

Marko VINCEKOVIĆ¹, Slaven JURIC¹, Kristina VLAHOVIČEK-KAHLINA¹, Bruna VUGRINEC¹, Darija LEMIC²

¹Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zavod za kemiju

²Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zavod za poljoprivrednu zoologiju
mvincekovic@agr.hr

PRIMJENA INKAPSULIRANIH ETERIČNIH ULJA U SUZBIJANJU ŠTETNIH ORGANIZAMA

SAŽETAK

Jedan je od važnijih globalnih problema u proizvodnji hrane zaštita usjeva od štetnih organizama. Za suzbijanje štetnih organizama najviše se koriste sintetske kemikalije koje su uglavnom vrlo toksične te ugrožavaju zdravlje ljudi i životinja te onečišćuju okoliš. Biopesticidi temeljeni na eteričnim uljima (EO) mogli bi zamijeniti ili nadopuniti djelovanje kemijski sintetiziranih pesticida u suzbijanju štetnih organizama. EO-i izolirani iz različitih biljaka pokazuju toksične i odbijajuće učinke na različite štetne organizme. Njihova su prednost prije svega povoljna ekotoksikološka svojstva. Glavni je problem u korištenju EO-a (posebice u poljskim uvjetima) njihova kemijska nestabilnost u prisutnosti zraka, svjetla, vlage i visokih temperatura, što dovodi do isparavanja i degradacije bioaktivnih sastojaka. Tehnologija inkapsulacije omogućuje osjetljivim tvarima poput EO-a fizičko obavljanje zaštitnim materijalom. Aktivni sastojci EO-a tako su zaštićeni od nepovoljnih vremenskih utjecaja, gubitaka isparavanjem, neželjenih međudjelovanja, itd. Formulacije mikročestica ispunjenih s EO-ima i svojstvom kontroliranog otpuštanja imaju velik potencijal primjene u suzbijanju brojnih vrsta štetnih organizama u različitim poljoprivrednim sustavima.

Ključne riječi: eterična ulja (EO), inkapsulacija, mikročestice, učinkovitost

UVOD

Dugotrajna i široka primjena sintetičkih kemijskih sredstava za zaštitu bilja rezultirala je akumulacijom organskih rezidua u okolišu, što predstavlja rizik za zdravlje ljudi, životinja i drugih neciljanih organizama. Toksikološke, ekološke i društvene posljedice njihove raširene uporabe u poljoprivredi zahtijevaju razvoj alternativnih ekološki prihvatljivijih metoda (Pavela, 2015.). Propisima i preporukama (Europska unija, 2009.), ali i globalno, potiče se smanjeno korištenje sintetičkih kemikalija i uvođene novih ekološki prihvatljivijih aktivnih tvari (i metoda) u integrirane sustave suzbijanja štetnih organizama (IPM) (Lamichhane i sur., 2016.). IPM je učinkovit i ekološki osjetljiv pristup koji poznavanjem životnog ciklusa štetnog organizma i međudjelovanja s okolinom

te uporabom dostupnih metoda suzbijanja (na zadnjem mjestu kemijskih) smanjuje štetu na najekonomičniji način i uz najmanju moguću opasnost za ljude i okoliš. Značajnu ulogu u integriranoj zaštiti bilja svakako ima koncept biološke zaštite. Koncept biološke zaštite bilja uključuje korištenje makro i mikroorganizama i prirodnih spojeva (Baer i Buchbauer, 2015.; Ravensberg, 2015.). Uporaba takvih bioloških sredstava za zaštitu bilja (SZB) utemeljenih na prirodnim spojevima obećavajuće je alternativno rješenje trenutačno najviše korištenim sintetskim sredstvima za zaštitu bilja.

Svi spojevi proizvedeni u prirodi mogu se podijeliti na primarne i sekundarne metabolite (Samar, 2019.). Primarni metaboliti čine osnovne građevne jedinice živih organizama (bjelančevine, ugljikohidrati, nukleinske kiseline i lipidi), a sekundarni metaboliti igraju važnu ulogu u obrani biljaka protiv mikroorganizama, fitofagnih kukaca i drugih štetnih organizama. Osim obrane, njihova uloga uključuje i privlačenje oprašivača i korisnih kukaca. Uglavnom se sastoje od terpena, ali mogu sadržavati i druge kemijske spojeve (Samar, 2019.).

Brojne biljke (često ih nazivamo aromatične) proizvode širok spektar sekundarnih metabolita, koji su važan izvor biološki aktivnih spojeva s antibakterijskim, insekticidnim, fungicidnim i herbicidnim svojstvima te djeluju kao antioksidansi i protuupalno (Hancock i sur., 2015.). Ekstrakcijom iz kompleksne smjese sekundarnih metabolita brojnih biljaka identificirano je više od 3000 eteričnih ulja (EO) koja su komercijalizirana i koriste se najčešće u tradicionalnim lijekovima, kozmetici i prehrambenoj industriji (Van de Braak i Leijten, 1999.). Osim toga prepoznato je da se EO-i mogu koristiti kao biocidna sredstava, odnosno, biopesticidi koji nadopunjuju djelovanje ili su alternativna zamjena sintetskim pesticidima (Raveau i sur., 2020.).

Eterična ulja imaju velik potencijal za uporabu u poljoprivredi. Ponajprije zbog toga što nisu toksična za kralježnjake. Prednosti su eteričnih ulja i ekonomičnost i dostupnost, hlapiva su i ne ostavljaju toksične ostatke u okolišu (Mossa, 2016.). Međutim, unatoč izrazitim pesticidnim svojstvima, njihova upotreba u poljoprivredi još nije raširena (Raveau i sur., 2020.). Nedostatci su EO-a sporo djelovanje i kratka učinkovitost, kao i potreba korištenja u velikim količinama. Najveći nedostatak u korištenju eteričnih ulja kao pesticida u poljskim uvjetima jest njihova kemijska nestabilnost prilikom izlaganja zraku, svjetlu, vlazi te visokim temperaturama zraka koje dovode do degradacije aktivnih sastojaka (Bertolini i sur., 2001.).

Održiv način očuvanja bioloških i funkcionalnih karakteristika EO-a je inkapsulacija. Inkapsulacija je proces umetanja aktivne tvari (tzv. aktivna komponenta, sastojak, jezgra ili unutarnja faza) u nosač (matrica, materijal za oblaganje, membrana ili zid) i formiranje čestica u rasponu od nano do makro dimenzija. Prednosti koje se postižu inkapsuliranjem su: (I) zaštita od nepovoljnih utjecaja okoliša (svjetlost, vlaga, kisik (Samar, 2019.)), (II)

mogućnost primjene minimalne učinkovite doze (Mossa, 2016.) te (III) mogućnost ciljanog i postupnog otpuštanja aktivne komponente na pravom mjestu i u pravo vrijeme (Green i Beestman, 2007.). Tehnologija kontroliranog otpuštanja osigurava ne samo da će EO biti maksimalno iskorišten već se takvom formulacijom smanjuje zagađenje okoliša. Inkapsulirana EO-a u prirodni polimer može biti novi, ekološki i ekonomski prihvatljiv izbor u suvremenoj integriranoj zaštiti bilja (Samar, 2019.).

Ovim se radom želi prikazati potencijal eteričnih ulja izoliranih iz brojnih lako dostupnih biljaka u suzbijanju štetnih organizama (kukci, gljive, bakterije i korovi) te prednosti inkapsulacije EO-a kao formulacije koja osigurava njegovu visoku učinkovitost i potencijal primjene u zaštiti bilja.

ETERIČNA ULJA

Eterična ulja (EO) izolirana iz biljaka kompleksne su smjese hlapivih i lipofilnih spojeva od kojih su mnogi biološki aktivni. Biljke ih sadrže u posebnim žlijezdama ili su dio stanice omeđen membranom. Primarno se sintetiziraju u plastidima, a poslije se pojavljuju kao kapljice koje jako lome svjetlo u korijenu i podancima, kori, listovima, cvjetovima, plodovima i sjemenkama. Mnoge latice sadrže u citoplazmi svojih stanica hlapljiva eterična ulja koja se izlučuju kroz vanjsku stijenku epiderme (kasnije ispare kao cvjetni mirisi). Biološka uloga im je privlačenje kukaca radi oprašivanja, smanjenje transpiracije, odbijanje biljojeda (repelentnost), zaštita od fitopatogenih mikroorganizama i kukaca te inhibicija rasta (klijanja) drugih biljaka – potencijalnih natjecatelja za isti prostor. Eterična ulja pohranjena su u zasebnim spremnicima, koji su histološki lako prepoznatljivi i čija je anatomska građa svojstvena cijelom rodu ili porodici (Kuštrak, 2005.). Biljka ih pohranjuje na dva načina: egzogeno (na površini biljnog organa) i endogeno (unutar biljnog organa). Aromatične biljke iz kojih se izoliraju eterična ulja najzastupljenije su u porodicama Apiaceae, Lamiaceae, Lauraceae, Myrtaceae, Pinaceae, Piperaceae, Rutaceae i Zingiberaceae. Procjenjuje se da je poznato približno 3000 različitih eteričnih ulja, od kojih oko 300 ima komercijalnu važnost (Kuštrak, 2005.).

Sastav EO-a varira, u velikoj mjeri ovisno o izvoru i metodi izolacije iz biljnog materijala. Najčešći su postupci izolacije eteričnih ulja destilacija vodenom parom, hladno prešanje, ekstrakcija pomoću nekog organskog otapala, ugljičnog dioksida, mikrovalovima, itd. (Nakatsu i sur., 2000.). Svježe izolirana eterična ulja bezbojne su, blijedožućkaste ili smeđe tekućine. Većina EO-a je na sobnoj temperaturi tekuća, ali neka ulja mogu biti smolasta ili čak čvrsta. Potpuno su hlapiva i nemaju ostataka, dobro se miješaju s lipofilnim otapalima, kao što je apsolutni etanol, kloroform, eter, petroleter, benzen te masna ulja i tekući parafin. Topljivost u vodi vrlo im je mala (1:200), ali ipak dovoljna da se mogu izrađivati aromatične vode (Kuštrak, 2005.).

Eterična ulja smjese su kemijski različitih spojeva, koji se mogu podijeliti prema koncentraciji na (I) vodeće sastavnice (20 – 95 %), (II) sastavnice s udjelom od 1 do 20 % i (III) sastavnice u tragovima (< 1 %). Glavno obilježje EO-a, poput mirisa, kemijskih i fizikalnih svojstava ili bioaktivnog djelovanja daje vodeća sastavnica. EO-i su smjese različitih skupina organskih spojeva koje uglavnom sadrže u slobodnom obliku, a samo neki sadrže glikozidno vezane sastavnice (Kuštrak, 2005.). Prema molekularnoj strukturi dijele se na (I) terpene i terpenoide, (II) fenilpropane i (III) druge spojeve. Od svih poznatih sastavnica EO-a, najzastupljeniji su terpeni i terpenoidi (90 %). Terpeni i terpenoidi su ugljikovodici nastali kondenzacijom izoprenskih molekula, a fenilpropani su nastali iz aminokiselina fenilalanina i tirozina. Manje zastupljeni spojevi u EO-ima, uglavnom karakteristični za pojedine biljne vrste, jesu acetogenini, lančani ugljikovodici i njihovi derivati s kisikom te spojevi s dušikom i sumporom.

Sva eterična ulja moraju biti botanički i kemijski definirana. Botanička definiranost znači da se mora znati vrsta, podvrsta, varijetet i forma, način dobivanja i dio biljke iz koje se dobilo ulje jer botaničke karakteristike utječu na kemijski sastav ulja. Kemijski profili EO-a razlikuju se ne samo po broju, već i po stereokemijskim tipovima ekstrahiranih molekula. Udio pojedinih molekula izražava se u postotcima, a analiza se provodi uglavnom kromatografskim metodama. Ako je potrebno, kemijska analiza definira i kemotip, pojavu da botanički isti materijal može ovisno o mjestu rasta dati eterična ulja različitog sastava (Marković, 2005.).

Eterična ulja vrlo su cijenjena među biljnim pripravcima i koriste se u različitim proizvodima (Bakkali i sur., 2008.). Ekološki su prihvatljiva, ekonomična, biorazgradiva i pokazuju mogućnosti specifičnog ciljanog djelovanja. Antimikrobna, antikancerogena, analgetička, antioksidativna, protuupalna, druga imunomodulatorna, antiagregacijska i antitrombotička svojstva EO-a primjenjuju se u medicini, kozmetičkoj i prehrambenoj industriji. Od najvećeg interesa za poljoprivredu su antimikroban i pesticidan potencijal sastavnica eteričnih ulja.

Pesticidno djelovanje eteričnih ulja

Razlog velikog interesa za uporabom EO-a u poljoprivredi u brojnim je biološkim aktivnim sastavnicama EO-a koje su po svojem djelovanju pesticidi (insekticidi, fungicidi, baktericidi, herbicidi) (Maes i sur., 2019.). Identifikacija pesticidnih komponenata eteričnih ulja i bolje razumijevanje mehanizama djelovanja omogućuje odabir kombinacije aktivnih tvari radi dobivanja najaktivnijeg sastava i smanjenja količine aktivnih tvari u primjeni. Kompleksne smjese spojeva u eteričnim uljima često djeluju sinergijski različitim mehanizmima djelovanja pesticida, što je učinkovito u sprječavanju razvoja rezistentnih populacija patogena i štetnika (Pavela, 2015.). Uz poznate

bioaktivne komponente moguće je razviti i pripremiti sintetske analoge EO-a koji se mogu kontrolirati u smislu ponovljivosti pripravka i veće ekonomske održivosti (Saad i sur., 2013.).

Insekticidno djelovanje eteričnih ulja

Insekticidne sastavnice EO-a toksične su za razne vrste štetnih kukaca, djeluju na sve stadije razvoja kukaca, kao regulatori rasta i razvoja, inhibiraju hranjenje i normalnu funkciju jajnika, djeluju ovicidno i akaricidno (Hikal i sur., 2017.) te imaju repelentno djelovanje (Samar, 2019.). Vjerojatnost stvaranja rezistentnosti vrlo je mala, što ih čini učinkovitim, ekološki prihvatljivim rješenjem u integriranoj zaštiti bilja. Način ulaska toksina u kukca važan je čimbenik djelovanja, a eterična ulja mogu biti inhalirana, progutana ili apsorbirana na površini kukaca (Tripathi i sur., 2009.). Zbog lipofilnosti mogu prodrijeti u tijelo kukaca i tako uzrokovati kemijsku disfunkciju i smrt. Mogu utjecati na biološku i fiziološku aktivnost kukca, njegov živčani sustav i smanjiti reprodukciju. EO-i su sigurniji za primjenu primjerice od ostalih botaničkih insekticida poput rotenona i piretrina (Samar, 2019.). Razlog je postojeći metabolizam detoksikacije i način djelovanja monoterpena EO (Samar, 2019.). Literaturni pregled prikazan u tablici 1 pokazuje da EO-i imaju insekticidno djelovanje na brojne vrste štetnih kukaca. Većina prikazanih istraživanja pokazala je da EO-i iz različitih porodica biljaka kao što su Asteraceae, Myrtaceae, Apiaceae, Lamiaceae i Rutaceae, i poneke druge, pokazuju učinkovitost protiv brojnih štetnih kukaca, ali i grinja u poljoprivredi. Prikazana istraživanja provedena su i na odraslim jedinkama i ličinkama te je vrlo često uočena i inhibicija razmnožavanja (Regnault-Roger, 1997.).

Tablica 1. Biljke koje sadrže eterična ulja insekticidnih svojstava te kukac na kojega je dokazano djelovanje.

Porodica biljke	Biljke iz kojih je izolirano eterično ulje	Kukac	Autor
Tropaeolaceae - dragoljopke	<i>Tropaeolum tuberosum</i> (Ruíz & Pavón)	<i>Premnotrypes vorax</i> (Hustache) (Coleoptera: Curculionidae)	Calvache, 1991.
Meliaceae - melije Amaryllidaceae - sunovratke Anacardiaceae - rujevke	<i>Melia azedarach</i> L. - melija <i>Allium sativum</i> L. - češnjak <i>Schinus molle</i> L. - lažni papar	<i>Phthorimaea operculella</i> Zell. (Lepidoptera: Gelechiidae) - krumpirov moljac	Kroschel i Koch, 1996.
Lamiaceae - usnače Rutaceae - rutovke Tropaeolaceae -	<i>Minthostachys mollis</i> (Kunth) <i>Ruta graveolens</i> L. - ruta <i>Tropaeolum</i>	<i>Tecia solanivora</i> (Povolny) (Lepidoptera: Gelechiidae)	Gomez Jimenez i Poveda, 2009.

dragoljopke Solanaceae - pomoćnice Amaryllidaceae - sunkovratke	<i>tuberosum</i> (Ruiz & Pavón) <i>Capsicum frutescens</i> L. - čili <i>Allium cepa</i> L. – crveni luk		
Poaceae - trave	<i>Cymbopogon winterianus</i> L. - citronela	<i>Spodoptera frugiperda</i> (J.E. Smith) (Lepidoptera: Noctuidae) – jesenska sovica	Labinas i Crocomo, 2002.
Myrtaceae - mirtolike Ericaceae - vrijeskovi	<i>Eucalyptus globulus</i> Labill. - eukaliptus <i>Gaultheria procumbens</i> L. - gaulterija	<i>Agrotis ipsilon</i> Hb. (Lepidoptera: Noctuidae) – sovica ipsilon	Jeyasankar, 2012.
Amaryllidaceae - sunkovratke	<i>Allium sativum</i> L. - češnjak	<i>Tribolium castaneum</i> (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae) – kestanjasti brašnar <i>Sitophilus zeamais</i> Motschulsky (Coleoptera: Curculionidae) – kukuruzni žižak	Ho i sur., 1996.
Apiaceae - šitarke Myristicaceae – muškatni orahi	<i>Athamanta haynaldii</i> (Borbás et Uechtr.) - Haynaldova nevesiku <i>Myristica fragrans</i> Hoult. – muškatni oraščić	<i>Lymantria dispar</i> L. (Lepidoptera: Erebidae) – hrastov gubar	Kostica i sur., 2013.
Poaceae - trave	<i>Cymbopogon winterianus</i> L. - citronela	<i>Frankliniella schultzei</i> Trybom (Thysanoptera: Thripidae) – pamukov trips <i>Myzus persicae</i> Sulz. (Hemiptera: Aphididae) – zelena breskvina uš	Pinheiro i sur., 2013.
Rutaceae - rutovke	<i>Citrus sinensis</i> L. – slatka naranča	<i>Ceratitis capitata</i> (Wiedeman) (Diptera: Tephritidae) - Mediteranska voćna muha	Papachristos i sur., 2009.
Myrtaceae - mirtolike Anacardiaceae - rujevke	<i>Eucalyptus citriodora</i> Hook – limunski eukaliptus <i>Schinus terebinthifolius</i> (Raddi) – crveni papar	<i>Bemisia tabaci</i> (Gennadius) (Hemiptera: Aleyrodidae) – duhanov štitasti moljac <i>Trialeurodes ricini</i> (Misra) (Hemiptera: Aleyrodidae)	Hussein i sur., 2017.
Lamiaceae - usnače Myrtaceae - mirtolike	<i>Rosmarinus officinalis</i> Schleid - ružmarin <i>Thymus vulgaris</i> L. - timijan <i>Origanum</i> sp. - origano <i>Eucalyptus</i> sp. - eukaliptus	<i>Sitophilus</i> sp. (Coleoptera: Curculionidae) - žišci <i>Tetranychus</i> sp. (Trombidiformes: Tetranychidae) - grinje	Buchbauer i Hemetsberger, 2015.

<p>Lamiaceae - usnače Myrtaceae - mirtolike Lauraceae - lovori Umbelliferae - štitarke Myristicaceae - muškadni orahi Rutaceae - rutovke</p>	<p><i>Thymus serpyllum</i> L. – majčina dušica <i>Mentha piperita</i> L. – paprena metvica <i>Rosmarinus officinalis</i> Schleid - ružmarin <i>Satureia hortensis</i> L. – vrtni čubar <i>Lavandula augustifolia</i> Mill. - lavanda <i>Salvia officinalis</i> L. - žalfija <i>Origanum majorana</i> L. - majoran <i>Verbena officinalis</i> L. - sporiš <i>Thymus vulgaris</i> L. - timijan <i>Eucalyptus globulus</i> Labill. – eukaliptus <i>Laurus nobilis</i> L. - lovor <i>Cinnamomum verum</i> J. Presl - cimet <i>Petroselinum sativum</i> Hoffm. - peršin <i>Cuminum cyminum</i> L. - kumin <i>Apium graveolens</i> L. – pravi celer <i>Anethum graveolens</i> L. - kopar <i>Myristica fragrans</i> Houtt. – muškadni oraščić <i>Citrus limon</i> L. - limun</p>	<p><i>Acanthoscelides obtectus</i> Say (Coleoptera: Bruchidae) – grahov žižak</p>	<p>Regnault-Roger, 1997.</p>
<p>Solanaceae - pomoćnice Lamiaceae - usnače</p>	<p><i>Pogostemon heyneanus</i> Benth. - pačuli <i>Ocimum basilicum</i> L. - bosiljak</p>	<p><i>Sitophilus oryzae</i> L. (Coleoptera: Curculionidae) – rižin žižak <i>Stegobium paniceum</i> L. (Coleoptera: Anobiidae) - krušar <i>Tribolium castaneum</i> (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae) – kestenjasti brašnar <i>Callosobruchus chinensis</i> L. (Coleoptera: Bruchidae) – kineski žižak</p>	<p>Deshpande i sur., 1974.; Deshpande i Tipnis, 1977.</p>

Asteraceae - glavočiike	<i>Solidago canadensis</i> L. – kanadska zlatošipka	<i>Sitophilus granarius</i> L. (Coleoptera: Curculionidae) – pšenični žižak	Kalemba i sur., 1991.
Lamiaceae - usnače	<i>Eucalyptus</i> sp. - eukaliptus <i>Thymus vulgaris</i> L. - timijan	<i>Rhizopertha dominica</i> Fab. (Coleoptera: Bostrychidae) – žitni kukuljičar	Thakur i Sankhyan, 1992.; Kurowska i sur., 1991.
Ericaceae - vrijeskovi Myrtaceae - mirtolike	<i>Gaultheria</i> sp. - gaulterija <i>Eucalyptus</i> sp. - eukaliptus	<i>Callosobruchus chinensis</i> L. (Coleoptera: Bruchidae) – kineski žižak <i>Stegobium paniceum</i> L. (Coleoptera: Ptinidae) - krušar <i>Musca domestica</i> L. (Diptera: Muscidae) – kućna muha	Ahmed i Eapen, 1986.
Lamiaceae - usnače	<i>Mentha</i> sp. - menta <i>Lavandula</i> sp. - lavanda	<i>Myzus persicae</i> Sulz. (Hemiptera: Aphididae) – zelena breskvina uš <i>Trialeurodes vaporariorum</i> Westwood (Homoptera: Aleyrodidae) – staklenički štitasti moljac <i>Leptinotarsa decemlineata</i> Say. (Coleoptera: Chrysomelidae) – krumpirova zlatica <i>Stephanitis pyri</i> Fabricius (Hymenoptera: Stephanidae)	Mateeva i Karov, 1983.

Izvor: Regnault-Roger, 1997. i Buchbauer i Hemetsberger, 2015.

Fungicidno djelovanje eteričnih ulja

Fitopatogene gljive odgovorne su za gotovo 30 % svih bolesti poljoprivrednih usjeva, a mogu imati visoki utjecaj na kulture tijekom uzgoja ili nakon berbe, tijekom skladištenja. S ekonomskog stajališta mogu uzrokovati velike gubitke prinosa, dok neke gljive (*Aspergillus* sp., *Fusarium* sp. itd.) stvaraju mikotoksine koji su odgovorni za pneumopatije ili sadrže kancerogene spojeve (Raveau i sur., 2020.).

Brojna istraživanja pokazala su da spojevi iz EO-a djeluju fungicidno na gljive koje uzrokuju bolesti na biljkama tijekom vegetacije (inhibiraju sporulaciju, sintezu ergosterola, rad mitohondrija, sintezu DNA/RNA i/ili sintezu proteina, diobu stanica, rad pumpa za izbacivanje (bakterijske stanične strukture)) te na bolesti u skladištima (bolesti nakon berbe/žetve) (Raveau i sur., 2020.). Vrlo često zbog sinergijskog djelovanja nekoliko sastavnica veći je antifungalni učinak cijelog EO-a u odnosu na učinak samo glavne sastavnice (Raveau i sur., 2020.). U tablici 2 prikazan je pregled biljaka čija eterična ulja imaju fungicidno djelovanje na najvažnije gljive, uzročnike bolesti u poljoprivredi.

Tablica 2. Biljke koje sadrže eterična ulja fungicidnih svojstava te gljiva na koju je dokazano djelovanje (preuzeto iz Raveau i sur., 2020. te nadopunjeno s istraživanjima Stević i sur., 2012. i 2014.)

Biljke iz kojih je izolirano eterično ulje	Gljiva
<i>Carum carvi</i> L. - kim, <i>Carum opticum</i> L., <i>Foeniculum vulgare</i> Mill. - komorač, <i>Thuja plicata</i> Donn ex D. Don – golema tuja, <i>Eugenia caryophyllata</i> L. - klinčić, <i>Lavandula angustifolia</i> Mill. - lavanda, <i>Origanum vulgare</i> L. – divlji mažuran, <i>Salvia sclarea</i> L. – muškatna kadulja, <i>Thymus vulgaris</i> L. – majčina dušica, <i>Thymus zygii</i> L. – jarmasti timijan, <i>Laurus nobilis</i> L. - lovor, <i>Echinophora platyloba</i> DC.	<i>Alternaria alternata</i> (Fr.)
<i>Asarum heterotropoides</i> F. Schmidt - kopitnjak	<i>Alternaria humicola</i> Oudem.
<i>Angelica archangelica</i> L. – ljekovita anđelika	<i>Alternaria solani</i> Sorauer
<i>Pinus pinea</i> L. - pinijska, <i>Genista quadriflora</i> Munby, <i>Pulicaria mauritanica</i> Coss. - businjak, <i>Warionia saharae</i> Benth. & Coss.	<i>Alternaria</i> spp. Nees
<i>Rosmarinus officinalis</i> Schleid - ružmarin, <i>Schinus mole</i> L., <i>Tagetes minuta</i> L. - kadifika, <i>Mentha x piperita</i> L. – paprena metvica, <i>Angelica glauca</i> Edgew., <i>Plectranthus rugosus</i> Wall., <i>Valeriana wallichii</i> DC., <i>Mentha spicata</i> L. – metvica klasasta, <i>Vetiveria zizanioides</i> (Linn.), <i>Artemisia nilagirica</i> (Clarke), <i>Michelia alba</i> DC. - magnolija, <i>Ocimum basilicum</i> L. – pitomi bosiljak	<i>Aspergillus flavus</i> Link
<i>Santolina chamaecyparissus</i> Willk. - svetolin, <i>Thuja plicata</i> Donn ex D. Don – golema tuja, <i>Eugenia caryophyllata</i> Thunb., <i>Lavandula angustifolia</i> Mill. - lavanda, <i>Origanum vulgare</i> L. – divlji mažuran, <i>Salvia sclarea</i> . – muškatna kadulja, <i>Thymus vulgaris</i> L. – majčina dušica	<i>Aspergillus fumigatus</i> Fresenius
<i>Ocimum basilicum</i> L. – pitomi bosiljak, <i>Genista quadriflora</i> Munby, <i>Lallemantia royleana</i> Benth. in Wall., <i>Artemisia nilagirica</i> (Clarke), <i>Vetiveria zizanioides</i> (Linn.), <i>Solidago canadensis</i> L.- gustocvjetna zlatnica, <i>Marrubium vulgare</i> L. - očajnica	<i>Aspergillus niger</i> van Tieghem
<i>Artemisia nilagirica</i> (Clarke)	<i>Aspergillus ochraceus</i> Wilhelm
<i>Citrus x limon</i> L. - limun	<i>Aspergillus parasiticus</i> Speare
<i>Cinnamomum zeylanicum</i> Blume. - cimet, <i>Thymus vulgaris</i> L. – majčina dušica, <i>Origanum vulgare</i> L. – divlji mažuran, <i>Syzygium aromaticum</i> L. - klinčić, <i>Cymbopogon citratus</i> DC. – limunska trava, <i>Zingiber officinale</i> Roscoe - đumbir	<i>Aspergillus</i> spp. Micheli
<i>Piper sarmentosum</i> Roxb.	<i>Bipolaris oryzae</i> (Breda de Haan)
<i>Eucalyptus erythrocorys</i> F. Muell., <i>Pinus pinea</i> L. - pinijska	<i>Bipolaris sorokiniana</i> (S. Ito & Kurib.)
<i>Eucalyptus</i> spp. - eukaliptus	<i>Biscogniauxia mediterranea</i> (De Not.)
<i>Thymus zygii</i> L. – jarmasti timijan	<i>Botryotinia fuckeliana</i> (de Bary)

<i>Cestrum nocturnum</i> L. – noćni jasmin, <i>Carum carvi</i> L. – kim, <i>Foeniculum vulgare</i> Mill. – komorač, <i>Mentha x piperita</i> L. – paprena metvica, <i>Mentha pulegium</i> L. – močvarna metvica, <i>Metasequoia glyptostroboides</i> Miki – kineska metasekvoja, <i>Origanum heracleoticum</i> L. – žljezdastodlakavi mravinac, <i>Origanum majorana</i> L. – majoran, <i>Eucalyptus erythrocorys</i> F. Muell., <i>Cinnamomum cassia</i> L. – saigonski cimet, <i>Melissa officinalis</i> L. – ljetoviti matičnjak, <i>Angelica archangelica</i> L. – ljekovita anđelika, <i>Melaleuca alternifolia</i> L. – melaleuka, <i>Tetraclinis articulata</i> (Vahl) – golema tuja, <i>Marrubium vulgare</i> L. – očajnica	<i>Botrytis cinerea</i> Pers.
<i>Cinnamomum camphora</i> (L.) – kamforovac, <i>Syzygium cumini</i> (L.)	<i>Choanephora cucurbitarum</i> (Berk. & Ravenel)
<i>Cestrum nocturnum</i> L. – noćni jasmin, <i>Metasequoia glyptostroboides</i> Miki – kineska metasekvoja, <i>Piper chaba</i> Trel. & Yunck.	<i>Colletotrichum capsici</i> (Syd.)
<i>Cymbopogon</i> sp. – citronela, <i>Asarum heterotropoides</i> F. Schmidt – kopitnjak	<i>Colletotrichum gloeosporioides</i> (Penz.)
<i>Metasequoia glyptostroboides</i> Miki – kineska metasekvoja, <i>Eucalyptus erythrocorys</i> F. Muell., <i>Syzygium aromaticum</i> L. – klinčić, <i>Eucalyptus globulus</i> Labill. – eukaliptus, <i>Cymbopogon citratus</i> DC. – limunska trava, <i>Mentha x piperita</i> L. – paprena metvica	<i>Fusarium oxysporum</i> Schlecht.
<i>Thymus</i> spp. – timijan	<i>Pythium</i> spp. Pringsheim
<i>Metasequoia glyptostroboides</i> Miki – kineska metasekvoja, <i>Eucalyptus erythrocorys</i> F. Muell., <i>Angelica glauca</i> Edgew., <i>Plectranthus rugosus</i> Wall., <i>Valeriana wallichii</i> DC., <i>Piper chaba</i> Trel. & Yunck., <i>Marrubium vulgare</i> L. – očajnica	<i>Fusarium solani</i> (Mart.)
<i>Cestrum nocturnum</i> L. – noćni jasmin, <i>Pinus pinea</i> L. – pinija, <i>Rosmarinus officinalis</i> Schleid – ružmarin, <i>Tetraclinis articulata</i> (Vahl) – golema tuja, <i>Angelica archangelica</i> L. – ljekovita anđelika	<i>Fusarium</i> spp. Link
<i>Curcuma longa</i> L. – kurkuma	<i>Fusarium verticillioides</i> (Sacc.)
<i>Mentha pulegium</i> L. – močvarna metvica, <i>Solidago canadensis</i> L. – gustocvjetna zlatnica	<i>Monilinia fructicola</i> (G. Winter)
<i>Carum carvi</i> L. – kim, <i>Carum opticum</i> L., <i>Foeniculum vulgare</i> Mill. – komorač, <i>Marrubium vulgare</i> L. – očajnica, <i>Satureja hortensis</i> L. – vrtni čubar, <i>Ocimum basilicum</i> L. – pitomi bosiljak, <i>Thymus vulgaris</i> L. – majčina dušica	<i>Penicillium digitatum</i> (Pers.)
<i>Melissa officinalis</i> L. – ljetoviti matičnjak, <i>Pulicaria mauritanica</i> Coss. – businjak, <i>Solidago canadensis</i> L. – gustocvjetna zlatnica, <i>Warionia saharae</i> Benth. & Coss.	<i>Penicillium expansum</i> Link
<i>Thymus</i> spp. – timijan, <i>Rosmarinus officinalis</i> Schleid – ružmarin	<i>Penicillium italicum</i> Wehmer
<i>Bunium persicum</i> (Boiss.), <i>Foeniculum vulgare</i> Mill. – komorač, <i>Juniperus polycarpus</i> C. Koch, <i>Mentha</i> spp. – metvica, <i>Ocimum basilicum</i> L. – pitomi bosiljak, <i>Thymus vulgaris</i> L. – majčina dušica, <i>Zingiber officinale</i> Roscoe – đumbir, <i>Piper chaba</i> Trel. & Yunck., <i>Pinus pinea</i> L. – pinija, <i>Thymus</i> sp. – timijan, <i>Piper sarmentosum</i> Roxb., <i>Cestrum nocturnum</i> L. – noćni jasmin, <i>Metasequoia glyptostroboides</i> Miki – kineska metasekvoja	<i>Rhizoctonia solani</i> J.G. Kühn

<i>Cestrum nocturnum</i> L. – noćni jasmin, <i>Metasequoia glyptostroboides</i> Miki - kineska metasekvoja, <i>Ziziphora clinopodioides</i> Lam.	<i>Sclerotinia sclerotiorum</i> (Lib.)
<i>Asarum heterotropoides</i> F. Schmidt - kopitnjak	<i>Phytophthora cactorum</i> (Lebert & Cohn)
<i>Salmea scandens</i> (L.), <i>Citrus sinensis</i> L. – slatka naranča, <i>Citrus limon</i> L. - limun, <i>Citrus bergamia</i> (Risso) - bergamot, <i>Thymus</i> spp., <i>Origanum majorana</i>	<i>Phytophthora infestans</i> (Mont.)
<i>Thymus</i> spp., <i>Mikania scandens</i>	<i>Pythium</i> spp. Pringsheim
<i>Citrus aurantium amara</i> L. - neroli, <i>Citrus bergamia</i> (Risso) - bergamot, <i>Citrus limon</i> L. - limun, <i>Coriandrum sativum</i> L. – sjetveni korijandar, <i>Eucalyptus globulus</i> Labill. – eukaliptus, <i>Illicium verum</i> Hook. – anis zvjezdasti, <i>Lavandula angustifolia</i> Mill. - lavanda, <i>Matricaria recutita</i> L. – prava kamilica, <i>Melaleuca alternifolia</i> L. - melaleuka, <i>Ocimum basilicum</i> L. – pitomi bosiljak, <i>Pelargonium graveolens</i> L'Hér. - geranij, <i>Rosa damascena</i> Mill. – damaščanska ruža, <i>Satureja hortensis</i> L. – vrtni čubar, <i>Thymus vulgaris</i> L. – majčina dušica, <i>Viola odorata</i> L. – mirisna ljubica, <i>Origanum heracleoticum</i> L. - žljezdastodlakavi mravinac	<i>Botrytis cinerea</i> Pers., <i>Monilinia laxa</i> (Aderh. & Ruhland), <i>F. oxysporum</i> Schlecht., <i>Phomopsis</i> sp. Sacc. & Roum.

Baktericidno djelovanje eteričnih ulja

Baktericidno djelovanje EO-a može se smatrati najviše istraženom djelotvornošću eteričnih ulja, posebno kada je povezano s očuvanjem hrane i posljedično povećanjem roka trajanja, jer aktivni spojevi EO-a imaju sposobnost usporavanja rasta, pa čak i uklanjanja patogena iz prehrambenih proizvoda. Bakterije koje uzrokuju bolesti na biljkama mogu imati značajan ekonomski utjecaj. Primjer su bakterijske bolesti uzrokovane *Xanthomonas* spp. koje uzrokuju znatnu štetu na biljkama, a samim tim i gubitak prinosa i lošu kvalitetu usjeva (Raveau i sur., 2020.). Zahvaljujući hidrofobnoj prirodi sastavnica, EO-i se mogu vezati za stjenku bakterije i na različite načine djeluju na nju kako bi je poremetili, povećali propusnost i uzrokovali curenje sastojaka stanica. Pri nižim koncentracijama, nedovoljnim da ubiju bakterije, mnogi biljni ekstrakti (češnjak, mažuran, origano, ružmarin, majčina dušica, origano, bosiljak, čajevac, kurkuma, vanilija itd.) umanjuju mogućnost povezivanja bakterija u kolonije te time slabe njihov razvoj. Pri visokim koncentracijama, određeni EO-i mogu potpuno ubiti bakterije pomoću više mehanizama: (I) toksičnim djelovanjem na stjenke, (II) utjecajem na sintezu proteina, (III) smanjenjem razine adenzin trifosfata odgovornog za prijenos energije, (IV) smanjenju pH i (V) uzrokovanjem koagulacije proteina u stanici. U tablici 3 prikazane su biljke čija eterična ulja imaju baktericidno djelovanje, kao i bakterije na koje je takvo djelovanje utvrđeno.

Tablica 3. Biljke koje sadrže eterična ulja baktericidnih svojstava te bakterija na koju je dokazano djelovanje (preuzeto iz Raveau i sur., 2020. te nadopunjeno s istraživanjem Alvarez-Castellanos i sur., 2001., Iacobellis i sur., 2005., Kotan i sur., 2007. i Bajpai i sur. 2011.)

Biljke iz kojih je izolirano eterično ulje	Bakterija
<i>Achillea biebersteinii</i> Afan., <i>Achillea millefolium</i> L. - stolisnik	<i>Erwinia</i> spp. Winslow i sur., <i>Pseudomonas</i> spp. Migula, <i>Xanthomonas</i> spp. Dowson
<i>Cleistocalyx operculatus</i> (Roxb.)	<i>Xanthomonas</i> spp. Dowson
<i>Cynara scolymus</i> L. - artičoka, <i>Juglans regia</i> L. - orah, <i>Origanum vulgare</i> L. – divlji mažuran	<i>Erwinia amylovora</i> (Burrill), <i>Erwinia carotovora</i> (Jones), <i>Pseudomonas syringae</i> (Van Hall), <i>Xanthomonas vesicatoria</i> Dowson
<i>Metasequoia glyptostroboides</i> Miki - kineska metasekvoja	<i>Xanthomonas</i> spp. Dowson
<i>Ocimum basilicum</i> L. – pitomi bosiljak, <i>Vetiveria zizanioides</i> (Linn.), <i>Citrus reticulata</i> Blanco - madarina	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> Migula
<i>Satureja hortensis</i> L. – vrtni čubar, <i>Thymus fallax</i> Fisch.	<i>Erwinia</i> spp. Winslow i sur., <i>Pseudomonas</i> spp. Migula, <i>Xanthomonas</i> spp. Dowson
<i>Syzygium aromaticum</i> L. - klinčić	<i>Erwinia amylovora</i> (Burrill), <i>Erwinia carotovora</i> (Jones), <i>Pseudomonas syringae</i> (Van Hall), <i>Xanthomonas vesicatoria</i> Dowson
<i>Tanacetum aucheranum</i> (DC.), <i>Solidago canadensis</i> L.- gustocvjetna zlatnica	<i>Agrobacterium tumefaciens</i> Smith and Townsend, <i>Erwinia</i> spp. Winslow i sur., <i>Pseudomonas</i> spp. Migula, <i>Xanthomonas</i> spp. Dowson
<i>Thymus vulgaris</i> L. – majčina dušica	<i>Pseudomonas</i> spp. Migula
<i>Zataria multiflora</i> Boiss.	<i>Xanthomonas campestris</i> Dowson
<i>Tanacetum chiliophyllum</i> (Fisch. & Mey.), <i>Tanacetum aucheranum</i> (DC.), <i>Thymus spathulifolius</i> Hausskn. & Velen., <i>Lantana camara</i> L., <i>Rosa damascene</i> Mill., <i>Salvia verticillata</i> L., <i>Teucrium chamaedrys</i> L., <i>Artemisia absinthium</i> L. -pravi pelin, <i>Salvia pratensis</i> L. – livadna kadulja, <i>Teucrium polium</i> L., <i>Achillea biebersteini</i> Afan., <i>Artemisia spicigera</i> C. Koch, <i>Achillea millefolium</i> L. - stolisnik, <i>Matricaria perforata</i> Mérat, <i>Galium verum</i> L. – prava broćika, <i>Thymus sipyleus rosulans</i> (Borbás), <i>Satureja hortensis</i> L. – vrtni čubar, <i>Melissa officinalis</i> L. – ljetoviti matičnjak, <i>Thymus canoviridis</i> Jalas, <i>Thymbra sintenisii</i> Bornm. & Azn., <i>Cleistocalyx operculatus</i> (Roxb.), <i>Metasequoia glyptostroboides</i> Miki - kineska metasekvoja, <i>Cuminum cyminum</i> L. - kumin, <i>Carum carvi</i> L. - kim, <i>Satureja cuneifolia</i> Ten.	<i>Xanthomonas axanopodis</i> pv. <i>malvecearum</i> , <i>Xanthomonas campestris</i> , <i>Xanthomonas vesicatoria</i> , <i>Xanthomonas axanopodis</i> pv. <i>vesicatoria</i> , <i>Xanthomonas campestris</i> pv. <i>pruni</i> , <i>Xanthomonas oryzae</i> pv. <i>oryzae</i> , <i>Xanthomonas campestris</i> pv. <i>phaseoli</i> , <i>Xanthomonas campestris</i> pv. <i>phaseoli</i> var. <i>fuscans</i> Dowson

<i>Chrysanthemum coronarium</i> (L.)	<i>Alternaria</i> sp. Nees, <i>Alternaria brassicola</i> (Schwein.), <i>Aspergillus flavus</i> Link, <i>Botrytis cinerea</i> Pers., <i>Fusarium moniliforme</i> Sheld., <i>Fusarium solani</i> (Mart.), <i>Mycocentrospora acerina</i> (R. Hartig), <i>Penicillium digitatum</i> (Pers.), <i>Pythium ultimum</i> Trow, <i>Rhizoctonia solani</i> J.G. Kühn, <i>Sclerotinia sclerotiorum</i> (Lib.) de Bary, <i>Serpula lacrymans</i> (Wulfen)
--------------------------------------	---

Herbicidno djelovanje eteričnih ulja

Sposobnost EO-a da utječe na klijavosti, rast i razvoj korovnih biljaka važno je u istraživanju suzbijanja korova. Korištenje EO-a održiva je tehnologija u suzbijanju korova, ali je potrebno imati osnovne informacije o fitotoksičnosti te utjecaju na biljke koje se štite. Što se tiče fitotoksičnih učinaka uzrokovanih EO-om, vidljivi simptomi poput smanjenja rasta, kloroze ili sušenje lišća (Maffei i sur., 2001.; Tworkoski, 2002.; Lins i sur., 2019.), povezani su sa sljedećim procesima u biljkama: inhibicija mitoze, smanjenje staničnog disanja, propuštanje iona i depolarizacija membrane, uklanjanje voštanog kutikularnog sloja, smanjenje sadržaja klorofila, oksidativna oštećenja i sl. Provedena su brojna istraživanja kojima je dokazan inhibitorski učinak brojnih EO-a iz biljaka (tablica 4) na klijavost sjemena te rast i razvoj izboja (zaustavljajući jedan ili oba procesa) (Amri i sur., 2013.).

Tablica 4. Biljke koje sadrže eterična ulja herbicidnih svojstava te biljne vrste na koje je dokazano djelovanje (preuzeto iz Raveau i sur., 2020. te nadopunjeno s istraživanjem Angelini i sur., 2003. i Ibáñez i Blázquez, 2019.)

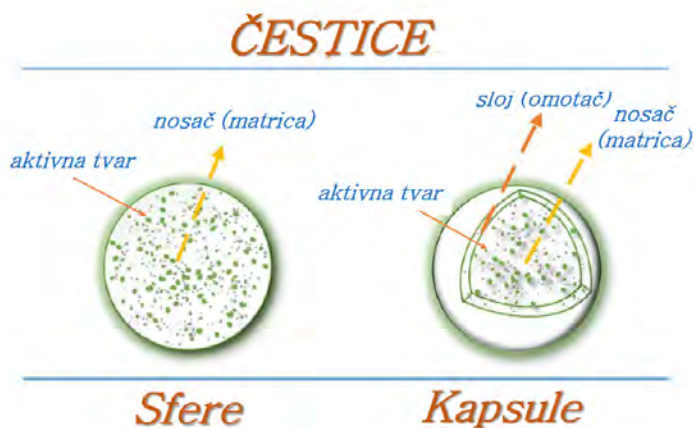
Biljke iz kojih je izolirano eterično ulje	Biljna vrsta na koju je utvrđeno djelovanje eteričnog ulja
<i>Achillea gypsicola</i> Hub-Mor., <i>Achillea biebersteinii</i> Afan.	<i>Amaranthus retroflexus</i> L. – oštodlakavi šćir, <i>Chenopodium album</i> L. – bijela loboda, <i>Cirsium arvense</i> (L.) – poljski osjak, <i>Lactuca serriola</i> L. – divlja salata, <i>Rumex crispus</i> L. – kovrčava kiselica
<i>Angelica glauca</i> Edgew.	<i>Lemna minor</i> L. – vodena leća
<i>Citrus x limon</i> L. - limun	<i>Portulaca oleracea</i> L. - tušt
<i>Citrus aurantiifolia</i> (Christm.) - limeta	<i>Avena fatua</i> L. – divlja zob, <i>Echinochloa crus-galli</i> L. - koštan, <i>Phalaris minor</i> L. – mala svjetlica
<i>Coriandrum sativum</i> L. – sjetveni korijandar	<i>Amaranthus retroflexus</i> L. – oštodlakavi šćir, <i>Chenopodium album</i> L. – bijela loboda, <i>Echinochloa crus-galli</i> L. - koštan
<i>Eucalyptus</i> spp. - eukaliptus	<i>Annual ryegrass</i> L. - ljulj, <i>Echinochloa crus-galli</i> L. - koštan, <i>Lolium multiflorum</i> Lam - ljulj, <i>Nicotiana glauca</i> L., <i>Phalaris minor</i> L. – mala svjetlica, <i>Parthenium hysterophorus</i> L., <i>Portulaca oleracea</i> L. - tušt, <i>Sinapis arvensis</i> L. – poljska gorušica, <i>Phalaris canariensis</i> L. –

	kanarska svjetlica, <i>Solanum elaeagnifolium</i> Cav. – srebrnolisna pomoćnica
<i>Lavandula</i> spp. L.	<i>Lolium rigidum</i> C. Presl – tvrđi ljuj
<i>Origanum acutidens</i> (Hand. - Mazz.), <i>Tanacetum aucheranum</i> (DC.), <i>Tanacetum chiliophyllum</i> (Fisch. & Mey.)	<i>Amaranthus retroflexus</i> L. – oštodlakavi šćir, <i>Rumex crispus</i> L. – kovrćava kiselica, <i>Chenopodium album</i> L. – bijela loboda
<i>Origanum vulgare</i> L. – divlji mažuran	<i>Hordeum vulgare</i> L. - jećam, <i>Lepidium sativum</i> L. – sjetvena grbica, <i>Matricaria chamomilla</i> L. – prava kamilica, <i>Sinapsis alba</i> L. – bijela gorušica, <i>Triticum aestivum</i> L. - pšenica
<i>Pinus nigra</i> J.F. Arnold – crni bor	<i>Phalaris canariensis</i> L. – kanarska svjetlica, <i>Trifolium campestre</i> Schreb - djetelina, <i>Sinapis arvensis</i> L. – poljska gorušica
<i>Pinus pinea</i> L. - pinija	<i>Sinapis arvensis</i> L. – poljska gorušica, <i>Raphanus raphanistrum</i> L. – divlja rotkva, <i>Lolium rigidum</i> C. Presl – tvrđi ljuj
<i>Rosmarinus officinalis</i> Schleid - ružmarin	<i>Amaranthus retroflexus</i> L. – oštodlakavi šćir, <i>Matricaria chamomilla</i> L. – prava kamilica, <i>Phalaris minor</i> L. – mala svjetlica, <i>Rhaphanus sativus</i> L. – usjevna rotkva, <i>Silybum marianum</i> (L.) - sikavica, <i>Trifolium incarnatum</i> L. - inkarnatka, <i>Capsicum annuum</i> L. - paprika, <i>Lactuca sativa</i> L. – zelena salata, <i>Chenopodium album</i> L. – bijela loboda, <i>Portulaca oleracea</i> L. - tušt, <i>Echinochloa crus-galli</i> L. - košćan
<i>Tagetes erecta</i> L. – afrićka kadifica	<i>Echinochloa crus-galli</i> L. - košćan
<i>Tetraclinis articulata</i> (Vahl) Mast. – golema tuja	<i>Sinapis arvensis</i> L. – poljska gorušica, <i>Phalaris canariensis</i> L. – kanarska svjetlica
<i>Valeriana wallichii</i> DC.	<i>Lemna minor</i> L. – vodena leća
<i>Thymus vulgaris</i> L. – majćina dušica	<i>Chenopodium album</i> L. – bijela loboda, <i>Portulaca oleracea</i> L. - tušt, <i>Echinochloa crus-galli</i> L. - košćan, <i>Raphanus sativus</i> L. – usjevna rotkva, <i>Capsicum annuum</i> L. - paprika, <i>Lactuca sativa</i> L. – zelena salata
<i>Carum carvi</i> L. - kim, <i>Foeniculum vulgare</i> Mill. - komorać, <i>Lavandula stoechas</i> L. – šćpanjolska lavanda, <i>Mentha spicata</i> L. – metvica klasasta, <i>Origanum onites</i> L., <i>Pimpinella anisum</i> L. - anis, <i>Salvia officinalis</i> L. - žalfija, <i>Thymbra spicata</i> L.	<i>Amaranthus retroflexus</i> L. – oštodlakavi šćir, <i>Centaurea solstitialis</i> L. - zećina, <i>Raphanus raphanistrum</i> L. – divlja rotkva, <i>Rumex nepalensis</i> Spreng. -šćtavelj, <i>Sinapis arvensis</i> L. – poljska gorušica, <i>Sonchus oleraceus</i> L. – kostriš
<i>Eucalyptus citriodora</i> Hook – limunski eukaliptus, <i>Lavandula angustifolia</i> Mill. - lavanda, <i>Pinus sylvestris</i> L. – obićni bor	<i>Portulaca oleracea</i> L. - tušt, <i>Lolium multiflorum</i> , <i>Echinochloa crus-galli</i> L. - košćan, <i>Nicotiana glauca</i> L.

TEHNOLOGIJA INKAPSULACIJE

Bolje razumijevanja principa koloidne i površinske kemije u posljednjih nekoliko desetljeća rezultiralo je razvojem novih generacija formulacija. Suspenzije ćestica s inkapsuliranim biološkim i kemijski aktivnim tvarima

prepoznate su kao učinkovita formulacija za zaštitu i ishranu bilja (Vinceković i sur., 2016. i 2017.). Inkapsuliranje je proces umetanja jedne tvari (aktivna komponenta ili sastojak, jezgra ili unutarnja faza) u materijal za inkapsulaciju i nastajanje čestica u rasponu od nano do makro veličina (Maes i sur., 2019.). Jezgra može biti u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju (Tolve i sur., 2016.). Materijal za inkapsulaciju aktivne komponente naziva se nosač, matrica, materijal za oblaganje ili membrana. Razlikujemo dva osnovna tipa čestica: (I) sfere koje u nosaču sadrže inkapsuliranu aktivnu komponentu i (II) kapsule koje nastaju oblaganjem sfera jednim ili više slojeva (omotača) (slika 1). U česticu može biti inkapsuliran jedan ili više aktivnih sastojaka (Vinceković i sur., 2016.). Ključne funkcije koje se mogu osigurati inkapsuliranjem su zaštita i kontrolirano otpuštanje aktivne tvari na pravom mjestu i u pravo vrijeme. Prednosti inkapsulacije su i učinkovitije iskorištavanje aktivne tvari, veća sigurnost za korisnike te zaštita okoliša.



Slika 1. Shematski prikaz čestica za inkapsulaciju (prilagođeno prema Jurić, 2020.)

Materijali za inkapsulaciju moraju biti kemijski inertni, netoksični, sterilizirani, stabilni s fizikalno-kemijskog stajališta, mehanički otporni, te ne smiju ispuštati nečistoće ili rezidue. Mogu biti različitih kemijskih sastojaka, kao što su gume, lipidi ili proteini (Tolve i sur., 2016.). Svi se materijali mogu koristiti sami ili u kombinaciji, s drugim aditivima ili bez njih, poput emulgatora, plastifikatora, površinski aktivnih tvari ili sredstava za deformiranje (Tolve i sur., 2016.).

Postoji velik broj tehnika inkapsulacije, a izbor metode uvjetovan je fizičkim i kemijskim svojstvima nosača i aktivne tvari te namjenom primjene (Tolve i sur., 2016.). S tehničke strane, glavna razlika između metoda inkapsulacije je fizikalni izgled proizvoda – suhi prah (sušenje raspršivanjem i taloženje), gel (ionsko geliranje) ili tekući proizvodi (emuliranje, koacervacija). Čestice s aktivnom komponentom trebaju biti tako pripravljene da se smanje toksičnost, isparavanje i količina aktivnih sastojaka potrebnih za primjenu te produži djelovanje aktivnih tvari. Efikasna formulacija treba osigurati optimalnu

dostavu aktivne tvari na mjesto djelovanja u pravo vrijeme, postojanost u polju, sigurnu primjenu odgovarajućom mehanizacijom, ostvarenje željenog biološkog učinka, itd. Na djelotvornost i profil otpuštanja aktivne komponente utječe više čimbenika.

Inkapsulacija eteričnih ulja

EO je smjesa spojeva različite hlapivosti te je od iznimne važnosti odrediti osim kemijskog profila i profile otpuštanja kako bi se postigla učinkovitost. Moguće primjene EO-a u poljoprivredi uključuju: suzbijanje štetnih organizama, tretiranje sjemena, klijanje, poticanje rasta biljaka, otkrivanje patogena, itd. Inkapsulacijom EO-a u hidrofilne polimere nastaju nove formulacije koje povećaju učinkovitost EO-a i čine sustav isporuke aktivne tvari „pametnim“. Pametan sustav otpuštanja ciljano isporučuje aktivnu tvar biljci slično ciljanoj isporuci lijekova bolesnicima (Nuruzzaman i sur., 2016.). Otpuštanja je nužno podesiti tako da oslobođena sredstava za zaštitu bilja ostaju najmanje tjedan dana u polju bez ponavljanja primjene (Maes i sur., 2019.).

Problemi koji se odnose na primjenu EO-a (hlapljivost, slaba topljivost u vodi, gubitak biološke aktivnosti) umanjuju se ili eliminiraju korištenjem formulacija s inkapsuliranim EO-a. Istraživanja primjene formulacija s inkapsuliranim EO-om kao pesticida kompleksna su, ne samo zbog potrebe kontroliranog otpuštanja i očuvanja bioloških i funkcionalnih svojstava EO-a *in situ* nego i relativno promjenjiva sastava EO-a. Parametri poput apsorpcije biljke, isparavanja, ispiranja i razgradnje moraju se zasebno istražiti za svaki EO (Maes i sur., 2019.).

Da bi se unaprijedila uporaba EO-a u zaštiti bilja, svi čimbenici moraju biti optimizirani za inkapsulaciju, uključujući izbor metode inkapsulacije i nosača te analizu međudjelovanja svih komponenata u novoj formulaciji. Mogućnosti izbora su velike s obzirom na brojnost metoda inkapsulacije i velik izbor nosača. Najčešće korištene metode za inkapsulaciju EO-a su molekularna inkluzija, koacervacija i složena koacervacija, sušenje raspršivanjem, emulgiranje, ionsko geliranje i ekstruzija emulzije, a kao nosači koriste se raznovrsni emulgatori ili nosači na bazi ugljikohidrata, proteina i guma (Maes i sur., 2019.). U literaturi se mogu naći brojne kombinacije izbora metoda i nosača s puno informacija o inkapsulaciji, učinkovitosti, kinetici oslobađanja i biološka svojstva (Karlsen, 2015.). Za primjenu u poljoprivredi najinteresantniji nosači za inkapsulaciju EO-a su kitozan, alginat, i ciklodekstrin jer su, osim povoljnih mehaničkih i ostalih potrebnih svojstava, biorazgradljivi i ekonomski prihvatljivi. Formulacije s inkapsuliranim EO-om mogu se pripremiti kao tekuće (emulzije, micele, tekuće otopine itd.), polutekuće (gelovi, liposomi itd.) ili krute (mikrokapsule ili mikrosfere).

Formulacije eteričnih ulja s kitozansom

Za inkapsulaciju EO-a u hidrofilni polimer kitozan koriste se najčešće tehnike

emulgiranja, kombinacija emulgiranja i ionskog geliranja, taloženje i sušenje raspršivanjem. Ionsko geliranje jednostavna je i jedna od najčešće korištenih metoda pripreme mikrokapsula. Kitozan se pretežno koristi u pripravi kapsula kao omotač te se time može bolje kontrolirati oslobađanje aktivne tvari (Maes i sur., 2019.). Abreau i sur. (2012.) proveli su istraživanje uporabe inkapsuliranog eteričnog ulja vrste *Lippia sidoides* Cham. u nanogel s kitozonom. Glavna aktivna tvar eteričnog ulja je monoterpenskih fenol – timol. Učinkovitost takve formulacije utvrđena je na ličinke komarca vrste *Aedes aegypti* L. (Culicidae). Istraživanjem *in vitro* utvrđeno je učinkovito larvicidno djelovanje na ličinke uz sporije i dugotrajnije oslobađanje EO-a. Hosseini i sur. (2016.) istraživali su formulaciju nanočestice eteričnog ulja origana *Origanum vulgare* L. koristeći metodu ionskog geliranja kitozana natrijevim tripolifosfatom. *In vitro* istraživanja utvrdila su početno naglo otpuštanje aktivne tvari te potom usporavanje otpuštanja kroz duže vremensko razdoblje. Na brzinu otpuštanja utječe omjer EO-a i kitozana. Ista metoda preporučuje se za inkapsuliranje i drugih eteričnih ulja za primjenu u poljoprivredi (De Oliveira i sur., 2014.). Sukladno tome Aloui i sur. (2014.) istraživali su učinkovitost formulacija kitozana s inkapsuliranim uljima roda *Citrus* za inhibiciju rasta fitopatogene gljive *Aspergillus flavus* Link. Utvrđeno je da su eterična ulja bergamota i gorke naranče bila najučinkovitija protiv navedene gljive. Oba EO-a značajno su smanjila klijavost konidija, što je rezultiralo inhibicijom od 87 do 90 % pri koncentraciji od 2 % EO-a.

Formulacije eteričnih ulja s alginatom

Uz kitozan, alginat je jedan od najčešće korištenih biopolimera u procesu proizvodnje mikročestica. Efikasna metoda inkapsuliranja EO-a u alginat je kombinacija emulgiranja i ionskog geliranja (Maes i sur., 2019.). Provedeno je *in vitro* istraživanje fungicidnog djelovanja EO-a klinčića, timijana i cimeta inkapsuliranih u čestice kalcijevog alginata na fitopatogene gljive *Aspergillus niger* van Tieghem i *Fusarium verticillioides* (Sacc.). Potpuna inhibicija rasta gljiva utvrđena je kod primjene EO-a cimeta, a EO klinčića i timijana inhibirali su rast od 71 do 83 %. Sve mikrokapsule održale su do 50 % fungicidnog djelovanja nakon osam dana, dok su konvencionalne formulacije EO-a izgubile sva fungicidna svojstva nakon dva dana. Isti rezultat utvrđen je u istraživanju Noppakundilograt i sur. (2015.) s inkapsuliranim EO-om eukalptusa u matriks alginata. Ovakve formulacije potvrdile su da je inkapsulacija EO-a najbolji izbor ako je cilj produljeno djelovanje aktivne tvari (Soliman i sur., 2013.).

Formulacije eteričnih ulja s ciklodekstrinima

Ciklodekstrini su ciklički oligosaharidi koji imaju sposobnost stvaranja reverzibilnih inkluzijskih kompleksa s nepolarnim molekulama u vodenoj otopini. Eterična ulja nisu stabilna u prisutnosti kisika, a na niskim temperaturama hlape i razgrađuju se. Inkapsulacija molekularnim

.....

kompleksiranjem s ciklodekstrinom štiti EO od: (I) gubitka hlapivih sastojaka, (II) nestabilnosti izazvane svjetlošću, (III) toplinske razgradnje, (IV) oksidacije i (V) racemizacije enantiomera (Karlsen, 2015.). Na tržištu postoji mnogo ciklodekstrina, ali β -ciklodekstrin je najpopularniji u primjeni za male molekule. Otpuštanje EO-a inkapsuliranog u β -ciklodekstrin najlakše se kontrolira što daje prednost u uporabi. Dobar primjer uporabe β -ciklodekstrina je inkapsulacija eugenola (EO-a izoliranoga iz klinčića, muškatnog oraščića, cimeta, bosiljka i lovora). Inkapsuliranjem u β -ciklodekstrinu utvrđeno je antimikrobno djelovanje kompleksa eugenol- β -ciklodekstrin protiv bakterija *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus* čak pri 80 °C (Piletti i sur., 2017.).

Osim odabira adekvatnog nosača i pripreme mikrokapsula za uspješnu komercijalizaciju bitni su održivost resursa, standardizacija kemijski složenih ekstrakata iz EO-a i konačno odobrenje za primjenu. Uvođenje formulacija s inkapsuliranim EO-a u poljoprivrednu praksu može izazvati nove rizike, kako za ljude, tako i za okoliš. Posebna pozornost mora se posvetiti produktima razgradnje i postojanosti u okolišu kako bi se izbjegla akumulacija toksičnih spojeva. Utjecaj produkata razgradnje EO-a nije dovoljno istražen, jer su brojna istraživanja uglavnom orijentirana na kontrolirano otpuštanje i povećanje stabilnosti EO-a (Nuruzzaman, 2016.). Međutim, inkapsulacija EO-a i njegova primjena u poljoprivredi svakako je područje koje vrijedi istraživati u budućnosti.

ZAKLJUČAK

Prekomjerna uporaba sintetskih sredstava za zaštitu bilja uzrokuje negativne učinke na okoliš i zdravlje ljudi. Da bi se smanjila ukupna izloženost takvim sredstvima, diljem svijeta smanjuje se njihovo korištenje i provode brojne agrotehničke mjere uz minimalnu uporabu kemikalija. Integrirana zaštita bilja nalaže učinkovitu primjenu ekološki sigurnijih sredstava za zaštitu bilja. Među njih se ubrajaju i eterična ulja, koja se mogu koristiti kao insekticidi, baktericidi, fungicidi i herbicidi. Opasnost za okoliš znatno je manja, zbog hlapljive prirode EO-a, koja dovodi do značajnog smanjenja perzistentnosti u usporedbi sa sintetskim sredstvima. Unatoč brojnim literaturnim *in situ* podacima o mogućnosti korištenja EO-a za zaštitu bilja, mali broj EO-a je homologiran i ima dozvolu na tržištu. Odobrenje za komercijalizaciju zahtijeva dodatna *in situ* istraživanja učinkovitosti i utjecaja na okoliš. Trend smanjenja uporabe sintetičkih SZB-a i ublažavanje postupka odobravanja tvari niskog rizika pozitivno će utjecati na razvoj proizvoda na bazi EO-a i njihovo širenje na tržištu.

Inkapsulacija eteričnih ulja u razne materijale predstavlja nove formulacije u kojima se štite biološka i funkcionalna svojstva EO-a. Dodatno je dobro svojstvo inkapsulacije EO-a mogućnost kontroliranog otpuštanja i primjena manjih

količina. Dosadašnja istraživanja o inkapsulaciji EO-a i njihovo djelovanje na štetne organizme pokazala su da formulacije temeljene na EO-u imaju velik potencijal u zamijeni ili nadopunjavanju djelovanja sintetičke kemikalije. Kombinacijom raznih polimera i brojnim metodama inkapsulacije moguće je proizvesti širok spektar proizvoda – mikro ili nanočestica, kapsula, emulzija, itd. Za optimizaciju pripreve inkapsuliranih EO-a na industrijskoj razini, nužna su dodatna *in situ* istraživanja učinkovitosti, što se posebno odnosi na kontrolu otpuštanja EO-a u uvjetima na polju i toksikološka istraživanja za procjenu utjecaja eteričnih ulja, ali i materijala za inkapsulaciju na necilijane organizme, ljude i okoliš.

ENCAPSULATED ESSENTIAL OILS IN CONTROL OF HARMFUL ORGANISMS

SUMMARY

One of the most important global problems in food production is the protection of crops from harmful organisms. Usually, to control harmful organisms, synthetic chemicals are used. Generally, they are very toxic endangering human and animal health as well as pollute the environment. Biopesticides based on essential oils (EO) could replace or supplement the action of chemically synthesized pesticides in pest control. EOs isolated from various plants show toxic and repulsive effects on various harmful organisms. Their advantage is primarily due to the favorable ecotoxicological properties. The main problem in the use of EO (especially under the field conditions) is their chemical instability in the presence of air, light, moisture, and high temperatures resulting in their evaporation and decomposition. Encapsulation technology allows sensitive substances such as EO to be physically wrapped in protective material. Thus, the active compounds of EO are protected from adverse weather conditions, evaporation losses, unwanted interactions, etc. Microparticles loaded with EOs and the sustained release property have great potential for application in controlling many types of pests in various agricultural systems.

Keywords: essential oils (EO), encapsulation, microparticles, efficiency

LITERATURA

Abreau, F.O.M.S., Oliviera, E.F., Paula, H.C.B., de Paula, R.C.M. (2012.). Chitosan/cashew gum nanogels for essential oil encapsulation. *Carbohydr. Polym.*, 89, 1277-1282.

Ahmed, S.M., Eapen, M. (1986.). Vapour toxicity and repellency of some essential oils to insect pests. *Indian Perfumer*, 30, 273-278.

Aloui, H., Khwaldia, K., Licciardello, F., Mazzaglia, A., Muratore, G., Hamdi, M., Restuccia, C. (2014.). Efficacy of the combined application of chitosan and Locust Bean

Gum with different citrus essential oils to control postharvest spoilage caused by *Aspergillus flavus* in dates. J. Food Microbiol., 170, 21-28.

Alvarez-Castellanos, P.P., Bishop, C.D., Pascual-Villalobos, M.J. (2001.). Antifungal activity of the essential oil of flowerheads of garland chrysanthemum (*Chrysanthemum coronarium*) against agricultural pathogens. Phytochemistry, 57, 99-102.

Amri, I., Hamrouni, L., Hanana, M., Jamoussi, B. (2013.). Reviews on phytotoxic effects of essential oils and their individual components: News approach for weeds management. Int. J. Appl. Biol. Pharm. Technol., 4, 96-114.

Angelini, L.G., Carpanese, G., Cioni, P.L., Morelli, I., Macchia, M., Flamini, G. (2003.). Essential Oils from Mediterranean Lamiaceae as Weed Germination Inhibitors J. Agric. Food Chem., 51, 6158-6164.

Baer, K.H.C., Buchbauer, G. (2015.). Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications, 2nd ed.; Husnu Can Baser, K., Buchbauer, G. (ur.). CRC Press: Boca Raton, Florida, USA.

Bajpai, V.K., Kang, S., Xu, H., Lee, S.-G., Baek, K.-H., Kang, S.C. (2011.). Potential Roles of Essential Oils on Controlling Plant Pathogenic Bacteria *Xanthomonas* Species: A Review. Plant Pathol. J., 27, 207-224.

Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D, Idaomar, M. (2008.). Biological effects of essential oils – A review. Food. Chem. Toxicol., 46, 446-475.

Bertolini, A. C, Siani, A.C., Grosso, C.R.F. (2001.). Stability of monoterpenes encapsulated in gum Arabic by spray-drying. J. Agric. Food Chem., 49, 780-785.

Buchbauer, G., Hemetsberger, S. (2015.). Use of Essential Oils in Agriculture. U: Handbook of Essential Oils Science, Technology, and Applications. Baer, K.H.C., Buchbauer, G. (ur.). CRC Press, Boca Raton, 670-706.

Calvache, H. (1991.). Efecto de barreras vegetales y químicas en el control del gusano blanco de la papa (*Premnotrypes vorax*). Revista Latinoamericana de la Papa, 4, 22-35.

De Oliveira, J.L., Campos, E.V.R., Bakshi, M., Abhilash, P.C., Fraceto, L.F. (2014.). Application of nanotechnology for the encapsulation of botanical insecticides for sustainable agriculture: Prospects and promises. Biotechnol. Adv., 32, 1550-1561.

Deshpande, R.S., Adhikary, P.R., Tipnis, H.P. (1974.). Stored grain pest control agents from *Nigella sativa* and *Pogostemon heyneanus*. Bulletin of Grain Technology, 12, 232-234.

Deshpande, R.S., Tipnis, H.P. (1977.). Insecticidal activity of *Ocimum basilicum* Linn. Pesticides, 11, 11-12.

Europska unija (2009.). 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. Dostupno na: <<http://data.europa.eu/eli/dir/2009/128/oj>>. Pristupljeno: 12. studenoga 2020.

Gomez Jimenez, M.I., Poveda, K. (2009.). Synergistic effects of repellents and attractants in potato tuber moth control. Basic Appl. Ecol., 10, 763-769.

Green, J.M., Beestman G.B. (2007.). Recently patented and commercialized formulation and adjuvant technology. Crop Prot., 26, 320-327.

Hancock, R.D., Hogenhout, S., Foyer, C.H. (2015.). Mechanisms of plant-insect interaction. J. Exp. Bot., 66, 421-424.

Hikal, W.M, Baeshen, R.S., Said Al-Ahl, H.A.H (2017.). Botanical insecticide as

simple extractives for pest control. *Cogent Biol.*, 3, 1404274.

Hosseini, S.F., Rezaei, M., Zandi, M., Farahmandghavi, F. (2016.). Development of bioactive fish gelatin/chitosan nanoparticles composite films with antimicrobial properties. *Food Chem.*, 194, 1266-1274.

Hussein, H.S., Salem, Z.M.M., Soliman, M.A. (2017.). Repellent, attractive, and insecticidal effects of essential oils from *Schinus terebinthifolius* fruits and *Corymbia citriodora* leaves on two whitefly species, *Bemisia tabaci*, and *Trialeurodes ricini*. *Sci. Hortic.*, 216, 111-119.

Iacobellis, N.S., Cantore, P.L., Capasso, F. Senatores, F. (2005.). Antibacterial activity of *Cuminum cyminum* L. and *Carum carvi* L. essential oils. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 57-61.

Ibáñez, M.D., Blázquez, M.A. (2019.). Phytotoxic Effects of Commercial *Eucalyptus citriodora*, *Lavandula angustifolia*, and *Pinus sylvestris* Essential Oils on Weeds, Crops, and Invasive Species. *Molecules*, 24, 2847.

Jeyasankar, A. (2012.). Antifeedant, insecticidal and growth inhibitory activities of selected plant oils on black cutworm, *Agrotis ipsilon* (Hufnagel) (Lepidoptera: Noctuidae). *Asian Pac. J. Trop. Dis.*, 2, 347-351.

Jurić, S. (2020.). Bioencapsulation as a sustainable delivery of active agents for plant nutrition/protection and production of functional foods. Doktorska disertacija, <https://www.bib.irb.hr/1085398>

Kalemba, D., Kurowska, A., Gora, J., Lis, A. (1991.). Analysis of essential oils: influence of insects. Part V. Essential oil of the berries of Juniper (*Juniperus communis* L.). *Pestycydy*, 2, 31-34.

Karlsen, J. (2015.). Encapsulation and Other Programmed Release Techniques for Essential Oils and Volatile Terpenes. U: Handbook of Essential Oils Science, Technology, and Applications. Baer, K.H.C., Buchbauer, G. (ur.). CRC Press, Boca Raton, 1023-1031.

Kostica, I., Petrovic, O., Milanovic, S., Popovic, Z., Stankovic, S., Todorovic, G., Kostić, M. (2013.). Biological activity of essential oils of *Athamanta haynaldii* and *Myristica fragrans* to gypsy moth larvae. *Ind. Crops Prod.*, 41, 17-20.

Kotan, R., Dadasoglu, F., Kordali, S. Cakr, A., Dikbas, N., Cakmakc, R. (2007.). Antibacterial activity of essential oils extracted from some medicinal plants, carvacrol and thymol on *Xanthomonas axonopodis* pv. *vesicatoria* (Doidge) Dye causes bacterial spot disease on pepper and tomato. *J. Agric. Technol.*, 12, 299-306.

Kroschel, J., Koch, W. (1996.). Studies on the use of chemicals, botanicals and *Bacillus thuringiensis* in the management of the potato tuber moth in potato stores. *Crop Prot.*, 15, 197-203.

Kurowska, A., Kalemba, D., Gora, J., Majda, T. (1991.). Analysis of essential oils: influence on insects. Part IV. Essential oil or garden thyme (*Thymus vulgaris* L.), *Pestycydy*, 2, 25-29.

Kuštrak, D. (2005.). Farmakognozija, fitofarmacija, izdanje 1., Golden Marketing. Tehnička knjiga. Zagreb.

Labinas, A.M., Crocorno, W.B. (2002.). Effect of Java grass (*Cymbopogon winterianus* Jowitt) essential oil on fall armyworm *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith, 1797) (Lepidoptera, Noctuidae). *Maringá*, 24, 1401-1405.

Lamichhane, J.R., Dachbrodt-Saaydeh, S., Kudsk, P., Messéan, A. (2016.). Toward a Reduced Reliance on Conventional Pesticides in European Agriculture. *Plant Dis.*, 100, 10-24.

Lins, L., Dal Maso, S., Foncoux, B., Kamili, A., Laurin, Y., Genva, M., Jijakli, M.H., De Clerck, C., Fauconnier, M.L., Deleu, M. (2019.). Insights into the Relationships Between Herbicide Activities, Molecular Structure and Membrane Interaction of Cinnamon and Citronella Essential Oils Components. *IJMS*, 20, 4007.

Maes, C., Bouquillon, S., Fauconnier, M.L. (2019.). Encapsulation of Essential Oils for the Development of Biosourced Pesticides with Controlled Release: A Review. *Molecules*, 24, 2539.

Maffei, M., Camusso, W., Sacco, S. (2001.). Effect of *Mentha x piperita* essential oil and monoterpenes on cucumber root membrane potential. *Phytochemistry*, 58, 703–707.

Marković, S. (2005). Fitoaromaterapija. izdanje 2., Centar Cedrus, Zagreb.

Mateeva, A., Karov, S. (1983.) Studies on the insecticidal effect of some essential oils. Nauchni Trudove–Vissha Selskostopanski Institute ‘Vasil Kolarov’. Plodiv, 28, 129-139.

Mossa, A. (2016.). Green Pesticides: Essential Oils as Biopesticides in Insect-pest Management. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 9, 354-378.

Nakatsu, T., Lupo, A.T., Chinn, W., Kang, R.K.L. (2000.). Biological activity of essential oils and their constituents. *Stud. Nat. Prod. Chem.*, 21, 571-631.

Noppakundilokrat, S., Piboon, P., Graisuwan, W., Nuisin, R., Kiatkamjornwong, S. (2015.). Encapsulated eucalyptus oil in ionically cross-linked alginatemicrocapsules and its controlled release. *Carbohydr. Polym.*, 131, 23-33.

Nuruzzaman, M., Rahman, M.M., Liu, Y., Naidu, R. (2016.). Nanoencapsulation, Nano-guard for Pesticides: A New Window for Safe Application. *J. Agric. Food Chem.*, 64, 1447-1483.

Papachristos, D.P., Kimbaris, A.C., Papadopoulos, N.T., Polissiou, M.G. (2009.). Toxicity of citrus essential oils against *Ceratitis capitata* (Diptera: Tephritidae) larvae. *Ann. Appl. Biol.*, 155, 381-389.

Pavela, R. (2015.). Essential oils for the development of eco-friendly mosquito larvicides: a review. *Ind. Crops Prod.*, 76, 174-187.

Piletti, R., Bugiereck, A.M., Pereira, A.T., Gussati, E., Dal Magro, J., Mello, J.M.M., Dalcanton, F., Ternus, R.Z., Soares, C., Riella, H.G., Fiori, M.A. (2017.). Microencapsulation of eugenol molecules by β -cyclodextrine as a thermal protection method of antibacterial action. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, 75, 259-271.

Pinheiro, P.F., de Queiroz, V.T., Rondelli, V.M., Costa, A.V., Marcelino, T.P., Pratisoli, D. (2013.). Insecticidal activity of citronella grass essential oil on *Frankliniella schultzei* and *Myzus persicae*. *Ciência e Agrotecnologia Lavras*, 37, 138-144.

Raveau, R., Fontaine, J., Lounès-Hadj Sahraoui, A. (2020.). Essential Oils as Potential Alternative Biocontrol Products against Plant Pathogens and Weeds: A Review. *Foods*, 9, 365.

Ravensberg, W. (2015.). Crop protection in 2030: Towards a natural, efficient, safe and sustainable approach. In: Proceedings of the IBMA International Symposium, Swansea University, Swansea, Wales, 7-9.

Regnault-Roger, C. (1997.). The potential of botanical essential oils for insect pest control. *Integr. Pest Manag. Rev.*, 2, 25-34.

Saad, N.Y., Mullerb, C.D., Lobsteinb, A. (2013.). Major bioactivities and mechanism of action of essential oils and their components. *Flavour Fragr. J.*, 28, 269-279.

Samar, S.I. (2019.). Essential Oil Nanoformulations as a Novel Method for Insect Pest Control in Horticulture, Horticultural Crops, Hugues Kossi Baimey, Nouredine Hamamouch and Yao Adjiguita Kolombia, 1-14.

Soliman, E.A., El-Moghazy, A.Y., El-Din, M.S.M., Massoud, M.A. (2013.). Microencapsulation of Essential Oils within Alginate: Formulation and in situ Evaluation of Antifungal Activity. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 3, 48-55.

Stević, T., Pavlović, S., Stanković, K. (2012.). Šavikin Pathogenic microorganisms of medicinal herbal drugs. *Arch. Biol. Sci.*, 64, 49-58.

Stević, T., Berić, T., Šavikin, K., Soković, M., Gođevac, D., Dimkić, I., Stanković, S. (2014.). Antifungal activity of selected essential oils against fungi isolated from medicinal plant. *Ind. Crops Prod.*, 55, 116-122.

Thakur, A.K., Sankhyan, S.D. (1992.). Studies on the persistent toxicity of some plant oils to storage pests of wheat. *Indian Perfumer*, 36, 6-16.

Tolve, R., Galgano, F., Caruso, M.C., Tchuenbou-Magaia, F. L., Condelli, N., Favati, F., Zhang, Z. (2016.). Encapsulation of health-promoting ingredients: Applications in foodstuffs. *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 67, 888-918.

Tripathi, A.K, Upadhyay, S., Bhuiyan, M., Bhattacharya, P.R. (2009.). A review on prospects of essential oils as biopesticide in insect-pest management. *J. Pharmacogn. Phytotherapy*, 1, 52-63.

Tworcoski, T. (2002). Herbicide effects of essential oils. *Weed Sci.*, 50, 425-431.

Van de Braak, S.A.A.J, Leijten, G.C.J.J. (1999.). Essential Oils and Oleoresins: A Survey in the Netherlands and other Major Markets in the European Union. CBI, Centre for the Promotion of Imports from Developing Countries. <https://www.intracen.org/itc/sectors/essential-oils/>

Vinceković, M., Jalšenjak, N., Topolove-Pintarić, S., Đermić, E., Bujan, M., Jurić, S. (2016.). Encapsulation of Biological and Chemical Agents for Plant Nutrition and Protection: Chitosan/Alginate Microcapsules Loaded with Copper Cations and *Trichoderma viride*. *J. Agric. Food Chem.*, 64, 8073-8083.

Vinceković, M., Jurić, S, Đermić, E., Topolovec-Pintarić, S. (2017.). Kinetics and mechanisms of chemical and biological agents release from biopolymeric microcapsules. *J. Agric. Food Chem.*, 65, 9608-9617.

Pregledni rad