



## مقاله پژوهشی

تولید فرمولاسیون پودر و قرص حاوی اسانس نانوکپسوله شده درمنه (*Artemisia sieberi* Besser) بر پایه پلیمرهای

زیست تخریب پذیر و کارایی آن علیه شپشه برنج (*Sitophilus oryzae* (L.)

مریم نگهبان<sup>1</sup>✉، احمد حیدری<sup>2</sup>، غلامرضا گل محمدی<sup>3</sup>، علی اکبر آقازاده<sup>4</sup>

1- استادیار، بخش تحقیقات آفت کش ها، موسسه تحقیقات گیاهپزشکی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران ایران (ORCID: 0000-0002-6602-9936)؛ 2- دانشیار، بخش تحقیقات آفت کش ها، موسسه تحقیقات گیاهپزشکی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران ایران؛ 3- استاد، بخش حشره شناسی، موسسه تحقیقات گیاهپزشکی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران ایران 4- دانش آموخته کارشناس ارشد، گروه حشره شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس تهران،

ایران

## چکیده

کاربرد اسانس های گیاهی در حفاظت از محصولات انباری با دو چالش اساسی مواجه است، فراریت بالا و ناپایداری در شرایط محیطی. فناوری نانو می تواند از طریق طراحی فرمولاسیون های رهایش تدریجی بر این محدودیت ها غلبه کند. در پژوهش حاضر، اسانس گیاه درمنه (*Artemisia sieberi*) به دو نانوفرمولاسیون جامد، شامل پودر 10٪ و قرص 10٪، تبدیل شد. به دلیل ماهیت رهایش کنترل شده فرمولاسیون های جامد و افزایش تدریجی غلظت بخار اسانس در طول زمان، زمان تماس ۷۲ ساعت برای هر سه تیمار (اسانس خالص و دو فرمولاسیون) به طور یکسان در نظر گرفته شد تا امکان مقایسه منصفانه فراهم گردد. سمیت تنفسی، دوام اثر حشره کشی این فرمولاسیون ها در مقایسه با اسانس خالص روی حشرات کامل شپشه برنج (*Sitophilus oryzae*) ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که LC<sub>50</sub> اسانس خالص، فرمولاسیون پودر و فرمولاسیون قرص پس از ۷۲ ساعت به ترتیب برابر ۶۸، ۲۳ و ۴۴ میکرولیتر بر لیتر هوا بود. در غلظت ثابت ۲۱ میکرولیتر بر لیتر هوا، مقدار LT<sub>50</sub> برای فرمولاسیون قرص (۲۳ روز) به طور معنی داری بیشتر از فرمولاسیون پودر (۱۹ روز) محاسبه شد که حاکی از ماندگاری بالاتر قرص است. بر اساس یافته ها، انتخاب فرمولاسیون مناسب به استراتژی مدیریت آفت بستگی دارد، فرمولاسیون پودر با سمیت حاد بالاتر برای کنترل سریع و کاهش فوری جمعیت آفت توصیه می شود، در حالی که فرمولاسیون قرص با دوام بیشتر برای حفاظت طولانی مدت و پایداری اثر در انبارها گزینه مناسب تری است.

واژه های کلیدی: نانوفرمولاسیون، رهایش کنترل شده، شپشه برنج (*Sitophilus oryzae*)، اسانس درمنه (*Artemisia sieberi*)، حفاظت محصولات انباری



**Production of powder and Tablet formulations containing nanoencapsulated essential oil of *Artemisia sieberi* Besser based on biodegradable polymers and its efficacy against rice weevil, *Sitophilus oryzae* (L.)**

MARYAM NEGAHBAN <sup>1✉</sup>, Ahmad heidari<sup>2</sup>, GHOLAMREZA GOLMOHAMMADI<sup>3</sup>, ALI AKBAR AGHAZADEH<sup>4</sup>

1. Assistant Professor, Department of Pesticides Research, Iranian Research Institute of Plant Protection, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Tehran, Iran. ORCID: 0000-0002-6602-9936 ; 2. Associate Professor, Department of Pesticides Research, Iranian Research Institute of Plant Protection, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Tehran, Iran. 3. Professor, Department of Entomology, Iranian Research Institute of Plant Protection, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Tehran, Iran 4. M.Sc. Graduate, Department of Entomology, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

**Abstract**

The application of plant essential oils in stored product protection faces two major challenges: high volatility and environmental instability. Nanotechnology can overcome these limitations through the design of controlled-release formulations. In the present study, essential oil of *Artemisia sieberi* was converted into two solid nanoformulations, namely powder 10% and tablet 10%. Because solid controlled-release formulations release the encapsulated oil gradually rather than instantaneously, a uniform exposure period of 72 h was applied to the pure essential oil and both formulations to allow a fair comparison. Fumigant toxicity, persistence of insecticidal efficacy of these formulations were evaluated against adults of the rice weevil (*Sitophilus oryzae*) in comparison with the pure essential oil. The results showed that the LC<sub>50</sub> values of pure essential oil, powder formulation, and tablet formulation after 72 h were 68, 23, and 44 μL/L air, respectively. At a constant concentration of 21 μL/L air, the LT<sub>50</sub> value for the tablet formulation (23 days) was significantly higher than that of the powder formulation (19 days), indicating greater persistence of the tablet. Based on the findings, the choice of appropriate formulation depends on the pest management strategy, the powder formulation with higher acute toxicity is recommended for rapid control and immediate population reduction, whereas the tablet formulation with greater persistence is a more suitable option for long-term protection and sustained efficacy in storage facilities.

**Keywords:** Nanoformulation, Controlled release, Rice weevil (*Sitophilus oryzae*), *Artemisia sieberi* essential oil, stored product protection



## مقدمه

تأمین امنیت غذایی برای جمعیت رو به رشد جهان مستلزم کاهش چشمگیر ضایعات محصولات کشاورزی در مرحله انبارداری است (Kilemile *et al.*, 2025). آفات انباری سالانه بین ۱۰ تا ۴۰ درصد غلات ذخیره‌شده را از بین می‌برند که این میزان در انبارهای سنتی غیربهداشتی می‌تواند تا ۱۰۰ درصد نیز افزایش یابد (Rajendran and Sriranjini, 2008). در میان این آفات، شپشه برنج *Sitophilus oryzae* (Coleoptera: Curculionidae) به دلیل پراکنش جهانی و خسارت شدید به دانه‌های برنج، گندم و ذرت، یکی از چالش‌برانگیزترین گونه‌ها محسوب می‌شود (Ebrahimi, 2020). اگرچه آفت‌کش‌های شیمیایی تدخینی مانند متیل پروماید و فسفین به دلیل سرعت عمل بالا، ابزار غالب در کنترل این آفت بوده‌اند، اما متیل پروماید به دلیل تخریب لایه ازن در پروتکل مونترال ممنوع شده است (Bell, 2000) از سوی دیگر، مقاومت گسترده آفات انباری به فسفین در بیش از ۴۵ کشور جهان، از جمله ایران، کارایی این گاز را به شدت کاهش داده است (Nguyne *et al.*, 2015; Aulicky *et al.*, 2022). این معضلات، همراه با نگرانی‌های فزاینده درباره باقیمانده سموم در محصولات و اثرات سوء زیست‌محیطی، جستجو برای جایگزین‌های کم‌خطر و پایدار را ضروری ساخته است (Nayak *et al.*, 2020; Isman, 2020). اسانس‌های گیاهی علاوه بر کارایی مطلوب، مزایای قابل توجهی نسبت به آفت‌کش‌های شیمیایی دارند، آنها عموماً برای انسان و سایر پستانداران کم‌خطر هستند، به سرعت در طبیعت تجزیه می‌شوند و بنابراین اثرات زیست‌محیطی پایدار ندارند (Ebadollahi *et al.*, 2020). اسانس درمنه (*Artemisia sieberi* Besser) که بومی مراتع استپی ایران است، در مطالعات پیشین سمیت تنفسی بسیار بالایی علیه شپشه برنج نشان داده است (Negahban *et al.*, 2012). با این حال، کاربرد عملی اسانس خالص در انبارها با یک مانع اساسی مواجه است، ناپایداری سریع ترکیبات فرار اسانس در معرض نور، اکسیژن و دمای محیط به سرعت تبخیر یا تجزیه شده و

دوام حشره‌کشی آنها به چند روز یا حتی چند ساعت محدود می‌شود (Campolo *et al.*, 2018; Yoon and Tak, 2022). این ناپایداری، استفاده از اسانس خالص را برای حفاظت بلندمدت محصولات انباری غیرعملی می‌سازد. برای غلبه بر محدودیت ناپایداری و فرار بودن، کپسوله‌سازی اسانس‌ها درون ماتریکس پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر به عنوان یک راهبرد اثربخش مطرح شده است (de Oliveira *et al.*, 2014). این فناوری با محصور کردن قطرات اسانس در یک پوسته محافظ، ضمن محافظت در برابر عوامل تخریب محیطی، سرعت رهایش ماده مؤثره را کنترل کرده و در نتیجه دوام اثر حشره‌کشی را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد (Kannan *et al.*, 2024). تحقیقات بین‌المللی اخیر مؤید این ادعا است، Wickramasinghe *et al.* (2025) نشان دادند که نانوامولسیون اسانس پوست مرکبات، سمیت تنفسی را تا ۳ برابر در مقابل شپشه برنج افزایش می‌دهد (Lokesh *et al.*, 2024). نیز پایداری شش‌ماهه نانوامولسیون اسانس نعناع فلفلی را گزارش کردند. با وجود مطالعات متعدد بر روی سمیت حاد اسانس‌های نانوکپسوله، اطلاعات بسیار کمی در مورد مقایسه کمی دوام اثر فرمولاسیون‌های جامد مختلف حاوی یک اسانس واحد، به ویژه در غلظت‌های زیرکشنده که شرایط واقعی انبار را بهتر شبیه‌سازی می‌کنند وجود دارد. به عبارت دیگر، مشخص نیست که آیا فرمولاسیون پودری با سطح تماس بیشتر دوام بیشتری دارد یا فرمولاسیون قرص که احتمالاً رهایش آهسته‌تری دارد. همچنین، مقادیر  $LT_{50}$  (زمان لازم برای کاهش ۵۰ درصد کشنده‌گی) به عنوان یک شاخص کلیدی برای مقایسه ماندگاری این فرمولاسیون‌ها به ندرت محاسبه و گزارش شده است. پر کردن این شکاف دانش، برای انتخاب فرمولاسیون بهینه در برنامه‌های مدیریت تلفیقی آفات انباری حیاتی است. بر این اساس، فرضیه اصلی پژوهش حاضر بر آن بود که هر دو فرمولاسیون نانوکپسوله شامل پودر و قرص در مقایسه با اسانس خالص، دارای سمیت تنفسی پایدارتر و ماندگارتری علیه *S. oryzae* هستند. همچنین با توجه به تفاوت در ساختار فیزیکی فرمولاسیون‌ها، انتظار می‌رفت



شده و تا زمان انجام آزمایش‌ها در ویال‌های شیشه‌ای تیره‌رنگ در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری گردید.

### مواد شیمیایی

پلی‌اتیلن‌گلیکول PEG، میانگین وزن مولکولی ۴۰۰۰، توئین ۸۰ (پلی‌سوربات ۸۰)، رسینولیک اسید اتوکسیله‌شده (درجه اتوکسیلاسیون: ۳۶ مول)، آلزینات سدیم، نشاسته محلول ذرت، کلسیم کلراید بی‌آب (خلوص  $\leq 99\%$ )، سدیم سولفات بی‌آب (خلوص  $\leq 99\%$ ) و گلیسرول مونواسترات (GMS)؛ حاوی ۹۰ تا ۹۵ درصد مونواستر از شرکت‌های (Merck, Germany) و (Sigma-Aldrich, USA). تهیه گردیدند. تمامی مواد شیمیایی از درجه آنالیتیکال بوده و بدون انجام خالص‌سازی بیشتر مستقیماً در آزمایش‌ها به‌کار گرفته شدند.

### تهیه فرمولاسیون نانو کپسوله شده اسانس بفرم پودر 10٪:

ابتدا فاز روغنی شامل اسانس درمنه با غلظت 10٪ وزنی تهیه گردید. به طور جداگانه، پلیمر پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG, MW 4000, Merck, Germany) به میزان 40-50٪ وزنی در دمای 70 درجه سلسیوس حرارت داده شد و تحت همزدن مداوم، سورفکتانت (Tween 80, Sigma-Aldrich, USA) با غلظت 1-3٪ وزنی به آن افزوده شد. پس از سرد شدن مخلوط تا دمای محیط، فاز روغنی آماده شده به صورت قطره‌قطره با سرعت 1 میلی‌لیتر بر دقیقه به آن اضافه گردید. سپس دما به آرامی با نرخ 1 درجه سلسیوس بر دقیقه تا 22- درجه سلسیوس کاهش یافت. ماده منجمد شده با استفاده از آسیاب چکشی (Hammer mill, model HM-1, Retsch, Germany) در سرعت 3000 دور در دقیقه به مدت 5 دقیقه پودر شد. پودر حاصل با بیوپلیمرهای نشاسته (Starch, Merck, Germany)، آلجینات سدیم (Sodium alginate, Sigma-Aldrich, USA)، کلسیم

فرمولاسیون قرص به دلیل سطح آزاد کمتر و ساختار فشرده‌تر، از نرخ رهایش آهسته‌تری برخوردار بوده و در نتیجه در غلظت ثابت، مقادیر LT<sub>50</sub> و LT<sub>90</sub> بالاتری را نسبت به فرمولاسیون پودر نشان دهد که بیانگر دوام اثر بیشتر آن است. از این رو، پژوهش حاضر با هدف محاسبه و مقایسه دقیق مقادیر LT<sub>50</sub> و LT<sub>90</sub> در فرمولاسیون‌های مختلف اسانس *Artemisia sieberi* به‌عنوان شاخصی کمی برای ارزیابی پایداری و دوام اثر در شرایط انباری انجام شد. نتایج این پژوهش می‌تواند زمینه‌ساز توسعه فرمولاسیون‌های تجاری پایدار و کم‌خطر بر پایه اسانس‌های گیاهی، به‌عنوان جایگزینی مؤثر برای آفت‌کش‌های شیمیایی تدخینی در برنامه‌های مدیریت تلفیقی آفات انباری برنج باشد.

### مواد و روش‌ها

#### پرورش حشرات

جمعیت شپشه برنج *S. oryzae* روی دانه‌های برنج رقم مروارید و بلغور گندم در داخل ژرمیناتور با دمای  $27 \pm 1$  درجه سلسیوس، رطوبت نسبی  $70 \pm 5$  درصد و در شرایط تاریکی پرورش یافت. از حشرات کامل همسن 1 تا 3 روزه (حشرات نر و ماده بدون تفکیک جنسیت و به‌صورت تصادفی) برای تمام آزمایشات استفاده شد.

#### مواد گیاهی و استخراج اسانس

سرشاخه‌های گل‌دار گیاه درمنه (*Artemisia sieberi*) در اردیبهشت‌ماه ۱۴۰۱ از رویشگاه‌های طبیعی حومه شهر کاشان، استان اصفهان، ایران جمع‌آوری گردید. استخراج اسانس از مواد گیاهی تازه به روش تقطیر با آب به مدت ۳ ساعت با استفاده از دستگاه کلونجر و مطابق با روش دارونامه اروپایی انجام شد. اسانس حاصل با سدیم سولفات بی‌آب آب‌گیری



استفاده از پرس هیدرولیک دستی (Manual hydraulic press, model MP-15, Specac UK) تحت فشار 5 تن به مدت 10 ثانیه به شکل قرص قالب‌گیری شد.

### مطالعه ریخت‌شناسی و اندازه ذرات

شکل و اندازه کپسول‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips XL30) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Philips CM120) بررسی شد.

### اندازه‌گیری باقی‌مانده اسانس

برای بررسی پایداری، 4 گرم از هر نمونه (اسانس خالص، پودر و قرص) در پتری‌های بدون درپوش (پوشیده شده با توری) در شرایط اتاق ( $27 \pm 1$  درجه سلسیوس و رطوبت  $65 \pm 5$  درصد) قرار داده شد و وزن‌کشی در روزهای 1، 3، 7، 11، 15، 25 و 30 انجام گردید. همچنین میزان بازده نانوکپسول‌ها با استفاده از فرمول زیر به دست آورده شد (Passino *et al.*, 2004)

$$\text{Nanoencapsulation efficiency\%} = (A/B) \times 100$$

A = وزن اسانس بار گذاری شده بر حسب گرم در نانوکپسول، B = وزن اسانس به کار رفته در آزمایش بر حسب گرم

### جداسازی و شناسایی ترکیبات تشکیل دهنده اسانس در

#### پودر و قرص

پس از استخراج اسانس و رقیق‌سازی با حلال n-Pentane مقدار 1 میکرولیتر از نمونه به دستگاه‌های GC-FID و GC-MS تزریق شد. شناسایی ترکیبات اسانس بر اساس زمان بازداری (RT)، شاخص بازداری (RI) و مقایسه طیف‌های جرمی با استانداردها، منابع مرجع و کتابخانه‌های طیفی انجام گرفت.

کربنات (Calcium carbonate, LOBA Chemie, India) و سدیم سولفات (Sodium sulfate, Scharlau, Spain) مخلوط گردید و مجدداً با همان آسیاب به مدت 3 دقیقه آسیاب شد تا پودر نهایی یکنواخت حاصل آید (نگهبان، 1391).

### تهیه فرمولاسیون نانو کپسوله شده اسانس بفرم قرص 10٪:

برای تهیه قرص، مخلوط اسانس درمنه (10٪ وزنی) با PEG (40٪ وزنی) و پلی‌اکسی‌اتیلن (Polyoxyethylene, Mw 100,000, BASF, Germany) پروانه‌ای (Overhead mechanical stirrer, model RW 20, IKA, Germany) مجهز به پروانه چهار پره (دور کاری: 2000 دور در دقیقه، زمان: 30 دقیقه) همگن شد. در مرحله بعد، این مخلوط به محلول آلجینات سدیم 2٪ وزنی حاوی اتانول 5٪ حجمی اضافه شد و برای تهیه نانوکپسول‌های هسته‌دار با استفاده از هموژنایزر روتور-استاتور (Rotor-stator)

homogenizer, model T25 Ultra-Turrax, IKA, Germany) سرعت 10000 دور در دقیقه به مدت 15 دقیقه همگن سازی گردید. سپس محلول کلسیم کلراید 5٪ وزنی (Merck, Germany) قطره‌قطره به سوسپانسیون اضافه شد تا شبکه‌ای شدن یونی (Ionic gelation) انجام گیرد. به طور جداگانه، مونو استئارات گلیسیریل (GMS, Sigma-Aldrich, USA) در آون (Oven, model UF55, Memmert, Germany) تا دمای 250 درجه سلسیوس حرارت داده شد تا ذوب گردد. پس از کاهش دما تا 60 درجه سلسیوس، سوسپانسیون حاوی نانوکپسول‌ها به GMS مذاب اضافه گردید و با همزن مغناطیسی (Magnetic stirrer, model C-MAG HS7, IKA, Germany) با دور 500 دور در دقیقه به مدت 5 دقیقه مخلوط شد. در نهایت، مخلوط نهایی در قالب‌های استوانه‌ای از جنس فولاد ضدزنگ (قطر 13 میلی‌متر) ریخته شد و با



۷۲ ساعته در این آزمایش، بر خلاف بازه‌های زمانی کوتاه‌تر (معمولاً تا ۲۴ ساعت) که در ارزیابی سمیت تنفسی اسانس خالص رایج است (Negahban *et al.*, 2007)، عمدی و بر اساس ماهیت متفاوت فرمولاسیون‌های رهایش کنترل‌شده صورت گرفت (Negahban, 2011; Emamjomeh *et al.*, 2017). درصد تلفات تیمارها نسبت به شاهد با استفاده از فرمول تصحیح آبوت (Abbott, 1925) اصلاح شد. سپس داده‌های حاصل با استفاده از آنالیز پروبیت (Finney, 1971) در نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۸ تجزیه و تحلیل شدند. لازم به ذکر است که تمامی غلظت‌های گزارش‌شده برای فرمولاسیون‌های پودر و قرص، بر اساس محتوای اسانس خالص (ماده مؤثره) محاسبه گردید.

#### بررسی دوام سمیت تنفسی اسانس در فرمولاسیون پودر و فرمولاسیون قرص در غلظت ثابت (۲۱ میکرولیتر بر لیتر)

برای بررسی دوام اثر فرمولاسیون‌های پودر و قرص حاوی اسانس درمنه در غلظت ثابت ۲۱ میکرولیتر بر لیتر هوا در روز صفر، مقدار معادل ۲۱ میکرولیتر بر لیتر از هر فرمولاسیون توزین و درون تی‌بگ‌های پارچه‌ای قرار داده شد. تی‌بگ‌ها به همراه ۵ گرم برنج (غذای حشره) در شیشه‌های ۲۸۰ میلی‌لیتری (بدون حشره) منتقل شده و درب ظروف با نوار پارافیلیم کاملاً آب‌بندی گردید. تمام شیشه‌ها در انکوباتور با شرایط استاندارد (دمای  $28 \pm 1$  درجه سلسیوس، رطوبت نسبی  $70 \pm 5$  درصد و تاریکی مطلق) نگهداری شدند. بر اساس نتایج مقدماتی و با هدف محاسبه  $LT_{50}$  و  $LT_{90}$ ، شش زمان نمونه‌برداری شامل روزهای ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ پس از تیماردهی انتخاب گردید. در هر یک از این زمان‌ها، یک سری شیشه‌ی مجزا (که از روز صفر به همین ترتیب تهیه شده بود) از انکوباتور خارج شد. ۱۰ حشره کامل شیشه برنج (همسن، ۱ تا ۳ روزه) به داخل هر شیشه منتقل گردید. این کار در ۴ تکرار برای هر فرمولاسیون در هر زمان انجام شد (جمعاً ۴۰ حشره در هر زمان برای هر فرمولاسیون). همچنین برای هر

آنالیزها با استفاده از ستون‌های HP-5 و HP-5MS، گاز هلیوم به‌عنوان گاز حامل و برنامه دمایی استاندارد انجام شد. طیف‌سنجی جرمی با روش یونش الکترونی (EI) و انرژی 70 الکترون‌ولت صورت گرفت و داده‌ها توسط نرم‌افزار ChemStation پردازش شدند. همچنین برای محاسبه شاخص‌های بازداری از مخلوط نرمال آلکان‌های شرکت Fluka استفاده شد.

#### آزمایشات زیست‌سنجی

#### تعیین $LC_{50}$ سمیت تنفسی اسانس در فرمولاسیون پودر (Powder) و فرمولاسیون قرص (Tablet)

برای به دست آوردن سمیت تنفسی اسانس در فرمولاسیون پودر (Powder) و فرمولاسیون قرص (Tablet) روی حشرات کامل شیشه برنج ابتدا آزمایش‌های مقدماتی جهت تعیین غلظت‌های لازم برای مرگ‌ومیر بین ۲۰ تا ۸۰ درصد از اسانس درمنه انجام شد. سپس با استفاده از فاصله لگاریتمی، غلظت‌های اصلی تعیین گردید. غلظت‌های مورد استفاده برای اسانس خالص شامل ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰ و ۱۲۰ میکرولیتر بر لیتر هوا، برای فرمولاسیون پودر شامل ۱۸، ۲۱، ۲۴، ۲۸ و ۳۲ میکرولیتر بر لیتر هوا و برای فرمولاسیون قرص شامل ۳۰، ۳۸، ۴۶، ۵۶ و ۶۸ میکرولیتر بر لیتر هوا بود. دزهای تعیین‌شده از هر فرمولاسیون توزین و درون تی‌بگ قرار داده شد. تی‌بگ‌ها همراه با ۱۰ گرم برنج (غذای حشره) در شیشه‌هایی با حجم ۲۸۰ میلی‌لیتر قرار داده شدند. برای جلوگیری از نفوذ اسانس به بیرون، محل درپوش ظروف با نوار پارافیلیم آب‌بندی گردید. این آزمایش در ۴ تکرار (هر تکرار شامل ۱۰ حشره کامل) همراه با گروه شاهد (بدون اسانس) در شرایط دمایی  $28 \pm 1$  درجه سلسیوس، رطوبت نسبی  $70 \pm 5$  درصد و تاریکی مطلق انجام شد. تعداد حشرات زنده و مرده پس از ۷۲ ساعت (۳ روز) شمارش گردید. (انتخاب زمان تماس



پودر 74 درصد و برای فرمولاسیون قرص 85 درصد بود (شکل 3).

زمان، 4 تکرار شاهد (بدون اسانس) به همین ترتیب در نظر گرفته شد. پس از انتقال حشرات، درب شیشه‌ها مجدداً بسته شده و با پارافیلیم تازه آب‌بندی گردید. شیشه‌ها به مدت ۷۲ ساعت در شرایط استاندارد نگهداری شدند. سپس تعداد حشرات مرده (با معیار عدم حرکت و عدم پاسخ به تحریک قلممو) شمارش گردید. درصد تلفات نسبت به شاهد با فرمول آبوت (Abbott, 1925) تصحیح و داده‌ها با استفاده از آنالیز پروبیت (Finney, 1971) در نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۸ تجزیه شدند. در نهایت مقادیر  $LT_{50}$  و  $LT_{90}$  (زمان لازم برای کاهش ۵۰ و ۹۰ درصد کشندگی نسبت به روز اول) به همراه حدود اطمینان ۹۵ درصد محاسبه گردید.

## نتایج

شکل‌شناسی سطح نانوکپسول و بررسی اندازه کپسول‌ها تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM و TEM) تشکیل نانوکپسول‌های کروی با سطحی صاف و یکنواخت را تأیید کرد. (شکل 1). تصاویر TEM ساختار هسته دیواره نانوکپسول‌ها را به وضوح نشان داد (شکل 2).

در فرایند تهیه فرمولاسیون درصد کارایی نانوکپسول بفرم پودر و قرص به ترتیب 92 و 90 درصد به دست آمد (جدول 1).

## بررسی میزان باقی‌مانده وزنی اسانس با گذشت زمان

نتایج بررسی درصد وزنی باقی‌مانده اسانس طی 30 روز نشان داده شده است که هر دو فرمولاسیون به طور معنی‌داری باعث کاهش سرعت تبخیر اسانس شدند. پس از 30 روز، اسانس خالص 41 درصد از وزن اولیه خود را از دست داد (59 درصد باقی‌مانده)، در حالی که این مقدار برای فرمولاسیون



## دوام سمیت تنفسی در غلظت ثابت (۲۱ میکرولیتر بر لیتر هوا)

در غلظت ثابت ۲۱ میکرولیتر بر لیتر هوا حاکی از ماندگاری متفاوت دو فرمولاسیون بود. برای فرمولاسیون پودر،  $LT_{50}$  برابر ۱۹ روز (با حدود اطمینان ۹۵٪: ۲۰-۱۸) و  $LT_{90}$  برابر 31 روز به دست آمد. برای فرمولاسیون قرص،  $LT_{50}$  به طور معنی‌داری بیشتر بود و ۲۳ روز (با حدود اطمینان ۹۵٪: ۲۷-۲۱) و  $LT_{90}$  معادل ۴۳ روز محاسبه شد (جدول 4). این نتایج نشان می‌دهد که اگرچه در روز صفر فرمولاسیون قرص سمیت کمتری دارد، اما دوام و پایداری اثر کشندگی آن در طول زمان بیشتر از فرمولاسیون پودر است، زیرا زمان لازم برای کاهش ۵۰٪ کشندگی ( $LT_{50}$ ) در قرص به طور معنی‌داری طولانی‌تر بود.

## جداسازی و شناسایی ترکیبات تشکیل دهنده اسانس در قبل و بعد از فرمولاسیون نانوکپسول پودر و قرص

ترکیبات شیمیایی اسانس درمنه *A. sieberi* را قبل و بعد از فرمولاسیون نانوکپسول پودر و قرص را نشان می‌دهد. ترکیبات شیمیایی حاصله از نانوکپسول کردن اسانس شامل ترکیبات متعدد با خصوصیات متفاوتی است. اسانس درمنه شامل مقادیر بالایی از مونوترپن‌های هیدروکربنی مانند  $\alpha$ ،  $\beta$ ، Camphene و pinene و ترکیبات اصلی مانند مونوترپن‌های کتونی شامل  $\alpha$ ،  $\beta$ -thujone، Camphor و  $\alpha$ ،  $\beta$ -thujone. مانند 1, 8-cineol است نتایج حاصله نشان می‌دهد که مقادیر ترکیبات شیمیایی اسانس قبل و بعد از فرایند فرمولاسیون نانوکپسول پودر و قرص تغییرات نسبتاً جزئی کرده است. (جدول 2).

## تعیین سمیت تنفسی نانوکپسول‌های حاوی اسانس درمنه

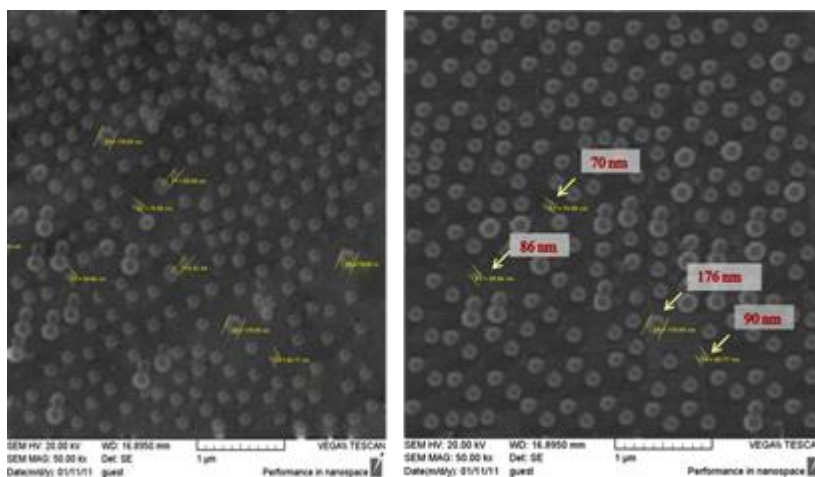
نتایج حاصل از آنالیز پروبیت نشان داد که اسانس خالص درمنه پس از ۷۲ ساعت، دارای  $LC_{50}$  معادل ۶۸ میکرولیتر بر لیتر هوا بر روی حشرات کامل شیشه برنج بود. در مقابل، فرمولاسیون پودر با  $LC_{50}$  برابر ۲۳ میکرولیتر بر لیتر هوا و فرمولاسیون قرص با  $LC_{50}$  معادل ۴۴ میکرولیتر بر لیتر هوا، سمیت تنفسی بیشتری را نشان دادند. به عبارت دیگر، فرمولاسیون پودر حدود سه برابر و فرمولاسیون قرص حدود یک و نیم برابر اسانس خالص کشنده‌تر بودند. مقادیر  $LC_{90}$  نیز همین الگو را تأیید کردند (جدول 3).



جدول 1- میانگین کارایی اسانس بارگذاری شده در فرمولاسیون پودر و قرص

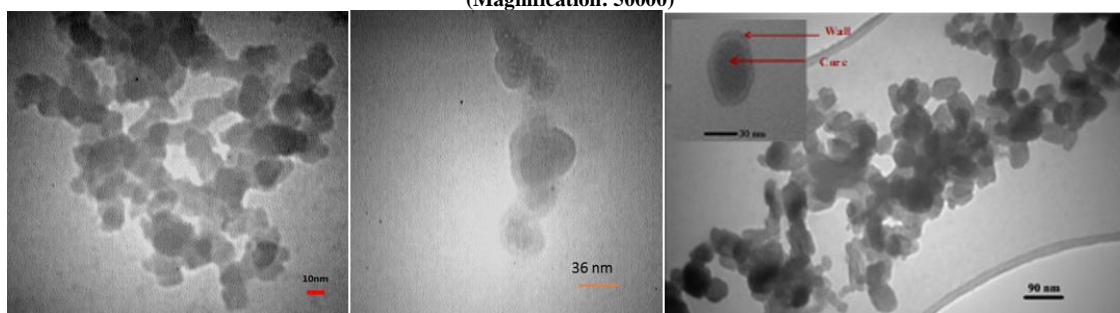
Table 1 - Average production efficiency, of essential oil in the powder and plate formulations

Nanoencapsulation efficiency %	Mean±SE
Powder formulation	92.2±0.57
Tablet formulations	90.56±0.34



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نانوکپسول‌های حاوی اسانس درمنه در فرمولاسیون قرص و پودر. (بزرگنمایی ۵۰،۰۰۰).

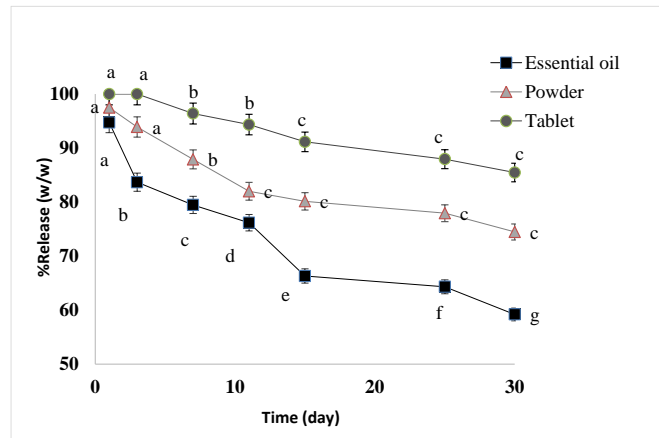
Fig. 1. Scanning electron microscope (SEM) image of nanocapsules containing *Artemisia sieberi* essential oil in tablet and powder formulation (Magnification: 50000)



شکل 2- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از ساختار زنجیره‌ای نانوکپسول‌های اسانس درمنه در فرمولاسیون قرص و پودر بزرگنمایی

تصاویر به ترتیب 50,000 و 100,000 می‌باشد.

Fig. 2. Transmission electron microscope (TEM) image of chain structure of *Artemisia sieberi* essential oil nanocapsules in tablet and powder formulation The magnifications were 50,000 and 100,000, respectively.



شکل 3- درصد وزنی باقی‌مانده اسانس خالص درمنه و فرمولاسیون‌های پودر و قرص (قرص) در دمای  $27 \pm 1$  درجه سلسیوس و رطوبت  $70 \pm 5$  درصد در زمان‌های مختلف

Fig. 3. Weight remaining percentage of pure *Artemisia sieberi* essential oil, powder and tablet (tablet) formulations at  $27 \pm 1^\circ\text{C}$  and  $70 \pm 5\%$  RH over different times

جدول 2- ترکیبات شیمیایی اسانس در دمای  $27 \pm 1$  درجه سلسیوس و رطوبت نسبی  $65 \pm 5$  درصد با استفاده از دستگاه GC و GC-MS قبل و بعد از فرمولاسیون پودر و قرص

Table 2 - Chemical composition of essential oil at  $27 \pm 1^\circ\text{C}$  and relative humidity of  $65 \pm 5$  using GC and GC-MS before and after powder and plate formulation

Main components	% compositions after formulation		
	Pure oil	powder	tablet
Camphor	54.68	53.09	53.78
Camphene	11.73	10.87	10.65
1,8-Cineol	9.91	8.67	8.43
$\alpha$ -Thujone	2.97	2.08	1.88
$\beta$ -Thujone	5.64	5.32	5.08
$\alpha$ -Pinene	2.50	1.67	1.77
$\beta$ -Pinene	1.05	0.98	0.92

جدول 3- مقادیر  $\text{LC}_{50}$  و  $\text{LC}_{90}$  اسانس خالص و فرمولاسیون‌های پودر و قرص درمنه روی شیشه برنج در مدت زمان 72 ساعت

Table 4.  $\text{LC}_{50}$  and  $\text{LC}_{90}$  values of pure *Artemisia sieberi* essential oil, powder and tablet formulations against *Sitophilus oryzae* adults

Formulation	Time (h)	N	P-Value	(df) $\chi^2$	Intercept $\pm$ SE	Slope $\pm$ SE	$\text{LC}_{50}$ ( $\mu\text{L/L}$ air)	$\text{LC}_{90}$ ( $\mu\text{L/L}$ air)
							(حدود اطمینان /95)	(حدود اطمینان /95)
Essential oil	72	200	0.7	3.3 (5)	$-7.7 \pm 1.02$	$4.2 \pm 0.5$	68.5	
							62.7-75.1	
Powder	72	200	0.97	0.4 (3)	$-11.8 \pm 1.65$	$8.5 \pm 1.2$	23.9	33.7
							22.6 - 25.2	31.1 - 38.6
Tablet	72	200	0.9	0.6 (3)	$-9.8 \pm 1.66$	$5.9 \pm 0.9$	44.6	73.2
							40.5 - 48.1	65.2 - 90.2



جدول 4- مقادیر  $LT_{50}$  و  $LT_{90}$  محاسبه شده دوام سمیت تنفسی اسانس درمنه *Artemisia sieberi* در فرمولاسیون پودر (Powder) و فرمولاسیون قرص (Tablet) روی حشره کامل شپشه برنج *Sitophilus oryzae* در غلظت 21 میکرولیتر بر لیتر هوا

Table 4 - Calculated  $LT_{50}$  and  $LT_{90}$  values of respiratory toxicity persistence of *Artemisia sieberi* essential oil in powder and tablet formulations against adult rice weevil (*Sitophilus oryzae*) at a concentration of 21 ppm

21 $\mu$ L/L air	N	P-Value	$\chi^2$ (df)	Intercept $\pm$ SE	Slope $\pm$ SE	$LT_{50}$ (day) (حدود اطمینان 95%)	$LT_{90}$ (day)
Powder	240	0.91	0.93(4)	-7.9 $\pm$ 1.21	6.2 $\pm$ 0.9	19.2 18.01-20.6	30.9 27.2-39.0
Tablet	240	0.67	2.34(4)	-6.64 $\pm$ 1.22	4.8 $\pm$ 0.9	23.5 21.4-27.7	43.2 34.0-73.5

#### بحث

فرمولاسیون‌های پودر و قرص پس از 72 ساعت مواجهه، به ترتیب 23 و 44 میکرولیتر بر لیتر هوا تعیین شد که به‌طور معنی‌داری کمتر از مقدار  $LC_{50}$  اسانس خالص در همین بازه زمانی (68 میکرولیتر بر لیتر هوا) بود. این نتایج نشان می‌دهد که فرمولاسیون اسانس در قالب نانوکپسول‌های رهایش کنترل‌شده بفرم پودر و قرص نه تنها موجب حفظ خاصیت حشره‌کشی آن شده، بلکه کارایی زیستی آن را نیز افزایش داده است. با توجه به ماهیت رهایش تدریجی ماده مؤثره از ساختار پلیمری فرمولاسیون‌های جامد، زمان 72 ساعت به‌عنوان مبنای تعیین مقادیر  $LC_{50}$  انتخاب شد. این بازه زمانی به‌منظور فراهم شدن فرصت کافی برای رهایش کامل اسانس از ماتریس پلیمری و ارزیابی دقیق اثربخشی فرمولاسیون‌های کپسوله‌شده در نظر گرفته شد و صرفاً به ارزیابی اسانس خالص محدود نبود. در واقع، استفاده از یک زمان تماس یکسان (72 ساعت) برای اسانس خالص و فرمولاسیون‌های پودر و قرص، یک تصمیم روش‌شناختی آگاهانه به‌منظور ایجاد شرایط مقایسه‌ای یکسان بین تیمارها بود؛ هرچند ممکن است این مدت زمان برای بروز حداکثر اثر حشره‌کشی اسانس خالص بیش از مقدار مورد نیاز باشد. رویکرد استفاده از یک بازه زمانی مشترک برای مقایسه فرم آزاد و کپسوله‌شده مواد مؤثره، در مطالعات متعددی درباره فرمولاسیون‌های رهایش کنترل‌شده اسانس‌های گیاهی نیز گزارش شده است (Maes et al., 2019; de

در این پژوهش، در تهیه قرص اسانس درمنه از گلیسرول مونواستئارات (GMS) استفاده شد؛ در حالی که در فرمولاسیون پودر از پلیمرهای پلی‌اتیلن‌گلیکول، نشاسته و آلجینات استفاده شد. گلیسرول مونواستئارات یکی از انواع رایج گلیسرول‌ها است که به‌عنوان عامل نگهدارنده و امولسیفایر برای اسانس‌ها، موم‌ها و حلال‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب همچنین به‌عنوان عامل رهایش تدریجی در فرمولاسیون‌ها کاربرد دارد (Tiyaboonchai et al., 2007; Nayak et al., 2010). بنابراین، عوامل مختلفی از جمله روش سنتز و مواد مورد استفاده در اندازه ذرات تأثیرگذار هستند. نتایج مربوط به باقی‌مانده وزنی اسانس در حالت اسانس خالص، پودر و قرص نشان داد که پس از گذشت 30 روز، وزن باقی‌مانده قرص (85 درصد) و پودر (74 درصد) در مقایسه با اسانس خالص (59 درصد) به‌طور معنی‌داری بیشتر بود. مطابق با یافته‌های حاضر، مطالعات اخیر نیز نشان داده‌اند که نانوفرمولاسیون‌ها می‌توانند پایداری فیزیکی اسانس‌ها را برای مدت طولانی حفظ کنند؛ برای مثال، نانوامولسیون اسانس نعناع فلفلی پس از 6 ماه نگهداری تغییرات معنی‌داری در کارایی خود نشان نداد (Lokesh et al., 2024). بنابراین، فرمولاسیون پودر و قرص باعث حفظ خواص حشره‌کشی اسانس در طولانی‌مدت می‌شوند. در پژوهش حاضر، مقدار  $LC_{50}$



مکانیسم رهایش کنترل‌شده و تأییدی بر دستیابی به هدف اصلی این پژوهش، یعنی افزایش دوام و ماندگاری حشره‌کشی در شرایط انبار، است. نتایج بررسی دوام سمیت تنفسی نشان داد که فرایند ریزپوشانی اسانس درمنه در بستر بیوپلیمری، الگوی اثرگذاری آن را از یک سمیت حاد و کوتاه‌مدت به یک سمیت تدریجی و پایدار تبدیل می‌کند؛ این تأخیر در اثرگذاری، شواهد روشنی از نقش بیوپلیمر در کند کردن رهایش ترکیبات فرار اسانس است. این برتری پایداری در غلظت‌های زیرکشندگی نیز آشکارتر بود: در غلظت ۲۱ میکرولیتر بر لیتر هوا، فرمولاسیون پودر با  $LT_{50}$  معادل ۱۹ روز، در برابر  $LT_{50}$  معادل ۲۳ روز برای قرص، سریع‌تر به تلفات ۵۰ درصدی رسید. در مجموع می‌توان نتیجه گرفت که فرمولاسیون قرص، به دلیل دوام و ماندگاری بیشتر در غلظت‌های آزمایش‌شده، گزینه مناسب‌تری برای حفاظت بلندمدت از انبار است، در حالی که فرمولاسیون پودر با اثرگذاری سریع‌تر برای کنترل فوری و کاهش سریع جمعیت آفت برتری دارد؛ هر دو فرمولاسیون از نظر ماندگاری اثر حشره‌کشی نسبت به اسانس خالص برتری معنی‌داری دارند. مطالعات مختلفی دوام و ماندگاری بالای فرمولاسیون‌های نانو علیه آفات انباری را گزارش کرده‌اند: نانوزل اسانس زنیان دوام بالایی علیه شپشه گندم نشان داد (Ziaee et al., 2014)، و نانوکپسول‌های اسانس رزماری نیز باعث رهایش تدریجی و حفظ خاصیت تنفسی اسانس علیه شپشه آرد در طولانی‌مدت شدند (Khoobdel et al., 2017). به‌طور کلی، مواد به‌کار رفته در تهیه فرمولاسیون پودر و قرص اسانس درمنه همگی طبیعی و دوست‌دار محیط‌زیست هستند. با توجه به محدودیت کاربرد اسانس‌های گیاهی در کنترل آفات (تجزیه‌پذیری در مقابل شرایط محیطی و فرار بودن)، کاربرد این فرمولاسیون‌ها با خاصیت رهایش تدریجی و پایداری فیزیکی بالا می‌تواند باعث حفظ ترکیبات اسانس‌های گیاهی شده و از لحاظ اقتصادی و محیط‌زیستی، برای سلامت عمومی بسیار مقرون‌به‌صرفه باشد.

(Oliveira et al., 2014). ریزپوشانی اسانس درمنه در قالب نانوکپسول با افزایش سطح تماس و بهبود رهایش کنترل‌شده ترکیبات فرار، کارایی حشره‌کشی اسانس را به‌طور معنی‌داری ارتقاء می‌دهد. این یافته با نتایج پژوهش‌های دیگر در زمینه آفات انباری هم‌خوانی کامل دارد. بررسی اثر رهایش کنترل‌شده نانومولسیون‌های اسانس پوست پرتقال و نارنگی نشان داد که این فرمولاسیون‌ها در ۴۸ ساعت تأثیر بیشتری دارند (Basij et al., 2024). در پژوهشی دیگر، نانومولسیون اوژنول (ترکیب اصلی میخک) پس از ۷۲ ساعت سمیت تدریجی ۳،۵ تا ۱۱،۲ برابر بیشتر از اوژنول خالص علیه *S. oryzae* از خود نشان داد که با مکانیسم رهایش کنترل‌شده مرتبط بود (Ibrahim et al., 2023). همچنین، محققین گزارش کردند که نانومولسیون اسانس میخک و لیمو ترش باعث کاهش معنی‌دار جمعیت *S. oryzae* و کاهش خسارت دانه‌های گندم در مقایسه با اسانس خالص می‌شود (Hamed et al., 2023). این نتایج با مطالعات متعددی هم‌خوانی دارد که نشان داده‌اند نانومولسیون اسانس اکالیپتوس سمیت تدریجی بالاتری نسبت به اسانس خالص علیه *S. oryzae* و *Tribolium castaneum* دارد (Adak et al., 2019). همچنین، گزارش شده است که نانومولسیون اسانس شمعدانی تا ۱۲ روز پس از تیمار، ۵۰ درصد تلفات در سوسک چهارنقطه‌ای حبوبات ایجاد کرد (Ibrahim et al., 2025). در حالی که این مقدار برای اسانس خالص تنها ۲۱ درصد بود. به‌طور مشابه، محققین نشان دادند که نانومولسیون اسانس مرکبات سمیت تنفسی را تا ۴ برابر در مقابل *S. oryzae* افزایش می‌دهد (Wickramasinghe et al., 2025). از سوی دیگر، Huang و همکاران (۲۰۲۲) در مطالعه‌ای بر روی سیستم رهایش آفت‌کش مبتنی بر گرافن‌اکساید نشان دادند که فرمولاسیون‌های نانو، با ایجاد خاصیت رهایش تدریجی و پایداری نوری و کاهش پدیده رهایش ناگهانی در ساعات اولیه، دوام و پایداری حشره‌کشی را به‌طور معنی‌داری افزایش می‌دهند و بر ضعف‌های فرمولاسیون‌های سنتی، از جمله پایداری کوتاه، غلبه می‌کنند. بنابراین، تلفات اولیه پایین‌تر در فرمولاسیون‌های نانوکپسوله جامد نه یک ضعف، بلکه نتیجه مستقیم



فرمولاسیون‌های پودر و قرص را نشان داد، تعیین تعداد قرص یا مقدار پودر مورد نیاز برای حفاظت از بسته‌های ۱۰ کیلوگرمی برنج مستلزم انجام آزمایش‌های نیمه‌تجاری و ارزیابی در شرایط واقعی انبارداری است. از این‌رو، تعیین دز کاربردی بهینه در مقیاس عملیاتی به عنوان یکی از اولویت‌های پژوهشی آینده پیشنهاد می‌شود.

#### سپاسگزاری

بدین‌وسیله از همکاران محترم مؤسسه تحقیقات گیاه‌پزشکی کشور، دانشگاه تربیت مدرس و شرکت دانش‌بنیان نانو سبزآوران طوبا به‌دلیل همکاری، مشارکت علمی و فنی و حمایت‌های ارزشمند در اجرای این طرح پژوهشی، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

#### References

- ABBOTT, W.S., 1925. A method of computing the effectiveness of an insecticide. *Journal of Economic Entomology*, 18(2): 265-267. DOI:10.1093/jee/18.2.265a.
- ADAK, T., N. BARIK, N. B. PATIL, G. P. P. GOVINDHARAJ, B. G. GADRATAGI, M. ANNAMALAI, A. K. MUKHERJEE and P. C. RATH, 2019. Nanoemulsion of Eucalyptus oil: an alternative to synthetic pesticides against two major storage insects *Sitophilus oryzae* and *Tribolium castaneum* (Herbst) of rice, *Industrial Crops and Products*, 143: 111849. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111849
- AULICKY, R., V. STEJSKAL, B. FRYDOVA and C. ATHANASSIOU, 2022. Evaluation of Phosphine resistance in populations of *Sitophilus oryzae*, *Oryzaephilus surinamensis* and *Rhyzopertha dominica* in the Czech Republic, *Insects*, 13(12): 1162. DOI: 10.3390/insects13121162. DOI: 10.3390/insects13121162
- BASIJ, M., F. GANJAVI, I. SHARIFIAN and R. RAZAVI, 2024. Investigation on the effect of orange and tangerine peel nanoemulsion controlled release on their fumigant toxicity against *Tribolium confusum* and *Sitophilus oryzae*, *Iranian Journal of Plant Protection Science*, 55(1): 63-79. DOI: 10.1016/j.cropro.2024.106869
- نتایج این پژوهش نشان داد که فرمولاسیون پودر اسانس درمنه، به دلیل آزادسازی سریع‌تر ماده مؤثره، برای کنترل فوری شپشه برنج مناسب‌تر بوده و در غلظت 30 میکرولیتر بر لیتر هوا کشندگی بالایی ایجاد می‌کند. در مقابل، فرمولاسیون قرص با رهایش تدریجی اسانس، از ماندگاری بیشتری برخوردار بوده و در غلظت 40 میکرولیتر بر لیتر هوا می‌تواند اثر حفاظتی و حشره‌کشی مؤثر خود را برای چندین هفته حفظ کند. در مجموع، استفاده تلفیقی از فرمولاسیون پودر برای کاهش سریع جمعیت آفت و فرمولاسیون قرص برای تأمین حفاظت طولانی‌مدت، می‌تواند به عنوان راهکاری کارآمد و پایدار در مدیریت شپشه برنج در انبارها مورد استفاده قرار گیرد. با این حال، اگرچه نتایج آزمایشگاهی کارایی مطلوب BELL, C. H., 2000. Fumigation in the 21st century, *Crop Protection*, 19: 563-569. DOI: 10.1016/S0261-2194(00)00073-9
- CAMPOLO, O., G. GIUNTI, A. RUSSO, V. PALMERI and L. ZAPPALÀ, 2018. Essential Oils in stored product insect pest control, *Journal of Food Quality*, 6906105. DOI: 10.1155/2018/6906105. DOI: 10.1155/2018/6906105
- DE OLIVEIRA, J. L., E. V. R. CAMPOS, M. BAKSHI, P. C. ABHILASH and L. F. FRACETO, 2014. Application of nanotechnology for the encapsulation of botanical insecticides for sustainable agriculture: Prospects and promises, *Biotechnology Advances*, 32(8): 1550-1561. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2014.10.010.
- EBADOLLAHI, A., M. ZIAEE and F. PALLA, 2020. Essential oils extracted from different species of the lamiaceae plant family as prospective bioagents against several detrimental pests, *Molecules*, 25(7): 1-15. DOI: 10.3390/molecules25071556.
- EBRAHIMI, N., 2020. Checklist of Iranian stored product beetles (Insecta: Coleoptera), *Journal of Insect Biodiversity and Systematic*, 6: 261-305. DOI: 10.52547/jibs.6.3.261. DOI: 10.52547/jibs.6.3.261
- EMAMJOMEH, L., S. IMANI, KH. TALEBI, S. MOHARRAMIPOUR and K. LARIJANI, 2017. Preparation of nanoemulsion of *Zataria multiflora* essential oil and comparison of its contact toxicity with the pure essential oil



- against *Ephestia kuehniella*. *Journal of Plant Pests and Diseases*, 85(2): 181–190.
- FINNEY, D.J., 1971. *Probit Analysis* (3rd ed.). Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- GAUTHIER, R., 1981. Controlled-Release Formulations and Their Use in Insect Crop Protection. In: *Controlled Release of Pesticides and Pharmaceuticals*, Springer, pp. 19-45. DOI: [10.1007/978-1-4757-0737-3\\_19](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0737-3_19)
- HAMED, S. A., H. A. ANBER, G. M. M. ZAYED, H. A. FRAWILA and H. A. NASSEEM, 2023. Insecticidal Impact of some Natural Oils and their Nano-Emulsions on *Sitophilus oryzae*. *Journal of Plant Protection and Pathology*, 14(12): 379-385. DOI: 10.21608/jppp.2023.235522.1176
- HUANG, Y., L. CHEN and X. WANG, 2022. Enhanced and sustained pesticidal activity of a graphene-based pesticide delivery system against the diamondback moth *Plutella xylostella*. *Pest Management Science*, 78(12): 5358-5365. DOI: 10.1002/ps.7158
- IBRAHIM, S. S., A. S. EL-SAYED, E. A. TAHA and A. S. ABDEL-RAZEK, 2023. Eugenol nanoemulsion as bio-fumigant: enhanced insecticidal activity against the rice weevil, *Sitophilus oryzae* adults, *Journal of Food Science and Technology*, 60(4): 1435-1445. DOI: 10.1007/s13197-023-05690-7.
- IBRAHIM, S. S., A. S. EL-SAYED, E. A. TAHA and A. S. ABDEL-RAZEK, 2025. Geranium Oil Nanoemulsion Delivers More Potent and Persistent Fumigant Control of *Callosobruchus maculatus* in Stored Grain, *Foods*, 14(20): 3514. DOI: 10.3390/foods14203514. DOI: 10.3390/foods14203514
- ISMAN, M. B., 2020. Botanical insecticides in the Twenty-First Century—fulfilling their promise? *Annual Review of Entomology*, 65: 233-249. DOI: 10.1146/annurev-ento-011019-025010
- KANNAN, S., P. VIVEKANANDHAN, S. PITTARATE and P. KRUTMUANG, 2024. Nanotechnology in Crop Insect Pest Management: Scope and Approach, In: *Nano-Insecticide: Today and Future Perspectives*, Springer Nature Switzerland, pp: 25-49. DOI: 10.1007/978-3-031-50344-5\_2
- KHOODEL, M., S. M. AHSAEI and M. FARZANEH, 2017. Insecticidal activity of polycaprolactone nanocapsules loaded with *Rosmarinus officinalis* essential oil in *Tribolium castaneum* (Herbst), *Entomological Research*, 47: 175-184. DOI: 10.1111/1748-5967.12212
- KILEMILE, W., K. E. VULLA, F. MIHAFU and V. CHANDRASEKARAN, 2025. Transforming Food Systems: A Review of Sustainable Approaches to Minimize Food Loss and Waste, *Knowledge for Policy*, European Commission. DOI: 10.1002/fsn3.71167
- LIU, Z. L. and HO, H. L., 2006. Repellency of essential oils extracted from *Evodia rutaecarpa* Hook F. et Thomas against grain storage insects. *Journal of Stored Products Research*, 35: 317-328. DOI: 10.1016/S0022-474X(99)00015-6
- LOKESH, M., A. K. SREEKRISHNAKUMAR, U. SAHU and S. E. VENDAN, 2024. Intensification of biofumigant stability: preparation of peppermint-piperitone nanoemulsion for effective fumigation against stored-product beetles, *Journal of Food Science and Technology*, 61: 2345-2356. DOI: 10.1007/s13197-024-06181-z
- MAES, C., S. BOUQUILLON and M.-L. FAUCONNIER, 2019. Encapsulation of essential oils for the development of biosourced pesticides with controlled release: a review, *Molecules*, 24(14): 2539. DOI: 10.3390/molecules24142539.
- NAYAK, A. P., W. TIYABOONCHAI, S. PATANKAR, B. MADHUSUDHAN and E. B. SOUTO, 2010. Curcuminoids-loaded lipid nanoparticles: Novel approach towards malaria treatment, *Colloid Surfaces B*, 81: 263-273. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2010.07.020
- NAYAK, M. K., G. J. DAGLISH, T. W. PHILLIPS and P. R. EBERT, 2020. Resistance to the fumigant phosphine and its management in insect pests of stored products: A global perspective, *Annual Review of Entomology*, 65: 333-350. DOI: 10.1146/annurev-ento-011019-025047
- NEGAHBAN, M., 2011. Insecticidal properties of nanocapsules containing *Artemisia sieberi* essential oil against the diamondback moth, *Plutella xylostella*, and the red flour beetle, *Tribolium castaneum*. Ph.D. Dissertation in Entomology, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, 154 pp.
- NEGAHBAN, M., S. MOHARRAMIPOUR and F. SEFIDKON, 2007. Fumigant toxicity of essential oil from *Artemisia sieberi* Besser



- against three stored-product insects, *Journal of Stored Products Research*\*, 43: 123-128. DOI: 10.1016/j.jspr.2006.02.002
- NEGAHBAN, M., S. MOHARRAMIPOUR, M. PEZESHKI MODARES and M. ZANDI, 2012. Production of alginate-encapsulated botanical pesticides. Iranian Patent No. 76354.
- NGUYEN, T. T., P. J. COLLINS and P. R. EBERT, 2015. Inheritance and characterization of strong resistance to phosphine in *Sitophilus oryzae* (L.), *PLoS ONE*, 10(4): e0124335. DOI: 10.1371/journal.pone.0124335
- PASSINO, G. S., E. BAZZONI and M. D. L. MORETTI, 2004. Microcapsulated essential oils active against Indian meal moth, *Boletín de Sanidad Vegetal Plagas*, 30: 125-132. URL: <https://www.mapa.gob.es/ministerio/pags/biblioteca/plagas/bsvp-30-01-01-125-132.pdf>
- RAJENDRAN, S. and V. SRIRANJINI, 2008. Plant products as fumigants for stored-product insect control, *Journal of Stored Products Research*, 44: 126-135. DOI: 10.1016/j.jspr.2007.08.003
- TIYABOONCHAI, W., W. TUNGPRADIT and P. PLIANBANGCHANG, 2007. Formulation and characterization of curcuminoids loaded solid lipid nanoparticles, *International Journal of Pharmaceutics*, 337: 299-306. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2006.12.043
- WICKRAMASINGHE, W. M. C. T., A. G. W. U. PERERA and C. J. NARANGODA, 2025. Biological Efficacy and Chemical Properties of *Citrus maxima* (Pomelo) Peel Essential Oil-Based Nanoemulsions against *Sitophilus oryzae* (L.), *Proceedings of the International Forestry and Environment Symposium*, 29. DOI: 10.31357/fesympo.v29.8211
- YOON, J. and J. TAK, 2022. Synergistic modes of interaction between the plant essential oils and the respiratory blocker chlorfenapyr, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 188: 105274. DOI: 10.1016/j.pestbp.2022.105274
- ZIAEE, M., S. MOHARRAMIPOUR and A. MOHSENIFAR, 2014. Toxicity of *Carum copitum* essential oil-loaded nanogel against *Sitophilus granarius* and *Tribolium confusum*, *Journal of Applied Entomology*, 138: 763-771. DOI: 10.1111/jen.12132