جامعة الموصل

كلية التربية للعلوم الصرفة

تأثير بعض المستخلصات النباتية المتآزرة مع ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي TiO_2NPs والمركبات الفينولية المفصولة من بعض النباتات المحلية في مكافحة نوعين من حشرات المخازن

شيماء محمد هشام يوسف

أطروحة دكتوراه

علوم الحياة

بأشراف

الأستاذ
الدكتور عدنان موسى محمد

الأستاذ
الدكتور مثنى جاسم محمد الطائي

١٤٤٣هـ

٢٠٢٢ م

الخلاصة

تهدف الدراسة الحالية إلى مكافحة حشرتين من حشرات المواد المخزونة (خنفساء الطحين الحمراء *Tribolium castaneum* وخنفساء الخابرا *Trogoderma granarium*) والتي تعد من الآفات الخطيرة التي تصيب المحاصيل في الحقول والمخازن باستخدام بدائل آمنة كالمستخلصات النباتية و الجسيمات النانوية للتقليل من مخاطر هذه الآفات، وتم تحديد ثلاث نباتات طبية عراقية هي أوراق نبات إكليل الجبل *Rosmarinus officinalis*، ثمار نبات السدر *Zizyphus lotus* وبذور نبات الحلبة *Trigonella foenum graecum* واستخدام التراكيز 2.5، 5، 10 و 20 ملغم/مل من مستخلص الإيثانول وخلات الأثيل وكذلك تراكيز 1، 2 و 4% من مستخلص الهكسان على جميع اطوار الحشرتين قيد الدراسة، وتم اختبار كفاءة الجسيمات النانوية لثنائي أوكسيد التيتانيوم (TiO_2) Titanium Dioxide nanoparticles حجم (أقل من 25 نانوميتر) في مكافحة الحشرتين أيضا ومن ثم اختبار التأثير التآزري للمستخلصات النباتية مع جسيمات المادة النانوية على الطور اليرقي والبالغ للحشرتين فضلا عن دراسة تأثير المركبات الفينولية المفصولة من النباتات على الطورين اليرقي والبالغ لنفس الحشرات.

تم إنجاز الدراسة في مختبر الحشرات ومختبر النواتج الطبيعية/ قسم علوم الحياة /كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة الموصل وتضمنت الحصول على ثلاث مستخلصات للنباتات المدروسة (الإيثانول، خلات الأثيل والهكسان) باستخدام جهاز الاستخلاص المستمر Soxhlet باستعمال نظام تسلسل المذيبات المتعاقبة، ثم ركزت المستخلصات بعد كل عملية استخلاص باستخدام جهاز المبخر الدوار (RVE) (Rotary Vaccum Evaporator) للحصول على المستخلص الخام Crude Extract، بعدها جزئت المستخلصات باستعمال تقنية عمود الفصل الكروماتوكرافيا(CC) Column Chromatography للحصول على عدة أجزاء من كل مستخلص، واستخدمت كروماتوكرافيا الطبقة الرقيقة(TLC)Thin-Layer Chromatography لتشخيص مركبات الاجزاء المفصولة من العمود، كمااستخدمت تقنية كروماتوكرافيا الغاز-مطياف الكتلة (GC-MS) Gas Chromatography-Mass Spectrometry لفصل وتشخيص المركبات الفعالة في مستخلصات الهكسان وخاصة الزيوت (الثابتة والطيارة)، أما تقنية كروماتوكرافيا السائل عالي الأداء High Performance Liquid Chromatography (HPLC) فقد استخدمت في فصل وتشخيص المركبات الفينولية في مستخلصات الإيثانول

وخلات الأثيل وذلك من خلال احتساب زمن الاحتجاز للمركبات الفينولية المفصولة Retention time (Rt) ومقارنتها مع زمن الاحتجاز للمركبات الفينولية القياسية (Rt).

تم اختبار تأثير المستخلصات الكحولية في النسبة المئوية للقتل لكافة أطوار الحشرتين، أظهرت النتائج أن للمستخلصات النباتية تأثيرا معنويا في نسبة قتل الحشرتين، حيث أعطى المستخلص الإيثانولي لنبات الحلبة أعلى نسبة مئوية للقتل بلغت 100% عند التركيز 20 ملغم/مل في طور البيضة ولكلا الحشرتين، أما في معاملة الطور اليرقي لحشرة خنفساء الطحين الحمراء فقد أعطى المستخلص الإيثانولي لنباتي إكليل الجبل والحلبة أعلى نسبة قتل بلغت 100%عند التركيز 20 ملغم/مل ونسبة قتل 100% عند معاملة خنفساء الخابرا بالمستخلص الإيثانولي لنبات السدر عند التركيز 20 ملغم/مل، كما أثرت المستخلصات النباتية في نسبة قتل الطور العذري إذ بلغت 100% عند المعاملة بالمستخلص الإيثانولي لنباتي السدر والحلبة عند التركيز 20 ملغم/مل ولكلا الحشرتين، تأثر الطور البالغ بالمعاملات السابقة كما في الأطوار الأخرى، إذ بلغت أعلى نسبة مئوية للقتل 90 و 100% عند معاملة حشرة خنفساء الطحين الحمراء والخابرا بالمستخلص الإيثانولي لنبات السدر عند التركيز 20 ملغم/مل على التوالي.

كما أثرت المستخلصات النباتية تأثيرا تثبيطيا في وضع البيض من قبل الإناث إذ إنخفضت قابلية الإناث في وضع البيض تأثرا معنويا بالمستخلصات النباتية، إذ انخفض معدل إنتاجية حشرة خنفساء الطحين الحمراء إلى48.33% باستعمال المستخلص الكحولي لنبات إكليل الجبل، أما في نبات السدر إنخفض معدل الإنتاجية إلى 43.83 % ولنفس الحشرة ، بينما في نبات الحلبة انخفض معدل الإنتاجية إلى 42.75% في حشرة خنفساء الخابرا.

أظهرت المادة النانوية TiO_2 المستخدمة تأثيرا معنويا واضحا في النسبة المئوية للقتل ضد الطور اليرقي والبالغ لحشرتي الدراسة إذ بلغت 24.72 و 19.88% في معاملة الطور اليرقي لحشرتي خنفساء الطحين الحمراء وخنفساء الخابرا على التوالي، بينما بلغت 20.72 و 25.72 % في معاملة الطور البالغ لحشرتي خنفساء الطحين الحمراء وخنفساء الخابرا على التوالي.

تأثر الطور اليرقي والبالغ لحشرتي الدراسة بالمعاملات التأزرية للمستخلص النباتي مع المادة النانوية إذ بلغت أعلى نسبة مئوية للقتل 38.38، 32.11 و 31.11% في معاملة الطور اليرقي لحشرة خنفساء الطحين الحمراء بالمستخلص الإيثانولي لنباتات الحلبة ، السدر و إكليل الجبل على التوالي ، اما في الطور البالغ فقد سجلت أعلى نسبة مئوية للقتل 38.61، 29.833

و 25.277% عند معاملة حشرة خنفساء الخابرا بالمستخلص الإيثانولي لنباتات الحلبة، إكليل الجبل والسدر على التوالي.

كما عومل الطوران اليرقي والبالغ للحشرتين بالمركبات الفينولية (حامض الكاليك، الريسورسينول، الكاتيكول، 4-هيدروكسي حامض البنزويك، حامض الفانيليك، الكومارين، حامض الكافائيك، حامض الكيوماريك، الكورستين وحامض السيناميك) المفصولة من المستخلصات المستخدمة في الدراسة والمشخصة باستخدام تقنية HPLC، إذ أشارت النتائج إلى أن أعلى نسبة مئوية للقتل للطورين اليرقي والبالغ ظهرت في الجزء الأول (I) المكون من المركبات (الكاتيكول، 4-هيدروكسي حامض البنزويك) والجزء الثالث (III) المكون من مركب (حامض السيناميك) لمستخلص نبات إكليل الجبل إذ بلغت النسبة 100% عند التركيز 20 ملغم/مل، أما أعلى نسبة مئوية للقتل لمستخلص نبات السدر ظهرت في الجزء الأول (I) المكون من المركبات (الريسورسينول والكورستين) والجزء الثاني (II) المكون من المركبات (حامض الفانيليك وحامض الكيوماريك)، إذ بلغت االنسبة 100% عند التركيز 20 ملغم/مل، بينما ظهرت أعلى نسبة مئوية للقتل لأطوار الحشرتين في الجزء الأول (I) المكون من المركبات (حامض الكاليك و 4- هيدروكسي حامض البنزويك) والجزء الثاني (II) المكون من المركبات (الكاتيكول وحامض الكافائيك) لمستخلص نبات الحلبة، إذ بلغت النسبة أيضا 100% عند التركيز 20 ملغم/مل.

Abstract

The aim of this study is to control two stored-material insects, *Tribolium castaneum* and *Tragoderma granarium*.which are dangerous pests that infect crops in fields and warehouses, employing safe alternatives like plant extracts and nanoparticles to limit the hazards of these pests. *Rosmarinus officinalis*, *Zizyphus lotus*, and *Trigonella foenum graecum* are three Iraqi medicinal plants that have been identified. As well as employing ethanol extract and ethyl acetate concentrations of (2.5, 5, 10, and 20 mg/ml) as well as (1, 2, and 4%) hexane extract on all phases of the two insects under study, Titanium Dioxide nanoparticles were also put to the test. (TiO_2) size (less than 25 nm) in controlling the two insects, and then testing the synergistic effect of plant extracts with nanoparticles on the larval and adult stages of the two insects, as well as studying the effect of phenolic compounds separated from plants on the same insects' larval and adult stages.

The practical study was conducted in the insect lab and natural products lab of the Department of Biology/College of Education for Pure Sciences at Mosul University. Three extracts (ethanol, ethyl acetate, and hexane) were obtained using the Soxhlet continuous extraction process and a soluble solvent sequencing system. The extracts were concentrated using a rotary evaporator apparatus (Rotary Vaccum Evaporator) (RVE) to obtain crude extracts, which were then subjected to column chromatography (CC) to obtain various fractions from each extract. Thin-layer chromatography (TLC) was used to separate fractions of the column in order to identify chemicals. Furthermore, using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technology, the active compounds in hexane extracts, particularly oils, were isolated and described (fixed and volatile). The technique of High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)

was utilised to separate retention and characterize phenolic components in ethyl acetate and ethanol extracts by measuring the retention time of separated phenolic compounds (Rt) and comparing it to the retention time of standard phenolic compounds (Rt).

The effect of alcoholic extracts on the percentage of the two insects killed at all stages was investigated. The findings revealed that plant extracts had a significant and discernible effect on the percentage of the two insects killed. In the egg stage and for both insects, the ethanolic extract of *Trigonella foenum graecum* delivered the highest percentage of killing 100% in the stage treatment. *Tribolium castaneum* larvae, *Rosmarinus officinalis* ethanolic extract, and *Trigonella foenum graecum* larvae had a maximum killing rate of 100% at a 20 mg/ml concentration and a 100% killing rate when treated with *Zizyphus lotus* ethanolic extract.The adult phase was affected by the previous treatments as in the other phases, with the highest killing percentages reaching 90 and 100% when *Tribolium castaneum* and *Tragoderma granarium* were treated with the ethanolic extract of *Zizyphus lotus* at a concentration of 20 mg/ml.

Females' ability to lay eggs was significantly affected by the plant extracts, indicating that they had an inhibitory effect on egg laying by females.as the productivity rate of *Tribolium castaneum* decreased to 48.33% using the alcoholic extract *Rosmarinus officinalis*, while in *zizyphus lotus* the productivity rate decreased to 43.83% For the same insect, while in *Trigonella foenum graecum* the productivity was reduced to 42.75% in *Tragoderma granarium.*

The TiO_2 nanomaterial had a strong and clear effect on the percentage of killing of the two study insects during the adult and larval stages,They were 24.72 and 19.88% in the larval stage treatment of

Tribolium castaneum and *Tragoderma granarium*, respectively, while they were 20.72 and 25.72% in the adult stage treatment of *Tribolium castaneum* and *Tragoderma granarium*, respectively.

The larval and adult stages of the two study insects were affected by the synergistic treatments of the plant extract with the nanomaterial, with the highest percentages of killing being 38.38, 32.11, and 31.11 %, respectively, in the treatment of the larval stage *Tribolium castaneum* with the ethanolic extracts of *Trigonella foenum graecum*, *zizyphus lotus*, and *Rosmarinus officinalis*, respectively. When *Tragoderma granarium* was treated with ethanolic extracts of *Trigonella foenum graecum*, *Rosmarinus officinalis*, and *zizyphus lotus*, the maximum death percentages were 38.61, 29.833, and 25.277, respectively.

The two insects' larval and adult stages were treated phenolic compounds (Callic acid, Resorcinol, Catechol, 4-hydroxy benzoic acid, Vanillic acid, Coumarin, Caffeic acid, Coumaric acid, Quercetin, and Cinnamic acid), which were isolated and identified by HPLC. As indicated by the results, the highest percentage Only for *Rosmarinus officinalis* extract did it occur in the first fraction comprised of components (Catechol, 4-hydroxy benzoic acid) and the third fraction consisting of Cinnamic acid compound for killing, as the percentage reached 100% at a concentration of 20mg/ml. For the extract of *Zizyphus lotus* plant, the largest percentage of killing appeared in the first fraction of compounds (Risocinol and Quercetin) and the second fraction of compounds (Vanillic acid and Cumaric acid), with the killing reaching 100% at a concentration of 20mg/ml, The first fraction, which contained compounds (Calcic acid and 4-hydroxybenzoic acid), and the second fraction, which contained components (catechol and caffeic acid) from

Trigonella foenum graecum extract, had the 100% of killing at a concentration of 20mg/ml.

University of Mosul
College of Education
for pure Science

The effect of some plant extracts is synergistic with titanium dioxide TiO_2NPs and phenolic compounds separated from some local plants in controlling two types of store insects

Shaymaa Mohammed Hisham Yousif

Ph. D. Thesis

Biology

Supervised By

Prof.
Dr.Adnan Moosa Mohammad

Prof.
Dr.Muthanna Jasim Al-Taee

2022 A.D. 1443 A.H.