

účinné insekticídne organické fosfáty a v okruhu týchto dosiahol sa ešte ďalší pokrok vypracovaním selektívnych systematických insekticídov, ale o tomto sa viac dozviete v špeciálnom článku. Na výskum čakajú nové namáhavé úlohy: hľadať a vypracovať syntézu nových diferenciovanejších a selektívnejších insekticídov a iných ochranných prostriedkov a vypracovať ich technológiu — výrobu.

Biochémia rastlinných hormónov, akýchsi regulátorov vzrastu, výveja a iných fyziologických pochodov, dôležitých faktorov pre úrodu a výťažnosť rastlinnej produkcie, je skoro v plienkach a sú tu perspektívy pre základný ako aj aplikovaný výskum v poľnohospodárstve. Národohospodársky význam má aj realizácia použitia vhodných inhibítorov klíčenia napr. pri zemiakových, prípadne aj iných hľuzách, aby sa tak mohli znížiť straty na plodoch, spôsobené uskladňovaním.

Rovnako aj pri stopových hnojivách čaká na bádateľov veľká prehlbovacia práca, vedúca možno k výsledkom značného národohospodárskeho významu.

Dôležité pre žateľný úspech práce výskumníckej je to, aby výskumné ústavy a strediská mali okrem prirodzenej nevyhnutnosti kvalitných kádrov aj čo najlepšie vybavenie. Efektívna organizácia práce vyžaduje tesnú kolektívnu spoluprácu v teamoch, a to chemikov bádateľov, technologov, konštruktérov, mikrobiologov, fytopatologov, entomologov, agronomov. Nemožno si, pravda, odmyslieť pred ukončením výskumného problému pokusy vo veľkom, v poli, aby sa dosah užitočnosti prakticky zväzil.

Literatúra

1. Dr. Bohumil Starý: Moderní ochrana rostlin. R. 1948.
2. Dr. Jaroslav Smoták: Rostlinná pathologie. R. 1941.
3. Dr. Braun-Dr. Riehm: Krankheiten u. Schädlinge der Kulturpflanzen. R. 1910.
4. Dr. Walter Trappmann: Schädlingsbekämpfung. Grundlagen u. Methoden im Pflanzenschutz. R. 1927.
5. K. Starr Chester: Nature and Prevention of Plant Diseases. II. Edition, R. 1918.
6. Norris Shreve: The Chemical Process Industries. I. Edit. R. 1945.
7. Industrial and Eng. Chemistry (Apríl 1948).
8. Industrial and Eng. Chemistry (Máj 1949).

Chémia ochrany rastlín

(Prednesené doškolovacom kurze ROH pre vyššie kádre technické v Banskej Štiavnici r. 1950.)

RUDOLF SMRŽ

Moderné metódy intenzívnej poľnohospodárskej výroby rastlinných produktov môžu sa úspešne uplatňovať a vyvíjať len za predpokladu účinnej ochrany kultúrnych rastlín pred škodcami a nemocami.

Ako je známe, škody na kultúrnych rastlinách sú spôsobené priemerne rovnakou mierou klimatickými činiteľmi, mikrobiálnymi a vírusovými nemocami a hmyzom, ktoré spolu ničia asi 30% všetkej úrody.

S ohľadom na to, že ovládanie klimatických činiteľov nie je až na sľubné začiatky vyvolávania dažďových srážok v medziach našich možností, ohraničuje sa ochrana rastlín na obmedzovanie pokiaľ možno elimináciu škodcov kultúrnych rastlín, ku ktorým patria:

- a) baktériá a vírusy,
- b) parazitárne huby,
- c) burina,
- d) hmyz,
- e) vyššie živočíchy, menovite hlodavce.

Zvláštnou úlohou ochrany rastlín je i ďalej rozoznávať a liečiť deficičné choroby rastlín, spôsobené nedostatkom stopových prvkov (napr. Cu, Zn a i.).

Hlavnými piliermi ochrany rastlín sú tri spôsoby boja proti rastlinným škodcom:

1. kultivačne-technický, spočívajúci v striedaní rôznych plodín a v odstraňovaní napadnutých kultúr,
2. genetický, spočívajúci vo vypestovaní rezistenčných kmeňov kultúrnych rastlín,
3. chemický, spočívajúci v priamom zásahu proti parazitárnym škodcom rastlín pomocou vhodných chemikálií.

V posledných desiatich rokoch hlavne chemické spôsoby znamenali veľké úspechy a vyvolali búrlivý výskum a vývoj pozoruhodného priemyslu na tomto poli chémie.

Chemické prostriedky na ochranu rastlín rozdeľujeme s hľadiska chemického zloženia na látky anorganické a organické.

Látky organické delíme ďalej na látky prírodné a syntetické.

S hľadiska funkčného rozoznávame (v poradí dôležitosti):

1. insekticídy (proti hmyzu),
2. fungicídy (proti parazitárnym hubám),
3. herbicídy (proti burine),
4. rodenticídy (proti hlodavcom).

Chemoterapia bakteriálnych a vírusových chorôb rastlín je zatiaľ v začiatkoch a v praxi sa ešte nepoužívajú nijaké špecifické baktericídy a antivírusne látky.

Tu väzí príspevok chémie predovšetkým v plodnej spolupráci na poznaní a výskume povahy vírusov, ktoré podľa trizvych odhadov K. M. Smitha z Cambridgeskej výskumnej stanice rastlinných vírusov spôsobujú väčšie straty ako ostatné rastlinné choroby vyvolávajúci činitelia, t. j. parazitárne huby a baktéria spolu.

V tejto súvislosti spomeniem aspoň skvelé práce W. M. Stanleyho z r. 1935 (Science [N. S.] 81, 644-5), ktorého úspešná izolácia čistého, kryštalického viru mozaikovej choroby tabaku chemickou cestou uviedla bádanie o viroch do nových kolají.

Prv než sa budeme podrobnejšie zaoberať povahou chemických prostriedkov na ochranu rastlín, treba zdôrazniť, že v praktických preparátoch pripadá veľký význam nielen vlastným účinným látkam, ale aj látkam pomocným, používaným na úpravu skupenstiev, koncentrácie, disperzity, tekutosti, adhézie, stability, návnadivosti, farby a i. vlastností preparátov.

K najužívanejším pomocným látkam patria:

- a) plnidlá (najčastejšie jemný talek, krieda, kaolín a pod.),
- b) rozpustidlá (uhľovodíky, chlórované uhľovodíky, alkoholy a i.),
- c) emulgátory a zmáčadlá (mydlá, sulfurované oleje, sulfitový lúh, vyššie alkylsulfáty, alkylsulfonáty a kondenzačné produkty etylénoxydu s vyššími masnými alkoholmi alebo kyselinami),
- d) adhezívy (albumín, glej, tylóza, karboxymetylcelulóza a i.).

Aplikácia preparátov sa deje podľa ich úpravy poprášením, postrekom, zavlažením alebo vydymením. Pre vyššie živočíchy sú potrebné preparáty vábivé (otrávené obilné zrná, pasty a pod.).

Insekticídy:

Skupinu insekticídov rozdeľujeme na jedy dotykové (kontaktné), žalúdočné a dýchacie. V poslednom čase pribudla ešte skupina tzv. systemických jedov, ktoré sa prijímajú koreňmi a listmi rastlín a transportujú rastlinnými šťavami. Toxické šťavy poskytujú rastlinám veľmi účinnú ochranu pred žravým a savým hmyzom.

Anorganické insekticídy.

Pred objavením organických kontaktných a systemických jedov prevládali anorganické insekticídy. Z nich boli a ostávajú na prvom mieste slúčeniny arzénu, ktorých svetová spotreba bola pred niekoľkými rokmi okolo 50.000 t.

Dnes sa užívajú skoro výhradne už len dve arzénové slúčeniny a to arzeničnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ a olovnatý $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$, ktoré vynikajú veľmi nepatrnou rozpustnosťou vo vode. Prv užívané nerozpustné soli kys. arzenitej, sviniobrodská zeleň $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{--COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ a metaarzenitan meďnatý $\text{Cu}(\text{AsO}_3)_2$ sa prakticky už nepoužívajú.

Arzénové preparáty sú účinnými žalúdočnými jedmi pre hmyz, avšak majú tú nevýhodu, že sú veľmi toxické aj pre človeka a dobytok.

Arzeničenany s 5-mocným As majú menšiu insekticídnu účinnosť ako arzenitany s 3—mocným As, avšak dáva sa im prednosť, pretože sú voči rastlinám menej toxické.

Zaujímavé je pozorovanie, že rezistencia hmyzu voči As stúpa so stúpajúcim obsahom glutatiónu v tele, ktorý pôsobí ako detoxikátor. O insekticídnej účinnosti As-preparátov podáva dôkaz novšia práca Ole Hammera a Endela Karmoa (C. A. 1949, 344), ktorí zistili, že smrtiaca dávka LD₅₀ pre včelu je 0.39—0.19 γ Pb₃ (AsO₄)₂.

Z ostatných anorganických insekticídov majú väčší význam BaCl₂.2H₂O (proti nosatcovi repy cukrovej), fluorid sodný NaF a fluorokremičitany sodný Na₂ SiF₆, barnatý BaSiF₆ a zinočnatý Zn Si F₆. V USA používa sa na postrek ovocných stromov aj kryolit Na₂ AlF₆.

Pôsobenie menovaných fluorových žalúdočných jedov spočíva údajne na mineralizácii fyziologicky dôležitého vápnika v bunkách a tkanive jeho vysrážaním v podobe nerozpustného fluoridu vápenatého CaF₂.

Organické insekticídy.

Omnoho významnejšiu úlohu ako anorganické insekticídy majú dnes už insekticídy organické.

Príčinou tohto vývoja je predovšetkým skutočnosť, že účinné anorganické jedy ako HCN, As₂O₃, P, HgCl₂ a i. sú skoro výlučne jedmi bumečnými, ktoré sa vyznačujú prudkým účinkom na protoplazmu každej živej bunky a teda nespecifickým účinkom na rôzne druhy živočíchov a na človeka.

Naproti tomu organické látky dovoľujú veľmi špecifické zásahy na životne dôležité centrálne živočícha, napr. na jeho nervovú sústavu. V dôsledku toho klesnú smrtiace dávky mnohonásobne a dá sa pomýšľať na dezinsekcii v priestoroch, ktoré sa predtým pokladali za neprekonateľné.

Na ilustráciu uvedeného stačí uviesť, že napr. smrtiaca dávka DDT pre muchu domácu je asi 10⁻¹² g, teda asi miliónkrát menšia, ako je smrtiaca dávka (LD₁₀₀) arzeničenanu olovnatého pre včelu.

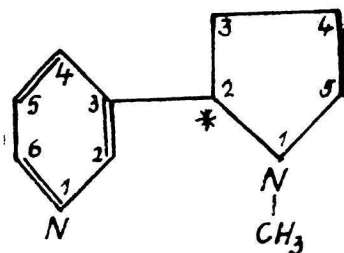
V známom toxikologickom meradle vyjadrená smrtiaca dávka DDT pre muchu domácu je nepredstaviteľne malá, totiž 0,00001 mg/l kg živej váhy.

Je teda celkom prirodzené a správne, že zraky výskumcov sa v posledných desiatich rokoch uprely na hľadanie nových a stále dokonalejších organických insekticídov.

Organické insekticídy prírodné.

Historicky boli objavené najprv a využívané niektoré prírodné insekticídy z rastlín, ktoré sú ešte aj dnes dôležité.

V prvom rade sa uvádza nikotín, 3- (1-metyl-2-pyrrolidyl)-pyridin:



alkaloid z tabakových rastlín *Nicotiana tabaccum* a *N. rustica*.

Ako je známe, čistý nikotín je bezfarebná kvapalina s b. varu 247°C , ktorá sa pod 60°C miesi s vodou v každom pomere.

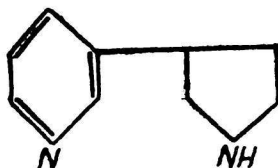
Nikotín má asymetrický uhlík a existuje v prírodnej ľavo-otočivej forme, vo forme pravotočivej a racemickej. Nikotín je prudkým nervovým jedom ako pre hmyz, tak aj pre vyššie živočíchy a pre človeka. Veľmi rýchle sa vstrebáva kožou a musí sa s ním zachádzať veľmi opatrne. I keď má relatívne vysoký b. v., má už za obyčajnej teploty značnú tenziu pary. Je to cenný insekticíd proti voškám a húseniciam a mnohému inému hmyzu hlavne s mäkkým telom.

V praxi sa používa v smesi s minerálnym olejom v podobe postrekových emulzií alebo nasiaknutý do bentonitu v podobe prášku, najviac však v podobe práškov, obsahujúcich nikotínsulfát. Pre vydymovanie skleníkov sa používajú sviečky so značným obsahom nikotínsulfátu. Niekedy sa užíva čiste len poprášenie tabakovým prachom, alkalizovaným $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

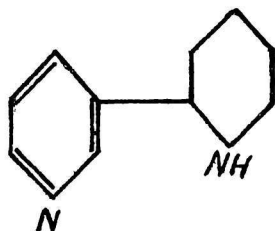
Pri spracovaní tabakového odpodu na nikotín sa musí dávať pozor, aby nedošlo k racemizácii, pretože d-nikotín má v priemere len asi tretinovú účinnosť l-látky.

So stránky výrobnnej je zaujímavé, že nikotín sa dá teraz hospodárne získavať aj z najzriedenejších roztokov pomocou iontomeničov (typu Amberlitov).

Konštitúciu a insekticídnyimi vlastnosťami sa podobá nikotínu ešte celý rad prírodných alkaloidov, z ktorých treba uviesť nornikotín, t. j. 3-(2-piperidyl)-pyridín:



ktorý sprevádza techn. nikotín a *anabazin*, 3-(2-piperidyl)-pyridín:



ktorý získavajú Rusi zo stredoázijskej rastliny *anabasis aphylla*.

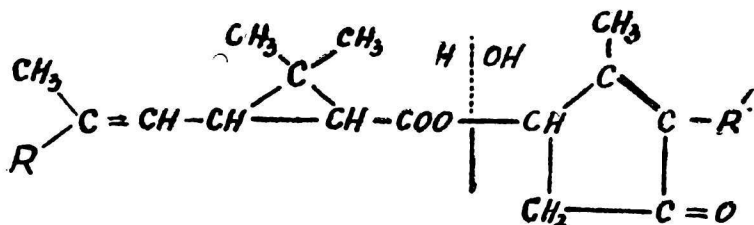
Pyretriny.

Veľký význam nadobudly pyretriny, účinné látky z niekoľkých druhov chrysanthem, predovšetkým z *Chrysanthemum cinerariaefolium*, rastúceho hlavne v teplých krajinách Dalmácie, Kenye a Japonska.

Suchý kvet rastliny, nazývanej tiež krátko pyretrum, obsahuje asi 0,7—1,5% vysoko účinného insekticídu, ktorý sa označuje ako pyretrín. Vďaka skvelým prácam Ružičku, Staudingera, La Forgea, Hallera, Gilama a Westa, ako aj niektorých ďalších bádateľov, bol technický pyretrín rozpitvaný a jeho jednotlivé zložky boli pripravené synteticky.

Podľa dnešného stavu obsahuje pyretrín 4 estery veľmi podobnej konštitúcie.

Formuly pre jednotlivé zložky odvodíme najlepšie zo spoločnej formuly:



substitúciou podľa schémy:

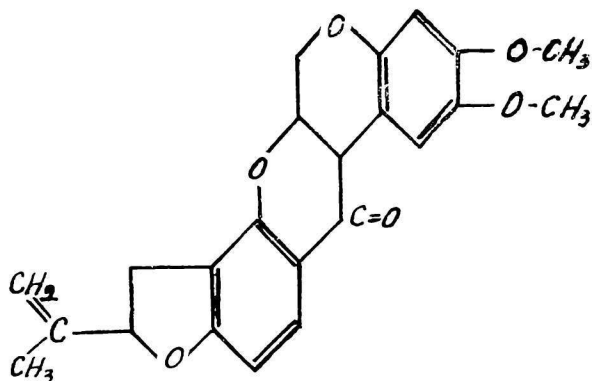
	R	R'
pyrethrin I	CH ₃	-CH ₂ -CH=CH-CH=CH ₂
pyrethrin II	CH ₃ -OOC-	-CH ₂ -CH=CH-CH=CH ₂
cinerin I	CH ₃	-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
cinerin II	CH ₃ -OOC-	-CH ₂ -CH=CH-CH ₃

Pyretriny a cineriny sú typickými kontaktnými insekticídmi s okamžitým účinkom. Smrtiaca dávka pre muchu je asi 3×10^{-7} g.

Pre vyššie živočíchy sú prakticky neškodné, pretože pri orálnom použití sa rozložia v zažívacom trakte na neškodné produkty. Injekcia do krvi by však spôsobila smrť.

Voči rastlinám nemajú pyretriny (a cineriny) vôbec fytotoxický účinok a sú preto vhodné na ochranu najcitlivejších rastlín. Nevýhodou pyretrinu je jeho veľká citlivosť voči svetlu a kyslíku, ktorých vplyvom sa rozkladá.

Ďalším významným prírodným insekticídnom je *rotenon*, ktorý je účinnou látkou tzv. derisových preparátov. Získava sa z koreňov leguminóznej rastliny *Derris elliptica* a má pomerne složitú konštitúciu:



V molekule rotenonu je centrálné dihydro γ — pyronové jadro, kondenzované na jednej strane s izopropenyldihydrobenzofuranom a na druhej strane s dimetoxybenzodihydropyranom. Insekticídne a fyziologické vlastnosti rotenonu podobajú sa vlastnostiam pyretrinu s tým rozdielom, že insekticídny účinok rotenonu je značne pomalší.

K a r b o l i n e u m.

Prechodom od prírodných insekticídov k insekticídnom syntetickým sú minerálne a dechtové oleje, ktoré sa vo veľkej miere používajú v podobe vodných emulzií pod názvom stromové karbolineum k dezinfekcii stromov. Pretože uvedené emulzie majú aj značnú fytotoxicitu, používajú sa len za vegetačného pokoja.

Pozoruhodné sú nové, teraz už potvrdené výsledky výskumu viedenského bádateľa F. Berana o insekticídnom účinku karbolinea (Öster. chem. Ztg., 1949, str. 131). Uvedený autor dochádza k záveru, že insekticídny účinok karbolinea spočíva predovšetkým vo vniknutí oleja do tela hmyzu, kde pôsobí rozklad tkaní. Pomerne malý význam pripisuje upchávaniu vzdušnic hmyzu a pôsobeniu karbolinea ako dýchacieho jedu.

V súhlase s uvedenými názormi rozhoduje o účinnosti karbolinea, pri rovnakej akosti použitých olejových frakcií, množstvo oleja, ktoré emulzia vylučuje na 1 cm². Príliš dokonalé emulzie

s malým povrchovým napätím stečú a vytvoria len veľmi tenký film, ktorý má malý účinok. Striekaním stromov pri nízkych teplotách dosahuje sa omnoho vyšší účinok, pretože emulzia primrzá a nesteká.

Tak napr. bol insekticídny účinok postreku 2%-nou emulziou pri -10°C 100%-ný, kdežto pri $+14^{\circ}\text{C}$ bol len 25%-ný.

Ako z uvedeného príkladu plynie, treba pri používaní insekticídov hľadať a uplatňovať aj optimálne fyzikálne podmienky, aby sa najmenším množstvom insekticídu dosiahol 100%-ný účinok.

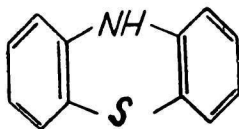
Organické insekticídy syntetické.

Podľa súčasného stavu našich znalostí o insekticídnych prostriedkoch možno s určitosťou tvrdiť, že je to skupina organických syntetických látok, ktorá je povolaná na to, aby rozriešila hlavné problémy ochrany rastlín. Pritom musíme si byť vedomí toho, že tieto problémy nebudú pravdepodobne nikdy rozriešené definitívne, avšak naše umenie bojovať s armádou hmyzu, do ktorej patria takmer dve tretiny všetkých živočíšnych druhov (v počte asi 100.000), bude sa stále zdokonaľovať a straty, ktoré sú spôsobené na kultúrnych rastlinách, budú sa stále zmeňovať.

Načrtnúť vývoj organických syntetických insekticídov je mimoriadne veľkou úlohou, lebo počet navrhnutých, vyrobených, patentovaných a skúšaných látok ide do tisícov. Postačí poukázať len na okolnosť, že jedna z amerických firiem vyskúšala v posledných desiatich rokoch 12.000 slúčenín, z ktorých sa len 10 osvedčilo a zaviedlo.

Obmedzíme sa preto len na látky, ktoré nadobudly hospodársky význam a ktoré teraz ovládajú trh.

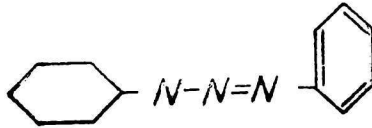
Predovšetkým treba uviesť snahu v USA nahradiť arzénové prípravky organickým žalúdočným jedom. Roku 1934 zaviedli tam v značnej miere thiodifenylnamin (fenthiazin):



ktorý sa však neudržal, lebo je nestály a rozkladá sa hlavne na svetle. Dnes sa tento prostriedok užíva úspešne ešte proti črevným parazitom oviec a koní.

V priebehu ďalších rokov prihlásili vo Veľkej Británii a USA na patentovanie rad insekticídov na báze organických rhodanidov $\text{R-S-C}\equiv\text{N}$ a izorhodanidov $\text{R-N}=\text{C}=\text{S}$, ale nedosiahli prenikavý úspech.

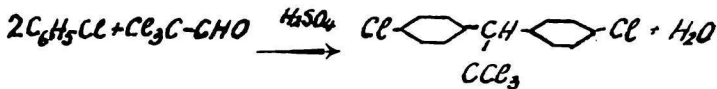
V laboratóriách I. G. (Höchst) potom objavili insekticídny účinok diazolátov, z ktorých sa údajne osvedčil — u nás neznámy — kontaktný jed proti lesným škodcom fenyl diazopiperidin:



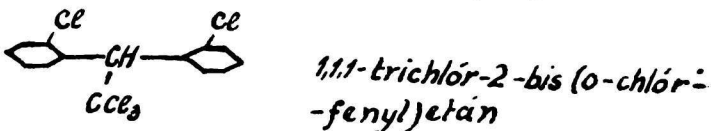
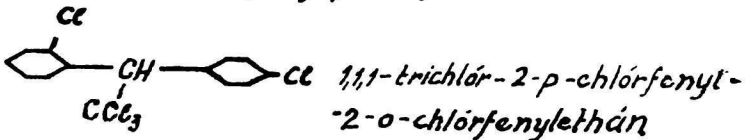
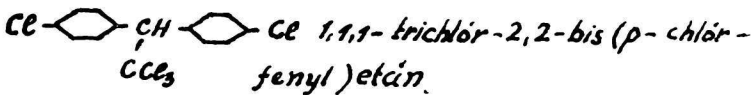
Veľmi špecifický žalúdočný jed objavili potom aj v Nemecku, a to 1, 3, 6, 8--- tetranitrokarbazol, ktorý pôsobí znamenite, avšak špecificky len proti húseniciam obaľača révového. Tento preparát (níresan) sa výhodne mieša s bázičným oxychloridom a dosahuje sa súčasne insekticídny a fungicídny účinok.

Medznikom vo vývoji insekticídov je však rok 1940, keď švajčiarska firma I. R. Geigy A. G. v Bazileji prihlásila na patentovanie kontaktný insekticíd DDT (dichlórdifenyltrichlóretán), ktorý objavil jej chemik Dr. Paul Müller. Za tento objav a životné úsilie, ktoré k nemu viedlo, odmenili ho po vojne Nobelovou cenou. Vynikajúce vlastnosti tohto kontaktného insekticídu čoskoro všestranne uznali a s prenikavým úspechom použili ako v ochrane rastlín, tak v boji proti nepohodlným a nebezpečným parazitom, akými sú amofeles a voš šatná, ktoré prenášajú maláriu, resp. škvrnatý týfus.

Ako je známe, vyrába sa DDT kondenzáciou chlórbenzénu s chloralom (tiež chloralalkoholátom alebo chloralhydrátom) prítomnosti koncentrovanej kyseliny sírovej podľa rovnice:



Technický produkt nie je látkou jednotnou & obsahuje v podstate tri izomery DDT:



Podľa vzájomného pomeru jednotlivých izomerov a prípadných nečistôt má rôzny bod tuhnutia.

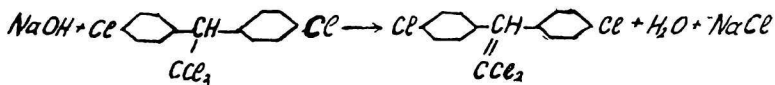
Dobry technický produkt je biela, kryštalická a krehká látka, trochu voskovitého omaku a má bod tuhnutia blízko 90°C. V tom prípade obsahuje 70-75% najúčinniejšieho p=p' izomeru, ktorý tvorí biele ihličky, čo majú bod topenia pri 108-109°C.

V praxi sa používa DDT v podobe jemných práškov, ktoré vznikajú riedením DDT rôznymi silikátovými plnidlami (najčastejšie talkom), alebo v podobe pravých roztokov a vodných emulzií k postreku. Pre zvláštne účely dezinfekcie rôznych priestorov (obytných miestností, vagónov, kabín lietadiel atď.) používajú sa tiež tzv. aerosolové bombičky, ktoré nie sú ničím iným, než tlakovými oceľovými fľašami, ktoré obsahujú roztok niekoľkých desiatin % DDT v komprimovanom freone (CF₂Cl₂), prípadne v smesi freonu s inými menej prechádzajúcimi rozpúšťadlami. Pri otvorení ventilu uniká z bomby zvláštnou prúdnicou hmľa roztoku DDT vo freone, ktorá po búrlivom vyparení rozpúšťadla zanecháva aerosol DDT.

Vo všetkých prípadoch sa dosahuje znamenitý insekticídny účinok, vďaka nepredstaviteľne malej letálnej dávke radu 10⁻¹²g. DDT je typickým nervovým jedom. Pôsobí pomaly, často až po mnohých hodinách a poskytuje dlhodobú ochranu pred hmyzom, ktorá trvá po niekoľko týždňov, ba aj mesiacov. Čas ochrany kolíše silne podľa toho, aký silný bol nános DDT, ako sa zachytil na podklade, aký je stupeň zaprášenia atď.

Do tela hmyzu vnika DDT chodidlami a šíri sa rozpustený v lipoidoch endoneurálnej lymfy po nervoch, až zachváti celú nervovú sústavu a hmyz hynie v tremore.

DDT je chemicky veľmi stály, ak odhladneme od odštiepovania HCl v alkalickom prostredí podľa rovnice:



a preto nedochádza v tele k fermentatívnemu odbúraniu a pre intoxikovaný hmyz už nielo záchrany a zotavenia, ako je to napr. pri pyretru.

Mechanizmus kontaktného účinku DDT bol predmetom zvláštnej pozornosti bádateľov.

V r. 1944 uverejnili P. Lauger, H. Martin a P. Muller v Helv. Acta Chem. (str. 828) teóriu o účinku DDT, ktorá sa dá shrnúť stručne v postuplatoch:

1. trichlórmetrylová skupina spôsobuje rozpustnosť v lipoidoch a umožňuje preniknúť do tela epicuticulou, ktorá je bohatá na lipoidy;

2. nositeľom toxických vlastností sú chlórphenylové skupiny.

Túto teóriu doplnil v tom istom roku H. Martin a R. L. Wain (Nature. 154/1944, 512) domnienkou, že účinok DDT spočíva v ľahkom enzymatickom odštepovaní HCl vo vnútri nervových buniek.

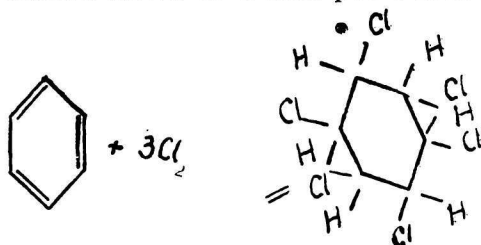
S odstupom času a vo svetle skúšok s rôznymi analogmi DDT prevládol teraz názor, že pôsobenie DDT je hodne špecificky viazané na celú molekulu DDT. Čo sa týka chemizmu účinku, spoznalo sa, že podobne, ako iné nové kontaktné insekticídy, napr. organické fosfáty, spôsobuje ireverzibilnú denaturáciu cholinesterázy a tým skazu individua. Tento chemizmus predpokladá, že nervový systém hmyzu je cholinergický, to znamená, že nervový pupod je spôsobovaný cholinacetátom a zrušený zmydlením cholinacetátu pomocou cholinesterázy.

Skutočnosť, že účinok DDT je viazaný veľmi špecificky na jeho celú molekulu, vyplýva z toho, že z rôznych derivátov difenyltánu majú radove rovnaký alebo lepší účinok než DDT len látky, ktoré sú mu veľmi blízke, ako 1,1,1-trichlór-2,2-bis-(p-fluorfenyl)etán a tzv. „metoxychlór“ (Dupont), ktorý je 1, 1, 1 trichlór-2,2-bis (p-metoxifenyl) etánom.

Čoskoro po objavení DDT objavili v r. 1941 vo Francúzsku a krátko nato nezávisle u I. C. I. v Anglicku ďalší kontaktný insekticíd s fantastickou účinnosťou. Bol to 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlór-cyklohexán (HCH), nazývaný stručne aj benzénhexachlorid (BHC).

Technicky BHC je smesou rôznych izomerov, ktoré majú spoločnú sumárnu formulu $C_6H_6Cl_6$. Najúčinnjší je tzv. γ -izomer, od ktorého sa odvodzuje anglické obchodné označenie „gammaxane“ pre BHC.

Benzénhexachlorid je biela kryštalická látka a pripravuje sa pomerne ľahko adíciou chlóru na benzén podľa rovnice:



a touto cestou ho pripravil už Faraday.

Vývoj názorov na konštitúciu BHC je veľmi poučný a jeho poznanie pre správnu predstavu o tomto insekticide je nevyhnutné. Pomerne skoro sa poznalo, že technický BHC obsahuje 2 izomery α a β a Matthews (Soc. 59,166) podal už v minulom storočí návod na ich delenie destiláciou vo vodnej pare. R. 1912 dokázal

van Linden (B. 45, 236) v peknej štúdií, že zdĺhavé delenie α a β izomerov podľa Matthews a je nedokonalé a pripravil obidva tieto izomer γ a v nečistom stave a vo veľmi malom množstve ešte však pokročil omnoho ďalej a izoloval z technického BHC ďalší izomer γ a v nečistom stave a ν_0 veľmi malom množstve ešte štvrtý izomer δ .

Čo sa týka konštitúciu BHC izomerov, vyslovil názor, že po návrhu Wernerovom možno chápať cyklohexánový kruh ako rovinný útvar a že izomeria BHC je spôsobená rôznou polohou chlórových atomov nad alebo pod rovinou cyklohexánového kruhu.

Potom sa nad BHC uzavierajú dejiny takmer po 30 rokoch. Ale objavom jeho vynikajúcich insekticídnych vlastností roku 1941 ožil opäť záujem o túto látku.

Najprv bolo zdokonalené obťažné delenie známych izomerov, ktoré jednotlivé a v čistom stave pekne kryštalujú v čistých, bezfarebných kryštalloch, ktoré sú skoro bez zápachu.

Presné body topenia jednotlivých izomerov sú:

α —158°C

β —305-308°C

γ —114°C

δ —136-138°C.

V ďalšej etape vyskúšali (hlavne v Anglicku) insekticídne pôsobenie jednotlivých izomerov a zistilo sa, že najväčšiu účinnosť vykazuje γ -izomer. Táto preyšuje asi 5—10 krát účinnosť DDT.

Ak označíme insekticídnu účinnosť γ -BHC hodnotou 100, potom môžeme účinnosť ostatných vyjadriť prehľadne v percentách.

Typickým priemerom účinnosti sú napr. výsledky, získané na chrobákov z čelade potápnikov (*tribolium confusum*).

Zistily sa hodnoty:

α —BHC účinnosť 0

β —BHC účinnosť 2

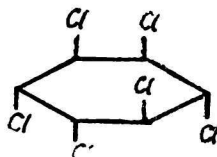
—BHC účinnosť 100

δ —BHC účinnosť 59

(Chem. and. Ind., 1946. 399.)

V r. 1947 izolovali K. C. Kauer, R. D. Du Vall a F. N. Alquist z techn. BHC ďalší izomer, ktorý označili písmenom Σ a otázka po počte a možných konfiguráciách izomerov dostala nový podud. Nový izomer Σ má bod topenia 219°C a nevykazuje prakticky nijaké insekticídne vlastnosti.

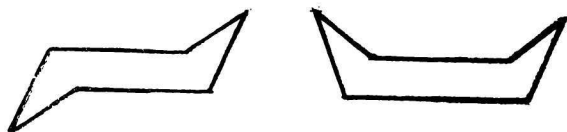
Otázka izomerie BHC bola zatiaľ rozhodnutá analogiou k izomerii inozitov, t. j. 1, 2, 3, 4, 5, 6 hexahydroxycyklohexánov a podľa toho sa pripúšťala existencia ôsmich priestorových izomerov a izomer s konfiguráciou:



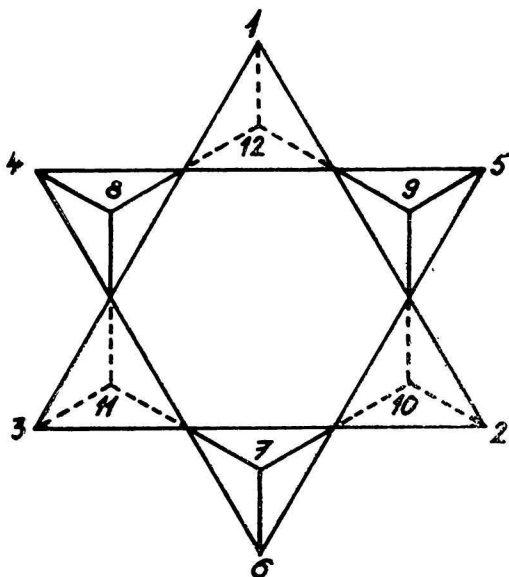
mal existovať v podobe dvoch optických antipódov, lebo je molekulárne asymetrický.

Pokusy, prísúdiť jednotlivým BHC-izomerom určité konfigurácie, boly len pracovnými hypotézami.

Až prihliadnutím k výsledkom röntgenografického vyšetrenia štruktúr β - $C_6H_6Cl_6$ a β - $C_6H_6Br_6$ (Dickinson & Bilicke, I. A. C. S. 1928, str. 764) a γ - $C_6H_6Cl_6$ (Bijvoet 1948, C. A. 1949, str. 2838), dosiahol sa rozhodný pokrok zistením, že cyklohexánový kruh je pravidelne poprehýbaný a to v rozpore ako s dosiaľ predpokladaným rovinným kruhom, tak so staršou Sachse-Mohrovou teóriou o lodičkovej a stoličkovej forme cyklohexánového kruhu



Vo svetle tohto poznatku sa odvodzujú teda dnes BHC-izomery rôznym obsadením valencií 1—12 na nasledujúcom modeli:



Tým dospejeme k trinástim izomerom, z ktorých tri javia molekulárnu asymetriu a existujú v optických antipódoch.

Je zaujímavé spomenúť v tejto súvislosti krásne práce S. J. Cristola z r. 1949 (I. A. C. S. 1949, str. 1894). Autor, vychádzajúc ■ predpokladu, že α -BHC zodpovedá konštitúciou zmienenuému už štíepiteľnému inozitu, pripravil na základe rôznej rýchlosti dehydrochlorácie obidvoch anipódov aktívnou bázou (brucínom) pomerne veľmi čistú pravotočivú složku so špecifickou rotáciou $(\alpha) > 120^\circ$ a s bodom topenia 128—132°C.

A na koniec tejto kapitoly ešte niečo analytického a praktického o BHC. Otázku na složenie technického BHC bolo zvlášť ťažko zodpovedať a problém bol exaktne rozriešený až analýzou ultračervených absorbných spektier a rozdeľovacou chromatografiou, ktoré dovolily určiť všetky štyri hlavné izomery techn. BHC, ktorý máva složenie okolo 70% α , 5% β , 12% γ , 7% δ a 6% iné.

Pomer jednotlivých složiek dá sa do istej miery ovplyvňovať intenzitou ultrafialového osvetlenia, teplotou a katalyzátormi. Vysoký obsah γ -izomeru je pre prax veľmi žiaduci. BHC je teraz už dobre zavedený a hojne užívaný insekticíd, okrem iného aj proti insektom, ktoré žijú zemi, ako sú drátovce, pandravy a pod. Jeho všeobecnému rozšíreniu prekážajú len dve vlastnosti:

1. zápach technického produktu, ktorý prechádza aj do niektorých plodov (zemiaky) a takto ich denaturuje a

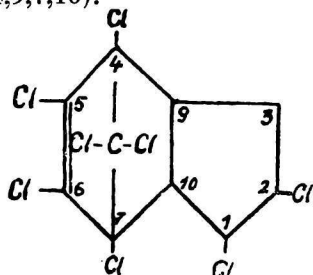
2. nepriaznivý vplyv BHC, resp. trichlórbenzénu, ktorý z neho vzniká v pôde dehydrochloráciou, na niektoré mladé kľúčiacie rastlinky, pri ktorých bol pozorovaný atypický vzrast, abnormálna mitóza, polyploidita a fragmentácia chromozómov (C. A. 1949, str. 6702).

Zdá sa však, že menované závady techn. BHC budú sa môcť odstrániť výrobou desodorizovaného produktu vysokým obsahom γ -izomeru.

Okrem DDT a BHC dosiahly Spojených štátoch značné rozšírenie ešte dva vysokochlórované uhľovodíky.

Sú to „Toxaphene“ a „Chlordane“.

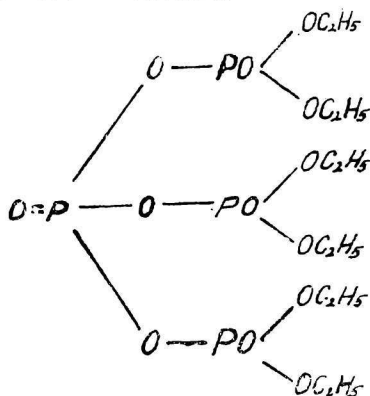
Prvý je chlórovaným kampfenom s priemerným empirickým složením $C_{10}H_{10}Cl_8$ a druhý 1,2,3,4,5,6,7,8,8-octachlór-4, 7-metylenhexahydroinden (1,2,4,9,7,10).



Kapitulu o insekticídoch nemôžeme uzavrieť bez poukazu na najnovšie vysokoúčinné, ale i pre človeka nadmieru toxické organické fosfáty.

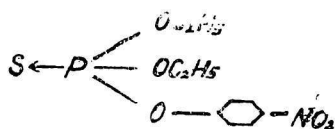
Ako je známe, objavil sa zásluhou J. Schradera za vojny na nemeckom trhu prvý organický fosfát. Bol to známy Bladan, ktorý mal byť náhradou za nedostupný nikotín.

Podľa názoru J. Schradera bol účinnou složkou Bladanu hexaetyltetrafosfát nasl. konštitúcie:



Hexaetyltetrafosfát podľa povojnových výskumov v USA (Ind. & Eng. Chem., 1948) je smesou etylmetafosfátu a tetraetylpyrofosfátu, ktorému patrí prudký, kontaktne-insekticídny účinok.

V dôsledku ľahkej hydrolyzovateľnosti klesá však účinnosť tetraetylpyrofosfátu veľmi rýchle (za niekoľko hodín) na nulu. Hľadala sa preto stabilnejšia látka a výsledkom tohto úsilia bol p-nitrofenyldietylthiofosfát:



ktorý pod značkou „E 605” (Nemecko) a „Parathion” (USA) je hotový dobyť si trhy. Organické fosfáty sú zvlášť významné tým, že nastolily éru tzv. systemických jedov, ktoré vstupujú do rastlinného tela, kde sú transportované šťavami a prepožičiavajú rastlinám účinnú ochranu proti žravému a savému hmyzu po dost dlhý čas niekoľkých dní, než sa rozložia enzymatickými pochodmi.

Ako systematický jed vynikol hlavne anglický Pestox 3, ktorého účinnou látkou je anhydrid kyseliny bis-dimetylaminofosfornej.

Pozoruhodnou poslednou správou z odboru systemických jedov bolo oznámenie z Cambridgeského laboratória pre fyziolo-

giu hmyzu (Nature, 1950, č. 4195, str. 493), že fluoroctan sodný $F-CH_2-COONa$, používaný ako prudký rodentocíd, má známejšie vlastnosti ako systemický jed proti voškám. Jeho účinok je naozaj fantastický, ako vysvitá z porovnania s Pestoxom 3 v nasledujúcej tabuľke (pre vošku *Aphisfabae*):

Minimálna koncentrácia, ktorá 100%-ne zabíja	$F-CH_2-COONa$	Pestox 3
Kontaktný účinok	0,001 % (obj.)	0,03
Systemický účinok mg na 400 g piesku	0,1	12
Systemický účinok vo vodnej kultúre	0,00005	0,0025
Koncentrácia v rastline mg na 1 kg rastl. tkane	1	100

Pred použitím $F-CH_2-COONa$ v ochrane rastlín treba zatiaľ varovať, pretože chýbajú ďalšie skúsenosti a látka má proti sávcam až neuveriteľnú toxicitu, ktorá napr. u potkana ($LD_{50} = 0,22$ mg/l kg) prevyšuje 20krát toxicitu strychnínu.

Fumiganty.

Kvôli úplnosti treba uviesť ešte dôležitú skupinu insekticídov, používaných k dezinfekcii vydymovaním.

Patria sem látky plynne, ale aj kvapalné a pevné, pokiaľ majú dostatočne vysoké napätie pár.

Najužívanejšími látkami sú:

Kyanevodík HCN

Sírouhlík CS_2

Etylénoxyd CH_2-CH_2



Metylbromid CH_3Br

1, 1-dichlór-1-nitroctán Cl_2C-CH_3



Chlórpicrin Cl_3C-NO_2 (málo užívaný)

Propylendichlorid $CH_3-CHCl-CH_2Cl$

Trichlóretylén $CHCl=CCl_2$

Acetyléntetrachlorid $CHCl_2-CHCl_2$

Akrylonitril $CH_2=C-CN$

Trichlóracetonitril CCl_3-CN

Dichlórdietyléter $O \begin{array}{l} \swarrow CH_2-CH_2Cl \\ \searrow CH_2-CH_2Cl \end{array}$

Hexachlóretán CCl_3-CCl_3

Tetrachlórmetán CCl_4
 Etyléndichlorid $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$
 Paradichlórbenzén $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
 Naftalén C_{10}H_8

Fungicídy.

Ďalšou dôležitou kapitolou ochrany rastlín sú fungicídy, ktoré majú poskytnúť kultúrnym rastlinám ochranu pred parazitárnymi hubami (plesňami), ktoré väčšinou infiltrujú do rastlinného tela pri klíčení semena alebo pri poranení hmyzom.

Skupina fungicídov nie je taká bohatá na počet preparátov, ako skupina insekticídov, ale ochrana rastlín dosiahla práve na tomto poli svoje prvé veľké úspechy.

Stačí pripomenúť len morenie obilnej siatby, ktoré po roky opakované doslova vyčistilo naše obilné polia.

Používané moridlá sú založené prevažne na ortuťnatých slúčeninách, pôsobiacich univerzálne proti všetkým obilným plesňam. Obecný vzorec akt. ortuťnatých slúčenín je $\text{R}-\text{Hg}-\text{X}$, v ktorom R býva najčastejšie skupina arylová (napr. fenylová) alebo tiež alifatická (napr. $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) a X aniont organickej alebo anorganickej kyseliny, najčastejšie aniont kys. octovej $\text{CH}_3-\text{COO}'$, mliečnej $\text{CH}_3-\text{CHO}-\text{COO}'$, fosforečnej PO_4''' , soľnej Cl' a bromovodíkovej Br' .

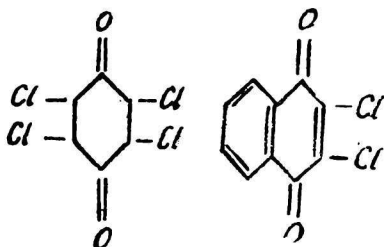
Najviac užívanou slúčeninou je stále ešte klasický fenylyceriariacetát $\text{C}_6\text{H}_5-\text{HgOOC}-\text{CH}_3$.

V novšom čase sa prejavuje zreteľne snaha nahradit ortuťnaté moridlá moridlami bez ortuti.

Uspokojivé výsledky dosiahly sa chlórovanými derivátmi chinónu Spergonom a Phygonom:

Spergon = tetrachlórbenzochinon:

Phygon = 2,3-dichlór-1,4-naftochinon:



Chlórované a nitrované deriváty benzénu sú účinné len proti niektorým druhom húb. Tak napr. pentachlórinitrobenzén (Tritisan) účinkuje zo známejších húb len proti mazľavej sieti pšeničnej (*Tilletia tritici*).

Niektoré deriváty, ako napr. 2,4,5-trichlórfenolát cinočnatý (Dow 9B), majú dobrý fungicídny účinok, ale aj značnú fytotoxicitu.

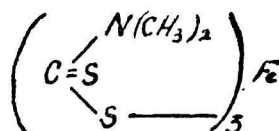
Vcelku sa dá povedať, že otázka bezortuňnatých moridiel je ešte stále otázkou otvorenou.

Doménu fungicídnych postrekov zelených rastlín ovláda ešte i dnes klasická Bordeauxská smes z modrej skalice a vápna, avšak začínajú sa rastúcou mierou užívať továrensky pripravené štandardizované meďnaté prípravky, ktoré obsahujú bázičky oxychlorid meďnatý $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, bázičky uhličitan meďnatý $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ a jemný kyslíčnik meďný Cu_2O .

S meďnatými slúčeninami vstúpili úspešne do súťaže organické fungicídy, odvodené od kyseliny dithiokarbaminovej, ktoré sa osvedčujú hlavne v ovocinárstve. Sú to:

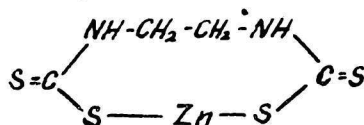
dimetyldithiokarbamat

železitý:

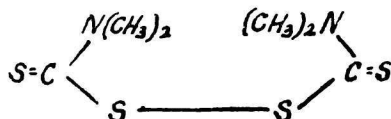


etylénbisdithiokarbamat

zinočnatý (alebo sodný):



tetrametyldithiuramdisulfid:



Na konci tejto kapitoly treba upozorniť ešte na významnú rolu elementárnej síry a polysulfidov vápnika a bárya, ktoré sa osvedčili ako v boji proti niektorým plesniam, tak v boji proti určitým druhom hmyzu (roztočom). S hľadiska šetrenia surovín treba odporúčať pri tejto príležitosti zvýšené používanie postrekov koloidálnou sírou.

Zaujímavý je ešte fungicídny účinok organických rhodanidov, z ktorých sa údajne dobre osvedčil 2,4-dinitrofenylrhodanid (Bayer, 2317 W, Nirit), ktorému sa pripočíta aj istý hormonálny účinok. Paradajky a vína réva ostávajú po postreku zriedenou suspenziou 2,4-dinitrofenylrhodanidu dlhšie zelenými, plody vykazujú väčšiu cukornatosť a lepšie dozrievajú. Preparát Nirit je určený hlavne na ochranu jabĺk pred Fusikladiom.

Týmto môžeme uzavrieť náš stručný prehľad o ochrane rastlín pred parazitnými hubami a obrátiť sa k poslednému úseku z ochrany rastlín, totiž k boju proti burine.

Selektívne herbicídy.

Boj proti burine je veľmi významnou súčasťou poľnohospodárskych prác a jeho zdokonalenie nadobúda v súvislosti s pokračujúcou mechanizáciou poľnohospodárskych úkonov zvláštnu dôležitosť.

V novšom čase prejavuje sa v ničení buriny stále väčšia snaha nahradiť ľudskú prácu chemickými prostriedkami, tzv. selektívnymi herbicídmi.

Pod pojmom selektívnych herbicídov rozumieme prostriedky, ktoré ničia burinu a nepoškodzujú kultúrne rastliny.

V súčasnosti používa sa v boji proti burine s úspechom už celý rad viac alebo menej selektívnych herbicídov, ktoré sú vyrábané chemickými továrňami vo veľkom meradle.

Pozastavme sa hneď na počiatku tejto kapitoly na chvíľu pri otázke: Ako je to so selektivitou herbicídov?

Treba si uvedomiť, že selektívnosť herbicídov nespočíva v kvalitatívne špecifickom účinku chemických slúčenín proti burine, ale v dômyselnom využití mnohých selekčných činiteľov, ktoré nakoniec pôsobia selektívne vyníčením buriny daným prostriedkom bez poškodenia pestovanej rastliny.

Rozhodujúci význam pripadá väčšinou nasledujúcim selekčným činiteľom:

1. koncentrácií a množstve použitého herbicídu,
2. veku rastlín, resp. ich vývojovej fáze,
3. klimatickým pomerom (sucho, vlhko),
4. fyzikálnym podmienkam, aplikácií herbicídov, ako zamiešanie do pôdy, poprášenie, postrek, event. použitie zmáčadiel a pod.

Správnou voľbou všetkých selekčných činiteľov môžeme dosiahnuť veľkú selektívnosť v ničení buriny a naopak, nesprávnou voľbou spolupôsobiacich činiteľov alebo nenastane žiadaný účinok herbicídov, alebo dokonca nastane škodlivý účinok na užitočnú rastlinu a burina rastie ďalej.

Pekným a názorným príspevkom k analýze selektívneho pôsobenia herbicídov je práca L. Opatowského a Alice M. Christensenovej z r. 1948 (Bull. Math. Biophysics 10, 57—61 (1948); C. A. 1949, 2727) o pôsobení 2, 4-D-kyseliny.

Kyselina 2, 4-dichlórfenoxyoctová má, ako je známe, povahu syntetického auxinu a pôsobí v malých dávkach stimulačne, vo väčších dávkach herbicídne a to celkom neselektívne voči takmer všetkým rastlinám.

Ako teda dochádza k selektívnemu účinku?

Menovaným autorom podarilo sa odvodiť a poľnými pokusmi potvrdiť matematickú formulu pôsobenia 2, 4-D-kyseliny na rastlinu. Vychádzajú z predpokladu, že 2, 4-D-kyselina pôsobí na citlivé časti rastliny (terčíky), ktoré majú rozmer $S \text{ cm}^3$. Ak je potom objem molekuly 2, 4-D-kyseliny $M^3 \text{ cm}^3$, koncentrácia postreku C (počet molekúl na 1 cm^3), objem postreku vstrebaného jednou rastlinou $V \text{ cm}^3$ a objem rastlinného tela, prestúpeného rezáčkou herbicídu $R \text{ cm}^3$, potom je pravdepodobnosť zasiahnutia citlivej, t. j. vitálnej časti rastliny molekulou 2, 4-D-kyseliny daná formulou:

$$P \approx 1 - e^{-\frac{VCS}{RM}}$$

Táto formula je kvalitatívne v súhlase obecným očakávaním, že pravdepodobnosť zásahu citlivého centra rastliny vzrastá s množstvom použitého činidla ($V \cdot C$) veľkosťou tohto citlivého centra (S) a znižuje sa, naopak, so vzrastajúcim objemom (R) intoxikovanej rastliny.

Z formuly jasne vyplýva, že nádej na selektívny zásah herbicídu je len vtedy, keď sa podarí vytvoriť veľký rozdiel v hodnotách pravdepodobnosti zásahu životných centier rôznych rastlín molekulami herbicídu.

Zaujímavá je v tejto súvislosti ešte otázka o veľkosti citlivých centier rastliny s ohľadom na 2, 4-D-kyselinu.

Autori odvodili pre tento objem S hodnoty $3 \times 10^{19} - 2 \times 10^{18} \text{ cm}^3$, čo znamená, že ide o centrá nesmierne malého rozmeru.

I keď uvedenej formule nemôžeme prisudzovať prehnaný význam, ostáva odvodenie predsa len pozoruhodným pokusom, vniknúť biofyzikálnou metódou do mechanizmu selektívneho pôsobenia herbicídov.

Môžeme teda úlohu o selektívnom pôsobení herbicídov uzavrieť asi tak, že selektívne herbicídy v užšom slova smysle dosiaľ vlastne neexistujú, že vždy treba podmienky selektívneho účinku herbicídu najprv nájsť spoločnou výskumnou prácou praktikov aj teoretikov z odboru agronomie, chémie, rastlinnej fyziológie a biofyziky.

Po tomto úvode ostáva nám ešte teraz načrtnúť prehľad herbicídov, ktoré sa v prítomnom čase v praxi alebo vo výskume najviac užívajú.

Pretože dosiaľ neexistuje nijaká systematika herbicídov, rozdelíme si ich pre našu potrebu s komb. hľadiska chemického a rastlinno-fyziologického na:

1. rastlinné jedy anorganické,
2. rastlinné jedy organické,
rastlinné jedy organické s charakterom synt. auxinov.

Z prvej skupiny anorganických herbicídov majú stále ešte veľký význam niektoré jednoduché chemikálie, s ktorými sa dosahuje niekedy dosť selektívny účinok.

Je to zriedená kyselina sírová (obvykle 3%-ná), chlorid sodný (cca 25%-ný), ktoré sú podľa novších pokusov G. F. Warrena (C. A. 43, 2358) celkom dobrými selektívnymi herbicídmi pre plodiny ako kapusta, kel, hrach, cibuľa a repa.

Značne rozšírené je tiež používanie kyseliny sulfaminovej $\text{NH}_2\text{—SO}_3\text{H}$, resp. jej amónnej soli a to samotnej, alebo v kombináciách.

V USA je to napr. herbicíd „Ammate“, ktorý je smesou amidosulfonanu amónneho a chromanu; hodí sa dobre ako selektívny postrekový preparát proti niektorým travinám (quack grass, C. A. 43, 1893).

Menej selektívnymi, ale dosť účinnými herbicídmi sú:

skalica zelená $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

dusičnan meďnatý $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

chlórečnan sodný NaClO_3 (hlavná zložka amer. „Atlacidu“, C. A. 43, 1893).

kyanamid vápenatý CaCN_2 (dusikaťé vápno)

arzenitan sodný Na_3AsO_3 (napr. 10 g v $\frac{1}{2}$ pinte na 100 štvorc. stôp)

síran amónny NH_4SO_4 (pevný, smiešaný s pieskom).

Posledné štyri chemikálie užil novšie A. M. S. Pridham na ničenie púpavy a pod. buriny v trávnikoch. Porovnanie účinku týchto anorganických herbicídov s účinkom 2, 4-D-kyseliny, aplikovanej v koncentrácii 1:1000 a v množstve $\frac{1}{2}$ gal. na 100 štvorc. stôp, dopadlo, pravdaže, celkom v prospech tejto kyseliny, s ktorou sa dosiahol veľmi uspokojivý výsledok (C. A. 43, 2727).

Z anorganických herbicídov treba uviesť ešte kyanatan draselný KOCN , ktorý je v USA známy pod názvom „Aerocyanate“ a používa sa predovšetkým na ničenie záhradníckej buriny (napr. v kombinácii s 2, 4-D-kyselinou na vyničenie buriny v mečíkových záhonoch v množstve 16 lbs/acre, C. A. 43, 5146, 5145).

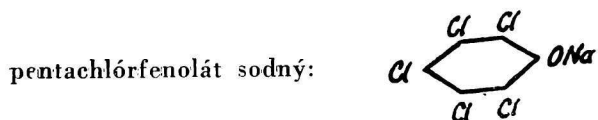
Omnoho väčší význam majú organické herbicídy, s ktorými môžeme dosiahnuť podľa očakávania selektívnejšie zísahy.

Prechodom medzi anorganickými a organickými herbicídmi sú uhľovodíky, s ktorých herbicídnymi vlastnosťami sa v poslednom čase zaoberal I. R. Havis (C. A. 43, 1895), ktorý zistil, že

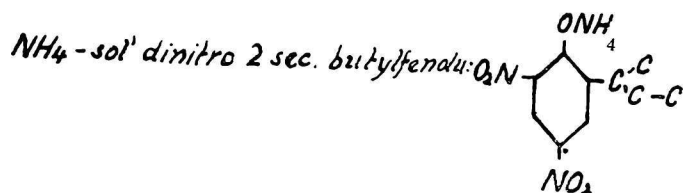
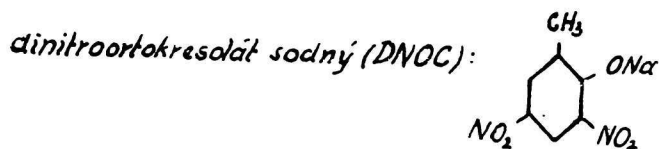
fytotoxicity uhľovodíkov klesá od aromatických cez olefiny k parafínom.

Z organických herbicídov je pomerne najpočetnejšia a najvýznamnejšia skupina chlórovaných, nitrovaných, prípadne súčasne chlórovaných a nitrovaných derivátov.

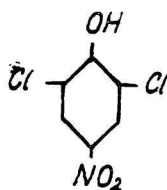
Typickými reprezentantmi tejto skupiny sú:



trichlóracetát sodný: (TCA) $\text{CCl}_3\text{-COONa}$ chlórpicrín: $\text{CCl}_3\text{-NO}_2$.



2,6-dichlór-4-nitrofenol:



Z uvedených slúčenín je pentachlórfenolát sodný a trichlóracetát sodný pomerne neselektívny. Trichlóracetát sodný (TCA) je vhodný viac-menej len na ničenie buriny na neosiatom poli, hlavne pred prvým mrazom (C. A. 43, 5145) 50 lbs/acre.

Chlórpicrín dá sa výhodne použiť na vyčistenie pôdy pred sadením zeleniny (paradajok a zelera). Musí sa to stať dlhší čas pred sadením. Aplikuje sa 2, 5 cm^3 na štvorc. stopu do zeme (C. A. 43, 5145).

Najvýznamnejším herbicídov tejto skupiny je dinitroortokresolát sodný, ktorý v kombinácii s rôznymi zmáčadlami dovoľuje veľmi selektívne zásahy. U nás sú dinitroortokresolové pre-

paráty známe pod menom Racsol (Dynamit-Nobel, nár. podnik) a Nitrosan (Spolok pre chem. a hutnú výrobu), vo Švajčiarsku ako „Stirpan“ (C. A. 43, 8598) a v USA ako „Sinox“ (C. A. 43, 5525).

Z posledných prác o DNC je pozoruhodné oznámenie Švajčiara H. Hänniho z r. 1948, ktorý porovnal herbicídny účinok DNC s účinkom 2, 4-D-kyseliny pri ničení buriny v ovse (C. A. 43, 8598). Ako je známe, osvedčujú sa pre tento cieľ obidve slúčeniny. Podľa oznámenia autora, pôsobenie DNC je však selektívnejšie a dáva lepší výnos zrna a slamy.

V USA súťaží s DNC NH_4 -sol' dinitro-2sec. butylfenolu, známa ako „Dow selective herbicide“ (C. A. 43, 5525).

Zdá sa, že tento herbicíd je tam veľmi rozšírený.

Pre nás je zaujímavá patentová prihláška firmy Schering z r. 1941 (P 701/41), ktorá si nárokuje ochranu selektívneho herbicídu 2, 6-dichlór-4-nitrofenolu, ktorý je údajne v 0,2%-nej suspenzii veľmi účinný a selektívny pri ničení horčice poľnej a kúkoľka. Je údajne účinnejší než DNC a obilné rastliny vôbec nepoškodzuje.

Proti DNC má ako mono-nitroderivát veľké prednosti: nie je výbušný a farbí len veľmi málo.

Je pozoruhodné, že izomerná látka 2, 4-dichlór-6-nitrofenol je oveľa horším herbicídom ako DNC.

Záverom ku kapitole nitrofenolov chcem poukázať na Brit. pat. 573.241 z roku 1945, ktorý chráni užitie kovových solí nitrofenolov v herbicídnych preparátoch. Hlavné sú uvedené soli Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Mn, Si, Pb, Cd, Mo, Tl odvodené od o-, m-, p-nitrofenolu, 2, 4-dinitrofenolu, 3, 5-dinitroortokresolu, 3, 5-dinitro-2 sec. butylfenolu a 2,4-dinitro- α -naftolu (C. A. 43, 5900). Je možné, že niektoré z kovových solí prevládnu nad užívaním sodných a amónnych solí.

I z o p r o p y l—N—f e n y l k a r b a m á t.

Veľmi cenným prínosom k prostriedkom proti burine je uretán-izopropyl—N—fenyلكarbamát, ktorého vynikajúce vlastnosti objavili pri skúšaní herbicídnych vlastností uretánov v r. 1945 Templeman a Sexton (J. Mašková). Ukázalo sa, že uvedený uretán pôsobí ako veľmi selektívny herbicíd proti rôznym travinám (obilia) a nespôsobuje takmer nijakú škodu na širokolistých rastlinách. Pôsobí teda opačne, ako 2,4-D-kyselina. Zvlášť odolný proti izopropyl-N-fenyلكarbamátu je špenát, fazuľa, repa a cibuľa (C. A. 43, 1893).

Zdá sa, že v izo-propyl-N-fenyلكarbamáte objavili veľmi hodnotný selektívny herbicíd. Jeho nevýhodou je azda len jeho malá rozpustnosť vo vode, takže sa musí siahať k rozpustidlám, ako je tributylfosfát + minerálny olej, vodný acetón, vodný izopropylalkohol a pod.

Ostáva nám teraz spomenúť poslednú skupinu selektívnych herbicídov, ktoré majú povahu rastlinných hormónov. Táto skupina herbicídov je v prítomnom čase najviac prepracovaná, lebo sľubuje najväčšie úspechy.

Obmedzíme sa len na stručný náčrtok, lebo dosť podrobný referát o týchto herbicídoch nájdeme v práci J. Maškovej v minuloročnom 5—6 čísle Věstníku Č. A. Z.

Citujem z neho:

Prvý raz upozornili na možnosť selektívne ničiť burinu pomocou regulátorov rastu Slade, Templeman a Sexton v r. 1945, keď uverejnili zprávu o svojom pokuse, vykonanom v auguste 1940 s kyselinou α -naftyloctovou, ktorou na ovsenom poli vyničili horčicu roľnú, pričom ovos neutrpel ani tak silnou dávkou fytohormónu, ako je 25 lbs/acre. Autori potom vyskúšali rad podobných slúčenín a našli, že 2-metyl-4-chlórfenoxyoctová kyselina (metoxon, agroxon) je z nich najúčinnnejšia. Krátko nato podobne veľkú účinnosť dokázali Nutman, Thorton a Quastel pre 2, 4-dichlórfenoxyoctovú kyselinu (2, 4-D-kyselina, chloroxon).

Veľmi účinná je aj 2, 4, 5-trichlórfenoxyoctová kyselina.

Všetky uvedené kyseliny, či už vo forme voľných kyselín alebo vo forme svojich alkalických solí, esterov či amidov, pôsobia veľmi prenikavo na rastliny už v nepatrných koncentráciách.

Slovom, pôsobia v koncentráciách 0,01 % stimulačne, kdežto v koncentrácií približne 10 krát väčšej pôsobia už herbicídne.

V citlivosti rastlín voči meňovaným hormonálnym herbicídom panujú veľké rozdiely pri rôznych druhoch rastlín a pri rovnakom druhu rastlín je citlivosť silne závislá na vývojovej fáze rastliny.

Veľmi citlivé sú širokolisté rastliny, kdežto pomerne málo citlivé sú trávy.

Herbicídny účinok 2,4-D-kyseliny prejavuje sa hlbokými fyziologickými poruchami. Dochádza k chorobnému bujneniu rôznych tkaní, k tvorbe nádorov, praskaniu lodyhy, oslabeniu mechanických pletív a pod. Dýchacie pochody sú rozrušené a asimilácia snížená odbúraním chlorofylu.

Účinok 2, 4-D-kyseliny je celkom neselektívny a až hľadáním vhodných podmienok možno prevádzať selektívne zásahy.

2, 4-D-kyseliny sa prakticky používa ako 0,1—0,2%-ného roztoku k postrekom alebo v podobe prášku na zaprašovanie.

V pôde zotráva kyselina D dosť dlho. Trvanie fytotoxicity v pôdach kolíše od desiatich dní do mnohých mesiacov.

Pre človeka a zvieratá sú menšie dávky 2, 4-D-kyseliny celkom neškodné.

Dá sa teda vcelku povedať, že deriváty fenoxycetovej kyseliny sú veľmi cennými herbicídmi, ktoré sa však dajú odporúčať len po veľmi dôkladne prevedených poľných pokusoch.

Z veľkého množstva nových prác o 2, 4-D-kyseline zasluhuje pozornosť hlavne správa Mc Neala (C. A. 43, 1894, J. Am. Soc. Agron. 40, 1948) o vplyve 2-4-D-kyseliny na amer. federálnu pšenicu, ktorá bola postriekaná a zaprášená touto kyselinou. Výťažky pšenice boli o niečo snižené proti priemeru neošetrovaných kontrol. Zaprášenie škodilo pšenici menej.

Veľmi zaujímavá je tiež práca D. W. Stannifortha a W. E. Loomisa (C. A. 43, 7180 a Science 109, 628, 1949) o vplyve zmáčadiel v 2, 4-D-postrekoch. Z tejto práce je zrejmé, že toxicita postrekov voči obilii a soji prídavkom 0,5% zmáčadla enormne vzrastá.

Prídavok 0,5% zmáčadla snížil napr. výnos raže o 25% proti kontrole bez zmáčadla. Treba teda pri použití 2, 4-D-kyseliny veľkej opatrnosti.

V závere kapitoly o selektívnych hormonálne pôsobiacich herbicídoch považujem za prospešné upozorniť, že v poslednom čase objavili nové skupiny chemických slúčenín s povahou rastových regulátorov.

Podľa oznámenia O. L. Hoffmanna a A. E. Smitha (C. A. 43, 5524; Science 109, 588, 1949) sú to deriváty kyseliny ftalovej, všeobecného vzorca $C_6H_4 CO(NR)COOH$, v ktorom R sa rovná H alebo alkylu a $Ar=2$ -chlórphenyl, 2, 4, 5-trichlórphenyl a 2-hydroxyphenyl.

Menované slúčeniny pôsobia mierne a zriedka usmrcujú rastliny.

Konečne je tu ešte U. S. pat. 2, 468, 075 z roku 1949, ktorý chráni užitie benzthiazolylových éterov ako rastových regulátorov.

Zdá sa, že heteroauxinový účinok nájde sa ešte pri mnohých iných slúčeninách a že nie je dôvod hľadať hormonálne selektívne herbicídy len v okruhu derivátov kyseliny fenoxycetovej.

Týmto som dospel na koniec svojho prehľadu o látkach, používaných v ochrane rastlín a dovoľm si končiť v nádeji, že aj u nás urobí výskum, výroba a použitie týchto látok čoskoro významné pokroky na úžitok a radosť našich poľnohospodárov.

Nové poznatky o papieri

(Prednesené na doškolovacom kurze ROH pre vyššie kádre technické v Banskej Štiavnici r. 1950.)

EDDOVÍT SLÁMA

Skaderená celulóza.

Doteraz nebol známy nijaký výrobný postup, ktorým by sa menil základný tvar papiernických vlákien, hoci podobné úpravy vlákien textilných mechanickým alebo chemickým spôsobom boli