

Л. М. ПОПОВА

***ХИМИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА
ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ***

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2009

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров»

Л. М. ПОПОВА

***ХИМИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА
ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ***

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2009

ББК 44я7
П 580
УДК 632.934 (075.8)

Попова Л. М. Химические средства защиты растений: учебное пособие / СПбГТУРП. – СПб., 2009. - 96 с.

В учебном пособии рассмотрены основные пестициды, применяемые в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и болезнями растений, сорняками, с вредными насекомыми в животноводстве; поведение пестицидов в окружающей среде и обеспечение экологической безопасности их использования, а также препаративные формы и технология применения пестицидов. Для наиболее важных соединений приведены способы производства, сведения о токсичности, механизм их действия на живые организмы.

Учебное пособие предназначено для студентов направления 240000 «Химическая и биотехнология».

Рецензенты: д-р хим. наук, профессор СПбГТИ(ТУ) А. И. Гинак;
канд. хим. наук, доцент СПбГУНиПР Н. И. Никишова

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

Редактор и корректор Н. П. Новикова
Техн. редактор Л. Я. Титова

Темплан 2009 г., поз.97

Подп. к печати.....Формат 60x84/16. Бумага тип №1. Печать офсетная.
6,0 уч.-изд.л. 6,0 усл.печ.л. Изд.№ 97. Тираж 50 экз. Цена «С». Заказ

Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного
технологического университета растительных полимеров, 198095, СПб.,
ул. Ивана Черных, 4.

© Попова Л. М., 2009

© ГОУВПО Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных
полимеров, 2009

ВВЕДЕНИЕ

Все живое на Земле тесно связано между собой в особых биологических сообществах – биоценозах. Это лес, степь, водоем, где каждый вид растений и животных в результате естественного отбора и исторических условий формирования приспособился к определенным местам обитания и где существование одного зависит от другого, а всех вместе – от взаимодействия с окружающей средой.

Каждая такая система – это высшая форма организации жизни на Земле, которую можно представить движущимся во Вселенной космическим кораблем с отрегулированным потреблением и расходом веществ и энергии, сложившимися в процессе многовековой эволюции органической жизни. Пример тому – обычное озеро, где можно насчитать свыше двух тысяч видов живых организмов, сосуществующих, почти не изменяясь, сотни и даже тысячи лет. И если кто-то из обитателей этого биоценоза исчезнет, то на смену ему придут другие, до этого угнетавшиеся более сильными видами, а теперь получившие благоприятные условия для своего развития. Через какое-то время они начнут производить и потреблять примерно такое же количество веществ и энергии, что и их предшественники.

Чем большее разнообразие видов растений и животных входят в биоценоз, тем большей возможностью приспособления к изменяющимся условиям среды и устойчивостью он обладает. Отсюда следует, что разнообразие организмов, существующее в природе, представляет собой национальное и общечеловеческое достояние, и потому все виды, за немногим исключением, заслуживают охраны.

Посеяв на заре неолита первые зерна, человек начал коренное преобразование всей природной среды. Земледелие дало ему большую свободу и надежность существования в самых разнообразных условиях, что способствовало динамичному развитию и расселению человеческих сообществ. Удовлетворение возрастающих потребностей стало

обеспечиваться в основном за счет все более интенсивного использования ресурсов среды, что также разрушало сложившиеся многовековые биоценозы.

В результате к настоящему времени безвозвратно исчезли сотни видов животных, тысячные стада которых когда-то бродили по необъятным просторам планеты, многие виды стали редкими и малочисленными и занесены в «Красную книгу», другие навсегда покинули исконные места своего обитания. Неотвратимо гибнут сотни видов растений, а с каждым из них от 10 до 30 видов других живых организмов, рвутся переплетающиеся жизненные цепочки, и процесс всеобщего разрушения уже затрагивает гарантии существования самой биосферы, обеспечивающей жизнь человека.

Вместе с тем, к людям приходит осознание степени всеобщего нарушения природной среды и понимание того, что хотя биосфера еще и в состоянии преобразовать и нейтрализовать многие результаты человеческой деятельности, но возможности ее небезграничны, а главное – биологически непредсказуемы. В первую очередь, как правило, исчезают крупные и ценные для человека представители фауны и флоры, и поскольку их места в экологических нишах занимают другие виды растений и животных, может статься, что среди них в хаосе появятся опасные и вредные для человека. Известно же, что диатомовая водоросль за неполный месяц способна создать биомассу, равную по весу земной коре, а холерный вибрион может справиться с этой задачей меньше чем за двое суток.

Но оскудение природы опасно не только по этой причине. Она дает человеку ежегодно десятки миллионов тонн морепродуктов, огромное количество леса, пушных и других ценных промысловых животных, тысячи тонн лекарственно-технического дикорастущего сырья. Более 25 % всех медикаментов изготавливают только из трех видов растений – белены, крушины и наперстянки, 13 % - из микроорганизмов, 3 % из животных организмов. Фармакологи считают, что каждый из известных науке примерно 200 тыс. видов цветковых растений может оказаться полезным, а

около 30 тыс. химических соединений, образующихся в растениях, еще ждут своего открытия.

Такие же неограниченные возможности дикая природа открывает и перед сельским хозяйством, где не менее 95 % мирового производства пищевых продуктов обеспечивается сейчас за счет 30 видов растений, причем 12 из них дают 3/4 всего продовольствия. Но это таит в себе и немалую опасность, поскольку генетическое однообразие приводит к тому, что возбудители болезней и вредители постепенно преодолевают естественную устойчивость растений, из-за чего обычный сорт пшеницы служит всего 10-15 лет. Для того, чтобы повысить жизнестойкость культурного растения, лучше всего «ввести» ему новый генный материал диких сородичей, которых, увы, становится все меньше.

И вот тому пример. В 1977 г. студент-ботаник обнаружил в горных лесах мексиканского штата Халиско новый вид дикой многолетней кукурузы, устойчивой к заболеваниям. Эти ценные свойства «дикаря» можно было бы путем скрещивания передать предрасположенным к болезням однолетним сортам культурной кукурузы. Имелись в этих лесах и другие неизученные виды злаковых растений, и специалисты предложили объявить район заповедной зоной. Но пока решался вопрос, редкие виды ценнейших дикорастущих растений были уничтожены.

Проблема повышения жизнестойкости культурных растений становится все более значимой, так как в последние десятилетия вредители и болезни растений небывалыми темпами приобретают устойчивость к ядохимикатам, чего не скажешь, например, о полезных насекомых. Миллионы тонн сильнейших пестицидов – химических средств защиты растений – ежегодно распыляются над 15 млн. км² сельскохозяйственных угодий, эффективно защищая культурные растения от вредных насекомых, болезней и сорняков, но невольно нанося вред другим животным и растениям, полезность которых, возможно, будет оценена только в будущем.

Однако в то же время применение химических средств защиты растений позволило в 2 раза увеличить мировой урожай. Поэтому о запрещении пестицидов не может быть и речи. Надо говорить об их рациональном использовании, о замене другими средствами защиты растений.

Изучением пестицидов заняты ученые самых различных специальностей, в том числе: химики (синтетики, технологи, аналитики, физико-химики), биохимики, энтомологи, физиологи растений, фитопатологи, токсикологи, агрономы, врачи, специалисты по сельскохозяйственным машинам и многие другие.

Защита растений от вредителей, болезней, сорняков, уносящих значительную часть мирового урожая, – острая и жизненно важная проблема.

Цель пособия – познакомить студентов с основными вопросами химии пестицидов и подходами к созданию и использованию химических средств защиты растений и объектов живой природы, а также проиллюстрировать возможные последствия применения пестицидов и других биологически активных веществ.

Настоящая дисциплина опирается на курсы «Общая и неорганическая химия», «Органическая химия», «Общая химическая технология», «Процессы и аппараты химической технологии» и «Введение в технологию органических соединений».

1. ПЕСТИЦИДЫ, ИЛИ ХИМИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

Среди вредителей и возбудителей заболеваний растений имеются представители различных живых организмов, в том числе: насекомые, клещи, моллюски, нематоды (круглые черви), грибы, вирусы, растения-паразиты и т.п. Большое число фитопатогенных микроорганизмов и

насекомых поражают картофель, кукурузу, злаки, бобовые, плодовые и овощные культуры, хлопчатник и лен.

Огромный ущерб сельскому хозяйству причиняют грызуны. Существенный ущерб наносят вредные насекомые и микроорганизмы, разрушая различные материалы: древесину, бумагу, изделия из хлопка, шерсти и шелка, каучук, резину, пластмассы, кожу и др. Особенно быстро идет разрушение неметаллических материалов в условиях влажного и теплого климата. Так, древесина и текстильные материалы из хлопка и шерсти в тропических условиях разрушаются в течение 1 – 2 месяцев. В тропиках может подвергаться порче даже оптическое стекло.

Большую опасность вредные насекомые, клещи и другие паразиты представляют и для животноводства, так как многие из них не только являются переносчиками инфекционных заболеваний, но также повреждают шкуру животного и причиняют ему беспокойство, вследствие чего уменьшаются надои молока и нагул мяса.

Ущерб же здоровью людей, наносимый различными вредными насекомыми и клещами – переносчиками инфекционных заболеваний, трудно переоценить, особенно, если вспомнить, что сравнительно недавно таким заболеванием, как малярия, на земном шаре было заражено более 100 млн. человек, а в некоторых районах нашей планеты эта болезнь и сейчас уносит ежегодно миллионы жизней. Серьезную опасность для человека представляют и такие болезни, как энцефалит, сыпной и возвратный тифы, сонная и слоновая болезнь и многие другие, переносчиками которых являются различные насекомые и паукообразные. Опасность усугубляется быстротой размножения насекомых. Так, комнатная муха при семи поколениях в сезон может дать потомство в $3,5 \cdot 10^{22}$ особей, а кровяная тля за двадцать поколений в течение сезона может превратиться в $35 \cdot 10^{20}$ особей. Только высокая смертность этих насекомых от различных причин не дает им возможности в полной мере накапливаться в природе.

Не менее велики потери сельского хозяйства и от сорных растений, которые отнимают влагу и питательные вещества, содержащиеся в почве, у культурных растений, затеняют культурные растения и мешают их нормальному росту, засоряют собранное зерно ядовитыми для человека и животных семенами и т.п. В некоторых случаях за счет развития сорных растений происходит полная потеря урожая. Так, 1 кг сорняков (в пересчете на сухое вещество) в течение сезона потребляет от 250 до 1000 л воды.

Борьба с различными вредными организмами имеет очень большое значение для сельского хозяйства, промышленности и здравоохранения.

Одним из наиболее удобных методов борьбы с вредными организмами является химический с применением различных препаратов.

К концу XIX столетия против вредных насекомых, болезней растений и сорняков применялось около 40 различных препаратов, среди которых были парижская зелень, фтористый натрий, полисульфиды натрия и калия, аммония, кальция и даже серная кислота.

1.1. Классификация пестицидов

Химические вещества, употребляемые для уничтожения тех или иных видов вредных организмов, называются **п е с т и ц и д а м и**.

По своему назначению эти вещества и соединения по объекту применения разделяются на следующие группы:

Акарициды (от греч. akarí – клещ и лат. caedo – убиваю) – для борьбы с клещами.

Альгициды (от лат. alga – морская трава и лат. caedo – убиваю) – для уничтожения водорослей и другой водной растительности.

Антисептики (от анти... и греч. séptikós – гнойный) – для предохранения живых организмов и неметаллических материалов от разрушения микроорганизмами.

Арборициды (от лат. arbor – дерево и лат. caedo – убиваю) – для уничтожения нежелательной древесно-кустарниковой растительности.

Бактерициды (от лат. bacteria – бактерия и лат. caedo – убиваю) – для борьбы с бактериями и бактериальными болезнями растений.

Вермициды (от лат. vermis – червяк и лат. caedo – убиваю) – для борьбы с червями.

Вирусоциды (от лат. virus – яд и лат. caedo – убиваю) – для борьбы с вирусными болезнями.

Гербициды (от лат. herba – трава и лат. caedo – убиваю) – для борьбы с сорными растениями.

Инсектициды (от лат. insectum – насекомое и лат. caedo – убиваю) – для борьбы с вредными насекомыми. Отдельные группы инсектицидов носят и более специальные названия, как, например, **афициды** (aphicide) – препараты для борьбы с тлями.

Лимациды (от лат. limax – слизень и лат. caedo – убиваю) или **моллюскоциды** (от лат. molluscus – мягкий и лат. caedo – убиваю) – для борьбы с различными наземными улитками и моллюсками, в том числе с брюхоногими.

Нематициды (от лат. nematodes – круглые черви, фитогельминты и лат. caedo – убиваю) – для борьбы с круглыми червями (нематодами).

Родентициды (ранее зооциды) (от греч. zoon – животное и лат. caedo – убиваю) – для борьбы с грызунами.

Фунгициды (от лат. fungus – гриб и лат. caedo – убиваю) – для уничтожения или предупреждения развития патогенных грибов или бактерий – возбудителей болезней сельскохозяйственных растений.

К пестицидам относятся также химические средства стимулирования и торможения роста растений, а также препараты для подсушивания растений (**десиканты**) и удаления листьев (**дефолианты**), применяемые с целью механизации трудоемких работ по уборке урожая хлопчатника, сои, картофеля и многих других культур.

К пестицидам же относят препараты для отпугивания (**репелленты**), привлечения (**аттрактанты**) и стерилизации (**половые стерилизаторы**) насекомых, хотя последние группы препаратов не совсем соответствуют этому названию и назначению.

Из перечисленных групп препаратов наиболее широкое применение в сельском хозяйстве и других отраслях получили гербициды, инсектициды и фунгициды.

По характеру проникновения в организм насекомых инсектициды разделяются на следующие основные подгруппы: **контактные**, убивающие насекомых путем контактов с любой частью тела; **кишечные**, проникающие в организм насекомого через органы питания и убивающие его в результате попадания яда в кишечник; **системные**, способные передвигаться по сосудистой системе растений и отравлять вредителей в результате использования насекомыми отравленных растений в пищу, и **фумиганты**, проникающие в организм насекомого через органы дыхания. Следует отметить, что большинство применяемых препаратов могут одновременно проникать в организм насекомого различными путями. В связи с этим определенные препараты относятся к той или иной подгруппе по основному пути его проникновения в организм насекомого. Так, например, линдан обладает контактным, кишечным и фумигантным действием. Однако его обычно относят к контактными препаратам.

Некоторые инсектициды действуют не в результате проникновения яда в организм насекомого, а в результате чисто физических причин – закупорки дыхательных путей, вследствие чего насекомое гибнет от асфиксии. К таким препаратам относятся минеральные масла, силикагель (в тонкодисперсном состоянии) и некоторые другие.

Фунгициды обычно делят на две основные подгруппы: **на фунгициды для борьбы с болезнями вегетирующих растений и на протравители семян**, используемые для предпосевной обработки семян с целью предохранения всходов от различных заболеваний. В свою очередь,

фунгициды для зеленых растений делятся на **препараты профилактического действия**, применяемые для предохранения растений от различных инфекций, и на препараты **искореняющего действия (лечащие)**, используемые для лечения растений. Так же, как и в ряду инсектицидов, среди фунгицидов имеются препараты контактного и системного действия (передвигающиеся по сосудистой системе растений), однако последняя группа веществ весьма малочисленна; изучение и применение системных фунгицидов находится в начальной стадии.

К фунгицидам часто относят антисептики для неметаллических материалов и бактерициды, не выделяя их в отдельные группы. Во многих случаях в качестве антисептиков и бактерицидов используются те же вещества, которые применяются для защиты растений. Следует отметить, что некоторые процессы обмена веществ в клетках бактерий и грибов иногда имеют существенные отличия, вследствие чего многие фунгициды проявляют слабую бактерицидную активность.

Гербициды по характеру действия на растения делятся на две основные группы: **сплошные**, действующие на все виды растений, и **избирательные (селективные)**, опасные только для одних видов растений и безопасные для других растений. Такое деление является условным, так как большинство веществ в зависимости от применяемых концентраций и норм расхода на единицу обрабатываемой площади могут проявлять себя и как сплошные, и как избирательные гербициды.

По внешним признакам действия на растения и способам применения все гербициды делятся на три подгруппы:

- 1. Гербициды контактного действия.**
- 2. Гербициды системного действия.**
- 3. Гербициды, действующие на корневую систему растений или на прорастающие семена.**

К гербицидам контактного действия относятся вещества, поражающие листья и стебли растений при непосредственном их контакте с препаратом.

При попадании таких веществ на листья происходит нарушение нормальных процессов жизнедеятельности растений, и оно гибнет. Однако необходимо учитывать, что такие гербициды поражают только те участки, на которые попал препарат, и в некоторых случаях наблюдается отрастание новых побегов и дальнейшее развитие пораженного растения. Это связано с тем, что данная группа веществ не способна передвигаться по растению.

К подгруппе системных гербицидов относятся вещества, способные передвигаться по сосудистой системе растений. Такие гербициды, попав на листья и корни растения, быстро распространяются по всему растению, вызывая его гибель. Применение препаратов системного действия особенно ценно в борьбе с сорняками, имеющими мощную корневую систему, и многолетними сорными растениями.

Третью подгруппу составляют гербициды, которые вносят в почву для уничтожения прорастающих семян и корней сорных растений.

Дефолианты и десиканты по характеру действия приближаются к гербицидам контактного действия; во многих случаях контактные гербициды используют в качестве дефолиантов и десикантов, если они безопасны для семян обрабатываемой культуры.

К гербицидам в большинстве случаев относят и арборициды, и альгициды.

Некоторое применение находят и регуляторы роста растений, как для стимуляции роста и повышения урожайности различных культур, так и для торможения прорастания различных корне- и клубнеплодов при длительном хранении.

По химическому строению средства защиты растений можно разделить на хлорпроизводные, фосфорорганические, синтетические пиретроиды, карбаматы и тиокарбаматы, фенилпиразолы, авермектины.

По механизму действия: нарушающие функцию нервной системы (действующие на ионные каналы, ингибирующие ацетилхолинэстеразы, блокирующие постсинаптические рецепторы), нарушающие цикл Кребса

(приводящие к синтезу фторлимонной кислоты), ингибирующие синтез хитина, аналоги ювенильного гормона.

1.2. Общие требования к пестицидам

Для успешного использования пестицидов в сельском хозяйстве, промышленности и здравоохранении наряду с высокой биоцидностью их для различных вредителей необходимо, чтобы препараты были достаточно безопасны для человека, домашних животных, полезных растений, полезных насекомых и микроорганизмов при производстве и применении. Растения, обработанные теми или иными пестицидами, через определенные сроки должны содержать такие остаточные количества препаратов, чтобы быть вполне безопасными при использовании их в пищу не только животными, но и человеком.

Этот вопрос имеет настолько большое значение, что в настоящее время во многих странах мира установлены нормы для содержания пестицидов в различных пищевых продуктах, используемых человеком и домашними животными. В нашей стране имеются специальные лаборатории, контролирующие качество сельскохозяйственных продуктов и содержание в них пестицидов, а также возможное накопление пестицидов во внешней среде (почва, вода и т.д.). В некоторых странах остаточное количество пестицидов в продуктах питания не регламентировано, но зато законодательно установлены сроки обработки растений пестицидами до сбора урожая и нормы расхода препаратов для обработки растений. Сроки обработки растений устанавливаются с таким расчетом, чтобы ко времени сбора урожая применяемый препарат полностью или почти полностью разложился и используемые пищевые продукты не содержали бы опасных для здоровья человека количеств пестицида.

В сельскохозяйственной практике в качестве критерия безопасности последствий пестицидов, предотвращения их фитотоксичности для

защищаемой культуры используют **временной показатель фитотоксичности**, характеризующий время, в течение которого проявляется фитотоксичность остатков препарата для той или иной культуры и в течение которого эти культуры не следует высевать на обработанном поле.

Экспериментальным путем определяют также **максимальную безопасную дозу (МБД)** гербицида в почве, практически не приводящую к снижению урожая, и **предельно допустимую дозу (ПДД)**, вызывающую не более чем 20 %-е снижение урожая.

Для наиболее опасных в последствии препаратов устанавливают **предельно допустимые концентрации их в почве по фитотоксическому показателю (ПДК_{фитот})**. Причем этот показатель обозначает содержание препарата, нетоксичное для самых чувствительных культур. Например, ПДК_{фитот} **Атразина** – 0,01 мг/кг.

Чтобы предотвратить накопление пестицидов в урожае, для всех препаратов и обрабатываемых ими культур устанавливается **срок ожидания (СО)** – это период (дни) от последней обработки до уборки урожая. Так, срок ожидания для препарата Каратэ на пшенице – 20 дней, на кукурузе – 30, на шиповнике – 80 дней.

Для контроля за остаточными количествами пестицидов в продукции устанавливают показатели **максимально допустимых уровней (МДУ)** и **временных максимально допустимых уровней (ВМДУ)**. Последние устанавливают расчетным путем, а после экспериментальной проверки корректируют и дают уже как МДУ. Эти показатели различны для препаратов и видов продукции. Например, максимально допустимые остаточные количества **дельтаметрина** в моркови не допускаются (н/д), тогда как МДУ его для капусты, огурцов – 0,01 мг/кг, для персиков, бананов – 0,05 мг/кг, для хмеля (сухого) – 5,0 мг/кг.

Показатели **токсичности** обозначают по вызываемому эффекту (**смертельная**, или **летальная**) буквенными символами **СД** и **ЛД**. Эти

показатели используют, если эффект действия пестицида учитывают по числу погибших биотестов. Чем меньше численное значение показателя токсической дозы, тем больше токсичность. Для сравнения токсичности препаратов чаще всего используют среднетоксическую дозу, вызывающую 50 %-й эффект. Например, СД₅₀ Базудина для крыс – 76-130 мг/кг. Он относится к высокотоксичным пестицидам. СД₅₀ Актеллика – 2050 мг/кг, его считают малотоксичным для человека и теплокровных животных пестицидом.

1.3. Препаративные формы пестицидов

Биологически активные вещества (пестициды), применяемые в защите растений, поступают на рынок в виде различных препаративных (промышленных) форм. Это обусловлено следующими основными причинами:

- нормы расхода действующего вещества пестицидов, применяемых в настоящее время, очень малы и колеблются от нескольких граммов до нескольких килограммов на 1 га;

- действующие вещества большинства пестицидов плохо растворяются в воде;

- вода, используемая для приготовления рабочих составов при опрыскивании, имеет высокое поверхностное натяжение, поэтому ее капли плохо удерживаются на обрабатываемых объектах, скатываясь с них.

Чаще всего для равномерного распределения пестицида малые количества его смешивают с большим количеством воды. Можно, конечно, приготовить тонкоизмельченную смесь действующего вещества и большого количества твердого инертного наполнителя. Такую препаративную форму называют *дустом*. Чтобы снизить пылящие свойства и улучшить удерживаемость его частиц на обрабатываемой поверхности, в состав дустов вводят 3-5 % минеральных масел. Дусты в настоящее время имеют

ограниченное применение, поскольку сильно загрязняют окружающую среду. К тому же неэкономично перевозить и хранить большие объемы пестицидов в форме дустов: доля действующего вещества в дустах низкая, а нормы расхода препаратов при опыливаниях составляют 10-30 кг/га.

Более целесообразно готовить такие препаративные формы пестицидов, которые при смешивании с водой дают стабильные суспензии или эмульсии. Для снижения поверхностного натяжения воды в состав таких форм вводят **поверхностно активные вещества (ПАВ)** и добавляют другие вспомогательные вещества, улучшающие свойства рабочих составов.

Любая препаративная форма пестицида содержит действующее вещество, наполнитель (для сухих форм) или растворитель (для жидких форм) и вспомогательные вещества.

В качестве **наполнителей** для порошкообразных форм препаратов используют аэросил, белую сажу, силикагель, трепел, каолин, мел, тальк и т.д. Главная характеристика наполнителей – их сорбционная способность, которую оценивают по количеству масла, которое можно связать 100 г наполнителя без потери сыпучести. Такие наполнители, как тальк, каолин, мел, трепел, связывают только поверхностью, поэтому их сорбционная способность составляет 10-60 г масла на 100 г наполнителя. В отличие от них белая сажа и аэросил связывают поверхностью и порами, поэтому способны сорбировать соответственно 120 и 500 г масла на 100 г без потери сыпучести. Используя их, можно получить порошковидные формы даже из жидких действующих веществ.

В качестве **растворителей** для жидких форм пестицидов применяют толуол, ксилол, нефтяные масла, а в отдельных случаях – воду.

Главные требования к растворителям следующие: отсутствие токсичности для растений (фитотоксичности) и возможность получать стабильные рабочие составы.

В качестве вспомогательных веществ при изготовлении препаративных форм пестицидов применяют **ПАВ** (ОП-7 и ОП-10 – эфиры полиэтилен-

гликоля), **прилипатели** (казеин, агар, желатин, жидкое стекло, синтетические смолы), **стабилизаторы** (ССБ – сульфитно-спиртовая барда), **эмульгаторы** (сульфонаты кальция), **пролонгаторы** (полимеры, увеличивающие срок действия пестицида).

При смешивании с водой **рабочие составы в виде суспензий** образуют следующие препаративные формы:

- смачивающийся порошок (СП);
- концентрат суспензии (КС);
- сухую текучую суспензию (СТС);
- суспензионный концентрат (СК);
- пасту (ПС);
- водную пасту (ВПС);
- микрокапсулированную суспензию (МКС);
- водно-суспензионный концентрат (ВСК);
- водную суспензию (ВС);
- водный концентрат суспензии (ВКС).

При смешивании с водой рабочие составы в виде эмульсии образуют следующие препаративные формы:

- концентрат эмульсии (КЭ);
- водную эмульсию (ВЭ);
- масляный концентрат эмульсии (МКЭ);
- минерально-масляную эмульсию (ММЭ);
- микроэмульсию (МЭ);
- эмульсию масляно-водную (ЭМВ).

Наиболее распространенные препаративные формы пестицидов – СП и КЭ.

СП (смачивающийся порошок). Содержит высокодисперсное (диаметр частиц до 30 мкм) действующее вещество, наполнители, ПАВ (1-3 %) и ССБ (1,5-2 %). Содержание действующего вещества в СП обычно высокое – 30-80 %. Однако при высокой биологической активности

пестицида выпускаются препараты в форме СП с низким содержанием действующего вещества (2,5-5 %) для того, чтобы гектарная норма препарата была не очень низкой.

КЭ (концентрат эмульсии). Содержит действующее вещество, растворители, эмульгаторы и смачиватели. Действующее вещество растворяют в органическом растворителе. Эмульгаторы и смачиватели обеспечивают стабильность получаемой при смешивании с водой эмульсии и хорошую смачиваемость обрабатываемых объектов. Правильнее эту форму называть *эмульгирующимся концентратом*, т.е. концентратом, способным при взаимодействии с водой образовать эмульсию.

В истинных концентратах эмульсии дисперсную фазу составляют капельки масла с растворенным в нем пестицидом, а дисперсную среду – вода, т.е. это уже эмульсия, только очень концентрированная.

Обратные эмульсии. Это особые препаративные формы, в которых дисперсной фазой является пестицид, растворенный в воде, а дисперсной средой – масло. Они служат для *ультрамалообъемного опрыскивания (УМО)*. Обратные эмульсии применяют без смешивания с водой. При опрыскивании ими образующиеся капли, верхний слой которых защищен маслом, не испаряются и хорошо прилипают к обрабатываемой поверхности.

Сухая текучая суспензия (СТС), сухая концентрированная суспензия (СКС), вододиспергируемые гранулы (ВДГ). Это сходные сухие формы, в которых измельченное действующее вещество формируется в мелкие гранулы (диаметром 2-3 мкм). Они хорошо смешиваются с водой, образуя стабильные суспензии; хорошо тарируются; не пылят; менее опасны, чем СП и ЭК; лучше совместимы с другими формами пестицидов и удобрений; содержат высокий процент действующего вещества (75-90 %).

Текучая суспензия (ТС), текучая паста (ТПС), суспензионный концентрат (СК), концентрированная суспензия (КС). Это сходные жидкие формы, в которых действующее вещество, измельченное до частиц размером 3-4 мкм, диспергируется в водной среде или органических

растворителях. В их состав входят до 10 и более инертных ингредиентов, в том числе ПАВ, стабилизаторы, вещества, контролирующие вязкость, повышающие суспензионность, имеющие электрический заряд, поэтому частицы пестицида не смываются, не оседают, а притягиваются к поверхности растений. Они удобны в применении, не пылят, содержат высокий процент действующего вещества, но при длительном хранении расслаиваются. Хранить их необходимо при положительных температурах.

Микрокапсулированная суспензия (МКС). Содержит частицы действующего вещества размером 10-50 мкм, заключенные в пористую инертную твердую оболочку – капсулу диаметром до 100 мкм, состоящую из полимеров, желатина или агара. МКС похожа на КС, но не содержит добавок вспомогательных веществ, в том числе ПАВ. Она легко суспензируется в воде.

Скорость и степень выхода действующего вещества из капсул регулируются размером частиц, толщиной стенок капсул и их проницаемостью. После попадания в среду при опрыскивании капсула теряет водную пленку и медленно выделяет действующее вещество через пористую оболочку, которая постепенно разрушается.

Такая форма обеспечивает пролонгированное действие, большую избирательность для культур, меньшую токсичность для теплокровных животных, снижает летучесть действующих веществ.

Гранулированные и микрогранулированные препараты. Их получают пропиткой гранулированных удобрений или гранул из глины, либо гелей, получаемых из морских водорослей. Применяют их путем рассева без использования воды (норма расхода 20-50 кг/га). Эти препараты удобны для транспортировки, нефитотоксичны, они более длительного действия, чем СП, и менее опасны для людей.

В настоящее время принято содержание действующего вещества в препаративных формах указывать не в процентах, а в граммах на 1 кг

сухих форм или 1 л жидких, например: Актеллик, КЭ (500 г/л), Ровраль, СП (500 г/кг).

2. ХИМИЯ ПЕСТИЦИДОВ

2.1. Углеводороды

К настоящему времени изучена пестицидная активность большого числа углеводородов различных рядов. Установлено, что инсектицидная и акарицидная активность углеводородов возрастает с увеличением их молекулярной массы и для парафинов, а также для изопарафинов достигает максимума при мол. массе 320-350, после чего у изученных соединений она остается постоянной. Аналогичная зависимость наблюдается и в ряду непредельных и алициклических соединений, причем у алициклических углеводородов инсектицидные свойства выражены несколько слабее, чем у непредельных углеводородов. Инсектицидность непредельных углеводородов возрастает при переходе от олефинов к ацетиленам и диенам. Парафиновые углеводороды с разветвленной цепью как инсектициды более активны, чем углеводороды нормального строения той же молекулярной массы.

Вследствие сравнительно высокой токсичности и малой фитотоксичности нефтяные изопарафины рекомендованы в США для летнего опрыскивания плодовых деревьев в борьбе с калифорнийской щитовкой и клещами.

Фунгицидные и гербицидные свойства парафиновых углеводородов незначительны. Активность несколько повышается при переходе к предельным соединениям. Этилен обладает сильным дефолирующим действием, а также ускоряет созревание томатов и некоторых других культур. Растения, помещенные в камеру с небольшой примесью этилена (до 1 %), быстро теряют листья. Дефолирующее действие гомологов этилена и ацетилена существенно слабее.

Нефтяные масла являются наиболее старыми пестицидами и находят применение для борьбы с вредителями растений и сорняками в течение ряда десятилетий. По имеющимся сведениям, сырая нефть впервые была применена для борьбы с вредителями растений в 1778 г., а керосин для борьбы со щитовками на апельсинах начал использоваться с 1865 г. Несмотря на такой большой срок применения в сельском хозяйстве нефтяных углеводородов исследования в этой области продолжаются до самого последнего времени.

Наряду с нефтяными маслами в сельском хозяйстве и промышленности находят применение препараты на основе различных фракций каменноугольной смолы. В связи с тем, что многие соединения, входящие в состав каменноугольной смолы, обладают не только инсектицидным и гербицидным действием, но и являются активными пестицидами. Они применяются для защиты древесины и некоторых других материалов от разрушения микроорганизмами, а также для борьбы с грибковыми и бактериальными заболеваниями.

В каменноугольной смоле имеются также и такие соединения, как 2,3-бензопирен, обладающие канцерогенным действием; при постоянном контакте они способны вызывать образование раковых опухолей. В связи с этим применение для борьбы с вредителями растений каменноугольных масел, содержащих 2,3-бензопирен, не допускается.

Для борьбы с вредителями растений чаще всего применяют 6-8 %-ю эмульсию антраценового масла, которой опрыскивают растения в обезлиственном состоянии. Так как антраценовое масло сильно ожигает растения (может даже с успехом применяться в качестве гербицида сплошного действия), им можно опрыскивать плодовые деревья и кустарники только в период покоя.

Препараты антраценового масла обладают не только инсектицидным, но также фунгицидным и бактерицидным действием. Его применяют для

борьбы с черным раком плодовых, с лишайниками и некоторые другими болезнями растений.

Антраценовым маслом пропитывают древесину. В качестве антисептика для пропитки шпал используют антраценовое масло. В зависимости от климатических условий древесина, пропитанная каменноугольными маслами, служит в 1,5-2 раза дольше.

Для предохранения древесины и других неметаллических материалов рекомендованы также растворы различных активных фунгицидов в каменноугольных маслах, а также растворы антисептиков в продуктах гидрирования каменноугольных масел.

Препараты на основе каменноугольных масел (*креолин*) с добавками инсектицидов и без них находят применение и для борьбы с чесоткой овец.

При систематической обработке растений каменноугольными маслами, также как и нефтяными препаратами, понижается морозостойкость растений, причем токсичность каменноугольных масел выше, чем нефтяных.

Нефтяные и каменноугольные масла для борьбы с вредителями растений постепенно вытесняются органическими синтетическими препаратами на основе фенолов и органических соединений фосфора.

2.2. Галогенпроизводные углеводородов алифатического ряда

Общая характеристика пестицидных свойств

Галогенпроизводные углеводородов алифатического ряда значительно более токсичны для насекомых, микроорганизмов и растений, чем соответствующие углеводороды. Кроме того, среди галогеналкилов и алкенов найдены интересные нематоциды, получившие практическое применение.

Токсичность галогеналканов возрастает в ряду: хлоралканы, бромалканы, йодалканы. Увеличение молекулярного веса галогеналкана

также повышает токсичность препаратов. Исключение представляют производные метана, которые по токсичности превосходят все другие соединения этого класса.

Галогеналканы изостроения менее токсичны, чем галогеналканы того же молекулярного веса с нормальным строением углеродной цепи (табл. 1).

Таблица 1

Токсичность моногалогенпроизводных для жуков
амбарного долгоносика

Радикалы	СК ₅₀ , мг/л			Радикалы	СК ₅₀ , мг/л		
	Алкилы				Алкилы		
	Cl	Br	I		Cl	Br	I
CH ₃	166	3	2	C ₄ H ₉	82	66	5
C ₂ H ₅	1124	205	11	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	200	130	-
C ₃ H ₇	428	133	6	C ₅ H ₁₁	73	35	4.6
(CH ₃) ₂ CH	740	216	65	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	93	45	-

Примечание: СК₅₀ – средняя концентрация вещества, вызывающая смертность 50% подопытных организмов.

Накопление атомов в молекуле метана приводит к понижению токсичности соединений, тогда как при накоплении атомов галогена в производных гомологов метана инсектицидность несколько возрастает. Изомерные соединения сильно отличаются по активности. В табл. 2 приведена токсичность некоторых полигалогеналканов для жуков амбарного долгоносика.

Таблица 2

Токсичность полигалогенпроизводных для жуков
амбарного долгоносика

Соединение	СК ₅₀ , мл/л	Соединение	СК ₅₀ , мл/л
Бромистый метилен	90	1,1,1-Трихлорэтан	290
Хлористый метилен	380	1,1,2-Трихлорэтан	53
Хлороформ	250	1,1,1,2-Тетрахлорэтан	33
Четыреххлористый углерод	275	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	15
1,2-Дихлорэтан	99	Пентахлорэтан	16
1,1-Дихлорэтан	380		

Инсектицидная активность галогенпроизводных алкенов значительно выше, чем алканов. Это следует из данных по токсичности для малого мучного хрущака некоторых галогеналканов и алкенов (табл. 3).

Таблица 3

Токсичность галогеналканов и галогеналкенов
для малого мучного хрущака

Соединение	СК ₅₀ , мл/л	Соединение	СК ₅₀ , мл/л
Галогеналканы		Галогеналкены	
Бромистый метилен	150	Бромистый аллил	9
Бромистый бутил	100	Бромистый металлил	14
1,2-Дибромэтан	14	Хлористый металлил	12
1,2-Дихлорэтан	19	2,3-Дихлорпропен-1	2.9
1,2-Дихлорпропан	40	Гексахлорпропен	1,1
1,3-Дихлорпропан	10	Гексахлорбутадие	4
1,4-Дихлорбутан	11		
Гексахлорпропан	2,5		

Биологическая активность галогеналканов и галогеналкенов имеет прямую связь с их строением и реакционной способностью. Токсичность для насекомых и нематод прямо пропорциональна реакционной способности. Это наблюдение показывает, что действие галогенпроизводных алифатических углеводородов на указанные объекты носит биохимический характер и связано с взаимодействием этих соединений с их жизненно важными системами.

Большое число галогенпроизводных углеводородов алифатического ряда нашло практическое применение для борьбы с вредителями запасов и для фумигации почвы в борьбе с нематоцидами и обитающими в почве насекомыми и микроорганизмами.

Многие соединения применяют не в виде индивидуальных веществ, а в смеси с изомерами, аналогами или какими-либо другими препаратами.

В качестве фумигантов для борьбы с вредителями запасов и нематоцидов используются: 1,2-дихлорэтан, 1,2-, 1,3-дихлорпропан в смеси с

1,2-, 1,3-дихлорпропенами, хлористый металл, 1-хлор-2,3-дибромпропан (немагон) и др.

Для борьбы с филлоксерой виноградной лозы хорошие результаты показал гексахлорбутadiен, предложенный Л. М. Коганом и Я. И. Принцем. Удовлетворительным нематоцидным и противифиллоксерным действием обладает также 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропан, смесь трихлорпропенов, получаемая дегидрохлорированием 1,1,1,3-тетрахлорпропана, и бромистый пропаргил.

Отдельные представители

CH₃Cl – хлористый метил

Т.кип. – 23,36 °С; т.пл. – 97,6 °С.

Получение:

1. Хлорирование метана из природного газа.

Наиболее важный промышленный способ синтеза, при котором наряду с хлористым метилом образуются хлористый метилен, хлороформ и четыреххлористый углерод.

2. Окислительное хлорирование метана.

3. Действие хлористого водорода на метанол.

4. Взаимодействие треххлористого фосфора с метанолом.

Способ обычно используется для производства диметилфосфита, а хлористый метил является ценным побочным продуктом.

Вследствие того, что для всех целей хлористый метил требуется высокой степени чистоты, большое внимание при его производстве по первому и второму методам уделяется очистке путем ректификации. По третьему и четвертому способу CH₃Cl получается более высокой степени чистоты.

CCl₄ – четыреххлористый углерод

Т.кип. 76,5 °С; т.пл. – 22,65 °С; ПДК 20 мг/м³.

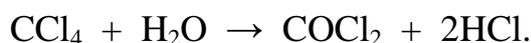
Получение:

В промышленности CCl_4 получается хлорированием сероуглерода или низших углеводородов.

Самостоятельного применения CCl_4 не имеет, так как он значительно менее токсичен для вредных насекомых, чем дихлорэтан. Четыреххлористый углерод чаще всего используется в качестве огнетушащих добавок к легковоспламеняющимся фумигантам, например, к сероуглероду, дихлорэтану, метилформиату и др.

Четыреххлористый углерод довольно токсичен для человека и животных. Уже при концентрациях 2 мг/л воздуха через 30 мин появляются головные боли.

В сухом виде CCl_4 при комнатной температуре не действует на большинство металлов, но при нагревании в присутствии воды может вызвать коррозию. При взаимодействии с водой при повышенной температуре из него может образоваться фосген:

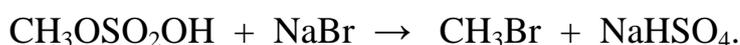
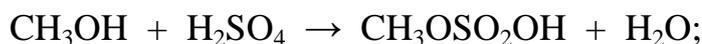


CH₃Br – бромистый метил

Т.кип. 3,6 °С; т.пл. -93,7 °С; ПДК 1 мг/м³.

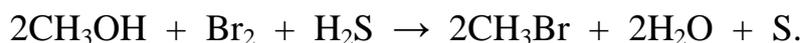
Получение:

1. Из метанола и солей бромистоводородной кислоты в присутствии серной кислоты.



Вместо бромида натрия можно использовать FeBr_3 или FeBr_2 .

2. При взаимодействии с бромом и сероводородом.



3. При реакции метанола с бромом и сернистым ангидридом.



Все три способа в промышленности могут быть осуществлены как по периодической, так и по непрерывным схемам.

Бромистый метил ранее широко применялся для борьбы с вредителями запасов и для фумигации почвы в борьбе с вредителями растений и сорняками. По эффективности он приближается к синильной кислоте, но более безопасен для растений и семян.

В настоящее время бромистый метил выпускается в виде сжиженного газа в баллонах и подается непосредственно в обрабатываемые материалы.

Бромистый метил сильно ядовит для человека и животных, в связи с чем, обращаться с ним нужно с большой осторожностью и работать только в противогазах.

CH_2ClCH_2Cl – 1,2-дихлорэтан

Т.кип. 83,7 °С; т.пл. -35,3 °С; ПДК 10 мг/м³.

Получение:

1,2-Дихлорэтан получается прямым хлорированием этилена.

Применяется для борьбы с вредителями запасов, главным образом, для фумигации зерна как самостоятельно, так и в смеси с хлорпикрином и другими соединениями. Норма расхода от 200 до 600 г/га. Дихлорэтан используется также для борьбы с обитающими в почве вредителями, норма расхода от 30 до 600 г/га.

Кубовые остатки дихлорэтанового производства

Т.кип. до 86 °С.

Состав: 1,1-дихлорэтан 8-10 %; 1,2-дихлорэтан 8-10 %;
дихлорпропан 25 %; дихлорбутан 20 %; полихлориды до 10 %.

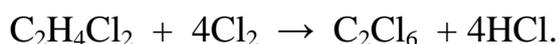
Кубовые остатки применяются против филлоксеры: 800-1200 кг/га – нормы расхода.

CCl_3CCl_3 – гексахлорэтан

Т.пл. 187 °С (в запаянном капилляре).

Получение:

Хлорирование дихлорэтана, этана и полихлорэтанов хлором при повышенной температуре в присутствии катализаторов.



Относительно малотоксичен для человека и животных. Применяется для борьбы с личинками мух в местах их выплода, для обработки навоза, помоек и т.д.

CH_2BrCH_2Br - 1,2-дибромэтан

Т.кип. 131,5 °С; т.пл. 9,3 °С; ЛД₅₀ для белых мышей 146 мг/кг.

Получается прямым бромированием этилена.

Применяется в качестве фумиганта для борьбы с обитающими в почве вредителями, в том числе с нематодами, при нормах расхода до 100 кг/га. Препарат *дауфум Б-85* содержит 83 % 1,2-дибромэтана. Возможно применение в виде эмульсий и гранул на наполнителе.

$CH_2ClCHBrCH_2Br$ – 1-хлор-2,3-дибромпропан

Т.кип. 196 °С; ЛД₅₀ 170-260 мг/кг.

Получается бромированием хлористого аллила.

По нематоцидной активности в 8-10 раз превосходит *препарат ДД* и используется в качестве почвенного фумиганта при нормах расхода от 20 до 100 кг/га. Применяется как в виде эмульсии, так и в виде гранул с содержанием 10 и 25 % действующего вещества.

Препарат фумазон содержит 47,6 % 1-хлор-2,3-дибромпропана, нефтяной растворитель и эмульгатор.

Препарат ДД – кубовые остатки производства хлористого пропила.

Состав: $CHCl=CHCH_2Cl$ 30-33 %; $CH_2ClCHClCH_3$ 30-35 %;
трихлорпропан 3-5 %.

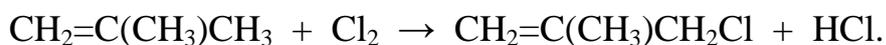
Препарат ДД применяется для борьбы с нематоцидами.

ЛД₅₀ 250 – 500 мг/кг; ПДК 5 мг/м³.

$CH_2=C(CH_3)CH_2Cl$ – хлористый метиллил (1-хлор-2-метил-2-пропен)

Т.кип. 72 °С; т.пл. – 80 °С; ЛД₅₀ 600 – 1370 мг/кг; ПДК 3 мг/м³.

Получение:



При низких температурах взаимодействие протекает очень бурно при 100-140 °С и соотношении изобутилен : хлор 1,5 ÷ 2,0 : 1 выход хлористого метилла ≈ 80 %.

Фумигант, применяется для окуливания посевов и растений.

Допустимое остаточное количество на продуктах МДУ 3,5 мг/кг.

При получении образуются побочные продукты:

$\text{CHCl}=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ и $\text{CH}_2\text{ClCCl}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, а $\text{CH}_3\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ - кубовый остаток.

Препарат ДДБ – кубовый остаток производства метилхлорида
Т.кип. 80 °С; ЛД₅₀ 200 мг/кг (мыши) и 250 мг/кг (крысы).

Состав: монохлориды изобутилена не более 3,5 %;

дихлоризобутан 65 %; технические хлориды 15 %.

Также используется для борьбы с нематоцидами.

Полихлорбутан – 80 (ПХБ-80 %); 80 % - содержание хлора.

Получение:

Бутан-бутиленовая фракция → $\text{CH}_3\text{CHClCHClCH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_3 \rightarrow$
 $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3 + \text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_4 + \text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_6$.

Используется для фумигации почвы.

$\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$ - гексахлорбутадиен (ГХБД)

Т.кип. 215 °С; т.пл. – 22 °С; d_4^{20} 1,682 г/см³; содержание хлора – 92 %.

Получение:

$\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_6 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{HCl} + \text{C}_4\text{Cl}_6$.

Температура процесса получения 450-470 °С.

Гексахлорбутадиен используется для защиты виноградников,
расход 200-300 кг/га. ЛД₅₀ 200 – 250 мг/кг.

Обладает кумулятивным действием.

ПДК: в воздухе 0,01 мг/м³;

МДУ в вине 0,01 мг/л; в виноградном соке 0,0 мг/л.

2.3. Галогенпроизводные алициклических углеводородов

Общая характеристика пестицидных свойств

Среди галогенпроизводных алициклических углеводородов найдено большое число соединений, имеющих практическое значение. Некоторые из них производятся в крупных масштабах.

В ряду моно- и дигалогенпроизводных алициклических углеводородов наблюдается та же зависимость инсектицидной и фунгицидной активности от состава и строения, что в ряду производных алифатических углеводородов. Бромпроизводные, как правило, более активны, чем соответствующие хлорпроизводные. Накопление галогенов в молекуле несколько повышает активность соединения, но до известного предела. Систематическое изучение инсектицидных свойств большого числа различных галогенпроизводных углеводородов показало, что инсектицидными свойствами обладают соединения, имеющие молекулярную массу ниже 480 и температуру плавления ниже 200 °С.

Соединения с более высокой молекулярной массой и низкой растворимостью в липидах практически неактивны как контактные инсектициды, что, по-видимому, связано с малой их проницаемостью через наружные покровы насекомого и незначительной скоростью диффузии и передвижения в тканях насекомого.

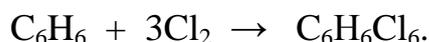
В ряду галогенпроизводных алициклических углеводородов с молекулярной массой ниже 480 найдено большое число ценных инсектицидов.

Из моноциклических производных широкое применение получил гексахлорциклогексан. Галогенпроизводные полициклических углеводородов представлены хлоринданом, гептахлором, альдрином и изодрином, а также дильдрином и эндрином, являющимися продуктами окисления альдрина и соответственно.

Гексахлорциклогексан (ГХЦГ) и его аналоги

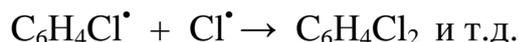
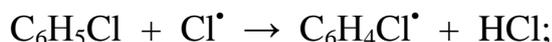
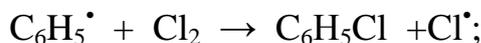
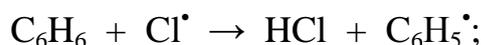
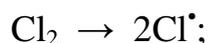
$C_6H_6Cl_6$ - гексахлорциклогексан (гексахлоран)

Получение:



Эту реакцию впервые осуществил М. Фарадей в 1825 г, и только в 1933 г. были обнаружены инсектицидные свойства.

Кроме того, параллельно протекает побочный свободно-радикальный процесс:



Технический ГХЦГ содержит также примеси – продукты дальнейшего замещения атомов водорода на хлор ($C_6H_5Cl_7$, $C_6H_4Cl_8$ и т.д.).

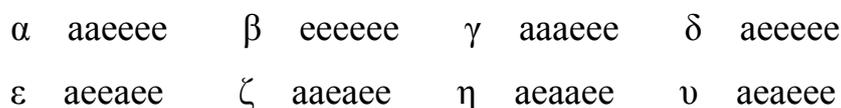
Известны 8 изомеров ГХЦГ: α , β , γ , δ , ϵ , ζ , η и ν , некоторые характеристики которых приведены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Температуры кипения, год выделения и процентное содержание изомеров ГХЦГ

Изомер	Т.кип., °С	Год выделения	Содержание, %
α	157,5-158,5	1884	65-70
β	309	1884	5-6
γ	111,8-112,2	1912	10-12 (14)
δ	138-139	1912	5-7
ϵ	218-219	1946	3-4
ζ	88-89	1953	1
η	90-90,5	1952	1
ν	124-125	1954	1

Атомы хлора в изомерных ГХЦГ имеют следующую ориентацию:



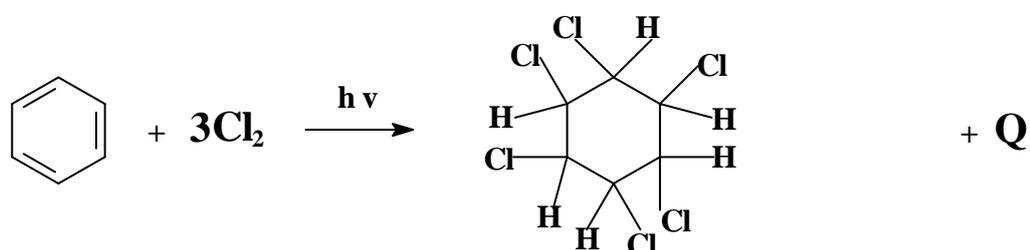
Относительная токсичность изомеров ГХЦГ в сравнении
с токсичностью γ -изомера

Изомер	Восточный клоп	Совка	Амбарный долгоносик	Комнатная муха	Малярийный комар
α	1/3200	0,01	1/900	1/10000	1/250
β	1/18000	0,02	1/500	-	1/10000
γ	1	1	1	1	1
δ	1/7400	0,02	1/550	1/1300	1/250
ϵ	1/2500	0,01	-	-	-
ζ	-	-	-	-	-
η	-	-	-	1/10000	-
ν	-	-	-	-	-

Таким образом, γ -изомер является самым токсичным и носит название «препарат линдан».

Технический ГХЦГ – среднетоксичное соединение, а γ -изомер – обладает высокой токсичностью (ЛД₅₀ 25 – 200 мг/кг веса животного).

Промышленный метод получения ГХЦГ



$$Q = 200 \text{ кДж/моль}$$

Эта реакция может протекать в нескольких направлениях, поэтому необходимо исключить контакт реакционной массы с металлами (свинцовая обработка). Процесс ведут до 12 %-й конверсии бензола, на выходе получают 30 %-й γ -ГХЦГ (техн.) в бензоле. Температура в начальной фазе составляет 30 °С, в заключительной – 50 °С. Процесс ведут непрерывно. Инициирование – фотохимическое, используются лампы, вмонтированные в реактор; жидкофазное фотохимическое хлорирование.



Элементы As и Sb не должны содержаться в свинце, так как образуются канцерогенные хлориды, а бензол не должен содержать сернистые соединения. В аппарате объемом 4 м³ процесс проводят до 30 %-й конверсии бензола, затем частично отгоняют растворитель (бензол) и получают 10-12 %-й раствор γ -изомера в бензоле.

На производство 1 т ГХЦГ расходуются 0,37 т бензола и 0,15 т хлора. Причем 85-87 % продукта не нашли широкого применения; γ -изомер как целевой продукт не удалось получить, его извлекают из общей массы растворителем – метанолом (метанольным маточником), γ -изомер выделяется в кристаллическом виде 90 %.

Первоначально в защите растений применялись промышленные формы ГХЦГ на основе смеси изомеров, которые, как было выявлено, являются очень стойкими, среднетоксичными для теплокровных, но с выраженным кумулятивным действием (коэффициент кумуляции равен 1).

Препараты на основе γ -изомера – менее стойкие, высокотоксичные для теплокровных, но со слабо выраженным кумулятивным действием (коэффициент кумуляции равен 10). Поэтому препараты на основе смеси изомеров, как более опасные, уже давно запрещены для применения.

ГХЦГ термически стоек и с повышением температуры возгоняется с образованием белого густого дыма, благодаря чему его применяли для получения аэрозолей. Действующее вещество устойчиво к воздействию кислот и детоксицируется в щелочной среде, поэтому для обезвреживания тары и транспорта от остатков ГХЦГ используют щелочные материалы (соду, золу).

ГХЦГ обладает значительной летучестью, благодаря чему он постепенно испаряется с обработанной поверхности. При внесении в почву препарат распространяется по порам почвы, поэтому он эффективен для борьбы с почвообитающими вредителями.

Контактное и кишечное действие ГХЦГ усиливается с понижением температуры (препарат с отрицательным температурным коэффициентом), а фумигационное действие усиливается с ее повышением.

В растениях ГХЦГ поступает через надземные органы и корневую систему. Наибольшие его количества накапливаются в корнеплодах (моркови, свекле, картофеле), поэтому на участках, где ГХЦГ вносили в почву, эти культуры запрещено возделывать в течение 4 лет.

Для защиты семян и проростков от почвообитающих вредителей ГХЦГ вводят в состав протравителей. При этом он оказывает кратковременное системное действие, поступая в инсектицидных количествах из семян в проростки в течение 5-15 дней.

ГХЦГ – эффективный инсектицид широкого спектра действия, но он неэффективен в борьбе с сосущими вредителями. В растениях он усиливает гидролитические процессы, увеличивая содержание аминокислот и простых сахаров, что способствует размножению тлей.

ГХЦГ токсичен для пчел, рыб и других обитателей водоемов, уничтожает полезных насекомых.

У людей вызывает экземы, дерматиты, опасен при вдыхании воздуха, содержащего газообразный ГХЦГ, обладает материальной и функциональной кумуляцией, γ -изомер ГХЦГ оказывает эмбриотоксическое и цитогенетическое действие. Выделяется с грудным молоком. В настоящее время препараты на основе ГХЦГ запрещены для применения на территории РФ.

ПДК_{ГХЦГ} 0,1 мг/м³ в воздухе и 0,02 мг/л в воде.

ПДК _{γ -изомер} 0,05 мг/м³ в воздухе и 0,02 мг/л в воде.

Для сравнения в СССР МДУ для ГХЦГ составлял:

молоко, мясо, яйцо 0,0 мг/кг; овощи 1,0 мг/кг веса;

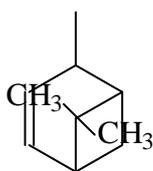
а МДУ для γ -изомера:

молоко, мясо, яйцо 0,0 мг/кг; прочее 0,2 мг/кг.

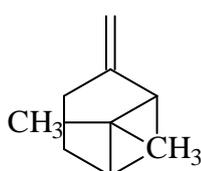
По активности в реакции разложения изомеры ГХЦГ можно расположить в ряду: $\alpha > \delta > \beta$.

Полихлортерпены

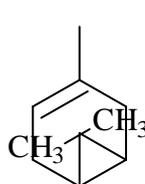
Полихлортерпены впервые были применены в Советском Союзе для борьбы с некоторыми паразитами животных. В качестве инсектицида использовался препарат на основе продуктов хлорирования пиненовой фракции живичного скипидара с содержанием хлора до 55 %. Для борьбы с вредителями этот препарат непригоден вследствие роста фитотоксичности (из-за выделение хлористого водорода). Изучены продукты хлорирования большого количества терпенов, в том числе *пинена*, *камфена*, *дипентена*, *фенхена*, *фелландрена*, *карена*, *туйона* и др. Однако практический интерес представляют лишь немногие. В результате хлорирования скипидара происходит присоединение хлора, кроме того, возможен процесс замещения. Замечено, что чем больше атомов хлора введено, тем сильнее вещество действует на насекомых. Также это вещество фитотоксично (токсично для деревьев), особенно при небольшом количестве хлора. Хлорировать можно до 66-68 %-го содержания хлора (8 атомов хлора вводится в молекулу C₁₀). Как известно, скипидар – смесь терпенов:



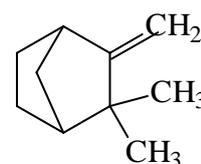
α -пинен



β -пинен

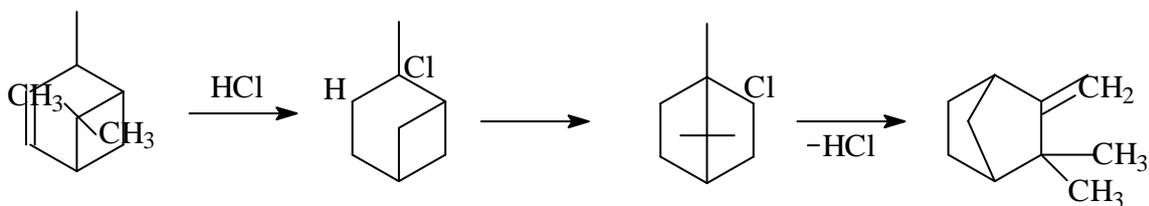


карен



камфен

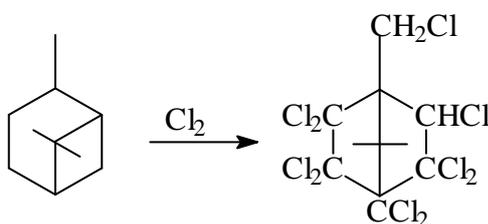
Состав скипидара варьируется в зависимости от породы деревьев. Основной источник – сосна (α -пинен). Для химических средств защиты растений наиболее ценен камфен, максимальное количество которого содержится в пихте. После обработки α -пинена хлористым водородом с последующим нагреванием происходит перестройка структуры молекулы до камфена:



Кроме того, известно, что при нагревании α -пинена с TiO_2 образуется камфен.

Также важное значение имеют продукты хлорирования пинена и камфена – полихлорпинен (ПХП) и полихлоркамфен (ПХК).

Полихлорпинен (ПХП)



Начальная температура реакции составляет 40-45 °С, к концу процесса ее повышают до 95 °С. Взаимодействие протекает в среде параформа. Процесс можно проводить как непрерывно, так и периодически. Хлорирование ведут до содержания хлора в продукте 60-68 %. По окончании процесса реакционную смесь продувают инертным газом. ПХП добавляют ОП-7, после чего эмульсию направляют на расфасовку.

ПХП используется как инсектицид, который действует на теплокровных животных: ЛД₅₀ 350 мг/кг; ПДК 0,2 мг/м³ в воздухе;

ПДК 0,2 мг/л в воде; МДУ 0,0 мг/кг.

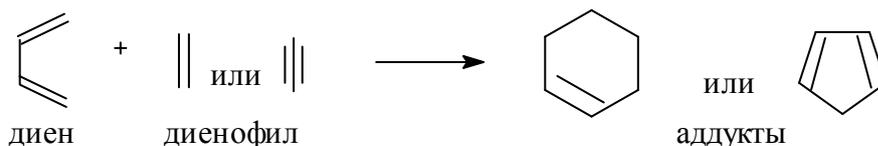
Известны случаи тяжелых отравлений людей ПХП. Сильно действует на насекомых, в том числе и на пчел.

ПХК (полихлоркамфен) – воскообразное вещество, т.пл. 65-90 °С. Свежеприготовленный используется в виде густой жидкости. Среднетоксичен: ЛД₅₀ 400 мг/кг. Обладает резорбтивным действием через кожу. Слабо действует на пчел. ПДК 0,005 мг/м³.

ПХП и ПХК высокотоксичны для рыб, но рекомендованы к использованию как *ихтиоциды*.

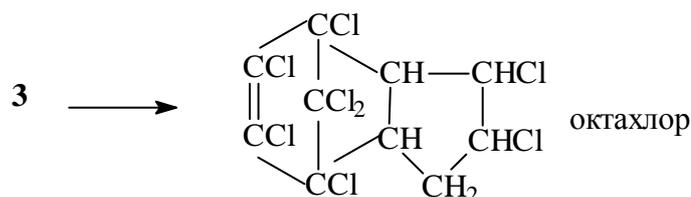
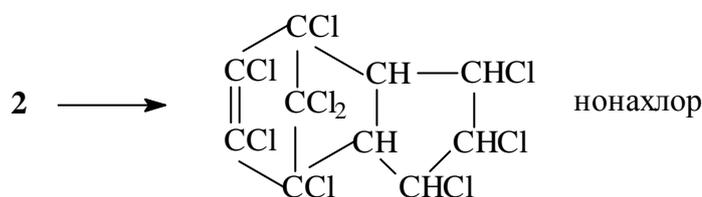
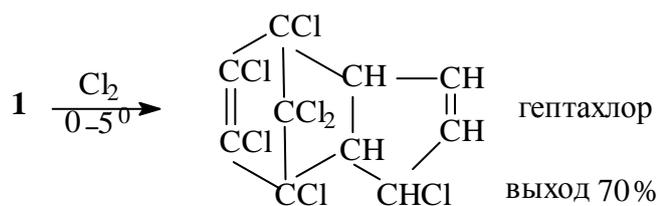
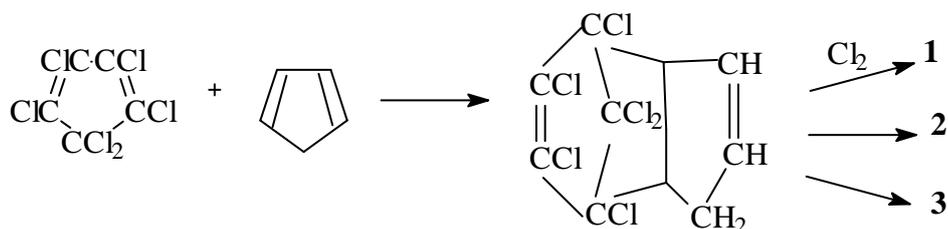
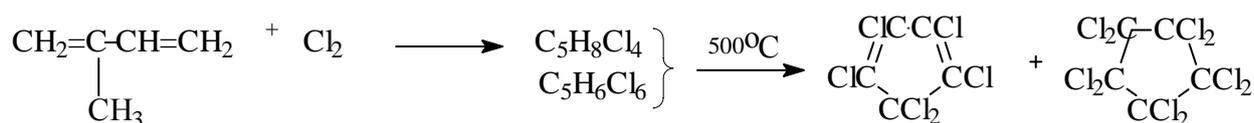
Полихлорциклодиены

Диеновый синтез в производстве пестицидов



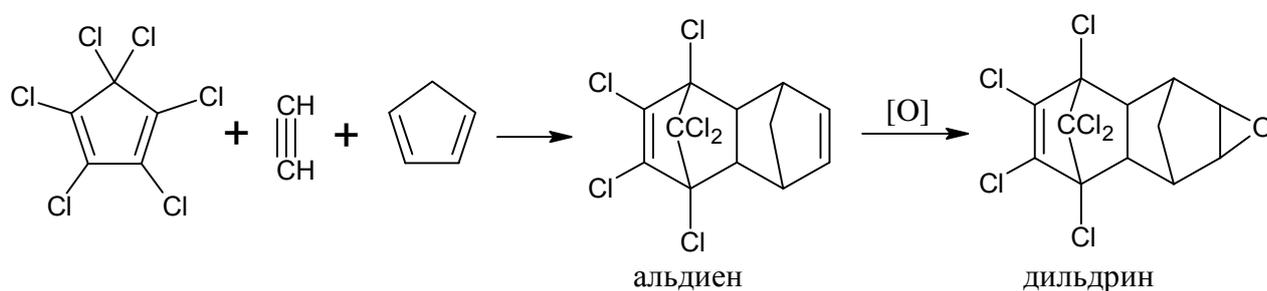
В 1913 г. С.В.Лебедев впервые синтезировал циклопентадиен (жидкость, т.кип. 41 °С). В химии пестицидов реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез) нашла широкое применение. Так получают, например, гексахлорциклопентадиен (ГХЦПД) (т.пл. 9 °С; т.кип. 239 °С или 108 °С / 10 мм рт.ст.). Реакция прямого хлорирования циклопентадина протекает очень медленно, поэтому используют изопрен в качестве исходного сырья:

Получение пестицидов из ГХЦПД

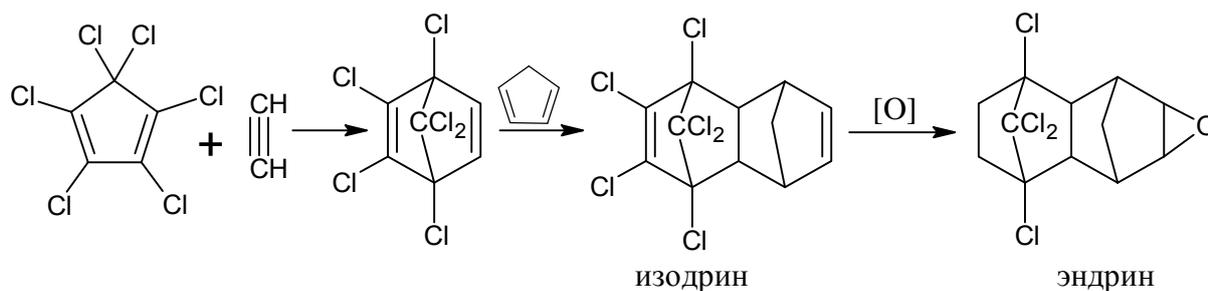


Гептахлор получил широкое применение. Препарат выпускается в виде технического продукта (воскообразная масса) с т.пл. 46-74 °С; очищенный **гептахлор** имеет т.пл. 95-96 °С и содержание хлора 65 % (теор. 66,5 %), не растворим в воде; высокотоксичен; ЛД₅₀ 90-130 мг/кг; МДУ 0,0 мг/кг.

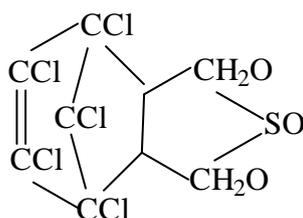
По реакции Дильса-Альдера из ГХЦПД, ацетилен и циклопентадиена получают **альдиен** (т.пл.104 °С, ЛД₅₀ 40-50 мг/кг), который затем окисляют до соответствующего эпоксида (торговое название - **дильдрин** (т.пл.175-176 °С, ЛД₅₀ 25-50 мг/кг):



Аналогично из ГХЦПД и ацетилен образуются продукт диенового синтеза, на который действуют затем циклопентадиеном и окисляют получившийся аддукт - **изодрин** (т.пл. 240 °С; ЛД₅₀ 7-15 мг/кг) до эпоксида **эндрина** (т.пл. 200 °С; ЛД₅₀ 10-20 мг/кг):

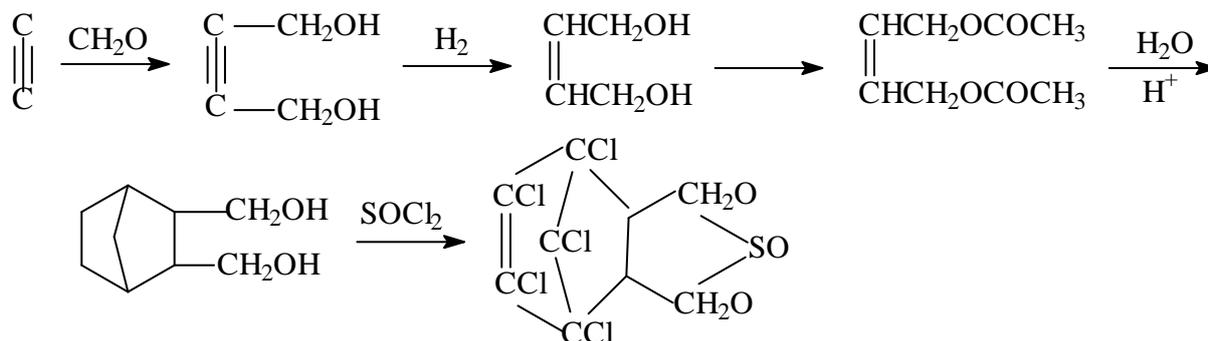


Эндосульфин (тиодан) обладает инсектицидной и акарицидной активностью (т.кип. 296-298 °С; ЛД₅₀ 40-100 мг/кг; для пчел малотоксичен):



Тиодан быстро выводится из организма. ПДК 0,1 мг/м³; МДУ 0,0 мг/кг.

Получение:



2.4. Галогенпроизводные ароматических углеводородов

Общая характеристика пестицидной активности

В ряду галогенпроизводных углеводородов ароматического ряда изучены пестицидные свойства многих соединений, в числе фтор-, хлор-, бром- и йодпроизводных бензола, толуола, ксилолов, изопропилбензолов, цимолов и их гомологов, хлор- и бромпроизводных нафталина, аценафтена, дифенила, дифенилметана, дифенилэтанов и их гомологов, флуорена, антрацена, фенантрена, пирена и др.

Инсектицидные и акарицидные свойства галогенпроизводных бензола зависят от природы атомов галогена, от их числа в молекуле бензола и положения. Относительно слабыми инсектицидными свойствами обладают фторбензолы, хотя их активность выше самого бензола. Инсектицидность хлорбензолов несколько выше, причем она возрастает при увеличении числа атомов хлора в молекуле до трех; наиболее активными соединениями являются трихлорбензолы; инсектицидное действие гексахлорбензола значительно слабее. Различие в активности трех изомеров дихлорбензола не очень существенно; все же наиболее эффективен *n*-дихлорбензол. Бромбензол и дибромбензолы несколько активнее соответствующих

хлорпроизводных. С накоплением атомов брома в молекуле производных бензола активность соединений резко падает.

Галогентолуолы, содержащие галоген в ароматическом ядре, мало отличаются по инсектицидному действию от соответствующих производных бензола. Активность галогенбензолов значительно выше, что, по-видимому, связано с большей способностью галогена в боковой цепи к реакциям нуклеофильного замещения. Некоторые галогенбензолы были предложены для борьбы с нематодами, но вследствие сильного раздражающего действия на слизистые оболочки практического применения не получили.

Соединения, содержащие галоген в боковой цепи при двойной связи, более активны. Так, например, значительной инсектицидной активностью обладает β -бромстирол, имеются сведения и о наличии нематоцидных свойств у 1-бром-2-фенилэтана.

Относительно слабыми инсектицидными свойствами обладают моноклор- и монобромнафталины, а также и галогенпроизводные других многоядерных углеводородов. Исключение составляют производные несимметричного диарилэтана, к которым принадлежат ДДТ, его гомологи и аналоги.

Применение в качестве противомольного средства нашел *n*-дихлорбензол, который в смеси с другими хлорпроизводными бензола раньше применялся также в борьбе с филлоксерой и свекличным долгоносиком. В настоящее время для борьбы с указанными вредителями растений используются более эффективные вещества.

Фунгицидная активность галогенпроизводных бензола также изменяется в зависимости от природы, числа и положения атомов галогенов в молекуле соединения. Фунгицидная активность хлорбензолов возрастает от моноклорбензола к гексахлорбензолу. Последний является довольно активным избирательным фунгицидом и находит практическое применение для протравления семян злаков против различных видов головни. Фунгицидные свойства ди- и трибромбензолов несколько выше, чем

соответствующих хлорбензолов, но гексабромбензол менее активен, чем гексахлорбензол ввиду большой молекулярной массы и малой скорости диффузии через клеточную мембрану гриба.

Фунгицидными свойствами обладает также 1-хлорнафталин; в смеси с другими антисептиками он находит некоторое применение для защиты древесины от повреждения микроорганизмами и насекомыми.

Гербицидные свойства хлорбензолов возрастают по мере увеличения числа галогенов в молекуле. Наиболее активными гербицидами являются три- и тетрахлорбензолы, при введении в бензольное кольцо более четырех атомов галогена гербицидные свойства уменьшаются.

Использование нетоксичных изомеров ГХЦГ



Известно, что гексахлорциклогексан разлагается до трихлорбензола в интервале температур 300-500 °С, а в присутствии небольшого количества хлора и железной стружки подвергается термическому разложению уже при 250-300 °С. Хлор выполняет роль инициатора реакции дегидрохлорирования. Эффективным для связывания выделяющегося хлористого водорода является использование в процессе спиртовой щелочи:

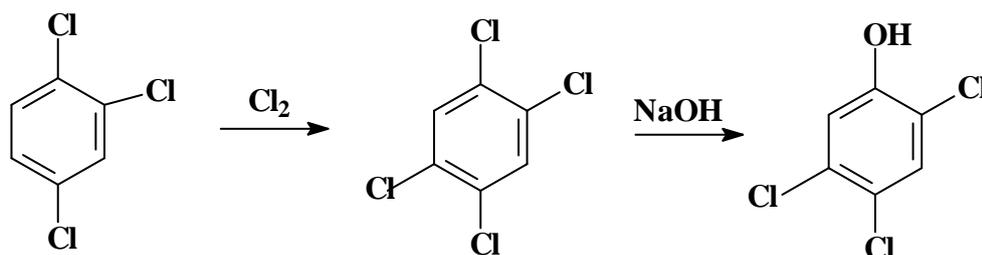


При использовании 40 %-й водной щелочи за 4 ч образуется до 96 % трихлорбензола, причем получается в основном 1,2,4-изомер.

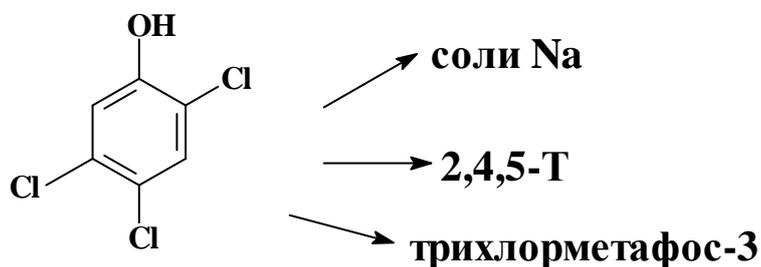
Переработка 1,2,4-трихлорбензола

1,2,4 – Изомер бензола образуется при дегидрохлорировании гексахлорциклогексана.

Дальнейшее хлорирование:



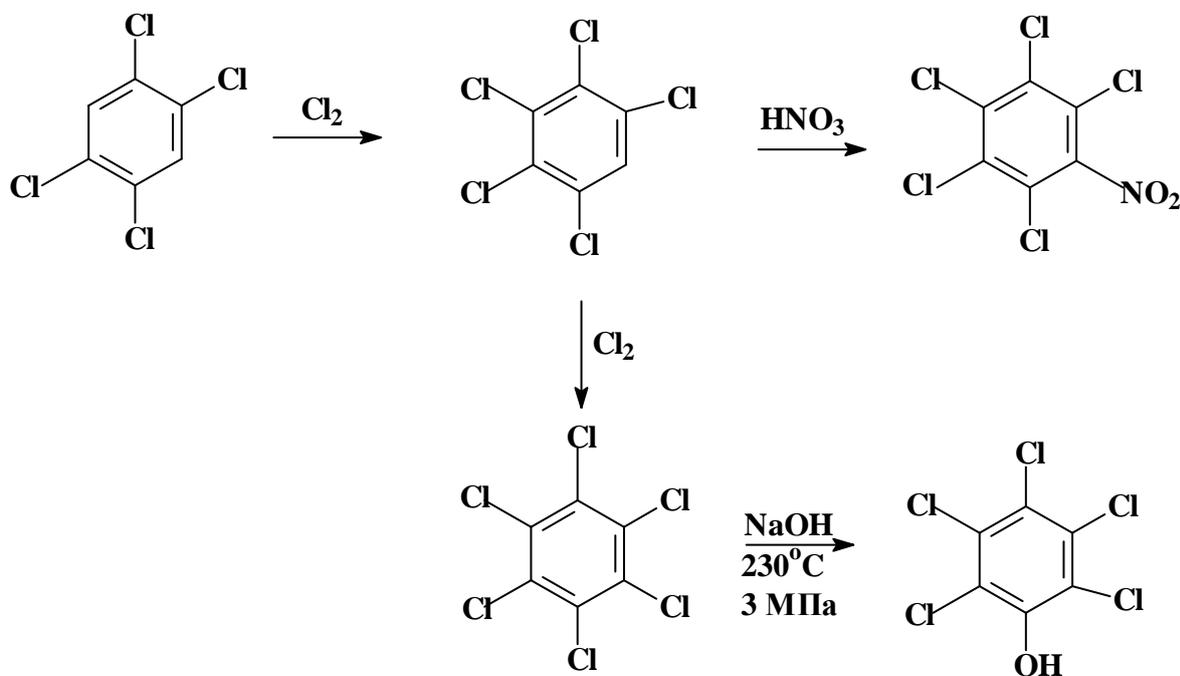
Эта реакция протекает в присутствии железа с образованием 2,4,5-трихлорфенола. Введение в бензольное кольцо гидроксильной группы протекает в жестких условиях.



Соли натрия используются как протравители семян.

2,4,5-T (2,4,5-трихлорфеноксисукусная кислота) является гербицидом.

Трихлорметафос-3 – инсектицид, содержащий фосфор.

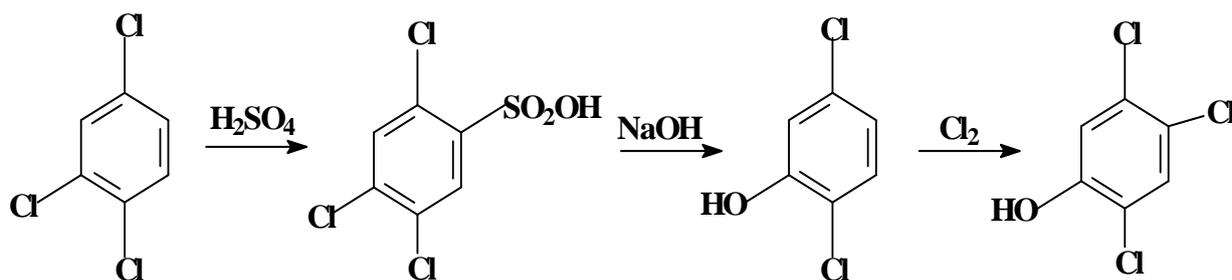


Пентахлорнитробензол – протравитель семян и почвенный гербицид.

Гексахлорбензол - биологически активное вещество, в сельском хозяйстве используется как протравитель семян и почвенный инсектицид.

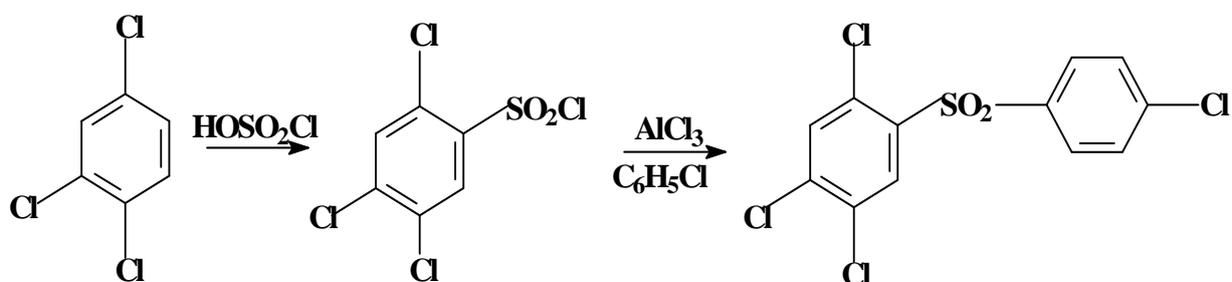
Пентахлорфенол - антисептик для древесины, натриевая соль которого является *десикантом*, т.е. средством для подсушивания растений, облегчающим уборку урожая; соль меди – консерватор древесины.

Реакция сульфирования:



2,4,5-Трихлорфенол – протравитель семян (гербицид), а также используется для производства 2,4,5-Т.

Реакция сульфохлорирования:



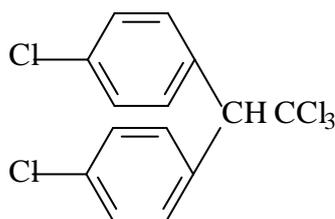
2,4,4',5-Тетрахлордифенилсульфон (тедион).

Тедион обладает биологическим действием на клещей (акарицид), является неоритоцидом: действует на насекомых (щитовок), а также овицидом: воздействует на яйца насекомых.

ДДТ - дихлордифенилтрихлорметилметан;

бис(4-хлорфенил)трихлорметилметан

Т.кип. 185 °С / 1 мм рт.ст.; т.пл. 109 °С; хорошо растворим в бензоле и других органических растворителях; плохо растворим в воде; термически стоек.



Препарат ДДТ был впервые синтезирован в 1874 г. В 1940 г. П. Мюллером было обнаружено, что ДДТ проявляет инсектицидную активность; в 1950-х гг. этот препарат был использован в борьбе против малярийных комаров, и в 1948 г. присуждена Нобелевская премия.

Всемирная организация здравоохранения в 1971 г. отмечала особое значение этого препарата для борьбы с переносчиками опасных для человека болезней.

Во время Великой Отечественной войны благодаря применению ДДТ были остановлены многие эпидемии, за последние 25 лет более 1 млрд. человек были избавлены от малярии. История медицины не знала подобных успехов.

Но по мере разработки высокочувствительных методов определения микроколичеств хлорорганических соединений (ХОС) в различных средах, по мере изучения поведения их в растениях, объектах окружающей среды, в организмах теплокровных обнаруживалось все больше отрицательных свойств этих препаратов.

Уже к 1970 г. в СССР применение ДДТ в сельском хозяйстве было запрещено в связи с тем, что препарат, обладая кумулятивным действием, влияет на печень и почки человека. Кроме того, ДДТ может накапливаться в организмах теплокровных животных и человека и выделяться с грудным молоком, что создает угрозу потомству. Вследствие химизации организма насекомых у них вырабатывается устойчивость к действию ДДТ. Это явление называется **резистентность**.

ДДТ – инсектицид контактного и кишечного действия, эффективный в борьбе с самыми разнообразными насекомыми, однако практически не действующий на растительноядных клещей, тараканов и саранчу. Он длительно сохраняется на растениях (30-70 дней), обеспечивая надежный защитный эффект. В почве препарат сохраняется до 12 лет. Разлагается он в щелочной среде, метаболизируется некоторыми видами анаэробных микроорганизмов.

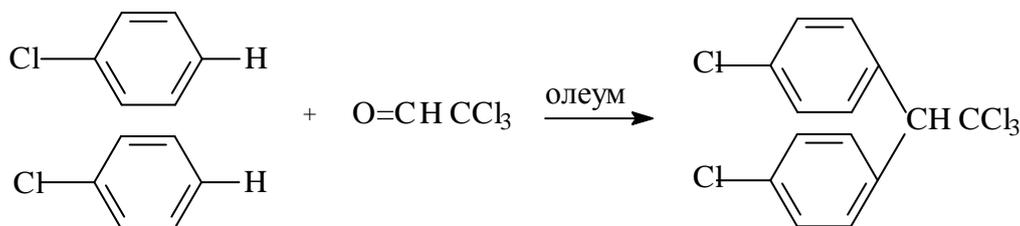
ДДТ стабилен в биологических средах, циркулирует в окружающей среде и накапливается в пищевых звеньях с нарастанием концентрации в десятки и

сотни раз. По имеющимся данным, максимум применения этого препарата приходится на 1960 г., тогда было подсчитано, что в почве он будет обнаруживаться в течение 5-7 лет, а в воде – 10. Однако поскольку его периодически применяют в чрезвычайных ситуациях, в каких-то средах его можно обнаружить и в настоящее время.

По пероральной токсичности ДДТ относится к среднетоксичным препаратам, но характеризуется сверхкумуляцией (коэффициент кумуляции меньше 1), поэтому относится к 1-му классу опасности (особо опасные).

Получение:

ДДТ получают из C_6H_5Cl и CCl_3CHO реакцией конденсации:



Выход 4,4'-изомера: 80%.

Побочные продукты: 2,4'- и 3,4'-изомеры.

Процесс проводят в избытке хлорбензола до полного срабатывания трихлоруксусного альдегида при температуре 30°C в присутствии олеума, содержащего 5-7 % SO_3 . По окончании реакции в аппарате происходит расслоение реакционной массы, верхний органический слой содержит раствор ДДТ в хлорбензоле, а нижний неорганический – эмульсия с серной кислотой. Верхний слой сначала промывают содовым раствором, а затем обрабатывают раствором 70 %-й серной кислоты для связывания избыточного хлорбензола, в результате образуется *n*-хлорсульфоуксусная кислота, которая является побочным продуктом производства:



Наиболее токсичным является 4,4'-изомер.

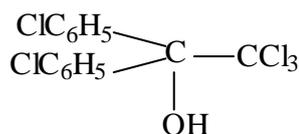
ЛД₅₀ 200 – 500 мг/кг, для человека 10-15 мг/кг; ЛД₁₀₀ 75 – 85 мг/кг.

ПДК: в воздухе – 0,005 % мг/м³; в почве и воде – 0,1 % мг/кг.

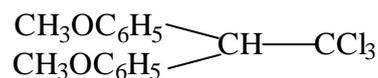
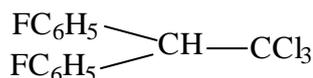
МДУ: в овощах и фруктах – 0,1 мг/кг; в зерне хлебных злаков – 0,02 мг/кг; в молоке – 0,05 мг/л; в продуктах детского питания – 0,005 мг/кг.

Синтезы на основе ДДТ

Из ДДТ получают **келтон** (средство против клещей), токсичность которого ниже ЛД₅₀ 730 мг/кг; **метоксихлор** – малотоксичен; ЛД₅₀ 6000 мг/кг, а также производное ДДТ с атомами фтора в ароматическом кольце, не получившего большого распространения.

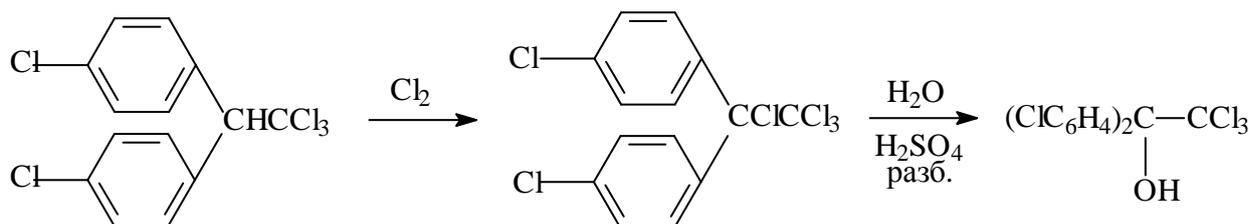


келтон



метоксихлорид

Келтон (хлорэтанол) – 4,4'-дихлордифенилтрихлорметилкарбинол или 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтанол.



Реакцию хлорирования ДДТ проводят в параформе в присутствии инициатора, гидролиз протекает в кислой среде, так как в щелочной трихлорметильная группа неустойчива. **Келтон** представляет собой вязкое масло (т.пл. 79 °С), ЛД₅₀ 500-800 мг/кг, малотоксичен для теплокровных животных. Для насекомых **келтон** токсичен во всех фазах развития, но малотоксичен для пчел.

В промышленности выпускается в виде концентрата – эмульсии 20 % или 18 %-го смачивающегося порошка.

В настоящее время среди пестицидов, разрешенных к применению на территории РФ, нет ни одного препарата из группы ХОС. Однако в чрезвычайных ситуациях (эпизоотии опасных вредителей, большой выброс

вредителей на морские побережья и т.п.) по специальному разрешению Минздрава могут проводиться одноразовые обработки этими препаратами.

2.5. Производные карбаминовых кислот

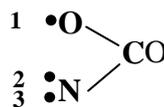
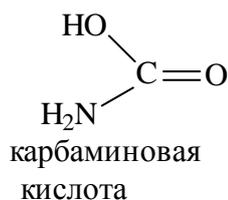
Инсектициды, производные карбаминовой и тиокарбаминовой кислот, хотя и характеризуются широким спектром инсектицидной активности и длительным защитным действием, имеют ограниченное применение в связи с высокой токсичностью для теплокровных животных и человека (1-й или 2-й класс опасности).

В защите растений они играют особую роль, поскольку способны поступать в растения из почвы и обработанных семян, хорошо передвигаться в надземные органы и длительно (6-10 недель) защищать всходы, пока растения не окрепнут и повреждения их насекомыми не будут столь губительны.

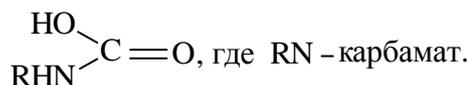
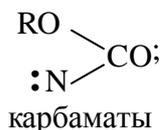
В современном ассортименте пестицидов практически нет других препаратов, которые могли бы обеспечить такую же надежную защиту всходов растений от обитающих в почве и надземных насекомых, как препараты на основе *фуратиокарба* и *карбофурана*.

Эти препараты разрешено применять только для обработки семян на специальных установках с использованием современных промышленных форм (микрокапсулированных суспензий, текучих паст). Строгое соблюдение регламентов применения, санитарных норм и правил гарантирует безопасность использования препаратов.

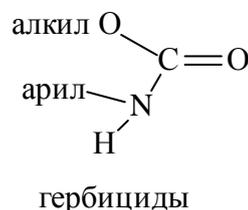
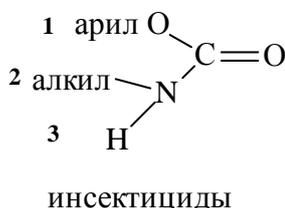
С экологической точки зрения, обработка семян – наиболее благоприятный способ применения пестицидов, поскольку, поступая из семян в надземную часть растений, они действуют только на тех насекомых, которые питаются обработанным растением, и не влияют на полезных насекомых.



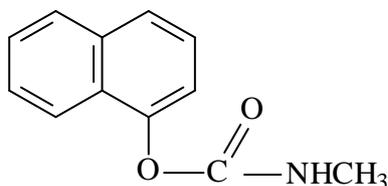
Заместителями могут быть:



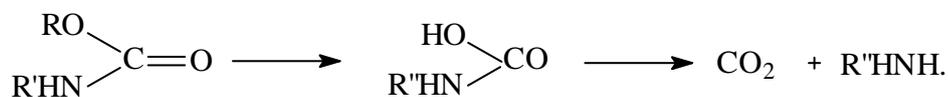
Важно, чтобы положение **3** было незамещено, когда в положениях **1** и **2** находятся следующие заместители:



Например: N-метил-1-нафтилкарбамат (*совин*, *карбарил*):



Белое кристаллическое вещество, т.пл. 145 °С (малорастворимое в воде 0,01 %); хорошо растворим в органических растворителях. Соединения такого строения химически неустойчивы:



Совин устойчив в нейтральной и кислой средах, в щелочной – легко разлагается. В природных условиях *совин* устойчив на протяжении одного сезона.

Токсическая характеристика:

ЛД₅₀ теплокровные животные 400-800 мг/кг;

кошки 150 мг/кг;

овцы 200-300 мг/кг;

куры, утки 2000 мг/кг.

По отношению к человеку обнаруживается острая токсичность: 0,5 л 80 %-й суспензии внутрь – смертельная доза, 0,25 л – жизнь можно спасти.

ПДК 1 мг/м³; МДУ в продуктах питания 0,0 мг/кг.

Вещество эмбриотоксично, так как оказывает негативное влияние на потомство.

У животных вызывает терогенность – нарушение обмена веществ. Уничтожает 200 видов насекомых. Применяется в хлопководстве и фруктовых садах.

Карбосульфан, по сути, следует считать пропестицидом, так как его инсектицидное действие связано с превращением в карбофуран через 2-5 дней после применения.

Пиромикарб отличается тем, что это специфический афицид, и он менее стоек в окружающей среде. Этот инсектицид имеет особое значение в защите семенных посевов картофеля, свеклы от тлей, переносчиков вирусных болезней. Он разрешен также к применению на горохе, но однократно, со сроком ожидания 30 дней.

Механизм действия производных карбаминовой кислоты связан с ингибированием ацетилхолинэстеразы (АХЭ), что ведет к накоплению ацетилхолина (АХ), нарушению функций нервной системы, параличу и гибели насекомых.

Подобный механизм действия и у ФОС, поэтому популяции, резистентные к ФОС, устойчивы и к производным карбаминовой кислоты.

2.6. Фосфорорганические соединения

Фосфорорганические инсектициды и инсектоакарициды

До появления синтетических пиретроидов **фосфорорганические соединения (ФОС)** были наиболее широко применяемыми и разнообразными

по ассортименту пестицидами. Они вытеснили стойкие и опасные для окружающей среды ХОС. Их преимущество – высокая инсектицидная активность при малой стойкости в объектах окружающей среды, быстром метаболизме в организмах животных с образованием нетоксичных продуктов. ФОС характеризуются высокой начальной токсичностью для насекомых, наличием среди них препаратов системного действия и низкими нормами расхода. Недостатки большинства ФОС – высокая токсичность для теплокровных и быстрое появление резистентных популяций.

К фосфорорганическим инсектицидам относятся производные пятивалентного фосфора, имеющие сходные механизмы действия на насекомых.

2.6.1. Механизм токсичного действия ФОС

Понятие об антидотах и синергетиках

Механизм действия ФОС, как уже отмечалось, обусловлен фосфорилирующими и алкилирующими свойствами этих соединений. Попадая в организм, они фосфорилируют жизненно важные соединения, в частности такие ферменты, как ацетилхолинэстераза, алиэстеразы и др.

Токсичность ФОС для теплокровных животных, насекомых и клещей обусловлена в основном фосфорилированием фермента ацетилхолинэстеразы (АХЭ), играющего исключительно важную роль в процессе передачи нервного возбуждения. Нервная клетка (нейрон) получает и передает нервный сигнал в форме своеобразного электрического импульса. Она имеет многочисленные короткие отростки (дендриты), которые принимают информацию, и один длинный отросток (аксон), оканчивающийся колбообразным утолщением (синаптической бляшкой). Аксон передает информацию дендриту другой нервной клетки или мембране клеток мышечной ткани. Между аксоном и мембраной, принимающей информацию

клеток, имеется синаптическая щель, заполненная гелеобразным веществом, через которое не проходит электрический сигнал, поэтому здесь информация передается с помощью химических веществ (медиаторов).

Таким образом, весь процесс передачи нервного импульса является электрохимическим, поскольку по нейрону нервное возбуждение передается в виде своеобразного электрического сигнала, а через синаптическую щель – с участием химических медиаторов, одним из которых является ацетилхолин (АХ).

Фосфорилируя фермент ацетилхолинэстеразу и таким образом выключая ее на длительный срок из обычной сферы действия, ФОС нарушают биохимический цикл обмена ацетилхолина. В результате этого в синаптических узлах нервных тканей животных накапливается избыток медиатора ацетилхолина. Обычно ацетилхолин накапливается в синаптических пузырьках (везикулах). Считается, что каждый такой пузырек содержит несколько тысяч молекул ацетилхолина.

Под действием нервного возбуждения и ионов Ca^{2+} молекулы АХ перемещаются в синаптическую щель и взаимодействуют со специфическими белковыми структурами, расположенными на постсинаптической мембране, - холинорецепторами (ХР). Это приводит к деполяризации постсинаптической мембраны, возникновению разности потенциалов между наружной и внутренней сторонами поверхностного слоя клетки (за счет перераспределения ионов Na^+ и K^+), что дает начало новому импульсу в нейроне или вызывает ответную реакцию клеток мышцы. После взаимодействия с ХР молекула АХ мгновенно гидролизуется ферментом ацетилхолинэстеразой с образованием уксусной кислоты и холина, который затем участвует в синтезе новых молекул АХ.

ФОС ингибирует ацетилхолинэстеразу, взаимодействуя с эстеразным центром фермента. Фосфорилированная таким образом холинэстераза – достаточно устойчивое соединение, поэтому фермент не может осуществлять свою обычную функцию – гидролиз АХ. В результате АХ после

взаимодействия не разрушается как обычно, а продолжает оказывать непрерывное воздействие на ХР. Накопление АХ в тканях нервной системы приводит к гипертрофированной возбудимости, нарушению функций различных органов и к отравлению организма. Отравление ФОС приводит к перевозбуждению холинорецепторов, что вызывает судорожную активность мышц, переходящую в паралич, и другие признаки самоотравления организма избыточным количеством АХ.

Знание механизма действия токсических веществ позволяет целенаправленно синтезировать новые соединения, а также находить синергисты и противоядия для лечения людей в случае отравления.

Антидоты (или противоядия) – это лекарства, применяемые при лечении отравлений и способствующие либо обезвреживанию и устранению токсического вещества (яда), либо предупреждению и устранению токсического эффекта.

Исходя из механизма действия ФОС, следует заключить, что антидотами могут быть вещества с разнообразным характером и местом действия, но наибольшее практическое значение имеют антидоты двух типов: препятствующие контакту ацетилхолина с холинорецепторами благодаря блокированию ими холинорецепторов; восстанавливающие активность фермента посредством вытеснения яда с его поверхности.

В случае фосфорорганических пестицидов примером антидотов первого типа может служить атропин, а примером второго – дипиросим. Атропин блокирует ХР, поэтому отравляющее действие избытка АХ не проявляется, а дипиросим отщепляет ФОС от фосфорилированного фермента и восстанавливает его каталитическую активность.

При тяжелых формах отравления ФОС целесообразно применение противоядий обоих типов.

Синергисты – химические вещества, усиливающие токсичность других веществ, будучи сами неактивными. Синергизм – это взаимодействие

двух веществ, дающее более высокий эффект, чем арифметическая сумма эффектов каждого из них.

Принцип действия синергистов рассмотрим на примере синергистов ФОС, которые применялись для предупреждения развития резистентности к ФОС и борьбы с резистентными к ним популяциями.

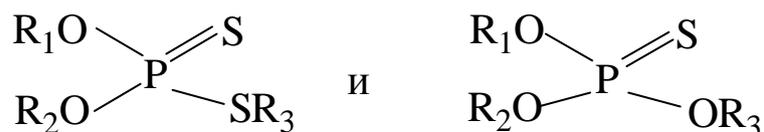
Как уже указывалось, инсектициды группы ФОС ингибируют не только ацетилхолинэстеразы, но и многие другие ферменты, в частности карбоксиэстеразы, которых много в разных тканях организма. Установлено, что насекомые резистентных популяций отличаются повышенной активностью карбоксиэстераз. ФОС в организме этих насекомых в первую очередь связываются с карбоксиэстеразами и не достигают нервных клеток, в которых проявилось бы их токсическое действие, или фосфорилируют очень малое количество АХЭ, поэтому эффект применения ФОС незначителен.

Синергисты – тоже фосфорорганические соединения, которые взаимодействуют преимущественно с карбоксиэстеразами, но не оказывая влияния на АХЭ и не вызывая отравления насекомых. При совместном применении ФОС и синергистов последние инактивируют значительную часть карбоксиэстераз, благодаря чему большая часть молекул фосфорорганического пестицида взаимодействует с АХЭ, обеспечивая более высокий токсический эффект.

В заключение необходимо отметить, что механизм действия ФОС, а также антидотов и синергистов, приведен в упрощенной форме, поэтому дает представление лишь об основных принципах их действия. Избирательность ФОС, а также их биологическая активность в значительной степени зависят от метаболизма действующего вещества в различных организмах, обратимости и прочности связи между ФОС и ферментами, способности ФОС взаимодействовать с другими веществами и структурами организма, от видовых, а также возрастных особенностей вредителя и его общего состояния к моменту обработки.

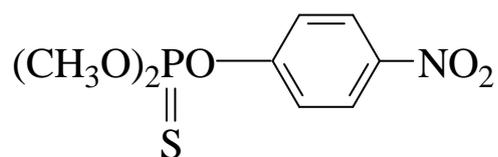
Отдельные представители

В настоящее время ассортимент препаратов из группы ФОС, разрешенных к применению в РФ, выпускается на основе 10 действующих веществ, среди которых преобладают производные тио- и дитиофосфорных кислот, общие формулы которых:



Радикалы R_1 и R_2 у большинства действующих веществ пестицидов представлены метильной группой (CH_3) и только у *диазина*, *хлорпирифоса* и *бензофосфата* – этильной (C_2H_5). Радикал R_3 у всех соединений разный (алкильный, циклический, гетероциклический), что во многом и определяет специфику биологической активности, избирательности действия и поведения ФОС в разных организмах и окружающей среде.

Например, *паратион-метил* – О,О-диметил-О(4-нитрофенил)-тиофосфат:



Препарат – *Парашиют*, ранее *Метафос*. Этот контактный инсектоакарицид короткого действия можно превратить в инсектицид длительного действия (до 3 недель), заместив ион водорода в третьем положении кольца на группу CH_3 , а радикал NO_2 – на SCH_3 .

К производным тиофосфорной кислоты относятся действующие вещества: *паратион-метил*, *фенитропион*, *фентион*, *пиримифос-метил*, *диазинон*, *хлорпирифос* (табл. 6), а к производным дитиофосфорной кислоты – *малатион*, *фозалон*, *диметоат* (табл. 7).

Производные фосфорной кислоты (препараты *ДДФ*, *Гардона*, *Хостаквик*) исключены из Государственного каталога пестицидов, разрешенных к применению в РФ.

Производное фосфоновой кислоты – *хлорофос* разрешен к применению только в смеси с *перметрином* (препарат *Пермифос*). *Хлорофос* ранее широко использовался и в плодоводстве, и в овощеводстве, но в настоящее время его применение сильно ограничено в связи с выявленными неблагоприятными токсикологическими характеристиками.

Таблица 6

Ассортимент фосфорорганических инсектицидов, производных
тиофосфорной кислоты

Действующее вещество	Препарат	Характер и продолжительность защитного действия	Примечания
Паратион-метил	Парашют	Контактное, глубинное; 5-6 дней	СТ; резко выраженные функциональная кумуляция и кожно-резорбтивная токсичность; МДУ во всех пищевых продуктах – н/д
Фенитротион	Сумитион	Контактно-кишечное; 6-10 дней, на citrusовых - до 30 дней	СТ; выраженные кумуляция и кожно-резорбтивная токсичность; МДУ – 0,1-0,3 мг/кг
Пиримифос-метил	Актеллик, Фосбецид	Контактно-фумигационное, глубинное; 2-3 дня	МТ; МДУ в ягодах – н/д, в зерне – 1,0, в остальных продуктах – 0,1-0,5 мг/кг
Диазинон	Базудин, Диазол, Диазинон	Контактное, системное; 7-15 дней	ВТ; изомер на три порядка более токсичен; кумуляция слабая; МДУ в молоке, яйцах – н/д, в других продуктах – 0,1-0,5 мг/кг
Хлорпирифос	Дурсбан, Пиринекс, Сайрен	Контактно-кишечное; 40-70 дней	ВТ; сохраняется в почве до 2 лет; выделяется с молоком; МДУ – 0,0001-0,006 мг/кг; ПДК в почве – 0,0003 мг/кг

Ассортимент ФОС, производных дитиофосфорной и фосфоновой кислот

Действующее вещество	Препарат	Характер и продолжительность защитного действия	Примечания
Малатион	Карбофос, Фуфанон, Простор (с бифентрином)	Контактно-слабокишечное, глубинное, фумигационное; 3-5 дней; сосущие насекомые и гусеницы младшего возраста	СТ; не кумулируется; применяют на всех культурах открытого и защищенного грунта
Фозалон	Золон	Контактно-кишечное; 15-30 дней; грызущие, минирующие, сосущие	ВТ; слабовыраженные кумуляция и кожно-резорбтивная токсичность; срок ожидания 30-40 дней
Диметоат	Би-58 Новый, Данадим, Нугор, Рогор	Контактно-кишечное, системное; 15-20 дней; сосущие и грызущие	СТ; слабая кумуляция; срок ожидания 20-40 дней
Хлорофос	Хлорофос	Контактно-кишечное; 7-10 дней; грызущие, минирующие мухи; не акарицид	СТ; слабая кумуляция; эмбриотератоген, канцероген; влияет на генеративные функции

Биологическая активность ФОС

После обработки ФОС у насекомых резко падает активность ацетилхолинэстеразы. Признаки отравления проявляются очень быстро, при этом у насекомых наблюдают гиперактивацию, тремор конечностей и паралич. Гибель вредителей происходит уже в течение первых часов после контакта с пестицидом.

ФОС, за исключением *Хлорофоса* и *Диазинона*, обладают не только инсектицидным, но и акарицидным действием.

По способу проникновения в организм малостойкие фосфорорганические пестициды на основе *паратион- и пиримифос-метила, малатиона* относятся к контактными с глубинным эффектом, они способны проникать внутрь ткани листа и вызывать гибель минирующих вредителей. Кроме того, эти препараты обладают фумигационным действием. Продолжительность защитного действия составляет 2-6 дней. Наиболее быстродействующий и малостойкий из них – препарат *Актеллик*

на основе *пиримифос-метила*. Кишечное действия этих препаратов выражено слабо, поэтому они эффективны только против гусениц младших возрастов.

Более стойкие в окружающей среде ФОС проявляют выраженное кишечное действие, и чем дольше они сохраняют активность, тем более эффективны против грызущих насекомых. Продолжительность защитного действия их нарастает в ряду веществ от 6-10 дней у *фенитротиона* до 40-70 дней у *хлорпирифоса*: *фенитротион* → *хлорофос* → *диазинон* → *диметоат* → *фозалон* → *хлорпирифос*.

Большое достоинство ФОС – наличие среди них веществ (*диметоат* и *диазинон*), обладающих системным действием. Препараты на основе *диметоата* (*Рогор*, *БИ-58 Новый*) применяют для опрыскивания растений. Они проникают внутрь растений и придают их соку токсичность для сосущих вредителей. Препараты на основе *диазинона* применяют для опрыскивания растений и внесения в почву с целью защиты растений от почвообитающих вредителей. Последнее свойство этих препаратов имеет важное значение, поскольку в современном ассортименте пестицидов фактически нет других инсектицидов, обладающих им. При систематическом применении ФОС против насекомых, дающих за сезон много поколений, и против клещей у всех вредителей быстро развивается приобретенная групповая устойчивость. В практике защиты растений необходимо не допускать развития резистентности. Для этого используют инсектициды и акарициды с различным механизмом действия.

2.6.2. Токсичность ФОС для теплокровных животных и опасность для окружающей среды

По критерию пероральной токсичности к высокотоксичным веществам относятся *паратион-метил*, *диазинон*, *хлорпирифос* и *фозалон*, к малотоксичным – *пиримифос-метил*, к среднетоксичным – все остальные.

Обычно в организме теплокровных под влиянием высокоактивных фосфатаз, карбоксиэстераз и других ферментов ФОС быстро разлагаются до нетоксичных водорастворимых веществ и выводятся из организма с мочой. Но некоторые из них распадаются с образованием токсичных метаболитов, например, *фентион*, являясь среднетоксичным, образует метаболит, по токсичности равный действующему веществу. При многократном поступлении в организм этого пестицида проявляется кумуляция, токсичные вещества могут накапливаться в организме и выделяться с грудным молоком. В связи с этим применение препаратов на основе фентиона запрещено. МДУ этих веществ в молоке и молочных продуктах не допускаются.

Опасность накопления в организме и выделения с грудным молоком характерна и для самого стойкого вещества из производных ФОС – *хлорпирифоса*. Он может сохраняться в почве до двух лет, поэтому для него установлены очень низкие значения ПДК в почве – 0,0003 мг/кг и МДУ для картофеля – 0,006 мг/кг, сахарной свеклы и кукурузы – 0,0006 мг/кг, в то время как для яблок он составляет 0,01 мг/кг.

Когда ФОС гидролизуются до нетоксичных продуктов, как правило, наблюдается функциональная кумуляция (идет накопление не самого действующего вещества, а эффекта его действия – снижения активности холинэстераз). У некоторых ФОС (*паратион-метила, фенипропиона, фозалона*) выражена кожно-резорбтивная токсичность.

Поэтому при работе с ФОС необходимо строго соблюдать меры безопасности и применять надежные средства защиты органов дыхания и наружных покровов тела. Для окружающей среды и защищаемых растений ФОС большой опасности не представляют, поскольку менее чем за 1 месяц разлагаются до нетоксичных соединений в почве и максимум за 30-40 дней – на поверхности растений (исключение составляют препараты на основе *хлорпирифоса*).

Фитотоксичность ФОС, применяемых в форме концентратов эмульсий, может проявляться в повреждении (ожогах) листьев и особенно цветков и бутонов.

При соблюдении сроков последней обработки остатки пестицидов в продукции либо не обнаруживаются, либо не превышают МДУ. Остатки ФОС в продукции уменьшаются при термических обработках и консервировании. Однако нельзя использовать капусту с остаточными количествами ФОС для квашения, поскольку в кислой среде они не разлагаются.

Малатион – О,О-диметил-S-(1,2-бисэтоксикарбонилэтил)дитиофосфат



Препараты: *Карбофос, КЭ (500 г/л); Карбофос, СП (100 г/кг); Фуфанон, КЭ (570 г/л); Фенаксин Плюс, приманка (50 г/кг).*

Малатион – контактный инсектоакарицид с высокой начальной токсичностью, с глубинным и фумигационным действием. Он эффективен против сосущих насекомых, клещей, гусениц младших возрастов. Высокотоксичен для мух, комаров, пчел. Малоэффективен против грызущих вредителей, так как имеет короткий период защитного действия.

На растениях в открытом грунте он сохраняет токсичность в течение 10-15 дней, а в условиях защищенного грунта – 5-7 дней.

Обычно безопасен для защищаемых культур, но при высокой температуре и влажности воздуха может вызывать ожоги на отдельных сортах персика и абрикоса, особенно если применяется в форме КЭ.

Малатион гидролизуеться в кислой и щелочной среде с образованием малотоксичных кислот и солей. В организме насекомых и теплокровных разрушение молекул малатиона идет неодинаковыми путями, что объясняется различиями в активности ферментных систем.

В организме насекомых гидролиз пестицида протекает медленно, преобладают процессы окисления малатиона до малаоксона



который более токсичен, чем действующее вещество, поэтому малатион высокотоксичен для вредителей.

В организмах теплокровных животных, отличающихся высокой активностью карбоксиэстераз и фосфатаз, малатион гидролизуется до малотоксичных водорастворимых продуктов, которые быстро выводятся из организма с мочой. Остатки пестицида не накапливаются в тканях животных, поэтому его используют в ветеринарии для защиты животных и птиц от экзо- и эндопаразитов, а также для уничтожения мух и комаров в животноводческих помещениях.

При систематическом применении препаратов на основе малатиона через 1-2 сезона в обрабатываемых популяциях насекомых и клещей происходит отбор в 30-100 раз более устойчивых особей, и развивается приобретенная резистентность. Устойчивые к малатиону особи отличаются повышенной активностью алиэстераз и фосфатаз, с участием которых происходит детоксикация действующего вещества.

Для человека и теплокровных животных химически чистое действующее вещество малотоксично, а содержащие его препараты – среднетоксичны, поскольку в них имеются токсичные смеси.

МДУ малатиона в зерне хлебных злаков, муке, кукурузе, горохе, сое – 0,3 мг/кг, овощах и плодах – 0,5 мг/кг, в растительных маслах (сои и подсолнечника) – 0,1 мг/кг; в ягодах, манной крупе и продуктах животноводства остаточные количества пестицида не допускаются.

Препараты *Карбофос*, *КЭ* и *Фуфанон*, *КЭ* разрешены для применения практически на всех культурах и даже на смородине и крыжовнике в период вегетации (двукратно), срок ожидания 20 дней, в защищенном грунте – 5

дней (однократно). Нормы расхода 0,4-3,6 л/га. Для обработки малины эти препараты разрешены до цветения и после сбора урожая.

Карбофос, СП разрешен для применения и в личных подсобных хозяйствах, но с более строгими ограничениями. Он не разрешен для обработок в защищенном грунте, на крыжовнике его можно применять только до цветения и после сбора урожая. Срок последней обработки большинства овощных и плодовых культур, а также смородины – 30 дней (двукратно), винограда – 45 дней, citrusовых – 50 дней до сбора урожая. Норма расхода 60-100 г на 1 л воды.

Приманку **Фенаксин Плюс** вносят в почву. Норма расхода 100 г на 10 м². Ее применяют также в личных подсобных хозяйствах для борьбы с медведкой.

Малатион, наряду с пиретроидом бифентрином, входит в состав комбинированного препарата **Простор, КЭ** (420 г/л), который рекомендован для борьбы с вредителями хлебных запасов путем обработки незагруженных складских помещений (0,015 л на 100 м²), территории зерноперерабатывающих предприятий (0,125 л на 100 м²), а также продовольственного, фуражного и семенного зерна бобовых культур (0,015 л/т).

3. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПИРЕТРОИДЫ

Предшественники синтетических пиретроидов — природные пиретрины, получаемые из цветков кавказской, персидской, далматской и других видов ромашки. Природные пиретрины обладают высокой инсектицидной активностью, но быстро разлагаются на свету, поэтому они не пригодны для использования в полевых условиях и применяются для уничтожения бытовых вредителей.

В результате многолетних исследований пиретринов химикам удалось получить фотостабильные пиретроиды, пригодные для использования в сельском хозяйстве.

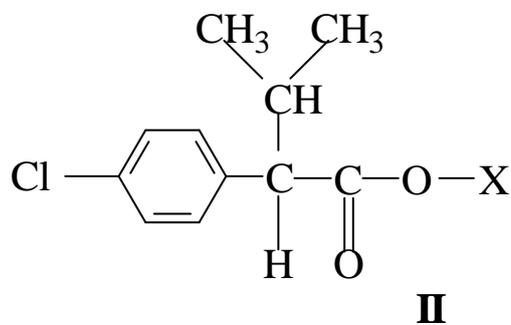
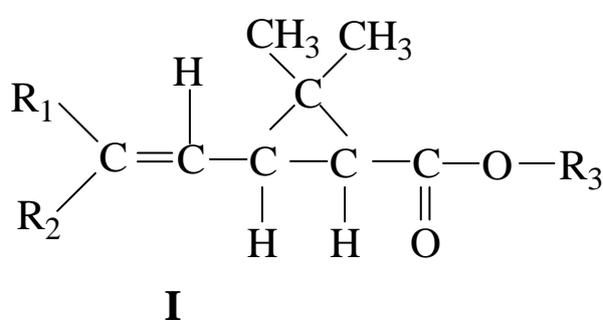
Первые синтетические пиретроиды на основе *перметрина*, *циперметрина*, *дельтаметрина* и *фенвалерата* поступили на рынок в 1976-1977 гг.

Высокая инсектицидная активность, продолжительное защитное действие при низких нормах расхода, составляющих не килограммы, как у ХОС, не сотни граммов, как у ФОС, а всего лишь десятки граммов, получили высокую оценку специалистов по защите растений.

Ассортимент пиретроидов ежегодно расширялся, и в настоящее время они преобладают в мировом масштабе среди средств защиты растений от вредителей.

В РФ разрешено к применению около 50 препаратов на основе 12 действующих веществ.

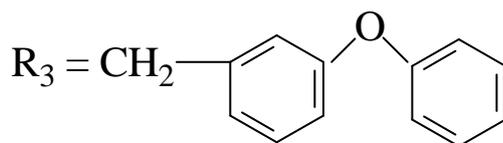
Современные пиретроиды – это эфиры 3-замещенной 2,2-диметилциклопропанкарбоновой (хризантемовой) кислоты (I) или изостерические кислоты, потерявшие пропановый цикл (II), и соответствующего спирта, содержащего одну или две насыщенные связи:



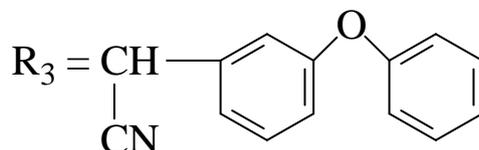
Особенность этих веществ – наличие 4-8 оптических или геометрических изомеров, которые различаются по биологической активности. Например, в продажу поступают препараты, различающиеся по содержанию изомеров, на основе *циперметрина*, *альфа-*, *бета-*, *зета-циперметрина*.

Производными хризантемовой кислоты являются *перметрин*, *циперметрин*, *дельтаметрин*, а производным изостерических кислот – *фенвалерат*.

У *перметрина* R_1 и $R_2 = Cl$,



у *циперметрина* R_1 и $R_2 = Cl$,



у *дельтаметрина* R_1 и $R_2 = Br$, R_3 – такой же, как R_3 у *циперметрина*;

у *фенвалерата* X такой же, как R_3 у *циперметрина*.

Синтетические пиретроиды – липофильные вещества, хорошо удерживаются кутикулой листьев и, ограниченно проникая в них, обеспечивают глубинное инсектицидное действие. Они не летучи, фотостабильны, на неживой поверхности могут сохраняться до 12 месяцев (*перметрин*).

Синтетические пиретроиды не токсичны для растений, период их полураспада на разных растениях 2-20 дней, остаточные количества препаратов более длительно сохраняют биологическую активность на травах.

Пиретроиды плохо передвигаются в почве и разлагаются в ней с участием микроорганизмов. Период их полураспада в почве составляет 1-10 недель. Метаболиты нетоксичны и далее распадаются до углекислоты.

Синтетические пиретроиды – препараты контактно-кишечного действия, они обладают высокой инсектицидной активностью, эффективны против чешуекрылых, жуков, мух. Пиретроиды, поступившие на рынок в последние годы, обладают также и акарицидным действием.

По механизму действия пиретроиды сходны с ХОС. Они нарушают функцию нервной системы, действуя на натрий-калиевые каналы и обмен кальция в синапсах, что приводит к выделению излишнего количества

ацетилхолина (АХ) при прохождении нервного импульса. Отравление проявляется в сильном возбуждении, поражении двигательных центров.

При длительном применении синтетических пиретроидов у насекомых возникает приобретенная устойчивость (групповая и перекрестная).

При введении в желудок пиретроиды могут быть высоко-, средне- и малотоксичными для теплокровных животных, вызывать сильные раздражения кожи, некоторые из них обладают слабым канцерогенным и эмбриотоксическим действием. Однако особо опасными для человека их не считают, так как применяют в очень низких концентрациях.

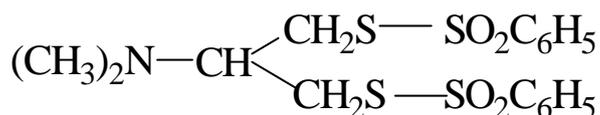
4. НОВЫЕ ПРЕПАРАТЫ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

В эту группу включены новые пестициды, которые, как и многие другие рассмотренные ранее (ХОС, ФОС, синтетические пиретроиды), нарушают функции нервной системы. Однако «место» воздействия у них разное.

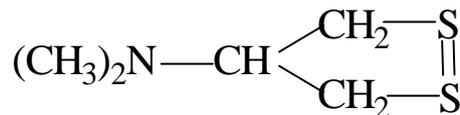
Бенсультан блокирует чувствительные к никотину холинорецепторы постсинаптической мембраны, в результате чего импульс, передаваемый с участием ацетилхолина, не воспринимается и насекомые перестают реагировать на внешние сигналы.

Авермектины и фенилпиразолы (*фипронил*) действуют на хлоридные каналы, регулируемые γ -аминомасляной кислотой (ГАМК) – одним из медиаторов передачи импульсов в нервной системе, сходным по действию с ацетилхолином, но в отличие от него тормозящим их развитие и проведение. Авермектины стимулируют выделение ГАМК, а значит, тормозят передачу импульса. Кроме того, ГАМК может взаимодействовать не только с ГАМК-рецепторами постсинаптической мембраны, но и с холинорецепторами, защищая их от стимулирующего влияния ацетилхолина.

Бенсултап – S,S’-[2-(диметиламино)триметилен]добензотиосульфонат:



Бенсултап



Нейротоксин

Препарат **Банкол**, СП (500 г/кг).

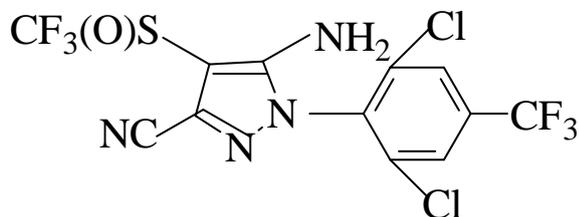
Инсектицид разработан в Японии на базе нейротоксина, выделенного из морских кольчатых червей. История его создания такова. Было замечено, что мухи и муравьи, поедающие падаль морских кольчатых червей, погибают от паралича. Впоследствии из червей было выделено вещество, названное нейротоксином, которое блокировало холинорецепторы. Подобный механизм действия и у вещества бенсултапа, полученного синтетическим путем. Блокирование холинорецепторов бенсултапом приводит к тому, что насекомое теряет способность реагировать на внешние сигналы, впадает в состояние коллапса, протрацию, становится безразличным к еде, их тела размягчаются, и они падают с поверхности растений.

Полученный на основе бенсултапа препарат **Банкол** – контактный инсектицид, но он обладает способностью проникать во внутренние ткани растений. Препарат эффективен в борьбе с чешуекрылыми и жесткокрылыми вредителями многих культур. Он рекомендован для применения на картофеле против колорадского жука (0,2-0,3 кг/га; 2 обработки, срок ожидания 20 дней), на пшенице против хлебной жужелицы (0,6-0,8), хмеле против скося люцернового – 0,7 (опрыскивание всходов); на томате и баклажане против колорадского жука (0,3-0,5 кг/га; 2 обработки, срок ожидания 40 дней). В личных подсобных хозяйствах рекомендован на картофеле, перце и баклажане против колорадского жука в дозе 4-6 г на 10 л воды при расходе 5 л на 100 м².

Банкол малотоксичен для теплокровных (СД₅₀ для крыс более 1000 мг/кг), а также для рыб и птиц.

Он нефитотоксичен, малостоек в растениях, остаточные количества препарата не обнаруживаются уже через 7 дней после обработки.

Фипронил - ± 5-амино-1-(α,α,α -трифтор-2,6-дихлор-*n*-толил)-4-трифторметилсульфинилпиразол-3-карбонитрил:



Препараты: *Адонис, КЭ (40 г/л); Космос, КЭ (250 г/л); Регент, ВДГ (800 г/л), Регент КЭ (25 г/л).*

Инсектицид контактно-кишечного и системного действия. Может поглощаться растениями из почвы и семян. Плохо растворим в воде. Стабилен при нагревании, медленно разлагается на солнечном свете, благодаря чему обеспечивает длительное действие после опрыскивания. Кроме того, образующиеся в окружающей среде метаболиты: сульфид, сульфон и сульфид – также обладают инсектицидным действием.

Фипронил нарушает функцию нервной системы, блокируя хлор-ионные каналы, регулируемые ГАМК. В системе передачи возбуждения по нервным клеткам ГАМК, как и ацетилхолин, играет роль медиатора.

Особенность механизма действия фипронила объясняет эффективность его против популяций насекомых, резистентных к ФОС, пиретроидам и карбонатным инсектицидам.

Фипронил характеризуется широким спектром инсектицидного действия, он эффективен против жуков, трипсов, саранчовых, проволочников, минеров, пилильщиков и других вредителей. Однако масштабы его применения ограничиваются высокой токсичностью (2-й класс опасности), ЛД₅₀ для крыс 97 мг/кг. В животных постепенно метаболизируется, но меченое действующее вещество обнаруживается и через 7 дней после обработки.

Разрешенные для применения в РФ препараты рекомендованы: *Адонис*, *КЭ (40 г/л)* для борьбы с саранчовыми (*0,1 л/га*); *Космос*, *КС (250 г/л)* для обработки на специальной установке семян кукурузы, подсолнечника (*4 л/т*) и сахарной свеклы (*40-50 г/т*) против проволочника; *Регент*, *ВДГ (800 г/л)* на картофеле (*0,02 кг/га*) против колорадского жука, на пшенице (*0,03 кг/га*) против хлебной жужелицы и клопа вредной черепашки, на ячмене (*0,02 кг/га*) против пьявицы; *Регент*, *КЭ (25 г/л)* на картофеле (*0,6 л/га*) против колорадского жука; в личных подсобных хозяйствах 5-6 мл на 10 л воды; срок ожидания -30 дней.

4.1. Авермектины – инсектициды природного происхождения

Авермектины продуцируются почвенными микроорганизмами *Streptomyces avermitilis*. Эти препараты имеют сложное химическое строение (в молекулах разных авермектинов содержится 46-48 атомов углерода, 70-72 атома водорода, 14-15 атомов кислорода), молекулярная масса варьируется от 845,1 до 891,1.

Авермектины не растворимы в воде, стабильны при хранении, слабо передвигаются в почве, разлагаются микроорганизмами, не накапливаются в среде.

Они обладают трансламинарными свойствами, при опрыскивании быстро проникают в ткань листьев, в которых создается как бы «резервуар» пестицида, поэтому особенно эффективны против минирующих вредителей.

Авермектины быстро исчезают с поверхности листа (период полураспада менее 4 ч), поэтому не опасны для пчел и полезных насекомых. Устойчивы к дождю в течение нескольких часов после обработки, не загрязняют окружающую среду.

Авермектины действуют на хлор-ионные каналы, регулируемые ГАМК, они стимулируют выделение ГАМК, которая ингибирует нейротрансмиттер. В результате замедляется передача импульсов, насекомые быстро теряют

подвижность, но максимальный эффект действия наблюдается через 3-4 дня. Особый механизм действия авермектинов объясняет их эффективность против популяций насекомых, резистентных ко многим пестицидам. Нефитотоксичны для защищаемых растений.

Для применения в РФ рекомендованы следующие препараты: **Вермитек, КЭ (18 г/л)** – эффективен при нормах расхода 5,6-25 г/га для защиты цветочных культур открытого и защищенного грунта путем опрыскивания в период вегетации с интервалом 7 дней; **Фитоверм, КЭ (2 г/л)**, **Фитоверм, КЭ (10 г/л)**, **Фитоверм-М, КЭ (2 г/л)**, **Фитоверм, П (2 г/кг)** разрешены для широкого применения на овощных, ягодных, плодовых, лекарственных и цветочных культурах против целого комплекса вредителей, в том числе и нематод.

4.2. Аналоги ювенильного гормона – ювеноиды

Ювенильный гормон образуется в насекомых и регулирует метаморфозы – рост и превращения из одной стадии в другую (например, из личинки в куколку и т.д.). На одних стадиях развития насекомых его наличие необходимо, на других – токсично. Этот гормон хорошо изучен, получены его синтетические аналоги, эффективные в малых количествах (10-100 г/га).

Обработка личинок и куколок аналогами ювенильных гормонов (АЮГ) приводит к появлению взрослых насекомых с признаками этих стадий, они бесплодны и быстро гибнут. Обработка яиц насекомых АЮГ нарушает развитие личинок, а воздействие их на взрослых насекомых препятствует наступлению у них диапаузы. Так, колорадские жуки, обработанные аналогом ювенильного гормона, погибали от зимних морозов, поскольку не могли диапаузировать.

Примером препаратов этой группы может служить **Инсегар**, действующее вещество которого **феноксикарб** – 2-(4-феноксифенокси)этил-О-этилкарбамат (препарат **Инсегар, СП (250 г/кг)**). Он прошел проверку в

различных регионах мира и рекомендован к применению в РФ как эффективный и безопасный для окружающей среды инсектицид.

4.3. Ингибиторы синтеза хитина

Хитин синтезируется в ходе регулярных линек. Ингибиторы синтеза хитина (ИСХ) блокируют образование хитина и нарушают нормальное протекание личиночных процессов. В связи с этим действие препаратов этой группы ограничено классом членистоногих, поскольку только у них ростовые процессы сопровождаются синтезом хитина. После обработки ИСХ личинка растет, а хитин не образуется, и поэтому личинка не может перелинять.

На взрослых особей ИСХ не действуют, но обладают овицидным действием, которое наиболее четко проявляется при обработке в период кладки яиц. Установлено стерилизующее действие ИСХ. Оно объясняется тем, что действующее вещество после соприкосновения с самкой попадает в формирующееся в ее теле яйцо, в результате чего оно и погибает в процессе развития. Такие же нарушения эмбрионального развития наблюдаются и при обработке только самцов. Дело в том, что самцы в период спаривания передают токсическое вещество самке, от которой оно попадает в откладываемые яйца. Стерилизующее и овицидное действие ИСХ проявляется избирательно и не только не у всех видов, но и не у всех насекомых одного отряда.

В настоящее время к применению рекомендованы ИСХ из группы бензоилфенилмочевин – препараты на основе *дифлубензурана* – 3-(2,6-дифторбензоил)-1-(4-хлорфенил)мочевин (препараты *Димилин*, *СП (250 г/кг)* и *Димилин ОФ-6*, *МС (60 г/л)*) и *гексафлумурана* – 3-(2,6-дифторбензоил)-1-[3,5-дихлор-4-(1,1,2,2-тетрафторэтокси)фенил]мочевин (препарат *Сонет*, *КЭ (100 г/л)*), обладающие инсектицидным действием.

Препараты ИСХ характеризуются высоким уровнем биологической активности и безопасности для окружающей среды.

4.4. Специфические акарициды

Для защиты растений от клещей, потери от которых по различным культурам составляют 30-70 %, эффективны многие препараты из группы ФОС, некоторые пиретроиды и серосодержащие препараты неорганической серы. Потребность в специфических акарицидах (то есть препаратах, предназначенных для борьбы только с клещами) возникла в связи с ростом вредоносности клещей при широком применении ХОС и возделывании сортов сельскохозяйственных культур интенсивного типа.

За последние годы ассортимент специфических акарицидов значительно обновился. В настоящее время в группу специфических акарицидов входят препараты, созданные на основе различных по химическому строению соединений, содержащих серу (*пропаргит, гекситиазокс*), бром (*бромпропилат*), серу и азот (*амитрац*), гетероциклы с азотом (*клофентизин, феназахин* и *пиридабен*). Все специфические акарициды – препараты контактного действия, поэтому необходима тщательная обработка стебля и листьев с двух сторон, что достигается с помощью обильного опрыскивания.

Клещи наиболее чувствительны в момент выхода из яйца и в стадии личинок младших возрастов, взрослые особи более устойчивы. Овицидное действие проявляется на летних яйцах (зимние устойчивы). Препараты *Митак, Неорон, Демитан* повреждают все стадии развития клещей, *Ниссоран, Аполло* – только личинки и летние яйца, они малотоксичны для взрослых особей. Овицидное действие не отмечено только у *Ортуса*.

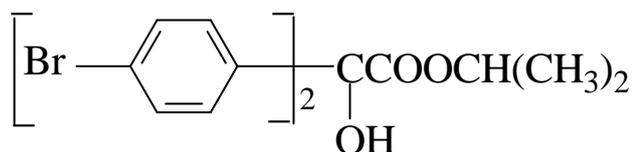
Специфические акарициды токсичны только для клещей и нетоксичны для многих вредных и полезных насекомых, только *Митак* токсичен для

энтомофагов, пчел и эффективен против тлей, совок, плодояжорок, листоверток, моли и других насекомых.

Для теплокровных животных малотоксичны *Аполло*, *Ниссоран*, высокотоксичны *Демитан*, *Ортус*, но наиболее опасны *Неорон* и *Омайт* из-за своего резко выраженного кумулятивного действия. Выпускаются специфические акарициды в формах, предназначенных для опрыскивания: КЭ, СК и СП. Наименьшие нормы расхода у *Санмайта* и *Ниссорана* и составляют соответственно 25-45 г/га и 30-50 г/га.

Применяются специфические акарициды в основном для защиты плодовых и ягодных культур.

Бромпропилат – изопропиловый эфир 4,4-дибромбензиловой кислоты:



Препарат: *Неорон*, КЭ (500 г/л). Действующее вещество стабильно в воде, в почве может сохраняться до 2 лет. На растениях и плодах может сохраняться долго, но не проникает в ткани ни листьев, ни плодов. Эффективен против популяции клещей, устойчивых к ФОС и пиретроидам.

МДУ для разных продуктов составляет 0,01-0,05 мг/кг.

4.5. Нематициды

Нематициды – это препараты для борьбы с фитонематодами – организмами из класса круглых червей длиной 0,5-2 мм, отличающимися высокой вредоносностью. Некоторые ученые считают, что ущерб от нематод равен ущербу от всех остальных вредных объектов. Например, нематоды уменьшают урожайность сахарной свеклы в 2-3 раза, земляники – в 3-6 раз.

Пестициды, эффективные против нематод, должны обладать высокой проникающей способностью и системным действием, чтобы обеспечить

эффективность против стеблевых форм нематод, развивающихся в растениях, а также мигрировать по порам в почве и долго сохраняться в ней.

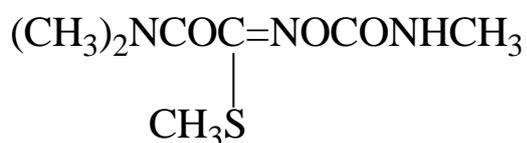
Ранее, как отмечалось, для борьбы с нематодами применяли **Карбатион и Тиазон** (действующее вещество *дазомет*), которые вносили в почву из расчета 1500-2000 кг/га. Они разлагались в почве с образованием летучего продукта метилизотиоцианата, обладающего нематицидным, инсектицидным, фунгицидным и гербицидным действием. Применение этих средств экономически обусловлено, но очень трудоемко и опасно в связи с высокой токсичностью образующегося газообразного продукта.

В настоящее время предложен микрогранулированный препарат **Базамид Гранулят, (970 г/кг)**, разработанный на основе дазомета. Он рекомендован для борьбы с галловыми нематодами огурца и томата защищенного грунта. Вносят его механизированным способом (60 г/м²) на глубину 20 см с последующей заделкой и покрытием грунта полиэтиленовой пленкой за 30 дней до посева культуры или высадки рассады.

В группу нематицидов включены также инсектициды природного происхождения на базе *аверсектина С* (**Фитоверм, II (2 г/кг)**) и *авертина N* (**Акарин, II (2 г/кг)**).

С 1984 г. для применения в качестве нематицида рекомендован препарат **Видат**, действующее вещество которого оксамил.

Оксамил – N,N-диметил-2-карбамоилоксимино-2-(метилтио)ацетамид



Оксамил сравнительно быстро разлагается при нагревании и в естественных водах. Период полураспада в почве – 7 дней. Слабо адсорбируется почвой и легко вымывается из нее.

Оксамил – инсектицид и нематицид контактного и системного действия, при высоких концентрациях он быстро вызывает гибель нематод, при более низких – ингибирует процесс питания паразитов.

Оксамил – СДЯВ для теплокровных животных (СД₅₀ для крыс 5,4 мг/кг). Он опасен при поступлении через кожу. Токсичен для пчел и полезных насекомых.

МДУ в продукции томата и огурца – 0,5 мг/кг, сахарной свекле – 0,1 мг/кг.

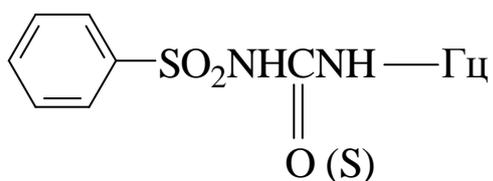
4.6. Пестициды на основе производных пиримидинового и триазинового рядов

В последние годы значительно возросло число патентуемых производных пиримидина и триазина в качестве химических средств защиты растений. Большой интерес представляют производные 6-метилурацила, поскольку сам *Метацил* обладает высокой биологической активностью, в частности он стимулирует биосинтеза в живых организмах и задерживает распад хлорофилла.

Известные препараты *Изоцил* – 5-бром-3-изопропил-6-метилурацил, *Бромацил* – 5-бром-3-втор.бутил-6-метилурацил, *Ленацил* – 5,6-циклопентано-3-циклогексилурацил используются в сельском хозяйстве как селективные гербициды и регуляторы роста растений.

Характер действия производных урацила зависит не только от строения, но и от норм расхода препаратов. *Бромацил* и *5-бром-3-втор.бутил-6-азаурацил* являются эффективными ускорителями созревания сахарного тростника. Однако при больших нормах расхода Бромацил используется как гербицид сплошного действия. *Тербацил* при нормах расхода 1-4 кг/га избирательно уничтожает сорняки в посадках цитрусовых и люцерны, а при норме расхода 5-20 кг/га проявляет сплошное действие. Кроме того, предложено использовать Тербацил в качестве средства для повышения содержания эфирного масла в растениях мяты перечной.

К новому поколению селективных гербицидов относятся *сульфонилмочевины пиримидинового и триазинового ряда*:



Гц – пиримидин или триазин.

Наиболее эффективны *Глин* – 2-[(4-метил-6-метокси-1,3,5-триазинил-2)аминокарбонил]-2-хлорбензосульфонамид, *Ауст* – 2-[(4,6-диметилпиримидинил-2)уреидосульфонил]бензойной кислоты метиловый эфир, *Классик* – 2-[(4-хлор-6-метоксипиримидинил-2)уреидосульфонил]бензойной кислоты этиловый эфир. Они обладают выраженным цитокининовым действием, исключительно эффективны в борьбе с различными видами широколиственных сорняков, а также однолетних сорных трав. Эти препараты можно использовать для обработки сельскохозяйственных культур в пред- и послевсходовый периоды с крайне малой нормой расхода – 2,5-5 г/га, то есть их активность более чем в 100 раз выше по сравнению с большинством применяемых гербицидов.

В больших концентрациях арилсульфонилгетерилмочевины (10-20 кг/га) являются гербицидами сплошного действия. Они нетоксичны для теплокровных животных, сравнительно быстро разлагаются в почве и растениях (период полураспада около 2 месяцев). Соединения этого класса обладают полифункциональным действием на растительный организм, проявляя регуляторные свойства, а также оказывают защитное действие на растения при неблагоприятных внешних факторах (антистрессовый эффект). В отличие от природных цитокининов, синтетические аналоги типа *Глина* и *Ауста* имеют максимум стимулирующей активности при концентрациях на 2-3 порядка более низких.

Установлены защитные свойства других пиримидиновых цитокининов, способствующих улучшению азотфиксации в растениях, увеличению интенсивности фотосинтеза, повышению иммунитета, что в целом

обеспечивает выживаемость растений в экстремальных условиях (при больших дозах радиации, заражении вирусной или грибковой инфекцией).

Высокую гербицидную активность проявили производные метилзамещенных тетрагидро-2-пиримидинонов, аминокпроизводные 2(4),6-дихлорпиримидина, пиримидинилмочевины и др.

Значительное распространение в качестве гербицидов получили производные 5-азапиримидинов (*симм.триазины*): **Симазин** – 2-хлор-4,6-бис-(этиламино)-*симм.триазин*, **Атразин** – 6-изопропиламино-2-хлор-4-этиламино-*симм.триазин*, **Азипротрин** – 2-азидо-6-изопропиламино-4-метилтио-*симм.триазин*, **Десметрин** – 6-изопропиламино-4-метил-амино-2-метилтио-*симм.триазин*, **Диметаметрин** – 2-метил-(2-бутил-3-амино)-4-метилтио-6-этиламино-*симм.триазин*, **Метазин** – 4,6-бис-(изопропиламино)-2-(N-метил-N-цианамино)-*симм.триазин*, **Прометрин** – 2-метилтио-4,6-бис-(изопропил-амино)-*симм.триазин*, **Пропазин** – 4,6-бис-(изопропиламино)-2-хлор-*симм.триазин*, **Тербуметон** – 2-трет.бутиламино-4-метокси-6-этиламино-*симм.триазин*, **Цианазин** – 2-хлор-4-(цианопропил-2-амино)-6-этиламино-*симм.триазин* и др.

Из новых направлений следует отметить гербициды в ряду пиримидинов, содержащих в положении 5 алкилтиогруппу, а в четных положениях – атомы галогена, трифторметильную группу, остатки аминов. Так, препарат **UKI-1506** – 2,4-диамино-5-метилтио-6-хлорпиримидин предложен для борьбы с сорными растениями в посевах озимой пшеницы и ячменя.

Эффективными фунгицидами системного действия являются **Диметримоль** – 2-диметиламино-4-окси-5-бутил-6-метилпиримидин и **Этиримоль** – 2-этиламино-4-окси-5-бутил-6-метилпиримидин. 2-Трифтор-ацетоамидо-5-нитропиримидин является бактериостатиком с высокими дезинфицирующими свойствами. Высокую фунгицидную активность проявляют 2,4,5-трихлор-6-трифторметилпиримидин, 2,4,6-трифторпиримидин и другие полигалогенпиримидины при заболеваниях

хлопчатника. В качестве фунгицидов применяются α -(2-хлорфенил)- α -(4-хлорфенил)-5-пиримидилметанол – препарат *Рубиган* и 2-этиламино-4-окси-6-метил-5-бутилпиримидин – препарат *Милстем*.

Высокую росторегулирующую активность проявляют пиримидинил-2-гидразон уксусного альдегида, пиримидинил-2-гидразон-*n*-хлорбензальдегида и другие гидразоны пиримидинового ряда. Выраженная стимулирующая активность на растениях обнаружена у производных 2,4-дихлор-5-аминопиримидина.

Пиримидиновые производные используются для борьбы с тлей и почвенными вредителями. Специфическим акарицидом является 5,6-диметил-2-диметиламино-4-(*N,N*-диметилкарбамоилокси)пиримидин – препарат *Пиримикарб*. Для уничтожения вредителей в складских помещениях применяется препарат *Пиримифосметил* – *O,O*-диметил-*O*-(2-диэтиламино-6-метилпиримидил-4)-тиофосфат. Эффективен против почвенных вредителей (луковая и картофельная муха, долгоносик и др.) препарат *Пиримифосэтил* – *O*-(2-диэтиламино-6-метилпиримидил-4)-*O,O*-диэтилтиофосфат.

Галогенсодержащие пиримидины используются также как зооциды, например, 2-хлор-4-диметиламино-6-метилпиримидин – препарат *Кастрикс*, является хорошим средством борьбы с грызунами.

Механизм действия производных сульфонилмочевины связан с ингибированием фермента ацетолактаткиназы, которая катализирует образование аминокислот с разветвленной цепью (валин и изолейцин). Попадая в растения через листья или через корни, действующее вещество проникает в апикальные меристемы корня или побега и через 2-3 ч блокирует деление клеток. Визуально наблюдаемых изменений у растения не происходит, но рост прекращается, на 60-80 % снижается поглощение воды, а через 10 дней растения буреют, краснеют, обугливаются и быстро погибают.

Чем моложе обрабатываемое растение, тем быстрее оно гибнет. Однако от обработок погибают и взрослые растения. Действие гербицидов усиливает теплая влажная погода, сухая погода, напротив, препятствует проявлению их фитотоксичности.

Поскольку нормы расхода производных сульфонилмочевины очень низкие, они не загрязняют окружающую среду, однако фитотоксичны для чувствительных культур и могут вызывать негативные последствия.

Производные сульфонилмочевины малотоксичны для теплокровных и относятся к 4-му классу опасности. Некоторые из них летучи и представляют ингаляционную опасность.

5. ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Впервые фторорганические соединения были получены более 150 лет назад. Систематические исследования в области химии фтора начали развиваться особенно интенсивно после Второй мировой войны, в это же время создавались и производства различных фторорганических продуктов, используемых в качестве средств для борьбы с вредителями сельского хозяйства, топлив, красителей, в текстильной промышленности, металлургии, производстве смазочных масел и др.

Широкий спектр применения фторорганических веществ послужил поводом для исследования их токсического действия на объекты живой природы.

Наиболее простым представителем физиологически активных соединений фтора является монофторуксусная кислота. Эта кислота была впервые синтезирована в 1896 г., однако в связи с ее высокой устойчивостью (она не подвергается изменениям даже при кипячении в концентрированной серной кислоте) она не привлекла большого внимания. В то же время было известно, что свежие побеги африканского растения *Dichapetalum cymosum*

при попадании в корм вызывают падеж домашнего скота. Плоды другого африканского растения *D. toxicarium* являются ядовитыми и используются для борьбы с грызунами. В 1943 г. было установлено, что токсичные компоненты обоих этих растений родственны *монофторуксусной кислоте*. Монофторуксусная кислота в виде натриевой соли нашла применение в качестве *родентицида* (одна из групп зооцидов). Впоследствии было обнаружено, что монофторуксусная кислота содержится также в некоторых австралийских растениях, которые наносят большой ущерб животноводству.

5.1. Механизм токсичного действия фторорганических веществ

Альтернирующая токсичность

Известно, что в токсических свойствах эфиров ω -фторкарбоновых кислот наблюдается поразительное чередование:

FCH_2COOR	токсичен	$\text{F(CH}_2)_5\text{COOR}$	токсичен
$\text{F(CH}_2)_2\text{COOR}$	нетоксичен	$\text{F(CH}_2)_7\text{COOR}$	токсичен
$\text{F(CH}_2)_3\text{COOR}$	токсичен	$\text{F(CH}_2)_8\text{COOR}$	нетоксичен
$\text{F(CH}_2)_4\text{COOR}$	нетоксичен		

В других рядах фторсодержащих соединений также наблюдается чередование, подобное упомянутому.

В 1906 г. Кнооп предположил, что жирные кислоты участвуют в обмене веществ в живом организме с потерей одновременно двух атомов углерода за счет β -окисления по реакции:



В ряду $\text{F(CH}_2)_n\text{COOH}$ хорошо видно, что при нечетном n в результате β -окисления образуется токсичная монофторуксусная кислота, тогда как при четном n соединение должно окисляться только до нетоксичной β -фторпропионовой кислоты $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Эти результаты соответствуют

гипотезе Кноопа и подтверждают правильность предположения относительно β -окисления, происходящего в живом организме.

Было доказано, что при дальнейшем β -окислении β -фторпропионовой кислоты может образоваться фтормуравьиная кислота FCOOH. Однако исследования показали, что этилфторформиат FCOOC₂H₅ сам не обладает токсическими свойствами. Следовательно, в любом случае в процессе β -окисления в ряду F(CH₂)_nCOOH при четном *n* должен, безусловно, получиться нетоксичный конечный продукт.

Соединения с разветвленной цепью не превращаются в монофторуксусную кислоту и поэтому неядовиты, например 4-фтор-2,2-диметилмасляная кислота.

Кроме β -окисления, определенную роль играют и другие механизмы, поскольку ядовитыми оказались некоторые фторорганические соединения этого ряда, не удовлетворяющие правилу β -окисления.

Замечено, если требуется соединение с высокой токсичностью, атом фтора не должен быть присоединен к бензольному ядру. Так, *n*-фторфенилуксусная кислота нетоксична и не может окисляться до монофторуксусной кислоты в обычных процессах обмена веществ.

Всякое замещение у α -углеродного атома в радикале FCH₂CO- ведет к уменьшению или потере токсичности, в том числе и введение второго или третьего атома фтора.

В настоящее время среди фторкарбоновых кислот и их эфиров; фторированных спиртов и альдегидов; амидов и гидразидов фторкарбоновых кислот; фторкетонов и простых фторалкиловых эфиров; фторалкиламинов и фторалкилнитрилов; фторированных алканов, алкенов и алкинов известно большое число токсичных соединений.

Фторорганическими соединениями этого типа можно отравиться перорально (через рот), ингаляционно (при вдыхании паров), а некоторыми также в результате резорбции через кожу.

Их действие наступает после латентного периода от 0,5 до 6 ч. Симптомы отравления следующие: двигательное возбуждение, тошнота, рвота, слюнотечение, повторяющиеся нерегулярно эпилептические судороги, иногда потеря речи, отделение мочи и кала, полная потеря сознания, расстройство дыхания вследствие сильного выделения жидкости в бронхиальные лимфоузлы, смерть от остановки сердца.

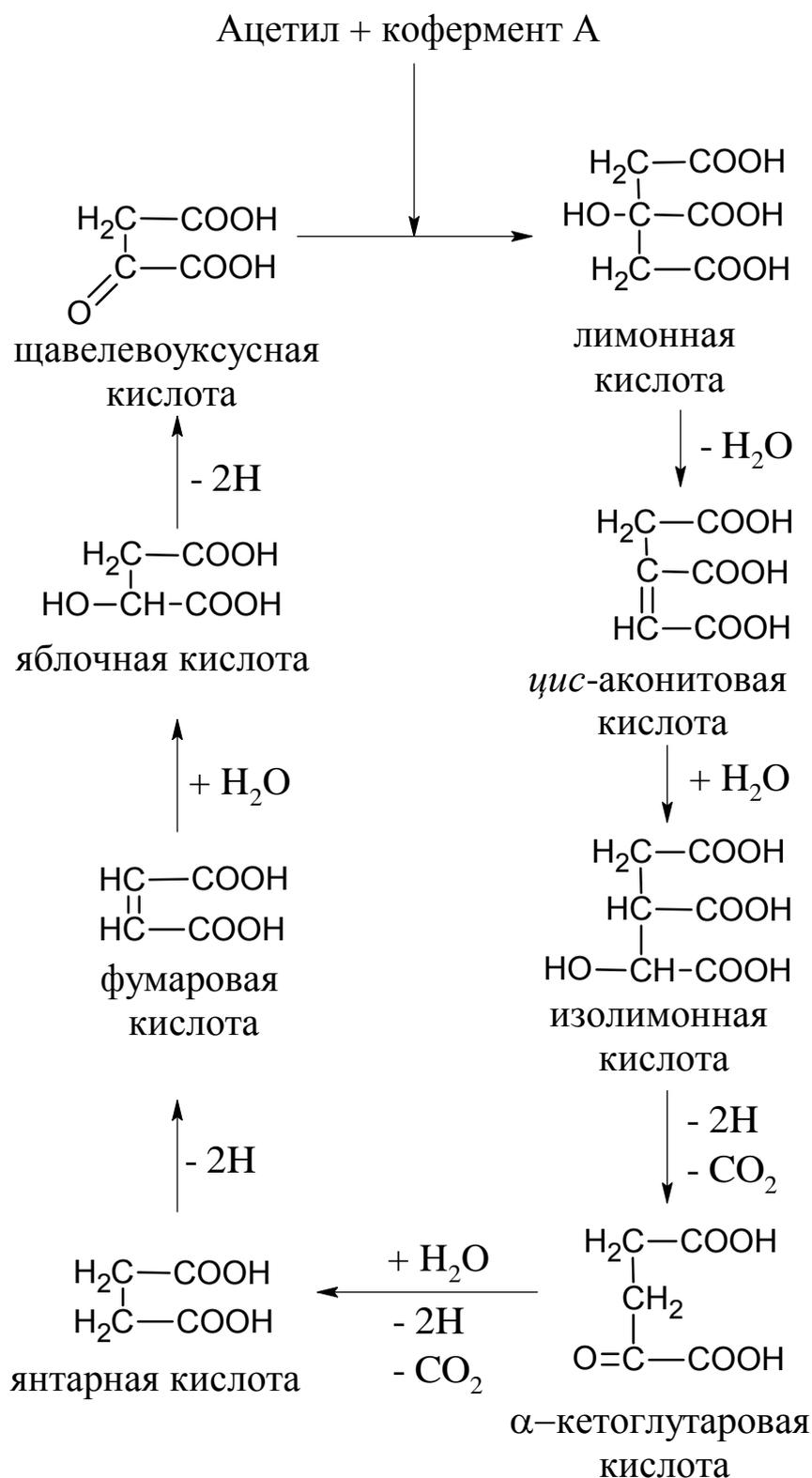
Со смертельным исходом протекает 75 % случаев отравления. Смерть в результате остановки кровообращения наступает через 3 ч или через 4-5 суток, в зависимости от концентрации и дозы вещества. Поскольку токсичность рассматриваемых соединений почти одинакова, то, независимо от типа соединения (кислота, эфир, альдегид и т.д.), смертельной дозой для людей считают от 2 до 10 мг/кг.

5.2. Причины токсического действия С-Ф соединений

Рассмотрим механизм токсического действия производных монофторуксусной кислоты. В связи с тем, что атом фтора занимает очень небольшой объем, организм не может отличить его от атома водорода и ошибочно включает в обменные процессы вместо соответствующих соединений, содержащих водород. Ввиду того, что энергия связи С-Ф очень велика, на определенной стадии метаболизма естественное течение обменных процессов прекращается. Этот эффект включения фторсодержащих соединений в нормальные процессы метаболизма можно назвать эффектом маскировки (*mimic effect*). Исследования физиологической активности ряда фторсодержащих соединений указывают на большое значение этого эффекта.

Англичанин Питерс установил, что отравление фторацетатом происходит в результате блокирования цикла Кребса, или «цикла трикарбоновых кислот» *in vivo* за счет образования комплексного соединения с коферментом А (*аконитаза*) (CoA) (см.схему на с.81).

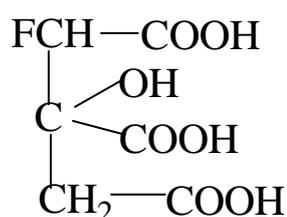
Цикл трикарбоновых кислот (цикл Кребса)



Под действием фермента цикла лимонной кислоты монофторуксусная кислота реагирует с оксалоуксусной (щавелевоуксусной) кислотой вместо комплексного соединения ацетил-СоА, приводя к синтезу фторлимонной кислоты. Цикл трикарбоновых кислот называют также циклом обращения лимонной кислоты; лимонная кислота, образуемая из уксусной кислоты, выполняет важные функции в последующих процессах, связанных с получением аденозинтрифосфата (АТФ) – основного передатчика энергии в организме.

Однако монофторуксусная кислота, сразу же превращающаяся в организме во фторлимонную кислоту, в значительной степени ингибирует аконитазу, и в тканях накапливается лимонная кислота.

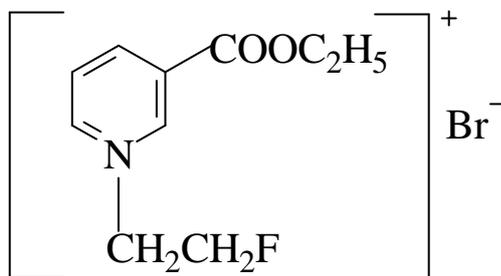
Доказано, что фторацетат превращается во фторцитрат. Фермент *аконитаза* (находящийся в митохондриях) участвует в превращении *цис*-аконитата в лимонную или изолимонную кислоту. Также Питерс показал, что реакции между фторцитратом и аконитазой, а также между обычным цитратом и аконитазой конкурируют друг с другом, и, следовательно, «фторацетатное» отравление характеризуется накоплением лимонной кислоты. Другими словами, «фторацетатное» отравление происходит *in vivo* в результате превращения FCH₂COOH в



При участии ферментов данный процесс является хорошим примером образования смертельного для организма вещества из менее токсичного (или нетоксичного) соединения *in vivo*. Это явление характерно также для фосфатов.

Выше указывалось, что соединение, способное в процессах метаболизма легко окисляется до монофторуксусной кислоты, может войти в

цикл трикарбоновых кислот и превратиться в токсичную фторлимонную кислоту. Так, фторэтанол, фторацетальдегид, фторацетамид и N-замещенные фторацетамиды одинаково токсичны, учитывая различие в молекулярных массах. Четвертичные соли нетоксичны:



Это понятно, поскольку соединения данного типа, безусловно, не могут легко превратиться в монофторуксусную кислоту. Удивительно, однако, что фторпируват натрия гораздо менее токсичен, чем монофторуксусная кислота; значит, из фторпирувата не образуется фторацетильный осколок. Это объясняется алкилирующим действием фторпирувата на тиольные соединения, вследствие чего угнетается действие кофермента А и 6,8-тиоктовой кислоты, которые регулируют вхождение пирувата в цикл лимонной кислоты.

Среди множества «фторацетатов», полученных в Кембридже, некоторые привлекают особый интерес с точки зрения их токсического действия. **Фтораспирин** (фторацетилсалициловая кислота) при введении мышам вызывает начальный ступор без судорог. **Бис-2-фторэтилфторфосфат** был получен с целью объединения «токсических начал» фторацетатов и фторфосфатов. Это соединение вызывает миоз, но обладает меньшей токсичностью, чем ожидалось. Тем не менее, при концентрации 0,5 г/м³ и 10-минутной экспозиции оно вызывало у крыс отчетливо выраженное состояние повышенной активности, за которым следовали необычного типа судороги, приводившие к коме, а затем и гибели животных.

В 1960-е гг. годы прошел государственное испытание родентицид **Глифтор**, действующее вещество которого – кислородсодержащее

фторорганическое соединение. Токсичность препарата для птиц в 150 раз меньше, чем для полевок, но для млекопитающих он более токсичен, чем для птиц, и может вызывать вторичные отравления. *Глифтор* при длительном применении становится менее эффективным в результате развития у грызунов рефлекторных защитных реакций.

5.3. Лечение отравления фторацетатами

Ченовет в качестве защиты против отравления фторацетатом предложил некоторые соединения, содержащие C_2 (например, глицерилмоноацетат). Защитное действие этого вещества объясняется его вмешательством в процесс превращения фторацетата во фторцитрат. Теория β -окисления ω -фторкарбоновых кислот также согласуется с выводами Петерса о взаимоотношениях фторацетата и фторцитрата.

В случае отравления фторацетатами необходимо вызвать рвоту, если это возможно. Рекомендуется немедленное промывание желудка. Хотя достаточно эффективные антидоты до сих пор еще не найдены, все же следует назначить внутривенную инъекцию больших доз глицерилмоноацетата. Могут также оказаться полезными барбитураты.

6. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

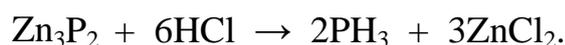
6.1. Фосфиды металлов

В качестве пестицидов практическое применение нашли два соединения фосфора: *фосфид цинка* и *фосфид алюминия*.

В 1950 г. для борьбы с грызунами был предложен препарат *Фосфид цинка*. Он разлагается в кислой среде с образованием газообразного и очень ядовитого фосфористого водорода. Он не обладает видовой избирательностью и, оставаясь в приманках на обработанной территории, а

также в пищеварительном тракте грызунов, может стать причиной гибели животных и птиц. **Фосфид цинка** при длительном применении становится менее эффективным из-за развития у грызунов рефлекторных защитных реакций.

Токсичность **фосфида цинка** Zn_3P_2 для грызунов обусловлена тем, что при попадании в желудок он разрушается до фосфористого водорода (фосфина):



Подобный процесс происходит и при закисании приманок из хлеба, теста, каш и зелени. Такие приманки быстро теряют токсичность, тогда как приманки с нейтральной или щелочной реакцией сохраняют токсичность в течение 1 месяца и более. Поэтому приманки с фосфидом цинка нельзя оставлять на поверхности почвы; это может привести к отравлению домашних, а также диких животных и птиц.

Устойчивость грызунов к фосфиду цинка зависит от массы, возраста и видовых особенностей грызунов, а токсичность препаратов определяется тонкостью помола действующего вещества. Приманка с фосфидом цинка не обладает неприятным вкусом или запахом и хорошо поедается грызунами.

В настоящее время на основе фосфида цинка выпускают готовые для применения приманки **Роденфос, ПР (25 г/кг)**. В полевых условиях их вносят специальными ложками или аппаратами в норное отверстие на глубину, недоступную для птиц, после чего норы притаптывают или закрывают. Повторную обработку проводят не ранее чем через 9 дней, рекомендуется не более трех обработок подряд. Вблизи строений и вокруг них приманки используют в дератизационных ящиках.

Нормы расхода приманок против полевки обыкновенной 5-10 г, полевой и лесной мышей 2-3 г, черной и серой крыс 15-30 г на одну нору.

Препараты **Есаул, П (800 г/кг)** и **Фосфид цинка, П (800 г/кг)** используются для приготовления приманок. Содержание препарата в

приманке 2,5 %. Срок последней обработки на полевых культурах – за 20 дней до уборки.

Для теплокровных животных и человека родентицид относится к сильнодействующим ядовитым веществам. МДУ в зерне хлебных злаков – 0,1 мг/кг, сахаре, сухофруктах, чае, орехах – 0,01 мг/кг.

Фосфид алюминия (AlP) – кристаллическое вещество, которое разлагается под действием воды с образованием газообразного фосфористого водорода (PH₃) – фосфина.

Фосфористый водород очень токсичен для вредителей, является инсектицидом и родентицидом. Газ весьма летуч, распределяется равномерно во все стороны, проникает через картон, бумагу, упаковочный материал, плотно спрессованные товары, дерево (в ящики, бочки). Уничтожает всех вредителей во всех стадиях развития.

Применяется для газовой обработки зерна (семенного, продовольственного, фуражного), сухих плодов, орехов, бобов, кунжута и т.д.

Лучшим способом синтеза фосфида алюминия является алюмотермический. Алюминиевую пудру смешивают с эквимольным количеством красного фосфора, и смесь нагревают в какой-либо точке до начала реакции. Полученный таким способом продукт не требует размола.

На базе фосфида алюминия выпускают много препаратов, различающихся формой и содержанием действующего вещества: *Квикфос, Г (560 г/кг), Фостоксин, Таб, Г, пилеты, плейтс, стрипс (560 г/кг), Фостек, Таб, Г (570 г/кг), Алфос, Таб (560 г/кг), Фоском, Таб, Г (560 г/кг)*.

Фостоксин – смесь из фосфида алюминия, карбамата аммония и парафина. Начинает действовать через 1-4 ч после применения, выделяя фосфин, аммиак и углекислый газ. Сильный запах аммиака указывает на процесс разложения препарата. Все препараты рекомендованы для борьбы с вредителями запасов в незагруженных зернохранилищах (5 г/м³), для обеззараживания зерна (9 г/т), муки, крупы в складах (6 г/м³), сухофруктов

(5 г/м³). Обработку проводят при температуре воздуха выше 15 °С, экспозиция 5 суток, дегазация 2-10 суток (в зависимости от продукции).

Допуск людей разрешается после полного проветривания и при содержании фосфина в воздухе не выше ПДК в воздухе рабочей зоны 0,1 мг/м³. В атмосферном воздухе ПДК составляют: максимально разовая – 0,01 мг/м³, среднесуточная – 0,001 мг/м³.

Реализация обработанной продукции разрешается при содержании остатков фосфина не выше МДУ. МДУ в зерне хлебных злаков – 0,1 мг/кг, в сухофруктах, овощах, чае, специях, орехах - 0,01 мг/ кг.

Фосфин очень ядовит для человека и животных, поэтому необходимо строго соблюдать все меры безопасности. Сами препараты малоопасны, не воспламеняются, но фосфин при контакте с водой и кислотой воспламеняется, поэтому все остатки препаратов следует закапывать. Для защиты органов дыхания следует использовать противогазы с защитными коробками, рекомендуемые для фосфинов.

6.2. Медьсодержащие неорганические фунгициды

К медьсодержащим соединениям относятся *Бордоская смесь* и *Хлороксид меди*. Они находят широкое применение в защите растений.

Эффективность медьсодержащих фунгицидов определяется равномерностью, тщательностью и своевременностью обработки. Соединения меди действенны в борьбе с ложномучнистыми росами (милдью, фитофтороз, пероноспороз), паршой яблони и груши, некоторыми пятнистостями. Мицелий возбудителей этих заболеваний развивается внутри тканей, и уничтожить его препаратами контактного действия невозможно, поэтому главное в защите растений от этих болезней – предупредить заражение. Препараты меди должны быть нанесены на растения заблаговременно, до развития заболевания. На это направлены резервное (голубое) опрыскивание *Бордоской смесью* и регулярная обработка растений

защитными пестицидами в период вегетации. Продолжительность защитного действия неорганических соединений меди определяется временем сохранения их на обработанной поверхности и составляет 10-20 дней.

Один из недостатков препаратов меди – их фитотоксичность, которая особенно проявляется в годы с повышенной влажностью воздуха и продолжительным периодом выпадения осадков.

В связи с тем, что фитотоксичность сильнее проявляется в период активного роста растений, рекомендуют чередование обработок медьсодержащими и органическими препаратами. Перед цветением и во время него следует использовать органические препараты, которые безопасны для цветков и стимулируют рост листьев и побегов. Перед созреванием плодов применяют *хлороксид меди*. Он менее токсичен, чем *Бордоская смесь*, но хуже удерживается на растениях.

Бордоская смесь – основная серноокислая медь с примесью гипса. Ее готовят из медного купороса и извести. Качество Бордоской смеси зависит от концентрации растворов медного купороса и известкового молока, взятых для приготовления, а также от способа их смешивания. Важно, чтобы взаимодействие медного купороса и извести происходило в щелочной среде; в этом случае образуются преимущественно мелкодисперсные частицы (диаметром 3-4 мкм) основной серноокислой меди:



Такая суспензия достаточно стабильна, обладает хорошей прилипаемостью, удерживаемостью на поверхности растений и высокой фунгицидной активностью.

Применяют *Бордоскую смесь* 1-4 %-й концентрации, в количествах от 600 до 1200 л/га (расход медного купороса 6-60 кг/га) в зависимости от культуры.

Фунгицидное действие *Бордоской смеси* обусловлено тем, что при гидролизе под влиянием углекислого газа, содержащегося в воздухе,

выделений грибов и растений основная соль сернокислой меди разлагается и образует в небольшом количестве сернокислую медь:



Бордоская смесь малотоксична для теплокровных животных и человека. МДУ во фруктах и овощах 5 мг/кг, в мясе 2 мг/кг, в смородине, крыжовнике, малине, землянике остаточные количества не допускаются.

6.3. Соединения галогенов

Соли галогенводородных кислот обладают фунгицидным и бактерицидным действием, но в относительно больших концентрациях, как например, хлористый натрий. Концентрированные растворы **хлористого натрия, калия, магния** и других проявляют гербицидные свойства.

Однако наиболее высокую биологическую активность имеют фториды. **Фтористый натрий, калий и аммоний** применялись в качестве антисептиков для древесины, а также средств борьбы с молью путем пропитки соответствующих материалов.

Аналогичными свойствами обладают и соли кремнефтористоводородной кислоты, такие, как **кремнефтористый натрий, калий, аммоний и магний**. Последняя соль, хорошо растворимая в воде, удобна для пропитки древесины и других волокнистых материалов.

Кремнефтористый натрий и барий ранее использовались в качестве инсектицидов кишечного действия, но в настоящее время вытеснены более эффективными органическими препаратами.

Кремнефтористый натрий получается при утилизации фторсодержащих летучих веществ, выделяющихся в производстве суперфосфата. Фторсодержащие газы улавливаются водой, в результате чего образуется кремнефтористоводородная кислота, которая с хлористым натрием дает трудно растворимый в воде (6,5 г/л) кремнефтористый натрий (Na_2SiF_6).

Кремнефтористый магний и другие хорошо растворимые в воде соли кремнефтористоводородной кислоты получаются реакцией кремнефтористоводородной кислоты или четырехфтористого кремния с соответствующими оксидами или солями.

Все соли кремнефтористоводородной кислоты несовместимы со щелочами и особенно с известью. При взаимодействии с известью или с солями кальция в присутствии оснований образуется фтористый кальций, который не растворим в воде и не проявляет ни инсектицидных, ни фунгицидных свойств.

При нагревании большинство солей кремнефтористоводородной кислоты разлагается на фтористые соли и фтористый кремний.

Следует также упомянуть криолит (Na_2AlF_6), который встречается в виде минерала и может быть получен синтетически из фтористого натрия и фтористого алюминия или из фтористого алюминия, хлористого натрия и фтористого аммония, а также и различными другими методами.

Криолит является кишечным инсектицидом для борьбы с грызущими насекомыми при опрыскивании растений 0,2 %-ми водными суспензиями. Однако эффективность этого препарата недостаточна.

Препарат имеет малую острую токсичность для животных, но систематическое его принятие с пищей в дозе 2-3 мг/л воды приводит к повреждению зубов.

Несмотря на дешевизну и доступность криолит не получил достаточно широкого применения.

Кислородсодержащие соединения галогенов, и особенно хлора, обладают высокой биологической активностью. Так, например, сильное бактерицидное и фунгицидное действие оказывают *двуоксид хлора*, *гипохлориты щелочных металлов*, *хлорная известь* и *гипохлорит кальция*, которые применяются для дезинфекции в ветеринарной практике.

Гербицидное действие проявляют хлораты различных металлов.

В качестве гербицидов сплошного действия и для дефолиации хлопчатника и других культур используются **хлораты магния, натрия** и **их смеси** с некоторыми соединениями. Как гербицид применяется также и **хлорат калия**.

Хлораты калия ($KClO_3$) и натрия ($NaClO_3$) чаще всего получают электрохимическим способом из хлористого натрия или калия соответственно. Они образуются также при хлорировании едких щелочей элементарным хлором.

Хлорат магния $Mg(ClO_3)_2$ получают сплавлением хлората натрия с хлористым магнием.

Плава используется для дефолиации хлопчатника без разделения компонентов. Выделение чистого хлората магния представляет значительные трудности и в большинстве случаев не производится. Все хлораты являются сильными окислителями. Попадание в хлораты легкоокисляющихся органических соединений или серы опасно и часто приводит к пожарам и взрывам. Некоторое исключение составляет хлорат магния, который гигроскопичен, и вследствие этого загорание его смесей с органическими веществами происходит труднее.

Для уменьшения огне- и взрывоопасности хлората натрия к нему добавляют **борат натрия**, который также физиологически активен и в данном случае не является балластом. Такие смеси содержат 40-45 % хлората натрия и 50-60 % бората натрия и получают механическим смешиванием хлората с боратом.

Смесь хлорида и хлората кальция (хлорид-хлорат кальция), получающаяся при хлорировании извести, применяется как дефолиант.

Водный раствор **хлората магния** дает удовлетворительные результаты по удалению листьев хлопчатника при нормах расхода 6-12 кг/га.

В качестве гербицида применяется и **хлорат калия**, который рекомендуется вносить в почву за 6-10 месяцев до посева культурных растений в количествах 200-250 кг/га. В этом случае хлорат калия полностью

восстанавливается веществами и микроорганизмами почвы до хлористого калия, который является удовлетворительным калийным удобрением.

6.4. Сера и ее соединения

Одним из наиболее важных неорганических пестицидов является *сера* и *ее различные соединения*.

В тонко измельченном состоянии или в виде коллоидных препаратов она широко применяется для борьбы с растительноядными клещами и с мучнисторосыми грибами.

Сера практически не ядовита.

Для получения тонкого помола серу размалывают на специальных мельницах – микронизаторах. Часто используют осажденную в виде коллоида серу (от очистки коксовых газов) после промывки ее от роданистых и иных солей.

За рубежом для нужд сельского хозяйства *коллоидную серу* получают осаждением из водных растворов гипосульфита. Концентрированные растворы гипосульфита осторожно подкисляют серной или соляной кислотами и выделившуюся серу очищают от растворенных в воде солей диализом. Такая коллоидная сера очень дисперсна и не осаждается при стоянии раствора в течение многих месяцев.

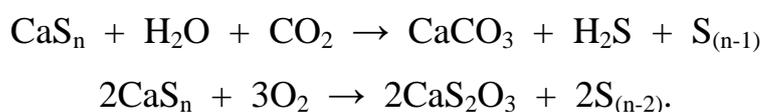
В сельском хозяйстве серу употребляют также в качестве наполнителя для дустов различных препаратов, например ДДТ.

Серой окуривают помещения в борьбе с вредителями запасов и с грызунами. Однако с появлением новых эффективных препаратов использование серы для фумигации сернистым ангидридом непрерывно сокращается.

Расход коллоидной серы или серы в виде СП для борьбы с клещами или болезнями растений составляет 4-15 кг/га в зависимости от культуры и объекта.

Для борьбы с растительными клещами и в качестве фунгицида применяют **полисульфид кальция**, известный под названием **известково-серный отвар (ИСО)**. Это название произошло от способа его изготовления. ИСО обычно готовят на местах потребления путем кипячения серы с гашеной известью в водной среде. Обычно для изготовления ИСО смешивают 1,8 части серы, 1 часть извести и 10 частей воды. Затем смесь кипятят в течение часа (подливая испаряющуюся воду до постоянного уровня), полученный раствор фильтруют и после разбавления водой в 40-50 раз используют для обработки растений. Расход ИСО с плотностью 1,161 г/см³ составляет от 13 до 150 л/га. Для обработки растений рабочий раствор должен иметь плотность около 1,0037 г/см³.

Действие ИСО основано на том, что при реакции с углекислотой воздуха или при окислении происходит выделение на растении тонкодисперсной серы, обладающей акарицидным и фунгицидным действием:



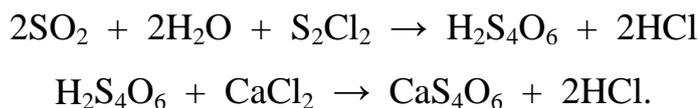
Аналогичное действие оказывает **полисульфид бария (сольбар)**, получаемый смешиванием измельченной серы с порошком сернистого бария. Положительным свойством этого препарата является компактность и удобство перевозки. Он хорошо растворим в воде и достаточно устойчив при хранении без доступа воздуха и воды. Сольбар более токсичен для человека, чем ИСО.

Относительно новым фунгицидом для борьбы с мучнисторосыми грибами является **тетратионат кальция** – белое кристаллическое вещество, плохо растворимое в воде и органических растворителях.

ЛД₅₀ для белых крыс около 600 мг/кг.

Тетратионат кальция применяется в виде водных суспензий, получаемых из 50 %-го СП. По эффективности он не уступает коллоидной сере.

Синтез тетрагидрата кальция осуществляют по следующей схеме:



6.5. Другие неорганические соединения

Изучены пестицидные свойства большого числа неорганических соединений, но применяются в сельском хозяйстве и промышленности лишь немногие. Например, *карбонат калия* использовался для борьбы с грызунами, *хлористый барий* для борьбы со свекловичным долгоносиком, *неорганические соединения ртути* употреблялись в качестве протравителей семян и инсектицидов, но в настоящее время эти соединения заменены более эффективными и экономически более выгодными органическими препаратами.

Относительно новым инсектицидом является *тонко размолотый силикагель*, действие которого основано на засорении органов дыхания насекомого.

Для борьбы с мышевидными грызунами используется *сульфат таллия*. Пищевые приманки с его примесью хорошо поедаются грызунами.

Сульфат и другие соли одновалентного таллия высокотоксичны для животных, ЛД₅₀ для различных видов экспериментальных животных 12-18 мг/кг. Соли трехвалентного таллия значительно менее токсичны.

Особенностью соединений этого элемента является способность вызывать выпадение волос у животных и человека, принявших высокие дозы солей или органических препаратов таллия. Причем после единовременного выпадения всех волос через некоторое время волосы отрастают и растительный покров у животных (например, у кроликов, овец и т.д.) полностью восстанавливается. Это свойство соединений таллия было предложено для замены стрижки овец. Однако вследствие того, что токсичные концентрации препарата и концентрации, вызывающие

искусственную линьку, очень близки, этот прием не получил практического применения с сельском хозяйстве.

Борная кислота и *ее соли* обладают сильным гербицидным действием по отношению ко многим растениям и грибам. Соединения бора предложены в качестве антисептиков для предохранения неметаллических материалов и гербицидов, но применение их в этом направлении ограничено, что связано с их относительно высокой стоимостью и умеренной эффективностью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Биологическая активность некоторых галоген- и аминокислотных пиридинов / Попова Л. М., Студенцов Е. П. // Актуальные вопросы химич. науки и технологии, экологии в химич. промышленности: рефер. сб. - М.: НИИТЭХим, 1996. Вып. 2. - С. 1-12.

Никелл А. Дж. Регуляторы роста растений. Применение в сельском хозяйстве / под ред. В. И. Кефели. - М.: Колосс, 1984. – 192 с.

Исикава Н., Кобаяси Ё. Фтор. Химия и применение: пер. с японск. – М.: Мир, 1982. – 280 с.

Зинченко В. А. Химическая защита растений: средства, технология и экологическая безопасность. – М.: КолосС, 2005. – 232 с.

Мельников Н. Н. Химия и технология пестицидов. – М.: Химия, 1974. – 765 с.

Мельников Н. Н. Химия пестицидов. – М.: Химия, 1968. – 496 с.

Прокофьев О.Н. Защита растений: настоящее и будущее. – Новосибирск: Наука, 1983. – 160 с.

Справочник по пестицидам / Н. Н. Мельников, К. В. Новожилов, С. Р. Белан, Т. Н. Пылова. – М.: Химия, 1985. – 352 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ПЕСТИЦИДЫ, ИЛИ ХИМИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ.....	6
1.1. Классификация пестицидов.....	8
1.2. Общие требования к пестицидам.....	13
1.3. Препаративные формы пестицидов.....	15
2. ХИМИЯ ПЕСТИЦИДОВ.....	20
2.1. Углеводороды.....	-
2.2. Галогенпроизводные углеводородов алифатического ряда.....	22
2.3. Галогенпроизводные алициклических углеводородов.....	30
2.4. Галогенпроизводные ароматических углеводородов.....	39
2.5. Производные карбаминовых кислот.....	47
2.6. Фосфорорганические соединения.....	49
2.6.1. Механизм токсичного действия ФОС.....	50
2.6.2. Токсичность ФОС для теплокровных животных..... и опасность для окружающей среды.....	57
3. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПИРЕТРОИДЫ.....	61
4. НОВЫЕ ПРЕПАРАТЫ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ.....	64
4.1. Авермектины – инсектициды природного происхождения.....	67
4.2. Аналоги ювенильного гормона – ювеноиды.....	68
4.3. Ингибиторы синтеза хитина.....	69
4.4. Специфические акарициды.....	70
4.5. Нематициды.....	71
4.6. Пестициды на основе производных пиримидинового и триазинового рядов.....	73
5. ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	77
5.1. Механизм токсичного действия фторорганических веществ.....	78
5.2. Причины токсического действия С-Ф соединений.....	80
5.3. Лечение отравления фторацетатами.....	84
6. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ.....	-
6.1. Фосфиды металлов.....	-
6.2. Медьсодержащие неорганические фунгициды.....	87
6.3. Соединения галогенов.....	89
6.4. Сера и ее соединения.....	92
6.5. Другие неорганические соединения.....	94
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	95