrofilne površine unutar poroznoga kristala. Površina zeolita s visokim sadržajem silicijeva dioksida približava se homogenijim karakteristikama, s organofilnom hidrofobnom selektivnošću i kapacitetom izmjene.

Flanigen (2001.) je zeolite klasificirao na temelju promjera pora, i to kao zeolite s malim porama, zeolite sa srednjim porama, zeolite s velikim porama i kao ekstra-zeolite velikih pora, kako slijedi:

- a) zeoliti malih pora (osmeročlani prsten), s promjerom slobodnih pora od 0,3 do 0,45 nm,
- b) zeoliti srednje pore (deseteročlani prsten), s promjerom slobodnih pora od 0,45 do 0,6 nm,

- c) zeoliti velikih pora (dvanaesteročlani prsten), s promjerom slobodnih pora od 0,6 do 0,8 nm,
- d) zeoliti s iznimno velikim porama (četnaesteročlani prsten), s promjerom slobodnih pora od 0,8 do 1,0 nm.

Kemijska i fizikalna svojstva ovih minerala uključuju njihovu toplinsku ekspanziju, morfologiju, boju, gustoću, veličinu čestica, ujednačenost sastava, tvrdoću, optička svojstva, dielektrična svojstva, električnu vodljivost, termokemiju, zeolitnu vodu, volumen pora, strukturu vanjske i unutarnje tetraedarske veze i gustoću okvira (Lok i sur., 1983.). Dimenzija, oblik, visoka čistoća i povezanost njihovih pora i praznina ključne su karakteristike svojstava zeolita (Rhodes, 2010.; Ren i sur., 2018.). Na osnovi strukture pora, molekule vode i kationi zauzimaju međusobno povezane šupljine i pore. Struktura minerala je vrlo složena, jer zeolit ima velike otvorene „kanale“ u svojoj kristalnoj strukturi, koji osiguravaju prazan prostor za kationsku izmjenu i adsorpciju (Morris i Nachtigall, 2017.), što ih čini izuzetno učinkovitim izmjenjivačima zbog unutarnje površine tih kanala. Zeoliti mogu bez promjene svoje kristalne strukture reverzibilno dobivati i gubiti vodu i izmjenjivati katione izvan okvira. Ulazni kanali i velike strukturne šupljine u njima sadrže molekule vode koje grade hidratacijske sfere oko izmjenjivih kationa. Uz zagrijavanje na 350 do 400 °C i uklanjanje vode, male molekule mogu proći kroz ulazne kanale (dok su veće molekule isključene), što daje zeolitima svojstvo „molekularnog sita“ (Sand i Mumpton, 1978.).

Ostala korisna svojstva uključuju selektivnost kationa, posebno za katione kao što su kalij, cezij i amonij, niske gustoće (2,1 do 2,2 g/cm<sup>3</sup>), velik volumen šupljina (50%) i visok kapacitet kationske izmjene, od 150 do 250 cmol/kg (CEC – kapacitet kationske izmjene (cmol (p+) kg<sup>-1</sup>)) (Auerbach i sur., 2003.).

Zeoliti imaju tri glavna svojstva koja su od interesa za poljoprivredne svrhe: visok kapacitet zadržavanja vode u slobodnim kanalima u tlu, visok kapacitet kationske izmjene i visok kapacitet adsorpcije (Hedstrom, 2001.).

## ZEOLITI U ZAŠTITI BILJA

U svrhu unaprjeđenja zaštite okoliša, zeoliti mogu doprinijeti i tako da se primjenjuju s okolišu prihvatljivijim SZB-ima. Zeoliti takve SZB-e, koji su u okolišu često podložniji bržoj razgradnji, mogu učiniti stabilnijima i postojanijima. Uz zeolite su i manje postojani SZB-i u okolišu duže usmjereni na štetni organizam.

### Primjena zeolita u zaštiti od kukaca

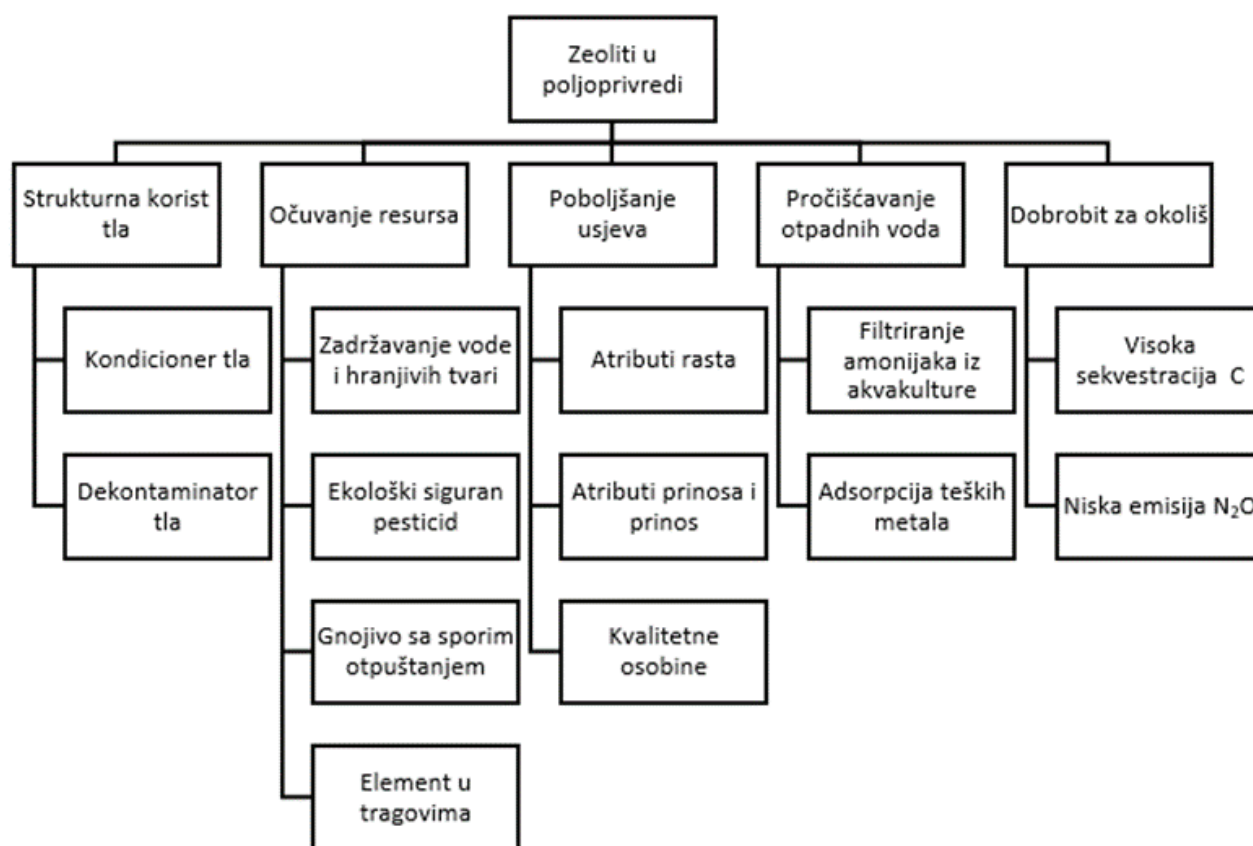
Vrsta kukaca ili biljaka, te struktura minerala i uvjeti okoliša, tri su glavne karakteristike koje utječu na učinkovitost zeolita i drugih inertnih prašiva s obzirom na primjenu pesticida kod uskladištenih proizvoda (Korunic, 1998.; Fields i Korunic, 2000.; Subramanyam i Hagstrum, 2000.). Kukci prolaze kroz niz razvojnih faza od jaja do odrasloga oblika. Kao opće pravilo, stadij ličinaka teži k brzomu rastu intenzivnim hranjenjem, dok su stadiji odraslih kukaca uključeni u reprodukciju. Stoga su sta-

diji ličinke obično oni koji uništavaju usjeve u životnome ciklusu kukca i prema njima su insekticidi najviše ciljani (De Smedt, 2016.). Kao i drugi minerali gline, minerali zeolita imaju specifična fizikalna i kemijska svojstva koja im omogućuju da igraju ključnu ulogu primijenjeni u obliku prašiva pri suzbijanju štetnika uskladištenih poljoprivrednih proizvoda, kako u IPM programima, tako i u organskoj poljoprivredi (Mumpton, 1999.). Svojstva praha, molekularna struktura, sadržaj dioksida, oblik i veličina čestica, omjeri Al/Si, sorpcijska sposobnost i zemljopisni izvori također utječu na insekticidni potencijal

(Korunic, 1998.; Fields Korunic, 2000.; Subramanyam i Hagstrum, 2000.).

Temperatura, relativna vlažnost zraka, način tretiranja, vrsta kukca (razvojni stadij, veći omjer površine i volumena, mekoća slojeva voska, dlakavost, osjetljivost i fizička pokretljivost) te biljna vrsta procjenjuju potencijal zeolita kod uskladištenih proizvoda (Korunic, 1998.; Fields i Korunic, 2000.; Subramanyam i Hagstrum, 2000.).

Zeoliti se široko koriste u prilikama u kojima se želi poboljšati učinkovitost poljoprivredne proizvodnje (Slika 2.) (Allen, 1991.; Ando i sur., 1996.; Prisa, 2017.).



Slika 2. Višedimenzionalna upotreba zeolita u poljoprivredi (Elliot i Zhang 2005.)

Figure 2. Multidimensional use of zeolite in agriculture (Elliot and Zhang 2005)

Djelovanje zeolita u obliku inertnoga prašiva odvija se kroz pet puteva: blokiranje dišnih puteva, abrazija kutikule i gubitak vode, vezanje vode iz kutikule, gutanje čestica prašine, adsorpcija epikutikularnih lipida i isušivanje (Subramanyam i Roesli, 2000.; Kljajić i sur., 2011.). Nekoliko je istraživača pokazalo gubitak mase kukaca izloženih inertnomu prašivu (Subramanyam i Roesli, 2000.).

U nekoliko istraživanja (Glenn i sur., 1999.; Korth i sur., 2006.; Kljajić i sur., 2010.; De Smedt i sur., 2016.) dokazano je kako su različite formulacije i doze zeolita

primjenjivane na odraslim jedinkama kukaca bile potpuno ili djelomično učinkovite.

U svojem su istraživanju Kljajić i sur. (2010.) ispitali učinkovitost prirodnoga zeolita podrijetlom iz Srbije (Minazel Plus i Minazel) i dijatomejske zemlje (eng. *Diatomaceous Earth*, DE), (Protect-It™) na pšenici u odabranim količinama u laboratorijskim uvjetima protiv *Sitophilus oryzae* (Linnaeus, 1763.) (rižin žižak), *Rhizopertha dominica*, (Fabricius, 1792.) (žitni kukuljičar) i *Tribolium castaneum*, (Herbst, 1797.) (kestenjasti brašnar). Najveća smrtnost odraslih jedinaka uočena je nakon najduljega razdoblja izlaganja od 21 dana. Smrtnost S.



*oryzae* bila je 97 do 100 %, a smrtnost *T. castaneuma* bila je 94 do 100 % za sve doze zeolita (0,25, 0,50, 0,75 g/kg). Smanjenje potomstva od >90% postignuto je nakon 21 dana izloženosti za sve istraživane vrste kukaca s obzirom na primjenu DE i najveći udio zeolitnih proizvoda za *S. oryzae* i *T. castaneum*. Stoga su ove formulacije zeolita bile usporedive s učinkovitošću formulacijama DE. Nadalje, Subramanya i sur. su 2015. istraživali učinkovitost sintetskoga zeolita u suzbijanju *R. dominica*, *Sitophilus zeamais* (Motschulsky, 1855.) (kukuruzni žižak), *S. oryzae*, vrste *T. castaneum*, *Oryzaephilus surinamensis* (Linnaeus, 1758.) (surinamski brašnar), *Plodia interpunctella* (Hübner, 1813.) (bakrenasti moljac) na kukuruzu, a protiv *Callosobruchus maculatus* (Fabricius, 1775.) (grahov žižak) na površinama skladišta/betonu i grahu. Zeolit primijenjen na kukuruzu u dozi od 0,1 do 1 g/kg rezultirao je smrtnošću odraslih jedinaka *R. dominica*, *S. zeamais*, *T. castaneum*, *S. oryzae* i *O. surinamensis* od 0 do samo 21% nakon izlaganja od sedam dana. Suzbijanje potomstva *S. zeamais*, *T. castaneum* i *O. surinamensis* na kukuruzu tretiranom s jednim gramom zeolita/kg u odnosu na onu na netretiranome kukuruzu kretala se od 79 do 97 %, dok je kod *R. dominica* i *S. oryzae* smanjenje bilo samo 24 do 47 %. Međutim, razvoj od jaja do odrasle jedinke bio je inhibiran na kukuruzu tretiranome zeolitom bez razvoja odraslih jedinaka pri  $\geq 0,5$  g/kg za *R. dominica* i *P. interpunctella* te pri  $\geq 0,25$  g/kg za *T. castaneum* i *O. surinamensis*. Na površinu skladišta (beton) zeolit je primijenjen u količini od 5 g/m<sup>2</sup>, što je rezultiralo je stopostotnom smrtnošću odraslih jedinaka *C. maculatus* nakon 72 sata izlaganja. Zeolit u dozi 5 g/m<sup>2</sup> pokazao je visoku rezidualnu učinkovitost sa stopostotnom smrtnošću odraslih jedinaka *C. maculatus* nakon 36 h izlaganja na tretiranim površinama u trajanju do četiri mjeseca. Smrtnost odraslih jedinaka *C. maculatus* na grahu tretiranom zeolitom povećavala se s povećanjem doze (s 0,1 na 5 g/kg) i vremena izloženosti (s 1 na 4 dana). Broj jaja koje je *C. maculatus* položio, broj zrna s jajima i brojnost odraslih potomaka smanjivali su se povećanjem doze. Zeolit primijenjen na grah u dozi od 1 g/kg doveo je do 100, 99 i 77 % smrtnosti odraslih jedan mjesec te dva i tri mjeseca nakon tretmana, a brojnost potomstva na grahu tretiranom zeolitom bila je znatno niža negoli na netretiranom.

Dokazana je učinkovitost zeolita u suzbijanju ličinka *Leptinotarsa decemlineata* (Say, 1824.) (krumpirova zlatica). De Smedt i sur. (2016.) ispitivali su u svojem laboratorijskom istraživanju utjecaj neformuliranoga zeolita 4A tipa LTA na inhibiciju rasta *L. decemlineata*. S pomoću screening testa (provjera bolesti ili stanja prije pojave simptoma), zeolit LTA uspio je smanjiti broj ličinki za 80 % pri korištenju koncentracije od 10.000 mg/l. Uočena je korelacija između mortaliteta ličinki i njihove mase, što ukazuje na mogućnost da je dobiveni mortalitet rezultat pothranjenosti. Ovo se može objasniti sljedećim dvjema pretpostavkama: prvo, čestice zeolita mogle bi biti pričvršćene na tijelo ličinke *L. decemlineata*, što remeti ponašanje kukca do te mjere da se ne može hraniti i na kraju umire od gladi (Glenn i sur., 2001.), i drugo, sloj zeolita koji prekriva lišće smanjuje vizualnu

privlačnost i kao takav sprječava kukce da prepoznaju i pronađu biljke na koje polažu jaja (Leskey i sur., 2010.). Iako ne postoji zajamčena sigurnost glede načina djelovanja, ovo smanjeno prepoznavanje lišća također može utjecati na prehranbeno ponašanje kukaca.

Pri istraživanju insekticidnoga utjecaja zeolita na lisnoga minera rajčice *Tuta absoluta* (Meyrick 1917.), De Smedt i sur. (2016.) zaključuju da testirani proizvodi, zeoliti BEA (Zeolite beta), FAU (Zeolite Y) i LTA (Zeolite 4A) i njihove formulacije, nisu imali stvarnu insekticidnu aktivnost u suzbijanju jaja vrste *T. absoluta*. Unatoč tomu, čini se da je izloženost jaja zeolitima utjecala na razvojni proces slabljenjem ličinki prvoga stadija i povećanjem njihove smrtnosti. Slijedom toga, zeoliti se mogu primijeniti kao preventivna mjera suzbijanja, ali ne mogu suzbiti već ustaljenoga štetnika. Da bi zeolit bio učinkovit, potrebno je kontinuirano pokrivanje biljnoga materijala filmom čestica. To zahtijeva višestruke primjene i bolju pokrivenost od one dobivene u ovim testovima s obzirom na to da treba pokriti i novo rastuće lišće. Međutim, filmovi čestica manje su učinkoviti u suzbijanju *T. absoluta* u usporedbi sa spinosadom. Unatoč tomu, oni mogu biti važan dodatak drugim biološkim i kemijskim mjerama suzbijanja u budućim strategijama suzbijanja lisnoga minera rajčice.

Glenn i sur. (1999.) tvrde da se abrazija i sorpcija raznih inertnih mineralnih čestica na kukce smatraju ključnim elementima za njihovo suzbijanje. To također može biti uzrok smanjenja mase. Kornjaši su kukci koji žvaču, s tipično uočljivim mandibulama kojima jedu biljku (Korth i sur., 2006.; Whiting, 2014.). Moguće je da zeoliti imaju abrazivne učinke na mandibule vrsta ovoga reda. Također se pokazalo da minerali u biljkama djeluju kao fizički abrazivi za kukce koji žvaču (Korth i sur., 2006.).

Visoke razine pokrivenosti zeolitom potrebne su za postizanje bilo kakve učinkovitosti u suzbijanju štetnih kukaca. To se također odnosi na druge prirodne proizvode koji se koriste kao biopesticid (De Smedt, 2016.).

### Primjena zeolita u zaštiti od uzročnika bolesti

Mnogi poznati fungicidi nemaju željena svojstva jer pokazuju učinkovitost samo protiv uskoga spektra bolesti, a fitotoksičnost za usjeve ograničuje raspon primjene. Posljedično, poželjan je razvoj kemikalija visoke učinkovitosti koje imaju malu fitotoksičnost i učinkovite su pri niskoj stopi doziranja (Dwairi i Al-Rawajfeh, 2012.). Istraživači Sirosita i sur. (1991.) opsežno su radili na pronalaženju kemikalija koje imaju aktivnost protiv raznih uzročnika bolesti voćaka i povrća i mogu se sigurno primijeniti na usjeve te su utvrdili da zeoliti koji sadrže bakar imaju izvrstan fungicidni učinak i ne pokazuju problematičnu fitotoksičnost.

Zabilježeno je da polimeri koji svojom primjenom stvaraju film na listu pružaju dodatnu zaštitu protiv raznih patogena (Zekaira-Oren i Eyal, 1991.). Zeoliti bogati aluminijem često se koriste kao sredstva za sušenje/desikaciju. To se događa zbog visoke koncentracije hidrofilnih aktivnih mjesta, koja mogu povećati sposobnost apsorpcije vode i hidrofilnost (Ng i Mintova, 2008.). Visok afinitet prema vodi još je jedna potencijalna pred-

nost zeolita u odnosu na kaolin, bijelu praškastu glinu. Baš kao i kaolin, zeolitni premaz stvara barijeru koja sprječava klijanje spora u izravnome kontaktu s površinom lista (sl. 3) (Fontana i Campbell, 2004.)

Za nastanak infekcija koje uzrokuju bakterije i gljive nužna je voda (Fontana i Campbell, 2004.).



**Slika 3. Shematski prikaz zeolitnoga filma koji stvara barijeru na površini lista (Fontana i Campbell, 2004.)**

Figure 3. Schematic representation of the zeolite film that creates a barrier on the leaf surface (Fontana and Campbell, 2004)

Mikroorganizmi imaju ograničavajuću razinu aktivnosti vode ispod koje ne će rasti (Scott, 1953.; Scott, 1957.). Aktivnost vode, a ne njezin sadržaj, određuje donju granicu dostupne vode za rast mikroba. Drugi autori, primjerice Percival i Boyle (2009.), utvrdili su da zeoliti, baš kao i kaolin, mogu pružiti zaštitu od krastavosti jabuke (*Venturia inaequalis*) sprječavajući stvaranje tekućega filma. Adsorpcijom kondenzirane vode zeoliti sprječavaju stvaranje tekućega filma vode, koji je potreban mnogim gljivičnim i bakterijskim patogenima za rast (Puterka i sur., 2000.; Glenn i sur., 2001.).

Polat i sur. (2018.) istraživanjem su testirali nekoliko formulacija zeolita (850 WP i 800 MSC) te zeolit u kombinaciji s plavim ultramarinom i gljivom *Trichoderma asperellum* Zeolit 850 WP (6 000 i 3 000 ppm) + plavi ultramarin ili *Trichoderma asperellum* te Zeolit 800 MSC (6 000 i 3 000 ppm) + *Trichoderma asperellum* u poljskim pokusima kako bi procijenili njihovu učinkovitost u suzbijanju plamenjače vinove loze (*Plasmopara viticola*). Na temelju rezultata utvrđeno je da se zeolit 850 WP može predložiti kao nov fungicid jer bi mogao smanjiti štetu od plamenjače na stolnome grožđu.

Rezultati istraživanja Cerrilloa i sur. (2017.) pokazuju potencijal srebrnih zeolita kao aktivnih fungicidnih spojeva u suzbijanju važnih uzročnika bolesti kao što je zelena plijesan citrusa, koju uzrokuje *Penicillium digitatum* koji se razvija nakon berbe svježih hortikulturnih proizvoda. Srebrni zeoliti raspršeni su u vodi ili su pomiješani s hridoksiopropil metil celulozom (eng. *Hydroxypropyl Methyl Cellulose*, HPMC). Uočeno je da je srebro bilo prisutno u zeolitu uglavnom kao dobro dispergirani kation  $Ag^+$  te da su formirane različite vrste srebra s različitim redukcijskim svojstvima, ovisno o strukturi zeolita. Dobiveni spojevi imaju potencijal za suzbijanje zelene plijesni citrusa. Rezultati su potvrdili da je ugradnja ovih zeolita u HPMC omogućila pristupačnu i sigurnu metodu za suzbijanje truljenja svježih agruma. Fungicidna aktivnost ovisila je o količini srebra u zeolitima, ali visok sadržaj srebra inducirao je fitotoksičnost na površini ploda. Ipak,  $Ag$ -zeoliti s niskim sadržajem srebra također su bili aktivni bez fitotoksičnih učinaka. Najbolji rezultati postignuti su primjenom FAU zeolita, koji je imao najveće pore i najviši Si/

Al omjer, što pokazuje utjecaj topologije i sastava zeolita na njihova antifungalna svojstva.

De Smedt (2016.) je provela istraživanje provjere učinka različitih zeolita na rast *Botrytis cinerea* i *Venturia inaequalis*. Ispitivanje učinkovitosti zeolita provedeno je na reznicama stabala jabuke i na rajčici, koje su inokulirane suspenzijom gljiva u stakleniku. Također je istraživanje provedeno i u *in vitro* uvjetima s obzirom na krumpir na dekstroznome agaru, pri čemu je mjerena zona inhibicije rasta micelija. Različite koncentracije (400 mg l<sup>-1</sup>, 4000 mg l<sup>-1</sup> i 20000 mg l<sup>-1</sup>) aktivnih sastojaka ispitani su za procjenu biološke aktivnosti. Ispitana je djelotvornost devet zeolita (BEA, BEA 850WP, BEA 950WP; FAU, FAU 850 WP, FAU 920 WP; LTA, LTA 800SC, LTA 850WP) i dvaju kemijskih proizvoda (Hermosan 80 i Daconil 50). Utvrđene su značajne razlike za promjer zone inhibicije rasta micelija za gotovo sve zeolite i korištene koncentracije u odnosu na kontrolu. Inhibicija porasta micelija povećavala se s povećanjem koncentracije zeolita. Na rast micelija obiju gljiva najviše je utjecao zeolit LTA i njegove formulacije. Ovi proizvodi postigli su inhibiciju rasta od gotovo 100 % pri najvišim koncentracijama (4000 i 20000 mg l<sup>-1</sup>). Općenito, svi testirani spojevi pokazali su antifungalno djelovanje. U pokusu na stablima jabuke i biljkama rajčice utvrđeno je da postoje značajne razlike u pojavi simptoma bolesti inokuliranih biljaka tretiranih zeolitom u usporedbi s netretiranom kontrolom. To je posebno bio slučaj sa stablima jabuka. Najveću djelotvornost pokazao je LTA zeolit i kemijski proizvodi.

#### Primjena zeolita u suzbijanju korova

Povećanje sigurnosti za poljoprivrednika i ušteda energije neke su druge prednosti primjene formulacije sa sporim otpuštanjem (eng. *Slow-Release Formulations*, SRF), kao što su zeoliti. Pokazalo se da SRF-ovi osiguravaju da aktivan sastojak herbicida ima dulje trajanje učinkovitosti pri potrebnoj dozi za suzbijanje korova, a osim toga oni smanjuju potencijal ispiranja i onečišćenje okoliša (Fernández-Pérez M., 2007.). Budući da su porozne prirode i dobro uređene strukture, zeoliti se smatraju potencijalnim tvarima za skladištenje i oslobađanje usvojenih organskih molekula.

Najhidrofobniji kruti oblik zeolita ZSM 5 adsorbira triazinske skupine herbicida u predjelnom intrakristalnom praznom prostoru i polako ih oslobađa (Corma i Garcia, 2004.). Nadalje, utvrđeno je da ZSM 5 prihvaća herbicid parakvat u svojoj mikrostrukturi s ograničenom pokretljivošću (Walcarius i Mouchotte, 2004.; Zhang i sur., 2006.). Zeoliti huminske kiseline djeluju kao sorbent herbicida koji pripadaju skupini fenilurea (Capasso, 2007.). Primjena 2,4-D herbicida zajedno sa zeolitima rezultira postupnim vremenskim otpuštanjem i zadržavanjem aktivnih sastojaka herbicida u gornjem sloju tla od 0 do 5 cm (Bakhtiyari i sur., 2013.; Shirvani i sur., 2014.).

Sporootpuštajuća sposobnost herbicida koji se koristi u kombinaciji sa zeolitom poboljšava njihovu učinkovitost u suzbijanju korovne flore. Nanokapsula bogata zeolitom koristi se kao nosač herbicida, adsorbent i sredstvo za zadržavanje (Shirvani i sur., 2014.). Dulje razdoblje zadržavanja herbicida s dodatkom zeolita na lišću korova pomaže maksimiziranju učinkovitosti herbicidnoga načina djelovanja. Zanimljivo je da sinergistički učinak između katalizatora napunjenih zeolitom i izoproturonom ubrzava apsorpciju vidljive svjetlosti; štoviše, bolja je apsorpcija otpornih molekula poroznom strukturom zeolita (Reddy i sur., 2012.).

U istraženju literaturi nije nađeno da postoji herbicidan učinak zeolita i pelargonične kiseline na korove. Moguće je da bi takva kombinacija ostvarila herbicidan potencijal veći od primjene same pelargonične kiseline, jer je ona kao takva fotolabilna. Nadalje, ostale, dosada već dugo korištene, djelatne tvari iz skupina triazina ili triazinona, dipiridila, derivata fenoksikarbonske kiseline i fenilureja herbicida koje literatura spominje su u EU već dulje vrijeme zabranjeni ili će uskoro biti zabranjeni, no u kombinaciji sa zeolitima mogu u manjim dozama sa spo-

rim otpuštanjem biti jednako učinkovite, a za okoliš puno prihvatljivije. U Hrvatskoj dozvolu još imaju terbutilazin, metribuzin, metamitron i 2,4-D. Kod kombiniranja zeolita i herbicida treba prije svega razmotriti potencijal perzistentnosti herbicidne molekule, jer zeolit može jako perzistentne herbicide držati u okolišu još određeno dodatno produljeno vrijeme, što nije prihvatljivo. Buduća rješenja trebaju biti okolišu prihvatljivija, a prednost trebaju imati prirodne (botaničke) molekule kojima će zeolit osigurati manju fotolabilnost i produljeno herbicidno djelovanje koju ta molekula nema izvan strukture zeolita.

## ZAKLJUČAK

U vremenu porasta svjetske populacije, poljoprivredna je proizvodnja i dalje ključna u procesu proizvodnje hrane. Budući da tržište i politika EU teže k smanjenju uporabe sintetskih sredstava za zaštitu bilja, uporaba zeolita u poljoprivredi nameće se kao jedno od potencijalnih rješenja u zaštiti/kontroli bilja od štetnika i bolesti te u suzbijanju korova. Nakon primjene zeolita, na biljkama se stvara sloj koji ne pogoduje rastu uzročnika bolesti. Spore gljiva određenih bolesti teže dopiru do puči lista, te je samim time smanjena mogućnost infekcije određene biljke. Također, dijelovi biljke prekriveni slojem zeolita nisu primamljivi određenim štetnicima, a udisanjem čestica zeolita može doći do blokiranja njihovih dišnih puteva, te im je kretanje po takvim površinama otežano, što u konačnici dovodi do njihova ugibanja. Nadalje, kombinacija herbicida i zeolita produljuje djelovanje herbicida nakon primjene, što u konačnici smanjuje potencijalno onečišćenje okoliša i ispiranje herbicida. Unatoč tomu što pokazuju dobro djelovanje na štetne organizme biljaka, potrebna su dodatna ispitivanja učinkovitosti zeolita kako bi se proširila njihova primjena u zaštiti bilja.

## LITERATURA

- Allen, E. R. (1991). *Supplying nitrogen, phosphorus, and potassium to plants through dissolution and ion exchange using a zeolite-based substrate*. Texas A&M University
- Allen, E. R., & Ming, D. (1995). Recent progress in the use of natural zeolites in agronomy and horticulture. *Natural zeolites*, 93, 477-490.
- Ando, H., Mihara, C., Kakuda, K. I., & Wada, G. (1996). The fate of ammonium nitrogen applied to flooded rice as affected by zeolite addition. *Soil Science and Plant Nutrition*, 42(3), 531-538. <https://doi.org/10.1080/00380768.1996.10416322>
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press. <https://doi.org/10.1201/9780203911167>
- Bakhtiyari, S., Shirvani, M., & Shariatmadari, H. (2013). Adsorption-desorption behavior of 2, 4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: Implications for slow-release herbicide formulations. *Chemosphere*, 90(2), 699-705. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.052>
- Barrer, R. M. (1986). Porous crystals: a perspective. *Pure and Applied Chemistry*, 58(10), 1317-1322. <https://doi.org/10.1351/pac198658101317>
- Binder, C. R., Feola, G., & Steinberger, J. K. (2010). Considering the normative, systemic and procedural dimensions in indicator-based sustainability assessments in agriculture. *Environmental impact assessment review*, 30(2), 71-81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eiar.2009.06.002>
- Capasso, S., Coppola, E., Iovino, P., Salvestrini, S., & Colella, C. (2007). Uptake of phenylurea herbicides by humic acid-zeolitic tuff aggregate. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 170, pp. 2122-2127). Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)81109-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(07)81109-8)
- Cerri, G., Farina, M., Brundu, A., Daković, A., Giunchedi, P., Gavini, E., & Rasso, G. (2016). Natural zeolites for pharmaceutical formulations: Preparation and evaluation of a clinoptilolite-based material. *Microporous and Mesoporous Materials*, 223, 58-67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.034>
- Cerrillo, J. L., Palomares, A. E., Rey, F., Valencia, S., Palou, L., & Pérez-Gago, M. B. (2017). Ag-zeolites as fungicidal material: Control of citrus green mold caused by *Penicillium digitatum*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 69-76. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.036>



11. Sangeetha, C., & Baskar, P. (2016). Zeolite and its potential uses in agriculture: A critical review. *Agricultural Reviews*, 37(2), 101-108. <https://doi.org/10.18805/ar.v0i0f.9627>
12. Corma, A., & Garcia, H. (2004). Zeolite-based photocatalysts. *Chemical communications*, (13), 1443-1459. <https://doi.org/10.1039/B400147H>
13. Hurlbut, C. S., & Klein, C. (1977). *Manual of mineralogy (after James D. Dana)*. Wiley.
14. de Olde, E. M., Moller, H., Marchand, F., McDowell, R. W., MacLeod, C. J., Sautier, M., ... & Manhire, J. (2017). When experts disagree: the need to rethink indicator selection for assessing sustainability of agriculture. *Environment, Development and Sustainability*, 19, 1327-1342. <https://doi.org/10.1007/s10668-016-9803-x>
15. De Smedt, C. (2016). *Zeolites as potential plant protection agents* (Doctoral dissertation, Ghent University).
16. De Smedt, C., Someus, E., & Spanoghe, P. (2015). Potential and actual uses of zeolites in crop protection. *Pest management science*, 71(10), 1355-1367. <https://doi.org/10.1002/ps.3999>
17. De Smedt, C., Van Damme, V., De Clercq, P., & Spanoghe, P. (2016). Insecticide effect of zeolites on the tomato leafminer *Tuta absoluta* (Lepidoptera: Gelechiidae). *Insects*, 7(4), 72. <https://doi.org/10.3390/insects7040072>
18. Directive 2009/128/EC of the European Parliament and of the Council of 21 October (2009). Establishing a framework for Community action to achieve the sustainable use of pesticides. *Official Journal of the European Union*, 52, 71-86.
19. A Al Dwairi, R., & E Al-Rawajfeh, A. (2012). Recent patents of natural zeolites applications in environment, agriculture and pharmaceutical industry. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 5(1), 20-27. <http://dx.doi.org/10.2174/2211334711205010020>
20. Elliot, A. D., & Zhang, D. K. (2005). Controlled release zeolite fertilisers: a value added product produced from fly ash. *World of Coal Ash (WOCA)*, 11-15.
21. European Commission (2021.a). *Environmental sustainability in the CAP*. Retrieved from [https://ec.europa.eu/info/food-farming-fisheries/sustainability/environmental-sustainability/cap-and-environment\\_en](https://ec.europa.eu/info/food-farming-fisheries/sustainability/environmental-sustainability/cap-and-environment_en)
22. European Commission (2021.b). *Organic production and products*. Retrieved from [https://ec.europa.eu/info/food-farming-fisheries/farming/organic-farming/organic-production-and-products\\_en](https://ec.europa.eu/info/food-farming-fisheries/farming/organic-farming/organic-production-and-products_en)
23. Farmer, B. H. (1986). Perspectives on the 'green revolution' in south asia. *Modern Asian Studies*, 20(1), 175-199. <https://doi.org/10.1017/S0026749X00013627>
24. Fernández-Pérez, M. (2007). Controlled release systems to prevent the agro-environmental pollution derived from pesticide use. *Journal of Environmental Science and Health*, 42(7), 857-862. <https://doi.org/10.1080/03601230701555138>
25. Fields, P., & Korunic, Z. (2000). The effect of grain moisture content and temperature on the efficacy of diatomaceous earths from different geographical locations against stored-product beetles. *Journal of stored products research*, 36(1), 1-13. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-474X\(99\)00021-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-474X(99)00021-1)
26. Flanigen, E. M. (1980). Molecular sieve zeolite technology-the first twenty-five years. *Pure and Applied Chemistry Fifth*, 52(9), 2191-2211. <https://doi.org/10.1351/pac198052092191>
27. Flanigen, E. M., Jansen, J. C., & van Bekkum, H. (Eds.). (1991). *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier.
28. Fontana, A. J., & Campbell, C. S. (2004). Water activity. *FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY-NEW YORK-MARCEL DEKKER-*, 138(1), 39.
29. Galli, E., & Passaglia, E. (2011). Natural zeolites in environmental engineering. *Zeolites In Chemical Engineering, Verlag Processeng Engineering Gmbh, Vienna*, 392-416.
30. Glenn, D. M., Puterka, G. J., Drake, S. R., Unruh, T. R., Knight, A. L., Baherle, P., ... & Baugher, T. A. (2001). Particle film application influences apple leaf physiology, fruit yield, and fruit quality. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 126(2), 175-181. <https://doi.org/10.21273/jashs.126.2.175>
31. Glenn, D. M., Puterka, G. J., Vanderzwet, T., Byers, R. E., & Feldhake, C. (1999). Hydrophobic particle films: a new paradigm for suppression of arthropod pests and plant diseases. *Journal of Economic Entomology*, 92(4), 759-771. <https://doi.org/10.1093/jee/92.4.759>
32. Gottardi, G., & Galli, E. (2012). *Natural zeolites* (Vol. 18). Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1017/s0016756800024456>
33. Gworek, B., & Kozera-Sucharda, B. (1999). Zeolity-geneza, budowa i postawowe wlasciwosci fizyczne. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, (17), 157-169.
34. Hay, R. L. (1986). Geologic occurrence of zeolites and some associated minerals. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 28, pp. 35-40). Elsevier.
35. Hedström, A. (2001). Ion exchange of ammonium in zeolites: a literature review. *Journal of environmental engineering*, 127(8), 673-681. [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2001\)127:8\(673\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:8(673))
36. Iijima, A. (1980). Geology of natural zeolites and zeolitic rocks. *Pure and Applied Chemistry Fifth*, 52(9), 2115-2130.
37. Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C. R., & Perry, R. (1994). Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 59(2), 121-126. <https://doi.org/10.1002/jctb.280590202>
38. Kljajić, P., Andrić, G., Adamović, M., Bodroža-Solarov, M., Marković, M., & Perić, I. (2010). Laboratory assessment of insecticidal effectiveness of natural zeolite and diatomaceous earth formulations against three stored-product beetle pests. *Journal of Stored Products Research*, 46(1), 1-6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jspr.2009.07.001>
39. Kljajić, P., Andrić, G., Adamović, M., & Pražić-Golić, M. (2011). Possibilities of application of natural zeolites in stored wheat grain protection against pest insects. *Journal on processing and Energy in Agriculture*, 15(1), 12-16.
40. Korth, K. L., Doege, S. J., Park, S. H., Goggin, F. L., Wang, Q., Gomez, S. K., ... & Nakata, P. A. (2006). *Medicago truncatula* mutants demonstrate the role of plant calcium

- oxalate crystals as an effective defense against chewing insects. *Plant Physiology*, 141(1), 188-195. <https://doi.org/10.1104/pp.106.076737>
41. Kuronc, Z. (1998). Diatomaceous earths, a group of natural insecticides. Review. *J. Stored prod. Res.*, 34(2-3), 87-97. [https://doi.org/10.1016/S0022-474X\(97\)00039-8](https://doi.org/10.1016/S0022-474X(97)00039-8)
  42. Kumpiene, J. (2010). Trace element immobilization in soil using amendments. *Trace elements in soils*, 353-379. <https://doi.org/10.1002/9781444319477.ch15>
  43. Leskey, T. C., Wright, S. E., Michael Glenn, D., & Puterka, G. J. (2010). Effect of surround WP on behavior and mortality of apple maggot (Diptera: Tephritidae). *Journal of economic entomology*, 103(2), 394-401. <https://doi.org/10.1603/ec09131>
  44. Lok, B. M., Cannan, T., & Messina, C. A. (1983). The role of organic molecules in molecular sieve synthesis. *Zeolites*, 3(4), 282-291. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(83\)90169-0](https://doi.org/10.1016/0144-2449(83)90169-0)
  45. Magarey, R. D., Klammer, S. S., Chappell, T. M., Trexler, C. M., Pallipparambil, G. R., & Hain, E. F. (2019). Eco-efficiency as a strategy for optimizing the sustainability of pest management. *Pest management science*, 75(12), 3129-3134. <https://doi.org/10.1002/ps.5560>
  46. Mahesh, M., Thomas, J., Kumar, K. A., Bhople, B. S., Suresh, N. V., Vaid, S. K., & Sahu, S. K. (2018). Zeolite farming: A sustainable agricultural prospective. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 7(5), 2912-2924. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2018.705.340>
  47. Matic, M., Baličević, R., Novoselović, D., Čosić, J., & Vrandečić, K. (2020). Integrirana zaštita pšenice u suzbijanju fitopatogene gljive *Fusarium graminearum*. *Poljoprivreda*, 26(1), 3-9. <https://doi.org/10.18047/poljo.26.1.1>
  48. Mie, A., Andersen, H. R., Gunnarsson, S., Kahl, J., Kesse-Guyot, E., Rembiałkowska, E., ... & Grandjean, P. (2017). Human health implications of organic food and organic agriculture: a comprehensive review. *Environmental Health*, 16(1), 1-22. <https://doi.org/10.1186/s12940-017-0315-4>
  49. Minato, H. (1968). Characteristics and uses of natural zeolites. *Koatsugasu*, 5(3), 536.
  50. Ming, D. W., & Mumpton, F. A. (1989). Zeolites in soils. *Minerals in soil environments*, 1, 873-911.
  51. Mondal, M., Biswas, B., Garai, S., Sarkar, S., Banerjee, H., Brahmachari, K., ... & Hossain, A. (2021). Zeolites enhance soil health, crop productivity and environmental safety. *Agronomy*, 11(3), 448. <https://doi.org/10.3390/agronomy11030448>
  52. Morris, R. E., & Nachtigall, P. (Eds.). (2017). *Zeolites in catalysis: properties and applications*. Royal Society of Chemistry.
  53. Mumpton, F. A. (1985). Using zeolites in agriculture. *Innovative biological technologies for lesser developed countries*, 127-158.
  54. Mumpton, F. A. (1999). La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3463-3470. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3463>
  55. Navrotsky, A., Petrovic, I., Hu, Y., Chen, C. Y., & Davis, M. E. (1995). Energetics of microporous materials. *Journal of non-crystalline solids*, 192, 474-477. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00392-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00392-4)
  56. Ng, E. P., & Mintova, S. (2008). Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 114(1-3), 1-26. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.12.022>
  57. Nishimoto, R. (2019). Global trends in the crop protection industry. *Journal of pesticide science*, 44(3), 141-147. <https://doi.org/10.1584/jpestics.d19-101>
  58. Passaglia, E., Marchi, E., & Manfredi, F. (1998). Zeoliti arricchite in NH<sub>4</sub> nella coltivazione in vaso di gerani (*Pelargonium zonale*). *Flortecnica*, novembre, 11-15.
  59. Payra, P., & Dutta, P. K. (2003). Zeolites: a primer. *Handbook of zeolite science and technology*, 2(2), 1-19.
  60. Percival, G. C., & Boyle, S. (2009). Evaluation of film forming polymers to control apple scab (*Venturia inaequalis* (Cooke) G. Wint.) under laboratory and field conditions. *Crop protection*, 28(1), 30-35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cropro.2008.08.005>
  61. Pham, L. V., & Smith, C. (2014). Drivers of agricultural sustainability in developing countries: A review. *Environment Systems and Decisions*, 34, 326-341. <https://doi.org/10.1007/s10669-014-9494-5>
  62. POLAĆ, I., Abdullah, Ü. N. L. Ü., KEÇEÇİ, M., ÖZDEMİR, M., ÖZTOP, A., & ÇALIŞKAN, S. (2018). Efficiency of Zeolite as Alternative Product for Controlling Downy Mildew (*Plasmopara viticola*) in Table Grape. *The Journal of Turkish Phytopathology*, 47(3), 93-103.
  63. Prisa, D. O. M. E. N. I. C. O. (2017). Italian chabazitic-zeolite and Effective microorganisms for the qualitative improvement of olive trees. *Atti del Convegno di Calci (PI)*, 13-17. <http://dx.doi.org/10.2424/ASTSN.M.2018.2>
  64. Puterka, G. J., Glenn, D. M., Sekutowski, D. G., Unruh, T. R., & Jones, S. K. (2000). Progress toward liquid formulations of particle films for insect and disease control in pear. *Environmental Entomology*, 29(2), 329-339. [http://dx.doi.org/10.1603/0046-225X\(2000\)029\[0329:PTLFOP\]2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1603/0046-225X(2000)029[0329:PTLFOP]2.0.CO;2)
  65. Ramesh, K., Biswas, A. K., Somasundaram, J., & Rao, A. S. (2010). Nanoporous zeolites in farming: current status and issues ahead. *Current Science*, 760-764.
  66. Recanati, F., Maughan, C., Pedrotti, M., Dembska, K., & Antonelli, M. (2019). Assessing the role of CAP for more sustainable and healthier food systems in Europe: A literature review. *Science of the Total Environment*, 653, 908-919. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.377>
  67. Ren, X., Xiao, L., Qu, R., Liu, S., Ye, D., Song, H., ... & Gao, X. (2018). Synthesis and characterization of a single phase zeolite A using coal fly ash. *RSC advances*, 8(73), 42200-42209. <https://doi.org/10.1039%2F8ra09215j>
  68. Rhodes, C. J. (2010). Properties and applications of zeolites. *Science progress*, 93(3), 223-284. <https://doi.org/10.3184/003685010X12800828155007>
  69. Sand, L. B., & Mumpton, F. A. (1978). *Natural zeolites: occurrence, properties, and use* (No. CONF-760626-(Exc.)). Pergamon Press, Inc., Elmsford, NY.
  70. Scott, W.J. (1953). Water relations of *Staphylococcus aureus* at 30 degrees. *Australian journal of biological sciences*, 6(4), 549-564.

71. Scott, W. J. (1957). Water relations of *Staphylococcus aureus* at 30 degrees C. *Australian Journal of Biological Sciences*, 6(4), 549-564. [https://doi.org/10.1016/s0065-2628\(08\)60247-5](https://doi.org/10.1016/s0065-2628(08)60247-5)
72. Shirvani, M., Farajollahi, E., Bakhtiari, S., & Ogunseitan, O. A. (2014). Mobility and efficacy of 2, 4-D herbicide from slow-release delivery systems based on organo-zeolite and organo-bentonite complexes. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 49(4), 255-262. <https://doi.org/10.1080/03601234.2014.868275>
73. Sirocita, M., Mizutani, M., Kimura, S., Oguri, Y., Kitamura, M., Umada, Y., & Sato, H. (1991). Zeolite fungicide. *Patent Number US Patent 4, 986, 989*.
74. Souto, A. L., Sylvestre, M., Tölke, E. D., Tavares, J. F., Barbosa-Filho, J. M., & Cebrián-Torrejón, G. (2021). Plant-derived pesticides as an alternative to pest management and sustainable agricultural production: Prospects, applications and challenges. *Molecules*, 26(16), 4835. <https://doi.org/10.3390/molecules26164835>
75. Reddy, P. A. K., Srinivas, B., Durgakumari, V., & Subrahmanyam, M. (2012). Solar photocatalytic degradation of the herbicide isoproturon on a Bi-TiO<sub>2</sub>/zeolite photocatalyst. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 94(3), 512-524. <https://doi.org/10.1080/02772248.2011.654120>
76. Subramanyam, B., Lu, J., & Sehgal, B. (2015). Laboratory evaluation of a synthetic zeolite against seven stored-grain insect species. In *11th International Working Conference on Stored Product Protection* (Vol. 152, pp. 894-902).
77. Subramanyam, B., & Hagstrum, D. W. (Eds.). (2012). *Alternatives to pesticides in stored-product IPM*. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4353-4>
78. University of California (UC) Davis, (2021). *Agricultural sustainability institute, what is sustainable agriculture?* Retrieved from <https://asi.ucdavis.edu/programs/ucsa-rep/about/what-is-sustainable-agriculture>.
79. Walcarius, A., & Mouchotte, R. (2004). Efficient in vitro paraquat removal via irreversible immobilization into zeolite particles. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 46, 135-140. <https://doi.org/10.1007/s00244-003-2242-3>
80. Whiting D. (2014). *Insect anatomy and growth*. Colorado state university extension, 9 p. CMG Garden notes 312.
81. Yoshinaga, E., Takahashi, Y., & Kado, M. (1973). Organophosphate-containing Agricultural and Horticultural Granule Formulation US. *Patent*, 3(708), 573.
82. Zhang, H., Kim, Y., & Dutta, P. K. (2006). Controlled release of paraquat from surface-modified zeolite Y. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88(1-3), 312-318. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.09.026>
83. Abdul M, Z., Parvez, M., Ashantha, G., Moses O, A., Serge, K., & Adekunle, O. (2011). Influence of Physical and Chemical Parameters on the Treatment of Heavy Metals in Polluted Stormwater Using Zeolite—A Review. *Journal of Water Resource and Protection*, 2011. <http://dx.doi.org/10.4236/jwarp.2011.310086>

## ZEOLITES AND THEIR APPLICATION IN PLANT PROTECTION

### SUMMARY

***Zeolites are a large group of aluminosilicate minerals that appear in non-metamorphic rocks or are synthesized by humans. Interest in the use of zeolites in agricultural production has been growing in recent years, primarily because they are environmentally friendly. They are used to protect the plants from insects in open areas, as well as in warehouses. Research is being conducted on the effectiveness of zeolite in controlling the insect eggs, larvae, and adults, the cause of plant diseases, and weeds. The movement of insects on the treated parts of the plant is difficult because the zeolite particles are caught by their hairs, making it difficult for them to feed, so they eventually die. Aluminum-rich zeolites are mostly used as the means for drying the surface parts of plants, considering that water is needed for the infections caused by the fungi and bacteria, or they create a thin layer on a leaf surface that prevents the germination of spores and the development of certain plant diseases. Zeolites have a potential to be slowly released, and therefore they ensure that the active substance of the herbicide has a longer duration of effectiveness, whereby a potential for leaching and environmental pollution is being reduced.***

***Keywords: aluminosilicates, environmentally friendly control, harmful organisms, plant protection, zeolites***

(Primljeno 6. rujna 2023.; prihvaćeno 14. listopada 2023. – Received on September 6, 2023; accepted on October 14, 2023)