

G. Blacheré, Savoir batir. Editions Eyrolles, Paris 1974. — K. Moritz, Flachdachhandbuch. Bauverlag GmbH, Wiesbaden-Berlin 1975. — E. B. Grunau, Die Aussenwand. Verlagsgesellschaft Rudolf Müller, Köln-Braunsfeld 1975. — W. Meyer-Bohe, Fassaden. Verlagsanstalt Alexander Koch GmbH, Stuttgart 1975. — H. Weber, Ausbauhandbuch. Karl Krämer Verlag, Stuttgart 1976. — E. Schild, R. Oswald, D. Rogier, H. Schweikert, Schwachstellen, Band I, Flachdächer. Bauverlag GmbH, Wiesbaden-Berlin 1976. — Ph. H. Perkins, Concrete Structures: Repair, Waterproofing and Protection. Applied Science Publishers LTD, London 1976. — A. Albrecht, Bauschäden, Vermeiden, Untersuchen, Sanieren. Bauverlag GmbH, Wiesbaden-Berlin 1977. — E. Schild, R. Oswald, D. Rogier, H. Schweikert, Schwachstellen, Band II, Aussenwände und Öffnungsanschlüsse. Bauverlag GmbH, Wiesbaden-Berlin 1977. — K. Gösele, W. Schüle, Schall, Wärme, Feuchtigkeit. Bauverlag GmbH, Wiesbaden-Berlin 1977. (Prijevod: Zvuk, toplota, vlaga. Građevinska knjiga, Beograd 1979.) — V. Šilhard, Suvremeno građenje. DIT-VTGS, Zagreb 1977. — R. Albrecht, Bauschäden. Bauverlag GmbH, Wiesbaden-Berlin 1977. — R. Rybicki, Bauschäden an Tragwerken. Werner Verlag GmbH, Düsseldorf 1978. — B. Dartsch, Konservieren, Sanieren, Restaurieren. Beton-Verlag GmbH, 1978. — E. Schild, R. Oswald, D. Rogier, H. Schweikert, Schwachstellen, Band III, Keller-Dränagen. Bauverlag GmbH, Wiesbaden-Berlin 1978. — B. M. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев, Е. А. Гузе, Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. Строиздат, Москва 1980. — V. Šilhard, Suvremeno građenje. DIT, Zagreb 1981.

G. Stanuga V. Ukrainčik

PESTICIDI, kemijska sredstva za uništavanje štetočina i nametnika (naziv prema latinskom *pestis kuga* i *occidere ubiti*). Pod tim se pojmom u prvom redu razumijevaju kemijski preparati za zaštitu bilja od štetočina, tj. od životinjskih i biljnih organizama koji oštećuju ili uništavaju korisne biljke i njihov urod u toku rasta ili nakon žetve. Većina tih štetočina uništava i namirnice, neki od njih oštećuju ili uništavaju različite materijale (v. *Drvo*, TE 3, str. 437 i 454), a kao paraziti ili prijenosnici uzročnika zaraznih bolesti mogu ugrožavati i zdravlje ljudi i životinja. U štetočine se u tom smislu ne ubrajaju izravni uzročnici bolesti, pa su sredstva za borbu protiv njih opisana u drugim člancima (v. *Antibiotici*, TE 1, str. 302; v. *Lijekovi*, TE 7, str. 503).

Najviše se štetočina i nametnika nalazi u životinjskom svijetu (insekti, grinje, crvi, miševi, štakori, puževi, neke vrste ptica, rjeđe i divljač), ali to mogu biti i biljke (alge, gljivice i više biljke kao npr. korov itd.). Prema tome se razlikuju i pojedine vrste pesticida. Među najvažnije se ubrajaju insekticidi (kemijska sredstva protiv insekata), herbicidi (protiv korova), fungicidi (protiv gljivica), akaricidi (protiv grinja), rodenticidi (protiv glodavaca), nematocidi (protiv nematoda) i moluskicidi (protiv mekušaca), najčešće limacidi (protiv puževa). Rjeđe se upotrebljavaju avicidi (sredstva protiv ptica), zatim sredstva protiv algi, protiv biljnih bakterija i biljnih virusa, itd.

Borba ljudi protiv štetočina i nametnika započela je davno, čim su ljudi počeli uzgajati na jednom mjestu biljke od kojih su imali koristi. Time je bila poremećena prirodna prostorna raspodjela tih biljnih vrsta i stvoreni su posebno dobri uvjeti za razmnožavanje nametnika i štetočina. Kako je potreba za poljoprivrednim proizvodima sve više rasla, tako su i obradene površine bivale sve veće i opasnost od zaraze je rasla. Zapis o štetama od najezdi štetočina datiraju iz vremena VI egipatske dinastije i često su njihove posljedice bitno utjecale na privredne, sociološke i političke prilike. Prvobitne metode za suzbijanje štetočina i nametnika bile su ručno odstranjivanje i okopavanje. U XIX stoljeću cijena poljoprivrednih proizvoda i ljudskog rada mnogo je porasla, dok se cijena nekih proizvoda kemijske industrije toliko snizila da je za zaštitu bilja postalo ekonomično upotrebljavati i kemijska sredstva.

Sredstva protiv štetočina dobivena od duhana upotrebljavala su već prije dvije stotine godina u obliku samljenog lišća ili ekstrakta, a već 1828. godine otkriven je aktivni sastojak duhana, nikotin. Među prirodne insekticide ubraja se i piretrum, sadržan u cvijetu buhača. Intenzivna upotreba buhača počinje 1840. godine u Dalmaciji, koja je bila njegov glavni proizvođač sve do prvoga svjetskog rata, a poslije rata to postaje Južna Afrika.

Fungicidna svojstva sumpora poznata su već tri tisuće godina, a djelovanje spojeva bakra, sumpora i žive također je odavno znano. Živa-kloridom zaštićivalo se drvo u XVIII st. Pariško zelenilo, bakar(II)-acetat-arsenit, koji je ranije služio kao pigment, počeo se upotrebljavati kao sredstvo za borbu protiv krumpirove zlatice oko 1860. godine, a uskoro zatim pojavilo se i tzv. londonsko crvenilo, smjesa kalcij-arsenita i kalcij-arsenata, pa su to potkraj XIX st. bili najrašireniji insekticidi. Insekticidna smjesa sumpora s vapnom služila je za zaštitu voćnjaka od 1880. godine, a još 1865. upotrebljavao se kerozin za zaštitu narančinih stabala od insekata. Godine 1892. po prvi put se kao insekticid primijenio jedan sintetski organski spoj, kalijeva sol dinitro-orto-krezola.

Velika prekretnica u primjeni insekticida bila je 1940. godina, kada je otkriveno vrlo jako i svestrano insekticidno djelovanje diklorodifeniltrikloretana, nazvanog di-di-ti (DDT). To je bio uvod u masovnu i vrlo intenzivnu primjenu sintetskih organskih spojeva u suzbijanju i uništavanju štetnih insekata.

Organofosforni spojevi upotrebljavaju se kao insekticidi od 1945. godine, a sedam godina kasnije tvornica Geigy plasirala je karbamate kao novu vrstu insekticida.

Borba protiv korova kemijskim sredstvima razvijala se polako između 1930. i 1942. godine, uglavnom upotrebom natrij-arsenita za zaštitu željezničkih pruga te upotrebom mineralnih ulja za zaštitu putova. Veoma se napredovalo na tom polju 1942. godine otkrićem djelovanja 2,4-diklorfenoksiacetne kiseline, koja se i danas mnogo upotrebljava, iako na tržištu postoji više od 150 selektivnih organskih herbicida.

Važno otkriće u primjeni fungicida bila je smjesa vapna i bakar-sulfata, kojom je A. Millardet 1882. godine zaštitio vinovu lovu od peronosle. Ta smjesa, nazvana bordoškom juhom, upotrebljava se uz neka poboljšanja sve do danas, iako su oko 1930. godine otkrivena fungicidna svojstva ditiokarbamata, a kasnije su sintetizirana i druga djelotvorna fungicidna sredstva.

Iako se za borbu protiv štetočina sve više primjenjuju i biološka sredstva (virusi, hormoni, različiti mikroorganizmi s pesticidnim djelovanjem), a rjeđe fizikalna sredstva (npr. djelovanje topline, primjena zračenja), pesticidi su najrašireniji, najčešće se upotrebljavaju i troše u velikim količinama. Suvremena poljoprivreda ne može se više zamisliti bez upotrebe umjetnih gnojiva, ali isto tako bez primjene pesticida. Zahvaljujući pesticidima znatno se umanjuju moguće štete i gubici od štetočina na njivama, u voćnjacima, u vrtovima, u vinogradima i u šumama te na uskladištenim biljnim proizvodima i namirnicama. Primjena pesticida omogućuje zbog toga veće prinose pojedinih kultura i bitno doprinosi porastu proizvodnosti rada u poljoprivredi, ublažavajući tako sve veću potrebu za hranom u mnogim dijelovima svijeta. Danas su, također zahvaljujući primjeni pesticida, bitno smanjene ili posve uklonjene opasnosti od potpune propasti čitavih godišnjih žetvi, koje su u prošlosti zbog masovne pojave štetočina, npr. najezde skakavaca ili širenja krumpirove zlatice, uzrokovale glad s katastrofalnim posljedicama. Osim toga, tek upotrebom pesticida uspjelo se ublažiti ili praktički potpuno iskorišteniti neke raširene bolesti koje su tisućljećima harale i desetkovale pučanstvo. Primjer za to je malarija, koja je počela uzmicati, a na mnogim je područjima umjerenog pojasa i sasvim nestala, tek uništavanjem njena prenosioca, komarca anofelesa, pomoću insekticida.

Primjena pesticida ima i velikih nedostataka i krije u sebi mnoge opasnosti. U prvom redu to su uglavnom odreda spojevi otrovni za ljude i životinje. S obzirom na to treba razlikovati toksičnu od letalne doze. *Toksična* je doza minimalna količina spoja sposobna da uzrokuje otrovanje organizma, bilo da se unese u organizam odjednom ili u manjim količinama tokom dužeg vremena. *Letalna* je doza minimalna količina otrovnog spoja koja, unijeta odjednom u organizam, uzrokuje njegovu smrt. Uobičajeno je da se letalna doza navodi kao tzv. *srednja letalna doza* (LD₅₀). To je količina otrovnog spoja dovoljna da uzrokuje smrt 50% jedinki koje su ga apsorbirale. Srednja letalna doza izražava se u miligramima otrovnog spoja na 1 kg žive vage toplokrvnih životinja. Kako se takva ispitivanja provode najčešće na štakorima (trovanje uglavnom oralnim putem), jasno je da takav podatak služi samo orijentacijski pri ocjenjivanju otrovnosti spojeva na veće toplokrvne životinje i na ljudski organizam.

S obzirom na otrovno djelovanje pesticida na ljude razlikuje se akutna od kronične otrovnosti većine pesticida. Akutna otrovnost je opasna za proizvođače pesticida, za osobe koje njima rukuju i koje ih primjenjuju, ali se uobičajenom zaštitom takva opasnost može svesti na minimum. Mnogo je opasnija kronična otrovnost pesticida, jer njoj može biti izloženo mnoštvo potrošača, poljoprivrednih proizvoda i njihovih prerađevina, koje se u toku rasta ili skladištenja zaštićivalo pesticidima od štetočina. Poznata su masovna trovanja hranom koja je bila onečišćena pesticidima. Naime, na poljoprivrednim proizvodima mogu se zadržati male količine pesticida koje mogu biti opasne za zdravlje, osobito ako su pesticidi nanoseni prskanjem. U ekološkom smislu pesticidi se smatraju izrazitim onečišćivačima okoliša i mogu se unijeti u organizam i neizravno, npr. potrošnjom mlijeka, maslaca ili mesa. Ispoljavanje kronične otrovnosti nekog pesticida ovisit će o trajanju njegova djelovanja, tj. o vremenu potrebnom za njegovu razgradnju, o načinu

primjene, upotrijebljenoj količini, odnosno koncentraciji, te o vremenu koje je proteklo od njegove posljednje primjene do izravne upotrebe ili preradbe poljoprivrednog proizvoda. U pojedinim zemljama postoje vrlo strogi propisi o dozvoljenoj maksimalnoj količini pesticida (tzv. tolerantna granica) u različitim vrstama namirnica i u stočnoj hrani, te o vremenu pred žetvu ili berbu u kojem se više ne smiju upotrebljavati nikakva kemijska sredstva za zaštitu bilja (*period karencije*).

Osim opasnosti od trovanja, pesticidi mogu i drukčije štetno djelovati. Pokazalo se da se njihovom prekomjernom i nekontroliranim upotrebom na velikim površinama lako može narušiti biološka ravnoteža, osobito ako se radi o pesticidima nespecifičnog, a dugotrajnog djelovanja. Tada prijeteći opasnost da se osim uništenja štetočina unište i neke druge životinjske vrste. Među njima se mogu nalaziti i prirodni neprijatelji nekih do tada ne suviše rasprostranjenih štetnih životinjskih vrsta, koje se stoga mogu nesmetano širiti i ubrzo postati novom opasnošću. Mnoge vrste štetočina ispoljuju nakon relativno kratkog vremena izrazitu otpornost prema djelovanju pesticida, osobito prema teško razgradljivim pesticidima dugotrajnog djelovanja, pa se takvom umjetno uzrokovanom selekcijom mogu razviti posebno otporne vrste štetočina.

Navedeni nedostaci u primjeni pesticida nastoje se ublažiti i djelomično ukloniti suvremenim pristupom borbi protiv štetočina. To uključuje upotrebu dobro razgradljivih pesticida sa specifično usmjerenim djelovanjem u kombinaciji s ranije provedenom preventivnom biološkom i agrikulturnom zaštitom. Uobičajene vrste pesticida nastoje se zamijeniti novim, koje bi bile manje štetne za okoliš. Takvi su, npr., antimetaboliti, tvari koje djeluju inhibitorски na izmjenu tvari u prehrani štetočina, pa tako negativno utječu na njihov rast, razmnožavanje i širenje. Nalaženje, ispitivanje i testiranje novih tvari s pesticidnim djelovanjem dugotrajan je proces, u kojem su u zajedničkom radu uključeni biolozi, kemičari, tehnolozi, agronomi i ekolozi. Da bi se neki kemijski preparat prihvatio kao upotrebljiv pesticid, potrebno je uložiti mnogo znanstvenog truda, tehničkog znanja i vještine u njegovu sintezu, ispitati mu djelotvornost, postojanost i razgradljivost u različitim klimatskim i drugim uvjetima, utvrditi najpogodniji oblik primjene, otrovnost i moguće nepoželjne popratne pojave na druge životinjske vrste te ustanoviti opasnost od onečišćivanja okoliša tim preparatom, njegovim mogućim metabolitima ili produktima raspadanja. Danas se najviše napora ulaže u razvijanje analitičkih metoda za otkrivanje i određivanje količina upotrijebljenih pesticida i njegovih ostataka u prirodi te za istraživanje njihova djelovanja, dok se relativno malo radi na sintezi novih vrsta pesticida.

Oblikovanje (formuliranje) pesticida. Oblikovanjem (formuliranjem) se naziva industrijski postupak kojim se tvari pesticidnog djelovanja (aktivne tvari) prevode u oblik (formulaciju) prikladan za primjenu. To su, dakle, smjese jedne ili više aktivnih tvari i inertnih sastojaka kao što su otapala, razrjeđivači, emulgatori, disperzna sredstva, nosači itd. Pri oblikovanju treba uzeti u obzir ne samo troškove proizvodnje preparata već i troškove njegove primjene i potrebnu aparaturu te ograničenja i posljedice s obzirom na eventualno onečišćivanje okoliša.

Pesticidni preparati uglavnom su u tekućem obliku (koncentrati za emulzije, otopine, koncentracije za otopine) ili u čvrstom obliku (prašiva, praškasti koncentracije, močivi prašci, granulati, tablete, kapsule, otrovni mamci), dok se u kućanstvu upotrebljavaju posebno oblikovani preparati (aerosoli, svijeće i sl.).

Koncentracije za emulzije danas su najčešći oblici pesticidnih sredstava. Oni sadrže aktivne tvari otopljene u nekom organskom otapalu (obično ksilen ili teški ugljikovodici) te prikladni emulgator. Koncentracije se na mjestu upotrebe miješaju s vodom i spontano se stvara emulzija spremna za izravnu primjenu štrcanjem. U upotrebi su i tzv. inverzni koncentracije za emulzije, u kojima se dodatkom vode stvara emulzija s vodom kao diskontinuiranom, a s organskim otapalom kao kontinuiranom fazom. U njih se prije upotrebe dodaje manje vode nego u obične koncentracije za emulzije. Tako se prilikom prskanja stvaraju mnogo veće kapljice jer su obavijene slojem nehlapljivog organskog otapala, što je važno ako se želi smanjiti zanošenje kapljica zbog vjetra.

Otopine su oblici pesticidnih sredstava spremni za izravnu upotrebu. Obično su to otopine aktivne tvari u vodi ili u organskim otapalima (obično u smjesi težih ugljikovodika, pa se nazivaju otopinama u ulju). Važno je da otapalo ne ostavlja mrlje i da nije zapaljivo.

Koncentracije za otopine proizvode se u obliku koncentriranih otopina aktivnih tvari u vodi (koncentracije u vodi) ili u nekom organskom otapalu (tzv. koncentracije u ulju), koji se prije upotrebe razrjeđuju. Kao koncentracije u vodi obično se pripremaju soli karboksilnih kiselina s herbicidnim djelovanjem.

Prašiva su čvrsti oblici pesticidnih sredstava koji su spremni za upotrebu bez daljeg razrjeđivanja. Sadrže svega 1...10% aktivne tvari te inertne dodatke kao što je kaolin. Moraju biti gibljivi i vrlo fino mljeveni u čestice približno jednake veličine kako bi se mogle jednoliko nanositi. Tim se oblicima poljoprivredne kulture zaprašuju posebnim aparatima ili iz aviona. Njihova je prednost što se njima može podjednako zaprašiti i donja strana lišća, a posebno su prikladni za zaštitu usklađivenih biljnih proizvoda.

Prašasti koncentracije su suhi, gibljivi prašci sa 25...75% aktivne tvari, pa se prije upotrebe razrjeđuju nekim inertnim praškastim materijalom. Često se upotrebljavaju smjese pesticida s umjetnim gnojivom. Ako se gnojivo nalazi u obliku granula, dodaje se ljeplivo kako se smjesa ne bi prilikom upotrebe razdvajala.

Močivi prašci su fino samljevene smjese aktivne tvari s nekim inertnim praškastim materijalom uz dodatak površinski aktivnih tvari da se poveća močivost praška u vodi. Miješanjem močivog praška s vodom dobivaju se stabilne suspenzije prikladne za primjenu štrcanjem. Suspenzije se mogu pripremiti i od koncentrata za suspenzije, tj. od teško topljivih aktivnih tvari suspendiranih u malom volumenu vode, koji se prije upotrebe razrjeđuju vodom.

Granulati se oblikuju kao pesticidi sa 2...40% aktivne tvari, što ovisi o njenoj djelotvornosti, namjeni i potrebnoj brzini otpuštanja, o svojstvima nosača itd. Pripravljaju se obično sljepljivanjem praškaste aktivne tvari na zrnati nosač ili impregniranjem nosača tekućom aktivnom tvari, odnosno njenom otopinom. Veličina granula iznosi 0,2...1 mm, a nanose se ručno ili strojevima. Proizvode se i mikrogranulati (veličina čestica 0,1...0,3 mm) sa 10...50% aktivne tvari, koji se pripravljaju specijalnim postupcima, a raspršuju se najčešće iz aviona.

Tablete su nešto veće (0,6...1,3 cm) od granula i sadrže 1...25% aktivne tvari. Proizvode se miješanjem aktivnih i inertnih tvari uz dodatak veziva, a zatim oblikovanjem na potrebnu veličinu.

Kapsule su relativno novi oblik pesticidnih sredstava koji se razvio iz potrebe da se aktivna tvar dozira kroz duže vrijeme kontroliranim brzinom. U kapsuli se aktivna tvar nalazi u inertnoj ovojnici koja se na mjestu upotrebe pod utjecajem vanjskih faktora postepeno raspada i otpušta aktivnu tvar.

Otrovni mamci su oblici namijenjeni uništavanju glodavaca. To su obično mamci u obliku zatrovane hrane, a postavljaju se blizu obitavališta tih štetočina, ili kao barijera oko područja koje treba zaštititi. Upotreba mamaca u zaštiti poljoprivrednih proizvoda dosta je ograničena, no prednost im je što se njihovom primjenom proizvodi ne onečišćuju.

Preparati za kućanstvo pripremljeni su tako da se mogu neposredno i jednostavno upotrijebiti. Tu su aktivne pesticidne tvari oblikovane uglavnom kao aerosoli, svijeće i posebna lako hlapljiva sredstva.

INSEKTICIDI

Insekticidi su kemijski preparati namijenjeni suzbijanju i uništavanju štetnih insekata. Od svih vrsta pesticida upravo se insekticidi najviše i najšire primjenjuju, jer oni uništavaju najbrojnije i najopasnije štetočine.

Do danas je opisano oko 650 000 vrsta insekata, što čini oko 2/3 svih životinjskih vrsta što žive na Zemlji. Većina od njih živi uglavnom neprimjetno i potpuno prilagođeno u svojoj životnoj sredini, a svega oko 1000 vrsta insekata dolazi izravno

ili posredno u dodir s čovjekom i s domaćim životinjama te s vitalnim materijalnim proizvodima ljudske djelatnosti. Mnoge od tih vrsta insekata smatraju se štetnima. S obzirom na raznoliko štetno djelovanje insekata borba protiv njih vodi se u različitim područjima medicine i privrede. Tako se u higijeni insekticidi upotrebljavaju za uništavanje posrednika i prenosilaca zaraznih bolesti ljudi i korisnih životinja, a u zaštiti bilja suzbijaju se mnogobrojni štetni insekti koji proždiru dijelove biljaka ili im sišu hranjive sokove. Insekticidima se od štetnog djelovanja insekata zaštićuje već pobrani urod i ljetina prilikom transporta i skladištenja, u prvom redu žito. I mnogi materijali kao vuna, koža, krzno, tekstil i drvo zaštićuju se insekticidima od napada štetnih insekata.

Prema načinu svog djelovanja na insekte razlikuju se dvije grupe insekticida. U jednu od njih svrstavaju se insekticidi koji neposredno ubijaju insekte, dok drugu grupu čine sredstva koja insekte uklanjaju ili doprinose njihovom uništavanju, ali ih ne ubijaju izravno.

Insekticidi prve grupe najčešće djeluju toksično kada hranjenjem dospiju u probavilo insekata (insekticidi s digestivnim djelovanjem). Njihov je nedostatak što su iz istog razloga opasni i za korisne životinje, pa i za čovjeka. Ta vrsta insekticida može se nanijeti na površinu biljke (npr. prskanjem) i može samo lokalno djelovati. Neki od tih insekticida prodiru i u unutrašnjost biljke i uništavaju štetočine koji se nalaze unutar lista ili ploda. Od njih se razlikuju insekticidi sa tzv. sistemskim (endoterapeutskim) djelovanjem. Nakon što prodru u biljno tkivo raznesu ih biljni sokovi u sve dijelove biljke. Velika je prednost sistemskih insekticida što njihovo zaštitno djelovanje traje mnogo dulje jer ne ovisi o oborinama i drugim meteorološkim uvjetima. Primjenjuju se i insekticidi u obliku plina, lako isparljivih tekućina ili krutina koje sublimiraju, koji ubijaju insekte ulazeanjem kroz stigme u dišne cijevi insekata. Insekticidi te vrste (s inhalacijskim djelovanjem) upotrebljavaju se uglavnom u zatvorenim prostorijama (staklenicima, mlinovima, stanovima itd.). Neki insekticidi djeluju na insekte smrtno već dodiranjem s nekim dijelom njegova tijela jer prodiru kroz hitinski ovoj i oštećuju živčani sustav (insekticidi s kontaktnim djelovanjem). U tu se vrstu insekticida mogu ubrojiti i različita mineralna ulja koja ubijaju insekte i njihova jajašca sprečavanjem pristupa zraka.

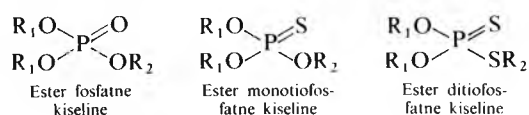
Suvremeni insekticidi najčešće imaju višestruko otrovno djelovanje, tj. i digestivno i kontaktno, a često i inhalacijsko. Samo malo insekticida djeluje izrazito selektivno i uništava samo neku određenu vrstu ili užu grupu insekata. Većina preparata s insekticidnim svojstvima djelotvorno je u širem rasponu na više vrsta štetočina i nametnika.

Insekticidi koji neposredno ubijaju insekte svrstavaju se prema svom kemijskom sastavu u više skupina. Od sintetskih insekticida najvažniji su organski spojevi fosfora, karbamati i klorirani ugljikovodici, a od prirodnih piretrini i entomopatogeni mikroorganizmi (bakterije i virusi).

Organski spojevi fosfora. Među organskim spojevima fosfora najvažniji su esteri njegovih kiselina (alkil-fosfati i aril-fosfati, odnosno tiofosfati). Tridesetih godina našeg stoljeća proučavao je G. Schrader sa suradnicima svojstva tih spojeva, ustanovio njihovo insekticidno djelovanje i pripravio prve komercijalne proizvode. Ti su se spojevi pokazali vrlo djelotvornima u uništavanju insekata koji grizu dijelove biljke i sišu njene sokove. Njihova je odlika da brzo prodiru u biljno tkivo, lako se razgrađuju i ne stvaraju otrovne ostatke, a djeluju kao vrlo jaki kontaktni, digestivni i inhalacijski otrovi. Međutim, alkil-fosfati, aril-fosfati i tiofosfati ne djeluju otrovno samo na insekte, već i na toplokrvne životinje i na ljude. Njihovim se toksičnim djelovanjem blokira enzim acetilkolinesteraza, koji u organizmu katalizira hidrolizu acetilkolina i tako uspostavlja mehanizam prenošenja podražaja među živčanim vlakancima. Kad nema slobodnog enzima, acetilkolin se ne hidrolizira i prekida se prijenos podražaja, što ubrzo u organizmu uzrokuje smrt zbog paralize osnovnih životnih procesa.

Esteri fosfatne i tiofosfatne kiseline (v. *Fosfor*, TE 5, str. 521) s insekticidnim djelovanjem obično su kristalne krutine ili uljaste

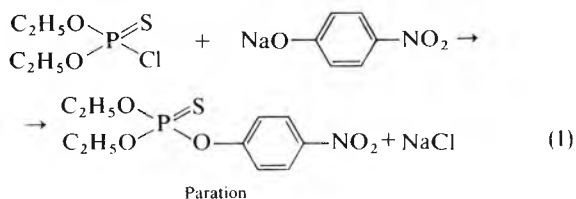
tekućine visoka vrelišta koje se ne daju destilirati. U općim strukturnim formulama tih estera



R_1 je obično CH_3 ili C_2H_5 , dok na mjestu R_2 mogu biti grupe vrlo različitih struktura, od jednostavnih alkilnih i vinilnih do aromatskih i složenih heterocikličkih supstituenata.

Pojedini spojevi opisuju se pod svojim uobičajenim, trivijalnim kemijskim imenima, ali se ta imena razlikuju od trgovačkih naziva pod kojima se ti preparati nalaze u prodaji.

Paration, 0,0-dietil-0-(4-nitrofenil)tiofosfat, derivat je monotiofosfatne kiseline. Dobiva se reakcijom dietiltiofosforil-klorida s natrijevom soli 4-nitrofenola



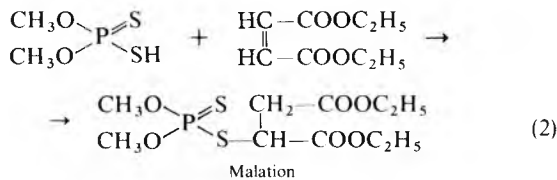
Paration djeluje kontaktno i digestivno, a osim insekticidnog ima i akaricidno djelovanje. Nakon insekticida DDT i lindana paration je bio treći insekticid koji je zbog svog širokog raspona djelovanja znatno proširio mogućnost upotrebe pesticida i njihovu djelotvornost u borbi protiv štetočina i nametnika.

U usporedbi s kloriranim ugljikovodicima njegova je prednost u tome što djeluje i na biljne uši i gusjenice, pa je to bio prvi preparat s kojim se bilje moglo odjednom zaštititi od većine nametnika. Nanosi se na biljke prskanjem ili polijevanjem da bi se uništili štetočnici na tlu. Prodire kroz zelene dijelove biljke i ubija skrivene nametnike, ali na krumpirovu zlaticu ne djeluje. Na nižoj temperaturi znatno mu je smanjena djelotvornost. Na biljkama djeluje 3...5 dana, a u tlu nekoliko tjedana, pa i do tri mjeseca. Otrovan je za pčele i ribe. Ako se paration nanio na biljke prskanjem, do berbe poljoprivrednih proizvoda treba proći 14 dana, a 30 dana ako se naneo polijevanjem. Paration djeluje vrlo toksično i na toplokrvne životinje i ljude, tako da njegova srednja letalna doza (LD_{50}) iznosi 6...15 mg/kg štakora, unijeta u organizam oralno. U trgovinu dolazi pod nazivima Ekatox, Paration-20, Folidol, Thiophas i dr.

Metilparation razlikuje se po svom sastavu od parationa po tome što umjesto etilnih ima vezane metilne skupine. Nešto je manje toksičan od parationa (LD_{50} 12...42 mg/kg štakora). Insekticidna svojstva i spektar njegova djelovanja vrlo su slični onima od parationa, osim što je vrijeme djelovanja kraće, 12...36 sati, a inicijalno je djelovanje vrlo veliko. Otrovno djeluje i na ribe i pčele, a karencija traje 14 dana. Proizvodi se kao koncentrat za emulziju, prašivo i kao granulat, a prodaje se pod nazivima Paran, Metacid i Folidol-M.

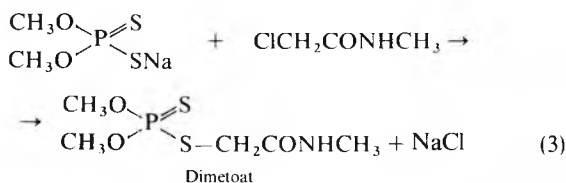
Fenitrotion, 0,0-dimetil-0-(3-metil-4-nitrofenil)tiofosfat, razlikuje se od metilparationa po metilnom supstituentu u benzenskom prstenu. To je kontaktni i digestivni insekticid sa širokim rasponom djelovanja. Osobito se uspješno primjenjuje protiv štetočina koje napadaju rižu. Manje je toksičan od metilparationa (LD_{50} 250...500 mg/kg štakora), pa je prikladan i za upotrebu u kućanstvu kao zamjena za DDT u borbi protiv komaraca te za zaštitu uskladištene hrane. Toksičan je za ribe i pčele, a karencija traje 10 dana od prskanja i 40...60 dana od polijevanja. Doprema se u trgovinu pod nazivima Akotion, Galation, Sumition, Folithion i dr.

Malation, 0,0-dimetil-S-[1,2-bis(etoksikarbonil)-etil]-ditiofosfat, derivat je ditiofosfatne kiseline. Dobiva se adicijom dimetil-ditiofosfatne kiseline na dietilester maleinske kiseline



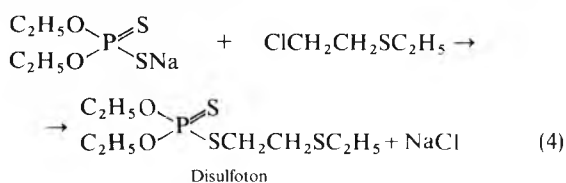
Otrovnost mu nije velika (LD_{50} 1200–2800 mg/kg štakora), a karencija traje 7 dana. Djeluje uglavnom kontaktno, ali je djelotvoran i kao inhalacijski i digestivni otrov. Najvažnija je primjena malationa u uništavanju komaraca prijenosnika malarije te u uništavanju muha, ali se upotrebljava i u borbi protiv lisnih ušiju, tripsa, pokretnih stadija štastih ušiju i za dezinfekciju praznih skladišta. Otrovan je za pčele i za ribe. Proizvodi se kao močivi prašak, koncentrat za pripremu emulzije i kao prašivo. Trgovački su mu nazivi Etiol, Malation i Radotion, a prodaje se i u smjesi s lindanom i nekim drugim insekticidima.

Dimetoat, 0,0-dimetil-S-[(N-metilkarbamoil)-metil]-ditioposfat, također derivat ditioposfatne kiseline, pripravlja se reakcijom natrijeve soli dimetilditioposfatne kiseline s metilamidom klorotene kiseline



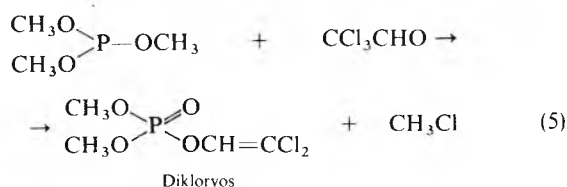
Srednja letalna doza dimetoata iznosi 250 mg/kg štakora. Djeluje sistemski, jer prodire u biljku i širi se kroz sve njene dijelove uništavajući skrivene nametnike i štetočine. Osim insekticidnog, ima i akaricidno djelovanje. Glavna su područja njegove primjene suzbijanje trešnjine muhe, maslinove mušice, grinja, biljnih ušiju i smotavaca. Otrovan je i za ribe i pčele. Proizvodi se kao koncentrat za pripremu emulzije i kao koncentrirana otopina, a u zaštiti maslina iskorištava se njegova slaba topljivost u maslinovu ulju. Karencija traje 7 dana za duhan, a 21 dan za voće. U prodaji se nalazi pod različitim nazivima kao što su Fosfamid, Sistemim, Rogor, Roxoin i drugi.

Disulfoton, 0,0-dietil-S-[(2-etiltio)-etil]-ditioposfat, dobiva se reakcijom natrijeve soli dietilditioposfatne kiseline sa 2-kloretil-etilsulfidom



To je bezbojno ulje insekticidnog i akaricidnog djelovanja. Disulfoton je vrlo otrovan (LD_{50} 3–9 mg/kg štakora), ali se uglavnom upotrebljava za zaštitu sjemena. U te se svrhe oblikuje u granule, koje sporo otpuštaju aktivnu tvar pa pružaju dugotrajnu zaštitu. Kako se disulfoton sporo razgrađuje, ne smije se upotrebljavati za zaštitu krumpira koji služi kao hrana. Disulfoton se primjenjuje i kao sistemski insekticid; u biljku ulazi sporo kroz zelene dijelove, a brzo kroz korijen. Poznat je pod trgovačkim nazivom Solvirex.

Diklorvos, 0,0-dimetil-0-(2,2-diklorvinil)fosfat, poznat pod kraticom DDVP, predstavnik je veće grupe estera fosfatne kiseline s vinilnim supstituentom u molekuli. Jedan od mogućih načina pripreve jest reakcija trimetilfosfita s kloralom

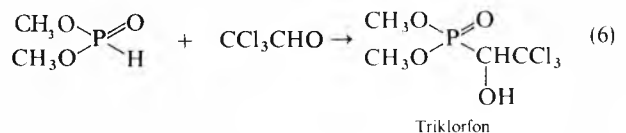


To je bezbojna tekućina s relativno velikim tlakom para. Zbog svoje hlapljivosti odlikuje se brzim inhalacijskim djelovanjem. Srednja letalna doza diklorvosa iznosi 60–80 mg/kg štakora. Proizvodi se kao aerosol i koncentrat za emulziju. Njegov je raspon djelovanja vrlo širok, a najvažnija je njegova primjena u suzbijanju muha, komaraca, žohara i druge gamadi u kućanstvu i spremištima, a često se upotrebljava i u smjesi s drugim insekticidima. Zbog izrazite hlapljivosti karencija nakon primjene diklorvosa relativno je kratka, 7 dana na otvorenom, a 14 dana u staklenicima. Kako se najčešće upotrebljava kao aerosol, propisana je maksimalna dozvoljena koncentracija 1 mg/m³ zraka. Preparati s diklorvosom kao aktivnom tvari prodaju se pod nazivima Nuvan, Nogos, Kofumin, Vapona i dr.

Naled je insekticid dobiven adicijom broma na molekulu diklorvosa, prema kojem ima nekih prednosti. Tako je manje toksičan (LD_{50} 430 mg/kg štakora) i lako se razgrađuje hidrolizom, pa je vrlo prikladan za upotrebu u kućanstvima i u voćarstvu, osobito kad se traži mala karencija. Nabavlja se pod nazivom Ortho dibrom.

Od ostalih organskih spojeva fosfata s insekticidnim djelovanjem valja spomenuti i *fosfonate*, od kojih je triklorfon tipičan predstavnik.

Triklorfon, 0,0-dimetil-2,2,2-triklor-1-hidroksietanfosfonat, poznat je i pod imenom klorofos. To je krutina u obliku bezbojnih topljivih kristala s talištem 83–84 °C, koja se pripravlja adicijom klorala na dimetilfosfit



Triklorfon djeluje kao kontaktni i digestivni insekticid male toksičnosti (LD_{50} 630 mg/kg štakora), pa se upotrebljava u higijeni i veterini u borbi protiv parazita te za zaštitu voćnjaka, vinograda, ratarskih kultura i šuma. Nije sistemskog djelovanja, ali prodire duboko u tkivo lista. Proizvodi se kao topljivi prašak i aerosol. Otrovan je za ribe i pčele, a karencija traje 14 dana. Prodaje se pod nazivima Diptereks, Radofon, Župireks, Danex i Pinofos.

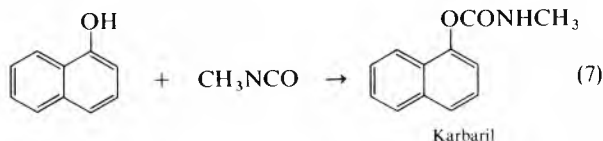
Karbamati čine drugu veliku grupu sintetskih organskih spojeva s insekticidnim djelovanjem. Kako su to organski spojevi koji u svojoj molekuli sadrže najmanje jedan atom dušika, u praksi ih se često u klasifikaciji pesticida naziva organskim spojevima dušika. Karbamati su razvijeni s namjerom da se pronađe zamjena za do tada mnogo upotrebljavane klorirane ugljikovodike, koji su zbog svoje toksičnosti i zagađivanja okoliša bili vrlo neprikladni insekticidi. Osim toga, s karbamatima se postigao vrlo dobar rezultat u borbi protiv štetočina i nametnika koji su postali otporni na djelovanje ostalih vrsta insekticida.

Karbamati su derivati nestabilne karbaminske kiseline, $\text{HOOC}-\text{NH}_2$. Za karbamate s izrazitim insekticidnim svojstvima karakteristična je struktura $\text{R}-\text{OCO}-\text{NH}-\text{CH}_3$, gdje je R supstituirani aromatski prsten (arilkarbamati) ili dio molekule nekog oksima (oksimkarbamati). Takvi N-monometilkarbamati većinom su kristalne tvari dovoljno stabilne da se primijene u obliku vodene otopine ili praška. Nestojani su na višim temperaturama, ali i u alkaličnoj sredini, što ograničuje njihovu upotrebu u prostorijama ličenim vapnom. Sintetiziraju se najlakše reakcijom fenola, odnosno oksima, s metilizocijanatom u prisutnosti prikladnog katalizatora. Pokazalo se da karbamati djeluju fiziološki jednako kao i organski spojevi fosfora, tj. da se vežu na acetilkolinesterazu i tako blokiraju taj vrlo važan enzim, što paralizira neuroendokrini sustav i ubrzo uzrokuje smrt.

Karbamati se primjenjuju u zaštiti bilja i materijala, u higijeni i u zaštiti zdravlja životinja. Osim što su djelotvorni kao insekticidi, obično su karbamati djelotvorni i u borbi protiv nematoda, puževa, grinja i gljivica.

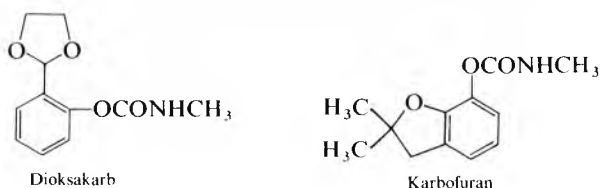
Karbaril, 1-naftil-metilkarbamati, jedan je od najpoznatijih insekticida. Proizvodi se jednostavnom reakcijom 1-naftola s

metilizocijanatom



Otrovnost karbarila iznosi 850 mg/kg štakora. Proizvodi se kao prašak, kao koncentrat za suspenziju i u obliku granula. Vrlo se mnogo upotrebljava u voćarstvu za suzbijanje smotavaca, u vinogradarstvu i ratarstvu, među ostalim i u borbi protiv krumpirove zlatice. Djelotvoran je relativno dugo, ali se u toplokrvnim organizmima brzo razgrađuje. Otrovan je za ribe i pčele. U našoj se zemlji prodaje pod nazivom Sevin, ali u posljednje vrijeme brzo gubi važnost.

Dioksakarb, 2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil-metilkarbammat, pripravlja se kondenzacijom salicilaldehida s etilenglikolom, a zatim slijedi reakcija s metilizocijanatom. Otrovnost dioksakarba prilično je velika (LD_{50} 60–80 mg/kg štakora). Posebno je uspješan u borbi protiv krumpirove zlatice, ali i ušenaca i drugih otpornih nametnika na različitim poljoprivrednim kulturama, protiv kućnih žohara itd. Proizvodi se kao prašivo i kao koncentrat za suspenziju, a prodaje se pod nazivom Elocron.



Karbofuran, 2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-il-metilkarbammat, dobiva se Claisenovim pregrađivanjem i ciklizacijom 2'-metilaliloksi-2-nitrobenzena u 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-nitrobenzofuran, redukcijom nitro-spoja u pripadni amin, diazotacijom u fenol i pretvorbom u karbammat pomoću metilizocijanata. Karbofuran je vrlo jak otrov (LD_{50} 8–14 mg/kg štakora). On je vrlo djelotvorno pesticidno sredstvo sa sistemskim djelovanjem. Upotrebljava se u suzbijanju različitih insekata na tlu i na lišću biljaka, posebno za zaštitu kukuruza i duhana od ličinki žičnjaka, sovica i zelene lisne uši, zatim za zaštitu riže, šećerne repe te u borbi protiv nematoda. Na tržište dolazi u obliku granula pod nazivom Furadan.

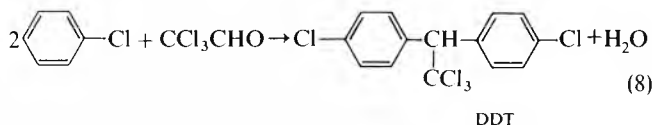
Klorirani ugljikovodici. Grupa spojeva, koja obuhvaća klorirane ugljikovodike (i njihove derivate) sa spojem DDT kao najpoznatijim predstavnikom, svojedobno je izvanredno unaprijedila i pospješila borbu protiv nametnika i štetočina. Iako su zapaženi rezultati postignuti u suzbijanju biljnih štetočina, njihova se prava vrijednost pokazala u uništavanju prijenosnika zaraznih bolesti i u obuzdavanju zaraza i epidemija. Veliki uspjeh u primjeni kloriranih ugljikovodika, prije svega spoja DDT, posljedica je niza njihovih pogodnih svojstava kao što je velika otrovnost za insekte, relativno slabo otrovno djelovanje na sisavce, širok raspon pesticidnog djelovanja, jednostavna proizvodnja i rukovanje, niski proizvodni troškovi te izrazito dugotrajno djelovanje. Upravo to posljednje svojstvo, tj. stabilnost tih spojeva u prirodi i otpornost prema različitim atmosferskim i kemijskim utjecajima, bilo je potkraj šezdesetih godina našeg stoljeća uzrok prvih sumnji i kritika u vezi s njihovom vrlo intenzivnom primjenom. Ustanovilo se, naime, da su se klorirani ugljikovodici nagomilali u prirodi i da su se vrlo mnogo proširili po Zemlji. Takvo silno onečišćivanje okoliša postalo je neočekivano opasno za mnoge životinjske vrste i za čovjeka zbog sklonosti tih spojeva da se talože u masnom tkivu i u organima koji sadrže lipide.

Danas je u mnogim zemljama upotreba kloriranih ugljikovodika ograničena ili potpuno zabranjena. To se u prvom redu odnosi na razvijene zemlje u kojima su potrebe za insekticidima manje, a mogućnosti nadomjestka manje opasnim sredstvima veće. Međutim, u slabije razvijenim zemljama klorirani se ugljikovodici zbog svoje djelotvornosti i niske cijene još uvijek primjenjuju.

U strukturnom pogledu razlikuje se među kloriranim ugljikovodicima (i njihovim derivatima) pet glavnih grupa spojeva s insekticidnim djelovanjem. To su klorirani difeniletani (među koje se ubraja i DDT), heksaklorcikloheksan, klorirani ciklodieni dobiveni Diels-Alderovom sintezom, klorirani kamfeni i produkti dimerizacije heksaklorciklopentadiena.

DDT, 1,1-bis(4-klorfenil)-2,2-trikloretan, vjerojatno je od svih do sada primijenjenih preparata s pesticidnim djelovanjem najpoznatiji. Glavni je predstavnik insekticidnih kloriranih ugljikovodika s difeniletanskom strukturom. Skraćeni naziv (di-di-ti) nastao je kao kratica nepotpunog kemijskog imena (diklordifeniltrikloretan).

DDT je prvi sintetizirao O. Zeidler još 1874. godine. DDT tehničke čistoće proizvodi se kondenzacijom klorbenzena i klorala pod djelovanjem sulfatne kiseline ili oleuma



To je krutina u obliku bezbojnih, u vodi topljivih kristala. Čisti se spoj tali na temperaturi 109–110 °C, a tehnički se proizvod ponaša poput voska i smekšava se na temperaturi oko 90 °C. Otporan je na svjetlu i na zraku te na djelovanje kiseline, ali ga alkalije i soli teških metala razgrađuju u produkt bez insekticidnih svojstava.

Insekticidno djelovanje DDT ustanovio je 1939. godine švicarski kemičar P. Müller. Toksičnost DDT iznosi 50–110 mg/kg štakora. Njegova je fitotoksičnost i otrovno djelovanje na veće toplokrvne životinje slabo, ali je njegov učinak na insekte vrlo jak, a raspon djelovanja širok. DDT nije hlapljiv, pa djeluje kao kontaktni i digestivni otrov. U organizmu se sporo širi, a, za razliku od organskih spojeva fosfora, napada izravno živčana vlaknaca.

Primjenom DDT najviše se uspjelo u borbi protiv prenosioca zaraznih bolesti, u prvom redu malarije, pjegavog tifusa i žute groznice. U našoj je zemlji malarija upotrebom DDT iskorištena. U tropskim se krajevima širenje malarije i žute groznice još uvijek sprečava primjenom DDT.

Nakon intenzivne i rasprostranjene primjene DDT, praktički u skoro čitavom razvijenom dijelu svijeta, danas je njegova upotreba bitno smanjena i ograničena. To je posljedica već spomenutog naknadnog štetnog učinka i nepoželjnih svojstava karaterističnih i za ostale klorirane ugljikovodike.

U Jugoslaviji se DDT proizvodi u 9 preparata jedino kao aerosol za primjenu u šumarstvu.

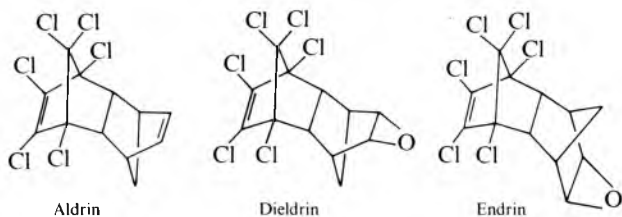
Lindan, γ -1,2,3,4,5,6-heksaklorcikloheksan, jedan je od stereoisomera heksaklorcikloheksana, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$. Ime je dobio po van den Lindenu, koji je 1912. godine utvrdio postojanje nekih od tih stereoisomera. Lindan je krutina u obliku bezbojnih kristala s talištem 112–113 °C. Kloriranjem benzena nastaje smjesa stereoisomernih 1,2,3,4,5,6-heksaklorcikloheksana koja sadrži 10–18% lindana. Iz smjese izomera lindan se izolira frakcijskom kristalizacijom, pa se dobiva proizvod sa 99% lindana.

Dobivanje heksaklorcikloheksana objavio je M. Faraday još 1825. godine, a insekticidno djelovanje otkriveno je tek četrdesetih godina našeg stoljeća. Interesantno je da insekticidna svojstva posjeduje samo γ -stereoisomer (lindan), dok su ostali stereoisomeri ili potpuno fiziološki neaktivni, ili ispoljuju nepoželjne biološke efekte.

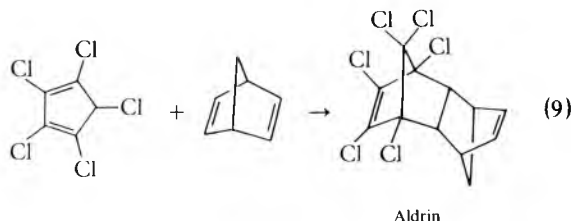
Otrovnost lindana iznosi 50–90 mg/kg štakora, a otrovan je i za ribe i pčele. Lindan je hlapljiviji od DDT, pa se, osim kao kontaktni i digestivni, upotrebljava i kao inhalacijski otrov i djeluje brže, ali je njegovo djelovanje kraće. Zbog toga se ponekad kombinira sa DDT, a obično dolazi u mnoštvu preparata kao prašivo, granule, koncentrat za suspenziju i emulziju. Može djelomično prodrijeti u biljku kroz korijen ili list. Upotreba lindana u našoj je zemlji strogo ograničena, uglavnom služi za suzbijanje zemljišnih štetnika i za zaštitu sjemena. U mnogim je zemljama njegova upotreba potpuno zabranjena.

Ciklodienksi insekticidi čine ovcu i svojedobno vrlo važnu grupu kloriranih ugljikovodika s insekticidnim djelovanjem. Do-

bivaju se Diels-Alderovom sintezom, pa su s tim u vezi i dva poznata spoja te grupe, dieldrin i aldrin, dobila svoja imena. U svim sintezama kao dienska komponenta služi heksaklorciklopentadien, pa se spojevi međusobno razlikuju prema dijelu svoje molekule koji potječe od dienofila. Glavni su predstavnici grupe ciklodienskih insekticida aldrin, dieldrin i endrin



Aldrin, $C_{12}H_8Cl_6$, krutina u obliku bezbojnih kristala s talištem $104^\circ C$. Tehnički aldrin pripravlja se Diels-Alderovom reakcijom heksaklorciklopentadiena s norbornadienom



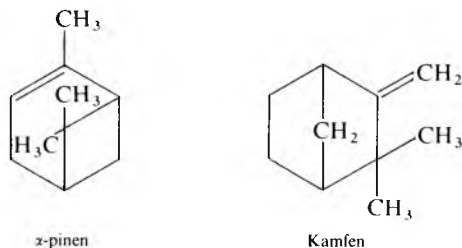
Toksičnost aldrina iznosi 67 mg/kg štakora. Zbog svoje relativno velike hlapljivosti djelotvoran je u obliku granula kao insekticid za djelovanje na tlu, posebno u zaštiti pamuka i u borbi protiv skakavaca.

Dieldrin, $C_{12}H_8Cl_6O$, razvijen je s namjerom da se pronađe insekticid svojstava sličnih aldrinu, ali s manjom hlapljivošću. Dieldrin se dobiva epoksidacijom aldrina vodik-peroksidom ili perkarboksilnim kiselinama. Toksičnost mu je podjednaka onoj od aldrina, a odlikuje se izrazitom stabilnošću. Kao sredstvo za primjenu na tlu i na dijelovima biljke dieldrin je djelotvoran u zaštiti mnogih poljoprivrednih kultura od štetnog djelovanja insekata.

Endrin, $C_{12}H_8Cl_6O$, žuti je prah s visokim talištem. Proizvodi se Diels-Alderovom adicijom heksaklorbornadiena na ciklopentadien i zatim epoksidacijom. Toksičnost endrina dosta je velika (LD_{50} 7,5...17,5 mg/kg štakora), pa uspješno djeluje, često u smjesi s drugim insekticidima, u borbi protiv štetočina na različitim poljoprivrednim kulturama, posebno na krumpiru i riži. Osim što djeluje insekticidno, djeluje i kao rodenticid.

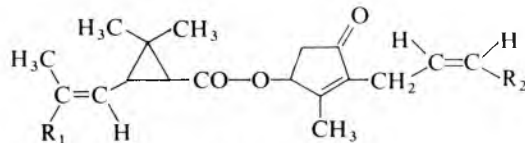
Slično kao i DDT, ciklodienski insekticidi izrazito su štetni za zdravlje toplokrvnih životinja i ljudi zbog svoje sposobnosti da se lako resorbiraju kroz kožu i akumuliraju u organima s mnogo lipida. Pokusi na životinjama pokazali su s tim u vezi i povećanu sklonost razvijanju tumora. To posebno vrijedi za aldrin i dieldrin, dok se endrin iz organizma izlučuje nešto brže. Zbog toga je upotreba tih insekticida u mnogim zemljama potpuno zabranjena, ali se neki od njih, npr. endrin, još upotrebljavaju u manje razvijenim zemljama zbog svoje niske cijene. U našoj je zemlji danas registriran još samo endrin, i to kao rodenticid.

Toksafen, amorfna, žuta i vosku slična tvar, proizvod je kloriranja kamfena, produkta izomerizacije α -pinena iz terpentinskog ulja (v. *Drvo, kemijska prerada*, TE 3, str. 453).



Tehnički toksafen, tj. klorirani kamfen, sadrži 67...69% klora i sastoji se od smjese mnoštva spojeva (oko 180), većinom nepoznate strukture. Toksafen djeluje uglavnom na insekte koji grizu i najvažniji je insekticid za zaštitu pamuka. Njegova je odlika što ne djeluje otrovno na pčele pa se može upotrijebiti i za zaštitu kultura u cvatu. U našoj je zemlji dozvoljena upotreba toksafena za uništavanje voćnih osa i glodavaca.

Piretrini. Od prirodnih spojeva s insekticidnim djelovanjem najvažniji su piretrini, spojevi sadržani u cvijetu biljke buhača (*Chrysanthemum cinerariaefolium* Vis). Piretrini su esteri (+)-trans-krizantemske kiseline i (+)-trans-piretrinske kiseline s općom strukturom



Opća formula piretrina

pa se pojedini esteri razlikuju po sastavu supstituenata R_1 i R_2 (tabl. 1). To su optički aktivne, bezbojne tekućine visokog vrelišta.

Prah dobiven od osušenih i smrvljenih cvjetova buhača naziva se piretrum. Ranije se piretrum dopremao u Evropu sa Srednjeg istoka, a mnogo se uzgajao i u Dalmaciji. Danas glavnina piretruma potječe iz zemalja istočne Afrike, a prodaje se kao koncentrat dobiven ekstrakcijom cvjetnog praha pogodnim otapalima. U Japanu se razvila proizvodnja polusintetskih i sintetskih preparata (piretroida), što su derivati piretrina i pokazuju podjednako biološko djelovanje.

Tablica 1
SASTAV SUPSTITUENATA U MOLEKULAMA
POJEDINIH ESTERA KRIZANTFMSKE
I PIRETRINSKE KISELINE

Ester	Supstituent	
	R_1	R_2
Piretrin I	CH_3	$CH=CH_2$
Piretrin II	$COOCH_3$	$CH=CH_2$
Cinerin I	CH_3	CH_3
Cinerin II	$COOCH_3$	CH_3
Jasmolin I	CH_3	CH_2CH_3
Jasmolin II	$COOCH_3$	CH_2CH_3

Piretrini djeluju kao nervni otrovi. Iako je njihova toksičnost na toplokrvne organizme malena (LD_{50} 500...2000 mg/kg štakora), vrlo brzo obaraju insekte koji lete, ali ih teško ubijaju. Taj se nedostatak uklanja dodatkom tvari sa sinergističkim djelovanjem kao što je, npr., piperonil-butoksid. To su tvari koje same nisu otrovi, ali povećavaju otrovnu moć insekticida tako što sprečavaju enzimsku razgradnju otrova u organizmu. Zbog male otrovnosti prema ljudima piretrini se najviše upotrebljavaju za uništavanje insekata u kućanstvu i u staklenicima.

Entomopatogeni mikroorganizmi. I insekti podliježu zaraznim bolestima, pa se na tome temelje neka nova sredstva za njihovo uništavanje, od kojih je većina još u fazi ispitivanja. Praktičnu vrijednost imaju za sada samo sredstva koja sadrže bakterije i viruse. Od bakterioloških insekticida najpoznatiji su preparati koji sadrže *Bacillus thuringiensis*, koji su u nekoliko formulacija registrirani i u našoj zemlji. Ti se preparati ubrajaju u jake digestivne otrove i djelotvorni su prema ličinkama mnoštva insekata iz reda leptira. Preparati s virusima koji napadaju štetne insekte pojavili su se na tržištu 1976. godine, a danas uglavnom služe za zaštitu duhana i pamuka.

Velika je prednost preparata s entomopatogenim mikroorganizmima što nisu fitopatogeni i što su neškodljivi za toplokrvne životinje i za ljude, pa su stoga s gledišta zaštite okoliša svakako mnogo prihvatljiviji. Osim toga, mala je vjerojatnost da će vremenom insekti razviti otpornost prema takvim sredstvima. Međutim, loše je što ti preparati zbog svoje specifičnosti imaju usko područje djelovanja, što su vrlo osjetljivi i nestabilni prema

atmosferskim utjecajima, toplini i svjetlu, i što je njihovo djelovanje relativno polagano.

Nove vrste insekticida. U posljednje se vrijeme istražuju i uvode u praksu nove i uglavnom različite vrste insekticidnih sredstava. Za razliku od dosadašnjih insekticida, koji su insekte neposredno uništavali, djelovanje novih vrsta insekticida temelji se na kočenju razvoja insekata, sprečavanju njihove moći reprodukcije te na stvaranju smetnji u ponašanju i kretanju insekata. Kako takva sredstva nisu toksična, ne onečišćuju okoliš i nisu opasna za ljude, sve se više usavršavaju i nastoji ih se uvesti kao dobrodošlu i racionalnu zamjenu za dosadašnje štetne i toksične sintetske insekticide.

Feromoni su od životinja izlučene tvari koje utječu na ponašanje drugih životinjskih jedinki iste vrste. Feromoni insekata utječu na njihovo ponašanje kao što je okupljanje, kretanje po tragu, rastrkavanje i druga specifična kretanja. Danas su poznati mnogi feromoni insekata, a većinom su pripremljeni i sintetski. Insekticidni preparati s feromonima mogu se upotrijebiti tako da unesu zabunu i smetnje u navedenom kretanju i ponašanju insekata, pa ih se tako lakše uništava. Tako se, npr., primjenjuju tzv. atraktanti, sredstva koja djeluju kao mamila i koja svojim mirisom privlače insekte na neko određeno mjesto ili u neku klopku. To mogu biti prirodne tvari iz insekata ili sintetski spojevi takvih svojstava da mirisom simuliraju poziv za okupljanje, odlaganje jajašaca ili za hranjenje. Atraktanti se kombiniraju s brzodjelujućim insekticidima koji privučene insekte ubijaju. Feromonima se također može onemogućiti međusobno pozivanje insekata i pronalaženje spolnog partnera, pa se time sprečava njihovo razmnožavanje.

Sredstva za sprečavanje rasta i razvoja insekata također se ubrajaju u novija insekticidna sredstva. To su uglavnom tvari koje djeluju na hormonski regulirani razvoj, rast i očvršćivanje vanjskog kostura insekata, obično još u stadiju razvoja ličinki. Osim potencijalnih prednosti, njihov je nedostatak usko područje djelovanja i potreba da se kombiniraju s drugim sredstvima da bi se postigla ekonomičnost u njihovoj primjeni.

Kemosterilanti su kemijska sredstva za masovnu sterilizaciju insekata. To su u principu tvari koje utječu na diobu stanica, odnosno na razvoj stanica koje se brzo množe i razvijaju. Poznato je više djelotvornih kemosterilanata (alkilirajući agensi, antimetaboliti), ali, zbog njihovih karcinogenih, mutagenih i teratogenih svojstava, nisu do sada u praksi primijenjeni. Međutim, takvi se spojevi intenzivno istražuju i očekuje se da će uskoro, u kombinaciji s feromonima, postati važna sredstva u borbi protiv štetnih insekata.

HERBICIDI

Herbicidi su kemijska sredstva za sprečavanje porasta ili za uništavanje korova, tj. nepoželjne vegetacije. Prvi herbicidi počeli su se upotrebljavati još u XIX stoljeću; bili su to željezo-sulfat, natrij-klorid i bakar-sulfat. Pokazalo se da i neka umjetna gnojiva, npr. amonij-sulfat i kalcij-cijanamid, imaju herbicidna svojstva. I mineral kainit prodavao se nekoć kao herbicid. Prvi organski herbicid bio je dinitroortokrezol (DNOC), koji se pojavio tridesetih godina našeg stoljeća. Međutim, tek otkrićem 2,4-diklorfenoksiotene kiseline (nazvane popularno 2,4-D) i njenih izvanrednih herbicidnih svojstava 1944. godine započela je prava industrijska proizvodnja i primjena herbicidnih sredstava.

Herbicidi se mogu karakterizirati i razvrstati na više načina. Prema mjestu svog djelovanja razlikuju se kontaktni herbicidi (razaraju vanjsko biljno tkivo na mjestu dodira) i translocirani herbicidi (apsorbiraju se i raznose po cijeloj biljci). Primijeniti se mogu nanošenjem na lišće ili na tlo (zemljišni herbicidi), pa tada djeluju kroz korijen. Nanošenjem na tlo herbicidi se mogu vremenski različito upotrijebiti: prije sisanja, prije klijanja ili poslije klijanja. Ponekad se herbicidi nanesu na tlo odmah nakon žetve prethodne kulture.

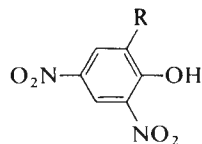
Prema rasponu svog djelovanja herbicidi mogu biti neselektivni i selektivni. U prvu se skupinu ubrajaju preparati koji potpuno uništavaju svu vegetaciju na tlu. To se primjenjuje kada je potrebno da neki teren bude bez raslinja, npr. radi sprečavanja širenja požara, zatim uz rubove cestā, na području

uz auto-ceste, ponekad i za čišćenje zemljišta prije sjetve itd. U poljoprivredi bitni su selektivni herbicidi, tj. kemijska sredstva koja uništavaju nepoželjnu vegetaciju, dok istodobno tek zanemarljivo oštećuju korisne biljke. Selektivno djelovanje nekog herbicida rezultat je utjecaja različitih faktora. Tako, npr., kultivirana biljka, za razliku od korova, može herbicid metabolizirati i učiniti ga neškodljivim. I čisto fizikalne razlike među biljkama, npr. u orijentaciji lista i u svojstvima njegove površine, uzrokuju ponekad selektivnost. Važna je i dubina na kojoj sjemenke klijaju; korov se razvija u površinskom sloju zemlje, pa ga herbicid može uništiti, dok je sjeme kultiviranih biljaka na većoj dubini od toga zaštićeno. Osim toga, biljke su u pojedinim stadijima razvoja različito osjetljive, pa je veoma važno i vrijeme u koje se herbicid primjenjuje.

Fitotoksičnost herbicida temelji se na narušavanju biokemijske ravnoteže u biljci. Pri tom se obično radi o smetnjama i kočenju klijanja, respiracije, fotosinteze, enzimskih procesa i sl. Međutim, takvo djelovanje herbicida veoma je ovisno o svojstvima i vlažnosti tla, o temperaturi i svjetlu, pa sve to treba uzeti u obzir želi li se postići djelotvornost i selektivnost herbicida.

Danas je poznato mnoštvo, većinom organskih herbicidnih preparata s vrlo različitim strukturama, na temelju kojih se, međutim, ne mogu unaprijed predvidjeti i njihova herbicidna svojstva.

Derivati fenola. Spojevi te grupe već se dugo vremena upotrebljavaju kao herbicidi, ali dok su klorirani derivati nestali iz upotrebe, zadržali su se derivati 2,4-dinitrofenola

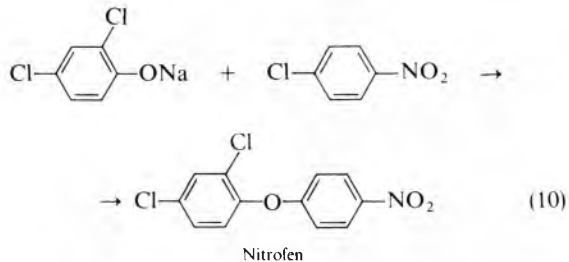


Supstituirani 2,4-dinitrofenol

gdje je R metil, *s*-butil, *s*-amil, *s*-oktil, cikloheksil itd. Najrašireniji je među njima derivat s metilnom skupinom, *dinitroortokrezol* (6-metil-2,4-dinitrofenol), poznat pod kraticom DNOC, koji se jednostavno dobiva nitriranjem *o*-krezola. Netopljiv je u vodi pa se prevodi u soli. Kako su soli u suhom stanju eksplozivne, priređuju se u vodenim otopinama ili pomiješane s inertnim punilima. Čisti preparat oblikuje se kao koncentrat za emulziju. Bio je to prvi organski herbicid. Otrovan je za ljude, pogotovo ako je primijenjen u ulju, jer ono olakšava njegovo prodiranje kroz kožu.

Loša svojstva spoja DNOC donekle su umanjena u derivatu pod nazivom *dinoseb* (6-*s*-butil-2,4-dinitrofenil), koji umjesto metilne sadrži *s*-butilnu grupu. Toksičnost *dinoseba* smanjuje se aciliranjem. Proizvodi se kao koncentrat za emulziju i služi za suzbijanje širokolisnih korova.

Difenileteri. Među tim su spojevima važni halogenirani i nitrirani derivati. Najpoznatiji je *nitrofen* (2,4-diklorfenil-4'-nitrofenileter), koji se dobiva iz 2,4-diklorfenolata i *p*-klornitrobenzena

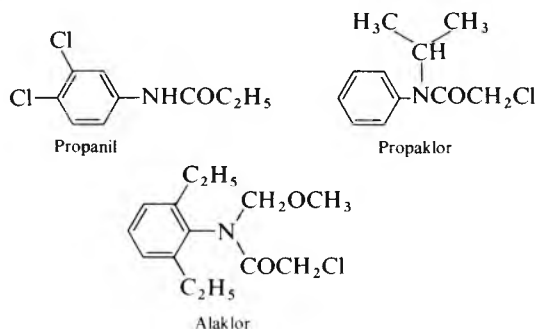


Primjenjuje se sam ili u smjesi s triazinima ili derivatima uree. Njegovo se djelovanje očituje u trenutku nicanja korova iz zemlje i traje do prvog ili drugog listanja. Svjetlost uvjetuje fitotoksičnost difeniletera i vjerojatno je da se oni aktiviraju fotobiokemijskim procesom. Upotrebljavaju se prije klijanja, osobito za ozimu pšenicu, a djelovanje traje sve do proljeća. Ozimi je ječam osjetljiv prema nitroflu, ali je taj herbicid

vrlo pogodan za zaštitu povrća, kupusa i cvjetače. U našoj je zemlji registriran u smjesi s herbicidom linuronom pod imenom Multitok.

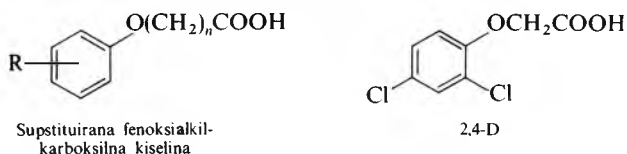
Alifatske karboksilne kiseline i derivati. Skoro svi spojevi te grupe sadrže jedan ili više atoma klora u svojoj molekuli. Jedan je od najpoznatijih predstavnika *trikloroetena kiselina*, CCl_3COOH , koja se upotrebljava skoro samo u obliku soli alkalijskih metala. Može nastati u tlu oksidacijom klorala, pa se upotrebljava i taj spoj (u obliku hidrata). *2,2-diklorpropionska kiselina*, $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COOH}$, odnosno njena natrijeva sol, dolazi na tržište pod imenima Dikopan, Basfapon i Dowpon u obliku topljivog praška. Obje kiseline služe kao herbicidi za uništavanje jednogodišnjih i višegodišnjih korova iz porodice trava.

Osim halogeniranih karboksilnih kiselina, i njihovi amidi pokazuju herbicidna svojstva. Najbolji su halogenirani anilidi, propanil, propaklor i alaklor



Propanil je u našoj zemlji registriran pod imenom Stam u obliku koncentrata za emulziju i služi kao selektivni herbicid za suzbijanje travnih korova u riži. *Propaklor* u obliku koncentrata za suspenziju prodaje se pod imenima Muharicid i Ramrod, a primjenjuje se za suzbijanje travnih korova u kukuruzu, kupusu i crvenom luku. *Alaklor* se pojavljuje na tržištu pod imenom Lasso u obliku koncentrata za emulziju i u obliku granula, te u smjesi s herbicidima atrazinom i linuronom. Služi za suzbijanje jednogodišnjih travnih i nekih širokolisnih korova u kukuruzu, grašku, kupusu, a upotrebljava se i u voćnjacima.

Ariloksialkilkarboksilne kiseline. To su među herbicidima i regulatorima rasta najvažniji proizvodi, a i dalje se intenzivno istražuju. Glavni spojevi te skupine sadrže fenoksi-grupu

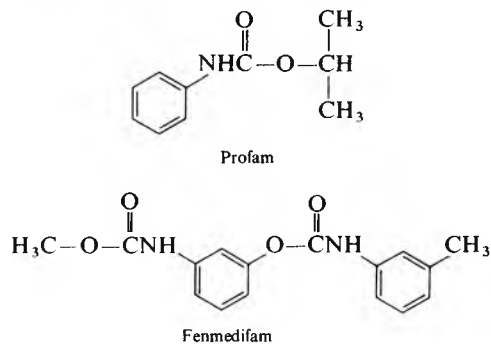


gdje je $n = 1, 2$ ili 3 , a R može sadržati različite supstituente (2,4-diklor, 2-metil-4-klor ili 2,4,5-triklor). Ti se herbicidi formuliraju različito, obično kao slobodne kiseline ili topljive soli u obliku koncentrirane otopine. S aminima mogu se dobiti soli topljive u organskim otapalima.

Derivati fenoksiotene i fenoksipropionske kiseline dobivaju se kondenzacijom soli monoklorokiseline i fenolata, a klorirati se može prije ili poslije nastanka fenoletera. Derivati fenoksi-maslačne kiseline pripravlja se od γ -butirolaktone. Osim kiselina, herbicidna svojstva pokazuju i pripadne soli, esteri i amidi, pa se varijacijama u strukturi i oblikovanju može podešavati djelovanje te grupe spojeva u širokom rasponu. Soli prodiru lakše preko korijena, a esteri kroz stabljiku i list. Ako su esteri hlapljivi, treba paziti da se ne oštete susjedni usjevi. Tipični simptomi djelovanja jesu deformacija lišća i stabljike zbog poremećaja ravnoteže fitohormona.

Najpoznatiji spoj te grupe jest 2,4-diklorfenoksiotena kiselina, nazvana *2,4-D*, a proizvodi se kao vodena otopina svojih soli te uljnih otopina pripadnih estera i amida. Prodaje se pod nazivima Deherban, Dikocid, Korovicid, Žitokor itd. Preparati služe za suzbijanje širokolisnih korova u strnim žitima, kukuruzu i na livadama.

Karbamati. Osim insekticidnog, neki karbamati imaju i herbicidno djelovanje. Takvi su alkilesteri arilkarbaminskih kiselina i bis-karbamati. Alkilesteri dobivaju se istom sintezom kao i insekticidni karbamati, tj. reakcijom izocijanata i alkohola, a najpoznatiji su *profam* (*i*-propil-N-fenilkarbamati) i *klorprofam*, koji je monoklorini (u *meta*-položaju) derivat profama. Oba se preparata upotrebljavaju prije klijanja, a zbog velike hlapljivosti lako se gube pri toplom i vjetrovitom vremenu. Primjenjuju se u kulturama pamuka, riže, suncokreta, graha i soje. Tla s velikom količinom humusa jače apsorbiraju te herbicide, pa ih je tada potrebno nanijeti u većim količinama. Utječu na proces dijeljenja stanica i na disanje. Primjenjuju se kao močivi prašci, a djeluju 6–8 tjedana.



Od bis-karbamata najvažniji herbicid jest *fenmedifam*, 3-metoksikarbonilaminofenil-N-(3-metilfenil)karbamati. To je kontaktni herbicid koji utječe na fotosintezu, a upotrebljava se nakon klijanja jer se u tlu brzo inaktivira. Njegova djelotvornost bitno ovisi o obliku preparata. Tekući su preparati mnogo aktivniji od čvrstih, a otapala, koja se nalaze u koncentratima za pripremu emulzije, povećavaju mu aktivnost.

Derivati uree. Urea se u poljoprivredi upotrebljava najviše kao umjetno gnojivo (v. *Gnojiva, umjetna*, TE 6, str. 136). Za kultivirane biljke uglavnom nije škodljiva, ali je već i jednostavan derivat uree, biuret, prilično fitotoksičan za korov. Djelovanje uree slično je onom od karbamata i vjeruje se da takvi spojevi čine komplekse s kloroplastima pomoću vodikovih veza i koče životne procese u biljkama, u prvom redu fotosintezu. Njihovo fitotoksično djelovanje ovisi o svjetlu, a u mraku su nedjelotvorni. Derivati uree nisu toksični za toplokrvne životinje i ljude. U vodi su praktički netopljivi i veoma se apsorbiraju u tlu. Biljke ih apsorbiraju svojim korijenom, a dalje se prenose

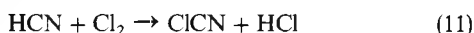
Tablica 2
NAJVAŽNIJI DERIVATI UREE, $\text{Ar-NH-CO-N(CH}_3)_2$,
S HERBICIDNIM DJELOVANJEM

Derivat uree	Supstituent	
	Ar	R
Fenuron		CH_3
Monuron		CH_3
Diuron		CH_3
Metoksuron		CH_3
Monolinuron		OCH_3
Linuron		OCH_3
Metobromuron		OCH_3

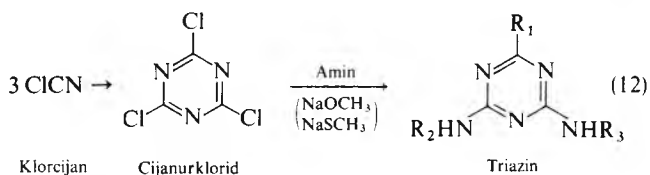
kroz ksilem. Osjetljivi su na oborine, a važna je i njihova količina koja se nanosi na tlo. Ako su prisutni u prevelikim količinama, mogu oštetiti usjeve, a ne samo korov, pa je potreban poseban oprez pri njihovoj primjeni. Brzo se mikrobiološki razgrađuju. Upotrebljavaju se mnogo za uništavanje korova među krumpirom i ozimim usjevima.

Većina derivata uree s herbicidnim djelovanjem proizvodi se adicijom monoalkilamina ili dialkilamina na fenilazocijanate, pa je njihova opća strukturna formula $Ar-NH-CO-N(CH_3)_2R$, u kojoj je Ar obično supstituirana benzenska jezgra, a R je grupa CH_3 ili OCH_3 (tabl. 2). Ti su spojevi slabo topljivi u mineralnim uljima pa se primjenjuju kao močivi prašci.

Triazini. Iako su se relativno kasno počeli upotrebljavati (prvi herbicid na osnovi triazina, simazin, počeo se upotrebljavati 1956. godine), triazini se danas ubrajaju među najvažnija herbicidna sredstva. To su krutine slabo topljive u vodi. Početne sirovine za njihovu sintezu jesu cijanovodik i klor, koji prvo stvaraju klorcijan



Njegovom ciklizacijom nastaje cijanurklorid, koji se supstituira različitim aminima, natrij-metanolatom ili natrij-tiometanolatom



stvarajući triazine koji se međusobno razlikuju prema svojim supstituentima (tabl. 3). Klortriazini su nekoroziivni i stabilni spojevi visokog vrelišta. Mnoge kultivirane biljke, kao npr. kukuruz, lako dezaktiviraju klortriazine zamjenom klora hidroksidnom grupom. Postojanost klortriazina u tlu vrlo je velika, do nekoliko mjeseci, pa to stvara teškoće prilikom rotacije usjeva. Metoksitriazini, a osobito metiltioatriazini, hlapljiviji su i djelotvorniji na lišću biljaka, ali su u tlu manje postojani, svega nekoliko tjedana.

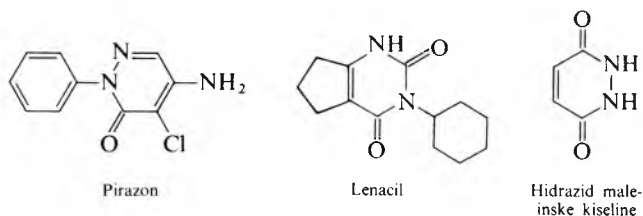
Tablica 3
NAJVAŽNIJI TRIAZINI S HERBICIDNIM DJELOVANJEM
(reakcija 12)

Triazin	Supstituent		
	R ₁	R ₂	R ₃
Simazin	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
Atrazin	Cl	C ₂ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇
Prometon	OCH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇
Desmetrin	SCH ₃	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇
Prometrin	SCH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇
Terbutrin	SCH ₃	C ₂ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉
Metoprotin	SCH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	(CH ₂) ₃ OCH ₃

Triazini se primjenjuju kao močivi prašci. U biljke ulaze uglavnom kroz korijen, a djeluju tako da sprečavaju fotosintezu u stupnju fotolize vode, a utječu i na disanje, sintezu šećera i povećanje količine slobodnih aminokiselina. To rezultira povećanim sadržajem proteina, pa je to primjer dodatnoga povoljnog djelovanja herbicida na biljku.

U svijetu se triazini, u prvom redu atrazin, najviše troše za uništavanje korova među kukuruzom i tropskim kulturama, a u Evropi za zaštitu žitarica. Osim toga, triazini se upotrebljavaju i za suzbijanje korova u pamuku, među različitim povrćem i u voćnjacima. Zbog svoje male selektivnosti prema žitaricama simazin se često kombinira s metoprotinom i terbutrinom. Triazini ne djeluju samo na trave, već i na dvosupničke korove. Mnogi triazini upotrebljavaju se u smjesi s drugim herbicidima kao neselektivna herbicidna sredstva za totalno uništavanje vegetacije.

Diazini. Među diazinima s herbicidnim svojstvima najpoznatiji su pirazon, lenacil i hidrazid maleinske kiseline

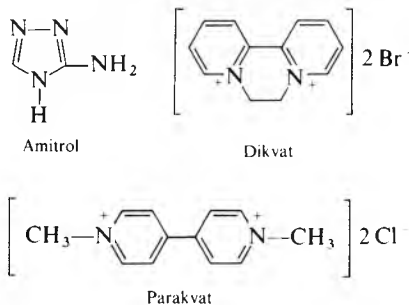


Pirazon (5-amino-4-klor-2-fenilpiridazin-3-on) upotrebljava se za zaštitu šećerne repe od korova. Zbog svoje slabe topljivosti primjenjuje se kao močivi prašak, a u biljku ulazi kroz korijen. To je bio prvi herbicid za šećernu repu sa selektivnim djelovanjem. U repu se brzo razgrađuje u neotrovne spojeve stvaranjem glukozida. U šećeru nisu pronađeni ni pirazon, ni njegovi metaboliti. Upotrebljava se nakon sijanja, rjeđe nakon klijanja. Mlade biljke osjetljive su na pirazon, osobito tokom kotiledonskog razdoblja. U tlu se mikrobiološki brzo razgrađuje.

Lenacil (3-cikloheksil-5,6-trimetilen-uracil) je zemljišni herbicid koji djeluje na fotosintezu slično triazinima. Služi za zaštitu repe, jagoda i špinata, a nanosi se prije klijanja. Netopljiv je i primjenjuje se kao močivi prašak.

Hidrazid maleinske kiseline jedan je od prvih spojeva koji se primjenjivao kao herbicid, odnosno kao regulator rasta. Otapa se u lužinama s kojima stvara soli i u tom se obliku prodaje. Sprečava diobu stanica u meristemskom tkivu, a ponekad uzrokuje sterilnost, mutagene efekte i deformacije. U biljkama se sporo raspada i djelotvoran je u suzbijanju rasta mnogih trava.

Triazoli. Poznati herbicid te grupe spojeva jest *amitrol* (3-amino-4H-1,2,4-triazol). Umjeren je topljiv i stvara stabilne soli, a primjenjuje se kao topljivi prašak. Inhibira sintezu klorofila ili karotena. Ostaci amitrola su otrovni i ne smije ih biti u hrani. Služi kao totalni herbicid na neobrađenim površinama.



Dipiridinjske soli. Od spojeva te grupe s herbicidnim djelovanjem među najpoznatijima su *dikvat* i *parakvat*. Ti su herbicidi skupi zbog složenoga tehnološkog postupka prilikom sinteze iz piridina. Higroskopni su i proizvode se kao 20%-tne vodene otopine. Djeluju samo na nadzemne dijelove biljke, dok se u tlu kao polarni spojevi brzo apsorbiraju i dezaktiviraju. Njihovim se djelovanjem stvaraju toksični peroksidi. Dikvat je nešto slabije djelotvoran od parakvata. Služi, između ostalog, za uništavanje stabljika krumpira prije mehaničkog uklanjanja i iskopavanja, a uništava podvodno bilje. Parakvat služi kao totalni herbicid s kratkotrajnim djelovanjem, a selektivan je na plantažama kave i u voćnjacima. Njegov je nedostatak što ujedno ne uništava i korijen korova. Nije toksičan za ljude i često se upotrebljava za čišćenje kanala i bara.

Anorganski herbicidi. Iako nekoć dosta rašireni, danas se anorganski herbicidi rijetko upotrebljavaju, npr. natrij-klorat i kalij-klorat kao neselektivni herbicidi. Uglavnom se primjenjuju na nekultiviranim površinama, a na kultiviranim odmah nakon žetve, jer se može sijati tek 7-8 mjeseci nakon njihove primjene.

FUNGICIDI

Fungicidima se nazivaju kemijska sredstva za borbu protiv štetnih gljivica. Pod tim se nazivom u tehničkoj primjeni razumijevaju i sredstva koja gljivice ne ubijaju izravno, već sprečavaju klijanje spora, usporavaju i ometaju rast (fungistati), no

često je razlika u djelovanju tih sredstava uzrokovana samo različitom dozom i trajanjem primjene. Prema količinama koje se godišnje troše u svijetu fungicidi su među pesticidnim sredstvima sa 15%-tnim udjelom na trećem mjestu (iza herbicida i insekticida). Oni su danas od neprocjenljive vrijednosti u sprečavanju i liječenju bolesti ljudi, životinja i biljaka, u sprečavanju propadanja agrikulturnih proizvoda te izrađevina, predmeta i konstrukcija od celuloznih materijala ili plastičnih masa.

Najvažnija je svakako upotreba fungicida u poljoprivredi za zaštitu biljaka i njihovih proizvoda od štetnih gljivica. Gljivice pripadaju biljnom svijetu, ali nemaju pravo korijenje ni lišće, ne sadrže klorofil, heterotrofne su i nesposobne za asimilaciju. Zbog toga se one kao saprofiti hrane organskim tvarima uginulih organizama, ili žive kao paraziti crpeći hranu iz živih organizama. Od mnoštva postojećih gljivica, kojih ima na stotine tisuća, svega je oko 100 vrsta gljivica fitopatogeno. Biljke se inficiraju gljivičnim sporama koje raznosi vjetar i kiša. Pod povoljnim uvjetima spore počinju klijati, prodiru svojim dijelovima u biljku i rastu u njoj hraneći se biljnim sokovima. Zbog gubitka hranjivih tvari, blokiranja njihova strujanja te poremećaja u enzimskom sustavu biljka ugiba, ili se njen rast i prinos bitno smanjuju.

Sve donedavno upotrebljavali su se skoro samo fungicidi s površinskim djelovanjem, a nanosili su se na biljku prskanjem. Njihova je uloga bila zaštitna prirode, tj. sprečavali su klijanje gljivičnih spora na površini biljke i prodiranje u biljno tkivo. Razumljivo je da je takav zaštitni sloj fungicidnog sredstva na površini biljke bio izložen utjecaju Sunčeva zračenja, vjetra i atmosferilija i da je mogao biti samo kratkotrajnog djelovanja. U posljednje se vrijeme sve više upotrebljavaju sistemski fungicidi, koji ulaze u biljku apsorpcijom kroz površinu lista ili kroz korijen i razdjeljuju se po čitavoj biljci. Njihovo se djelovanje očituje tek nakon klijanja gljivičnih spora, ali mogu već nastale infekcije suzbiti, a nove spriječiti. Prednost im je u tome što ne ovise o vanjskim utjecajima, primjenjuju se u manjim količinama i zaštićuju i teže dostupne dijelove biljke. Gljivice prema sistemskim fungicidima lakše razvijaju rezistentnost, a opasno može biti i njihovo eventualno zaostajanje i nagomilavanje u biljci i njenim plodovima.

Najveće se količine fungicida u poljoprivredi troše za prskanje krošnje biljaka. Pri tom se fungicidna sredstva upotrebljavaju u oblicima koji se s vodom daju lako razrijediti u fine disperzije prikladne za štrcanje. Osim toga, fungicidima se zaštićuju sjeme namijenjeno sjetvi žitarica i pamuka, a često i drugih korisnih biljaka. Isto se tako od štetnih gljivica zaštićuju plodovi nekih biljaka, u prvom redu urod na velikim plantažama banana i agruma. Konačno, fungicidi se nešto rjeđe upotrebljavaju i za suzbijanje štetnih gljivica u tlu.

Kao tvari s fungicidnim djelovanjem upotrebljava se niz različitih kemijskih spojeva. Pri tom su važnost i udjel anorganskih spojeva izraženiji no što to vrijedi za druge vrste pesticida.

Spojevi bakra. Spojevi te skupine ubrajaju se među najstarije i do sada vjerojatno najviše upotrebljavane pesticide. Iako danas postepeno gube na važnosti, održavaju se i dalje u upotrebi zahvaljujući niskoj cijeni, širokom rasponu djelovanja i neškodljivosti. Fungicidnost bakrenih soli temelji se na djelovanju bakar(II)-iona, koji u gljivičnim sporama blokira enzimske reakcije i sprečava njihovo klijanje. Svojedobno je bila vrlo poznata tzv. bordoška juha, smjesa suspenzije kalcij-hidroksida i otopine bakar(II)-sulfata (modre galice). Danas se više primjenjuju i drugi bakreni spojevi, pa su u našoj zemlji kao fungicidi registrirani bakar-hidroksid, bakar-oksiklorid, bakar-sulfat i smjese tih spojeva sa cinkom, cink-sulfidom i cinebom (organski fungicid). Služe uglavnom za suzbijanje plamenjače vinove loze, nametničkih gljivica iz porodice peronospora, te za zaštitu šećerne repe.

Sumpor i sumporni spojevi. Fungicidno djelovanje sumpora i njegovih spojeva poznato je odavno, a uvelike se primjenjuje od polovice prošlog stoljeća za suzbijanje pepelnice. Elementarni sumpor formulira se kao koncentrat za suspenzije. U našoj su zemlji ti preparati poznati pod nazivima Cosan, Kolosul i Mikrolux. Djelotvorni su na temperaturama između 18 i 28 °C, dok se na višoj temperaturi ne smiju upotrebljavati zbog po-

većane fitotoksičnosti. Mehanizam djelovanja na gljivice nije potpuno poznat, ali se pretpostavlja da sumpor u ćelijama konkurira kisiku kao akceptor vodika i tako remeti energetski važne redoks-reakcije.

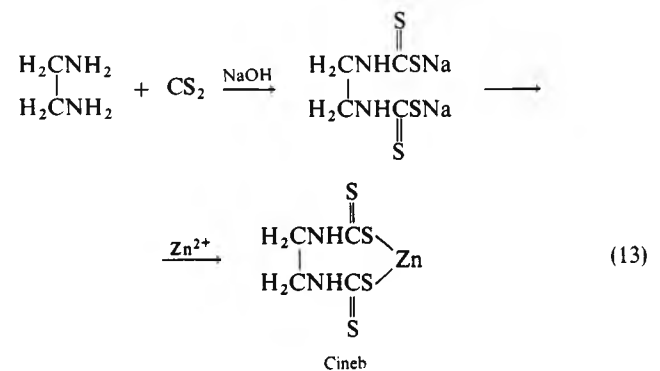
Osim sumpora, fungicidna svojstva imaju i polisulfidi (npr. polisulfidi kalcija i barija). Ti spojevi lako otpuštaju sumpor, pa je i njihovo fungicidno djelovanje posve slično onome što se postiže upotrebom preparata sa sumporom.

Anorganske soli nekih drugih elemenata, npr. žive, kadmija, cinka, kroma, nikla, arsena, također pokazuju izrazitu fungicidnost, ali se uglavnom zbog toksičnosti prema toplokrvnim organizmima ili biljkama u te svrhe ne primjenjuju.

Organometalni fungicidi. Danas su se kao fungicidi zadržali u upotrebi neki organometalni spojevi žive i kositra, ali se zbog toksičnosti i opasnosti od onečišćenja okoliša njihova primjena sve više ograničuje, a u mnogim je zemljama i potpuno zabranjena. U našoj su zemlji od organoživinih spojeva registrirani samo za zaštitu sjemena fenilživa-acetat $C_6H_5HgOCOCH_3$, fenilživa-klorid C_6H_5HgCl , metoksietilživa-acetat $CH_3O(CH_2)_2-HgOCOCH_3$ i metilživa-dicijandiamid. Od organokositrovih spojeva registrirani su u Jugoslaviji trifenilkositar-acetat (fentin-acetat) $(C_6H_5)_3SnOCOCH_3$ i pripadni hidroksid. Ti preparati služe za suzbijanje pjegavosti lišća uzrokovane štetnim gljivicama. Proizvode se kao koncentri za suspenziju pod nazivima Betafen, Brestan i Cerkofit.

Organski fungicidi. Prvi organski fungicidi pojavili su se na tržištu tridesetih godina našeg stoljeća. Od tada je na moguće fungicidno djelovanje ispitano mnoštvo organskih spojeva vrlo različite strukture. Kao najvažniji fungicidi upotrebljavaju se spojevi koji pripadaju ditiokarbamatima, tiuranim, supstituiranim benzenima i nekim supstituiranim heterocikličkim spojevima.

Ditiokarbamati su danas vrlo važni i najviše primjenjivani fungicidi. Pripravljaju se reakcijom nekog amina s ugljik-disulfidom u lužnatoj otopini, a zatim se ditiokarbamat dobiven u obliku natrijeve soli prevodi u pripadnu sol teških metala. Tako se, npr., proizvode poznati fungicidi *cineb*

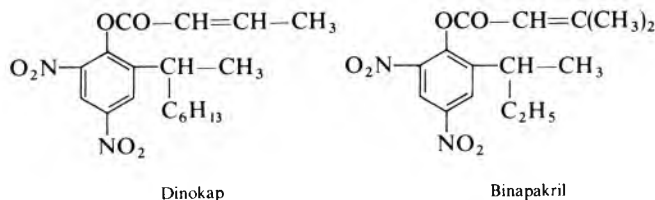


odnosno *maneb* (s manganom umjesto cinka). Cineb se u našoj zemlji upotrebljava u 16 preparata uglavnom kao prašivo i koncentrat za suspenziju. Služi za suzbijanje plamenjače, najviše na vinovoj lozi. U iste se svrhe upotrebljava i smjesa cineba i maneba, koja se odlikuje većom stabilnošću, a od trgovačkih preparata najpoznatiji su Ziman i Dithane.

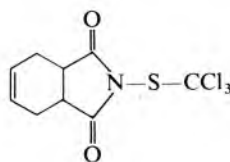
Tiurami su također derivati ditiokarbaminske kiseline, a dobivaju se oksidacijom natrij-ditiokarbamata vodik-peroksidom. Među najpoznatijima je *tiram*, $(CH_3)_2N-C(S)-S-S-C(S)-N(CH_3)_2$, znan i po kratici TMTD. U našoj su zemlji registrirana 3 njegova preparata (Radotiram, Temetid, TMTD Župa). Služe za suzbijanje kovrčavosti lista breskve, pjegavosti i krastavosti plodova jabuka i krušaka, itd.

Aromatski spojevi. Fungicidna svojstva imaju mnogi klorirani aromatski spojevi, npr. heksaklorbenzen, tetraklormitrobenzen, pentaklornitrobenzen, pentaklorbenzilalkohol itd. Za razliku od većine ostalih fungicida ti spojevi ne utječu toliko na klijanje spora, već na sporulaciju i rast gljivica. Međutim, u skladu s nastojanjima da se spriječi onečišćenje okoliša, njihova je upotreba vrlo ograničena.

U skupinu fungicidnih aromatskih spojeva ubrajaju se i mnogi novi fungicidi važni u voćarstvu. *Dinokap* se u našoj zemlji prodaje kao koncentrat za suspenziju ili emulziju pod imenom Karathane, a preporučuje se za suzbijanje pepelnice. *Binapakril* dolazi na naše tržište pod imenom Acricid, kao koncentrat za suspenziju. Osim fungicidnih, ti preparati imaju i akaricidna svojstva.



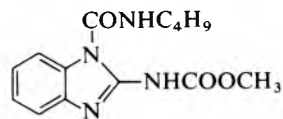
Ftalimidi. Od supstituiranih imida ftalne kiseline s fungicidnim svojstvima ističe se *kaptan* kao jedan od najpoznatijih i najviše upotrebljivanih fungicida. U našoj se zemlji primjenjuje kao koncentrat za suspenziju, a preparati dolaze u prodaju pod nazivima Venturin, Lektan, Captan i Orthocide. Služi za zaštitu voća, povrća i hmelja uglavnom od plamenjače. Djelovanje mu se temelji na oslobađanju tiofuzgena. Kaptan ne djeluje fitotoksično, već štoviše stimulativno na razvoj ploda voćke.



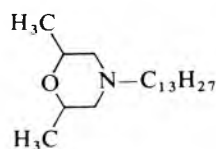
Kaptan

Heterociklički spojevi. Za razliku od do sada opisanih fungicida, kojima je djelovanje u osnovi bilo zaštitno, grupi heterocikličkih spojeva pripadaju neki noviji fungicidi, koji postaju sve važniji i sve se više upotrebljavaju. Osnovno im je obilježje što su sistemskog djelovanja, tj. prodiru u biljku i šire se zatim po svim njenim dijelovima, a, osim protektivnog, pokazuju i kurativna svojstva te intenzivno, produženo i specifično djelovanje.

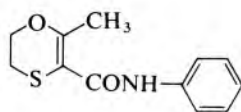
Jedan od poznatijih sistemskih fungicida jest *benomil*. To je krutina u obliku bezbojnih, u vodi netopljivih kristala. Širokog je raspona djelovanja i lako penetrira kroz površinske dijelove u unutrašnjost biljke. Uspješno se primjenjuje u borbi protiv štetnih gljivica u voćnjacima i vinogradima. Loša je strana benomila što nakon njegove višekratne primjene neke vrste gljivica postaju prema njemu otporne. U našoj se zemlji benomil primjenjuje kao koncentrat za suspenziju i prodaje se pod nazivima Fungochrom i Benlate. Za zaštitu ječma upotrebljava se *tridemorf*, bezbojno ulje koje se lako miješa s vodom. *Karboksini* su sistemski fungicidi vrlo djelotvoran protiv bazidiomiceta. Često se njime zaštićuje sjeme, a za zaštitu ječma miješa se s fungicidima koji sadrže živu.



Benomil



Tridemorf



Karboksini

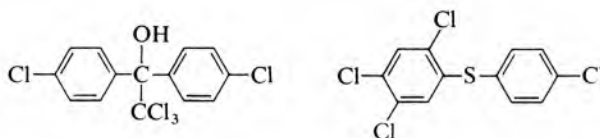
AKARICIDI

Akaricidi su kemijska sredstva za borbu protiv grinja štetnih za biljke. Njihova je važnost veoma porasla jer se upotrebom

sintetskih organskih insekticida smanjio broj njihovih prirodnih neprijatelja. Nedostatak je primjene mnogih akaricida u tome što grinje prema njima ubrzo postaju otporne, pa zbog toga treba akaricidne preparate često mijenjati.

Mnogi kemijski spojevi imaju akaricidno djelovanje. Od starijih akaricida još se uvijek na veliko upotrebljavaju sumpor, azobenzen, supstituirani nitrofenoli i njihovi esteri, a među novijim se vrstama akaricida nalaze spojevi koji se ubrajaju u sulfide, sulfone, estere sulfonskih kiselina, halogenirane benzhidrolne derivate, formamidine, estere fosfatnih kiselina te heterocikličke i organometalne spojeve.

Primjeri tipičnih akaricida, koji se u nas mnogo upotrebljavaju, jesu dikofol i tetrasul. *Dikofol* je po svojoj strukturi vrlo sličan insekticidu DDT, ali mala razlika u supstituciji vodikova atoma hidroksidnom skupinom čini taj spoj za insekte bezopasnim. U našoj se zemlji prodaje u obliku koncentrata za emulziju pod imenom Kelthane. Odlikuje se brzim i dugotrajnim djelovanjem. *Tetrasul* djeluje uglavnom na jajašca i ličinke. U nas se prodaje u obliku koncentrata za suspenziju pod imenom Animert.



Dikofol

Tetrasul

NEMATOCIDI

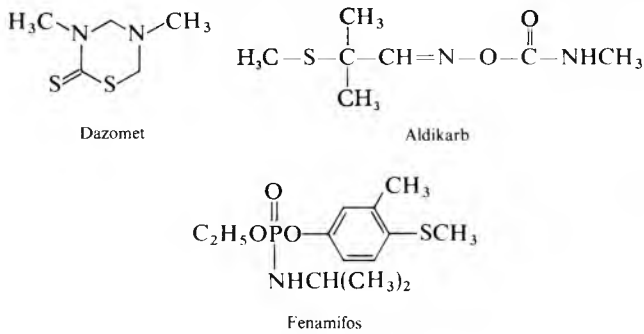
Pod tim se pojmom razumijevaju kemijska sredstva za borbu protiv štetnih nematoda, tj. malih, 0,5-3 mm dugačkih, valjkastih glista iz posebnog razreda crvi. Nematode većinom žive kao paraziti u tijelu čovjeka i životinja te na biljkama. Od 15000 poznatih vrsta nematoda oko 1000 vrsta su biljni paraziti, a od toga oko 50 vrsta nematoda ugrožava korisne biljne kulture.

Nematode kao biljni paraziti obično u neko vrijeme svog razvoja žive u zemlji, a zatim uz biljku (na korijenu, stabljici ili listu), ili u njejoj unutrašnjosti. Posebno su opasne korijenske nematode, koje svojim štetnim djelovanjem uzrokuju pogubne smetnje u dopremi vode i hranjivih tvari.

U upotrebi su dvije grupe nematocidnih sredstava. Prvu grupu čine tzv. *fumiganti*, koji su prvi put primijenjeni oko 1940. godine. To su većinom hlapljive tekućine ili krutine, koje se u zemlji, zahvaljujući svom velikom tlaku para, šire u plinovitom obliku i uništavaju nematode. Obično su to jednostavniji i jeftini kemijski spojevi, no loša im je strana što su fitotoksični, pa se većina fumiganata smije upotrijebiti samo prije sadnje. Osim toga, za njihovu su primjenu ponekad potrebni složeni uređaji i prilično velike doze, a često se tom prilikom unište i korisni organizmi koji žive u tlu. Kao tipični fumiganti najčešće se upotrebljavaju halogenirani ugljikovodici. Vrlo je poznata smjesa 1,3-dikloroprena i 1,2-dikloropropana, koja se u obliku tekućine prodaje pod oznakom DD. Služi za suzbijanje nematoda na zemljištu na kojem se gaji duhan, povrće i cvijeće. *Dazomet* se u našoj zemlji proizvodi kao granulat pod trgovačkim nazivom Basamid. Upotrebljava se za dezinfekciju zemljišta za uzgoj povrća i duhana.

U drugoj se grupi nematocidnih sredstava nalaze neki sintetski organski spojevi topljivi u vodi. To su redom karbamati ili esteri i amidi fosfatne i tiofosfatne kiseline, koji imaju istodobno izraženo insekticidno i fungicidno djelovanje. Zbog svoje topljivosti u vodi lako se šire po tlu uništavajući nematode, no mogu se upotrijebiti i za prskanje nadzemnih dijelova biljke. Te spojeve biljke lako podnose, ali treba paziti na njihovu prilično veliku toksičnost prema toplokrvnim organizmima. Neki od tih nematocida djeluju i sistemski, ali je takvo djelovanje relativno kratkotrajno. Od karbamatnih nematocida dobro je poznat *aldikarb*. Djeluje sistemski, a ima i izrazita insekticidna i akaricidna svojstva. Prodaje se u obliku granula pod nazivom Temik, a služi za zaštitu pamuka, šećerne repe i ukrašnjeg bilja. *Fenamifos* je amid fosfatne kiseline, sistemskog i širokog raspona

djelovanja. Proizvodi se kao granulati ili koncentrat za emulziju, a mnogo se upotrebljava za suzbijanje nematoda pri uzgoju povrća, duhana, banana i ananasa.



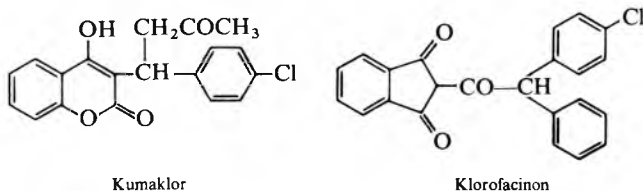
RODENTICIDI

Rodenticidi su kemijska sredstva za uništavanje glodavaca. Pod glodavcima se pri tom u prvom redu razumijevaju štakori i miševi. Te životinje obitavaju na istom prostoru na kojem živi i radi čovjek, tj. u kućama, dvorištima, spremištima, lukama, brodovima, uz smetišta, zatim na poljima i plantažama itd. Stoga su i štete koje ti glodavci uzrokuju neobično velike, jer se tako gube goleme količine hrane u neprerađenom (žitarice) ili već prerađenom obliku. Osim toga, glodavci uzrokuju štete na električnim instalacijama, oštećuju utvrđene obale vodenih putova, a opasni su za čovjeka kao prenosioci mnogih zaraznih bolesti.

Rodenticidna sredstva primjenjuju se u obliku suhih ili svježih zatrovanih mamaca, zatrovanih napitaka ili prašaka za posipavanje. Prema svom djelovanju razlikuju se akutni i kronični rodenticidi. Akutni preparati otrovni su spojevi, koji se oblikuju u mamece za neposrednu i jednokratnu primjenu. Poznati akutni rodenticid je *cink-fosfid*, Zn_3P_2 , koji se primjenjuje u mamicima ili u obliku praška. Otrovan je za ljude i domaće životinje (LD_{50} iznosi 40-47 mg/kg štakora), no njegov neugodan miris djeluje upozoravajuće, pa tako smanjuje opasnost prilikom primjene.

Rodenticidni preparati s kroničnim djelovanjem redom su antikoagulantni. Te tvari posredno ometaju ili sprečavaju zgrušavanje krvi, pa tako uzrokuju unutrašnja krvarenja koja kroz nekoliko dana dovode do smrti. Njihov je efekt kumulativan, pa se mogu pripremati mamci s malom koncentracijom aktivne tvari. Smrt uzrokovana njihovim djelovanjem je polagana, pa glodavci, posebno štakori, ne primjećuju simptome trovanja koji bi ih inače odvratili od mamaca.

S obzirom na svoju kemijsku strukturu antikoagulantni rodenticidi većinom su supstituirani hidroksikumarini, a neki od njih indandioni. *Kumaklor* se primjenjuje kao prašak za pripravu mamaca. Njegova srednja letalna doza LD_{50} iznosi 200 mg/kg, a prodaje se pod nazivom Tomorin. *Klorofacinon* je vrlo otrovan (LD_{50} je 20,5 mg/kg štakora). Prodaje se kao uljni koncentrat ili mamac za neposrednu primjenu pod nazivima Faciron, Ratox i Grain quick.

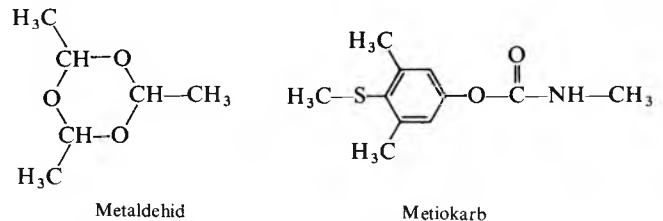


MOLUSKICIDI (LIMACIDI)

Pod tim se pojmom razumijevaju kemijska sredstva za borbu protiv štetnih puževa. U poljodjelstvu, posebno u povrtlarstvu, voćarstvu i uzgoju ukrasnog bilja puževi, u prvom redu puževi balavci, nanose veliku štetu. Njihovo je štetno djelovanje u tome što se hrane korisnim biljkama, prenose biljne bolesti, uzrokuju gnijiljenje i onečišćuju poljoprivredne proizvode, a mnoge vrste

puževa djeluju kao prenosioci mnogih za čovjeka i životinje opasnih nametnika.

Protiv puževa štetnih u poljodjelstvu već odavno su se upotrebljavala nagrizajuća sredstva i tvari koje su uzrokovale izlučivanje vode iz tijela. Danas su u upotrebi i specifični sintetski spojevi s izrazitim moluskicidnim djelovanjem. U našoj su zemlji registrirana dva takva spoja koja se prodaju u više oblika. *Metaldehid* je ciklički trimer acetaldehida, pripremljen je za izravnu upotrebu, a služi za zaštitu povrća i ukrasnog bilja od štetnih puževa. *Metiokarb* se prodaje kao granulirani mamac za izravnu upotrebu pod nazivom Mesurool.



PROIZVODNJA I POTROŠNJA PESTICIDA U SVIJETU I U JUGOSLAVIJI

Među pesticidima dugo su godina insekticidi po važnosti i obimu proizvodnje u svijetu zauzimali prvo mjesto. Tek sredinom šezdesetih godina našeg stoljeća herbicidi su ih u tome nadmašili i vrlo je vjerojatno da će se takav odnos zadržati i ubuduće. Glavni proizvođači pesticida u svijetu jesu SAD, Kina, SSSR i Savezna Republika Njemačka (tabl. 4).

Tablica 4
GLAVNI PROIZVOĐAČI PESTICIDA U SVIJETU
(u tisućama tona)

Zemlja	Godina					
	1970.	1974.	1978.	1979.	1980.	1981.
SAD	469	643	644	648	666	—
Kina	—	—	533	537	536	484
SSSR	164	232	296	284	283	299
Savezna Republika Njemačka	199	290	275	280	273	271
Republika Koreja	18,2	34,6	102	154	114	83
Jugoslavija	34,7	60,8	71,0	75,3	80,1	79,8
Turska	—	37,1	37,1	66,2	—	—
Mađarska	43,8	37,9	56,8	56,5	61,7	62,5
Poljska	59,9	70,7	59,6	53,9	34,5	36,2
Njemačka Demokratska Republika	20	37,8	46,3	51,2	50,5	53,2
Rumunjska	24,8	30,6	46,0	47,0	39,7	42,9
Portugal	—	33,8	39,2	34,6	34,3	24,9
Svijet, ukupno	—	2403,1	2671,6	2773,2	2747,5	2697,8

Tablica 5
PREGLED PROIZVODNJE POJEDINIH VRSTA PESTICIDA
U JUGOSLAVIJI (u tonama)

Vrsta pesticida	Godina				Broj proizvođača u godini 1982.
	1979.	1980.	1981.	1982.	
Insekticidi	23 435	25 673	26 491	23 019	14
Herbicidi	10 385	13 547	16 012	14 782	10
Fungicidi	6 619	5 756	6 699	6 494	9
Akaricidi	178	50	243	276	4
Nematocidi	76	43	21	—	1
Rodenticidi	686	793	592	654	6
Repelenti	30	4	4	7	1
Sredstva za dezinfekciju sjemena	352	1064	545	552	3
Regulatori rasta biljaka	6 402	5 871	4 873	3 893	4
Pomoćna sredstva	72	76	74	39	2
Fumiganti	6	12	—	9	1
Sredstva za zimsko prskanje	501	569	956	527	3
Ostala sredstva	23 353	21 046	17 401	16 037	8

Razvoj industrijske proizvodnje pesticida u Jugoslaviji započeo je s anorganskim arsenkim insekticidima i s fungicidima na bazi bakra i sumpora. Već 1948. godine sintetizirao se DDT i lindan, a herbicidni preparati tipa dinitroortokrezola (DNOC) pojavili su se 1949. godine. Derivati fenoksiocetne kiseline kao selektivni herbicidi počeli su se proizvoditi 1954. godine, sinteza organoživinih fungicida proradila je 1955. godine, a godinu dana kasnije pojavljuju se organokositreni spojevi. Ditiokarbamati se primjenjuju od 1958. godine, a granulirani pesticidi od 1965. godine.

Za nešto više od 30 godina proizvodnja pesticida u Jugoslaviji porasla je od 400 t na više od 70000 t godišnje (tabl. 4), a asortiman proizvoda od 12 na više od 650. Danas se u Jugoslaviji proizvode praktički sve vrste suvremenih sredstava za borbu protiv štetočina i nametnika (tabl. 5). Ta se proizvodnja ostvaruje u 13 tvornica. To su Chromos i Pliva iz Zagreba, Cinkarna iz Celja, Galenika iz Zemuna, INA, Petrokemija iz Kutine, Lek iz Ljubljane, OHIS iz Skoplja, Pinus iz Rača pri Mariboru, Radonja iz Siska, Tovarna dušika Ruše iz Ruša pri Mariboru, Zorka iz Subotice, Zorka iz Šapca i Župa iz Kruševca.

LIT.: R. W. Marsh, Systemic Fungicides. Longman, London 1972. — H. Martin, The Scientific Principles of Crop Protection. Edward Arnold, London 1973. — R. Heitefuss, Pflanzenschutz. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975. — R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Springer Verlag, Berlin 1976. — M. B. Green, G. S. Hartley, T. F. West, Chemicals for Crop Protection and Pest Control. Pergamon Press, Oxford 1977.

R. Malojčić

PETROKEMIKALIJE, industrijski čisti kemijski elementi i spojevi koji se proizvode uglavnom od primarnih prerađevina nafte ili od prirodnog plina, a ne služe kao ugljikovodična goriva ili maziva.

Naziv petrokemikalije nastao je prema engleskoj riječi *petrochemicals*, koja je izvedena četrdesetih godina našeg stoljeća u SAD od *petroleum* nafta i *chemicals* kemikalije. Kasnije su od nje i u drugim zemljama nastale slične riječi. Tako je pedesetih godina u SR Njemačkoj nastala riječ *Petrochemie*, tj. petrokemija, kako se u nas naziva industrijska proizvodnja petrokemikalija i njena procesna tehnika.

Nešto kasnije u SSSR je petrokemija nazvana *naftnom kemijom* (нефтехимия). Iako je taj naziv prikladniji, jer petrokemija doslovno znači kemija kamena, dosad nije šire prihvaćen.

Prema tome, petrokemikalije nisu neka skupina proizvoda kemijske industrije specifičnog kemijskog tipa, nego se tim nazivom samo označuju njihovo porijeklo s obzirom na sirovine od kojih su dobivene. Inače, te iste kemikalije mogu se proizvoditi, a mnoge su se ranije i proizvodile od drugih sirovina, npr. ugljena, biomase (sirovina dobivenih od biljaka i životinja), ali se danas skoro jedino proizvode od primarnih prerađevina nafte ili od prirodnog plina, tzv. petrokemijskim procesima. Osnovni je razlog tome što u današnjim uvjetima drugi procesi za proizvodnju tih kemikalija ne mogu uspješno konkurirati petrokemijskim procesima.

Tipični proizvodi koji se danas skoro jedino proizvode petrokemijskim procesima, a koji su se prije proizvodili drugim postupcima, jesu etilen (eten), butadien, aceton, benzen. Prije

se, naime, etilen proizvodio od ugljena ili biomase, butadien i aceton od biomase, a benzen od ugljena.

Petrokemikalije su izvanredno važne u prvom redu zbog toga što ih ima vrlo mnogo (~3000) i što je njihova upotreba vrlo velika. Njihovo značenje za kemijsku industriju dobro se može prikazati njihovim udjelom u ukupnoj proizvodnji kemikalija u SAD (tabl. 1). To je značenje osobito veliko u proizvodnji organske kemijske industrije. Međutim, znatna je i petrokemijska proizvodnja anorganskih kemikalija.

Smatra se da je proizvodnja anorganskih petrokemikalija počela proizvodnjom čade (1872) od prirodnog plina u SAD, (v. Čada, TE 3, str. 1), a organskih proizvodnjom izopropanola i acetona od propilena (propena) iz rafinerijskog plina (1916).

Nakon toga razvoj je proizvodnje petrokemikalija više od 10 godina bio ograničen na proizvodnju nekih alkohola, glikola i acetona od olefina (alkena) iz rafinerijskih plinova. Međutim, 1927. godine postignut je velik napredak kad je počela proizvodnja sinteznog plina (smjesa vodika i ugljik(II)-oksida) dobivena od metana iz prirodnog plina reakcijom s vodenom parom (reformiranjem metana) i preradba sinteznog plina u metanol (v. *Alkohol*, TE 1, str. 214). U 1930. godini počela je proizvodnja amonijaka sintezom od dušika dobivena iz zraka i vodika dobivena reformiranjem metana iz prirodnog plina (v. *Dušik*, TE 3, str. 495).

Možda je najvažnije učinjeno u razvoju proizvodnje petrokemikalija kad je razrađen petrokemijski proces proizvodnje čistog etilena (v. *Dehidrogenacija*, TE 3, str. 201), koji je najvažnija petrokemikalija. To je bila osnova za razvoj proizvodnje mnoštva drugih petrokemikalija. Tako je već 1933. godine prvi put proizveden polietilen niske gustoće (*visokotlačni polietilen*), 1936. počela je petrokemijska proizvodnja glicerola (propantriola) i sintetskog kaučuka, a 1937. tetraetilolova, acetaldehida i anhidrida octene kiseline.

U 1938. godini počela je petrokemijska proizvodnja komponenata za dobivanje Nylona (od adipinske kiseline i heksametilendiamina), a u razdoblju 1935—1940. petrokemijska proizvodnja drugih monomera i intermedijara za dobivanje drugih polimernih materijala (etilbenzena, stirena, vinilklorida, uree).

Ipak, usprkos takvu proširenju asortimana petrokemikalija, na kraju tog razdoblja petrokemijskom se proizvodnjom bavilo samo malo proizvođača (5) u SAD. Njen je razvoj bio naglo ubrzan tek za vrijeme drugoga svjetskog rata. Tad se osobito brzo razvila petrokemijska proizvodnja sintetskog kaučuka (zbog izolacije SAD od sirovinke baze za proizvodnju prirodnog kaučuka) i aromatskih ugljikovodika.

I poslije rata, sve do pedesetih godina proizvodnja petrokemikalija bila je koncentrirana u SAD. Već na početku tog razdoblja (1945) počela se tamo razvijati proizvodnja niza petrokemikalija direktnom oksidacijom prirodnog plina. U 1946. godini počela je petrokemijska proizvodnja tzv. *hladnog kaučuka* (v. *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 748), a 1948. godine petrokemijska proizvodnja aldehida i alkohola još i hidroformilacijom (okso-sintezom) te petrokemijska proizvodnja epoksidnih smola i poliakrilnih vlakana.

Pedesetih godina počela se razvijati petrokemijska proizvodnja polietilena visoke gustoće (niskotlačnog polietilena), polipropilena, poliesterskih vlakana, akrilonitrila (istodobnom dehidrogenacijom smjese propilena i amonijaka; v. *Dehidrogenacija*, TE 3, str. 203) i fenola (nomihidroksibenzena) kumenskim postupkom (v. *Alkilacija*, TE 1, str. 211; v. *Fenoli*, TE 5, str. 390). Tih godina započinje proizvodnja petrokemikalija i u drugim zemljama. Najprije se ta proizvodnja širila u industrijski razvijene zemlje Evrope, Kanadu, Japan, a zatim u neke zemlje Južne Amerike i u istočnoevropske zemlje.

Šezdesetih godina najviše se razvijala proizvodnja novih vrsta stereoregularnih sintetskih kaučuka (polibutadienskog i polizoprenskog) i novi postupak za proizvodnju vinilklorida (oksidokloriranjem etilena).

U drugoj polovici sedamdesetih godina razvoj proizvodnje petrokemikalija karakteriziran je njenim širenjem u zemlje u razvoju, osobito one bogate izvorima nafte. Pri tom se skoro uvijek najprije razvijala petrokemijska proizvodnja amonijaka i njegovih derivata, a tek nakon toga proizvodnja organskih petrokemikalija.

Osamdesetih godina počinje dobivanje tzv. linearnog polietilena niske gustoće.

U posljednje vrijeme proizvodnja petrokemikalija toliko se proširila da se u običnom govoru riječ petrokemija upotrebljava za čitavu suvremenu proizvodnju organske kemijske industrije zajedno s proizvodnjom amonijaka i umjetnih dušičnih gnojiva.

Dinamika proizvodnje organskih petrokemikalija u svijetu dobro se može prikazati razvojem proizvodnje već spomenutog njihova najvažnijeg predstavnika, etilena (tabl. 2).

Razvoj proizvodnje organskih petrokemikalija u razdoblju od 1975. godine bio je uvjetovan nizom činilaca.

Svakako da su obilje i relativno niska i stabilna cijena nafte i prirodnog plina uvjetovali brz razvoj proizvodnje petrokemikalija. Cijena nafte na svjetskom tržištu, naime, nije se praktički mijenjala u razdoblju 1951—1973. godine.

Na takav razvoj proizvodnje petrokemikalija utjecao je razvitak rafinerijske tehnike, osobito zbog brzog porasta potražnje motornog i avionskog benzina. Tada je poboljšana djelotvornost operacija razdvajanja (osobito frakcioniranja) pojedinih sastojaka nafte i njenih prerađevina (osobito sastojaka s niskim vrelištem) i unapređeni su sekundarni procesi preradbe nafte (osobito termičkog i katalitičkog reformiranja, te krekiranja;

Tablica 1
UDIO PETROKEMIKALIJA U UKUPNOJ PROIZVODNJI
KEMIKALIJA U SAD

Godina	Ukupna proizvodnja kemikalija 10 ⁶ t	Proizvodnja petrokemikalija 10 ⁶ t	Maseni udio petrokemikalija	
			u ukupnoj proizvodnji kemikalija %	u proizvodnji organskih kemikalija %
1950.	43	8	19	50
1955.	60	14	24	74
1960.	85	27	32	88
1966.	141	48	34	96
1975.	200	90	45	97