

Prof. dr Josip Kišpatić,
Poljoprivredni fakultet, Zagreb

VLAŽENJE SJEMENA — NOVA METODA TRETIRANJA SJEMENA ŽITARICA

UVOD

Sjemenom kulturnih biljaka prenose se mnogobrojne bolesti, u prvom redu gljivične. Uzročnici tih bolesti nalaze se prvenstveno na površini sjemena, najčešće kao spore, a u manjoj mjeri kao hife odn. micelij, dok neki od njih zalaze i u sjemenu lupinu. Kod žitarica s obuvećenim sjemenom neke se bolesti u obliku hifa nalaze između pljevica i zrna (kod ječma *Helminthosporium gramineum*, kod zobi *Ustilago avenae*), te ih je radi njihova snježnija teže suzbiti. Mali broj bolesti nalazi se u samom sjemenu tj. endospermu ili embriju (prašne snijeti pšenice i ječma), pa je radi toga za suzbijanje istih potrebna posebna metoda. Sjetvom tako zaraženog sjemena prenosimo dotične bolesti iz godine u godinu, od žetve (berbe) do sjetve, te se njihov napad javlja redovito u usjevu.

U cilju suzbijanja tih bolesti provodi se u poljoprivrednoj praksi tretiranje onog sjemena koje služi za sjetvu. Pod pojmom »tretiranje« razumijevamo u prvom redu kemijsko tretiranje tj. određenim metodama tretiranja stavlja se na površinu sjemena kemijski spoj — fungicid koji ima zadaću da uništi uzročnike bolesti na površini sjemena kao i one koji su zašli u vanjske dijelove sjemena (između pljevica i zrna, u lupinu). Naprotiv, one bolesti koje se nalaze u unutrašnjosti sjemena ne možemo uništiti uobičajenim metodama tretiranja sjemena.

Kada govorimo o tretiranju sjemena u našoj praksi, tada se pod tim u pravilu razumijeva prvenstveno tretiranje sjemena bijelih žitarica, kukuruza i klupčadi šećerne repe. Razlozi su, u prvom redu, što te kulture sijemo na velikim površinama i, zatim, jer se sjemenom tih kultura prenosi čitav niz bolesti koje nam mogu nanijeti velike štete. Dovoljno je navesti smrdljivu snijet pšenice (*Tilletia laevis* i *T. tritici*), tvrdu i crnu snijet ječma (*Ustilago hordei* i *U. nigra*), prugavost ječma (*Helminthosporium gramineum*), prašnu i pokrivenu snijet zobi (*U. avenae* i *U. laevis*), palež klice kukuruza i šećerne repe.

Saznanje da se sjemenom prenose bolesti staro je više od 150 godina, pa prema tomu i tretiranje sjemena. Međutim, tokom tog perioda mijenjali su se i načini tretiranja sjemena, kao i kemijski sastav fungicida za tretiranje sjemena. Dugo su se vremena upotrebljavali različiti bakreni fungicidi, koji su danas uglavnom napušteni radi slabijeg fungicidnog djelovanja kao i nepovoljnog kemoterapeutskog indexa. Iza toga slijede anorganski Hg-spojevi, koji se brzo napuštaju radi velike otrovnosti, te formalin, koji je fitotoksičan pa se danas upotrebljava samo iznimno kod sjemena zobi. Tokom Prvog svjetskog rata pojavljuju se prvi preparati za tretiranje sjemena na bazi organskih spojeva žive koji su se sve do danas odr-

žali, iako je sastav današnjih organskih Hg-preparata prilično izmijenjen. U novije vrijeme sve se više traže sredstva za tretiranje sjemena bez žive, u prvom redu radi otrovnosti živinih spojeva odnosno preparata. Iako u tom pogledu ima uspjeha te danas raspoložemo i sredstvima za tretiranje sjemena bez žive, a s različitim organskim spojevima-fungicidima, to se još i danas na čitavom svijetu pretežno upotrebljavaju za bijele žitarice i šećernu repu preparati na bazi organskih Hg-spojeva. Naprotiv, kod kukuruza se pretežno koriste preparati na bazi TMTD (tetrametiluramdisulfid), a kod šećerne repe kombinacije živinih spojeva i TMTD. Osnovni je razlog što ni jedan drugi organski fungicid nema **univerzalnost Hg-preparata tj. nema toliko širok spektar djelovanja na velik broj bolesti**. Za sve nove organske fungicide bez žive je ustanovljeno da djeluju samo na pojedine bolesti žitarica, pa su u tom smislu i službeno priznati. Najnoviju potvrdu u tom pogledu nalazimo u radu G. Schumanna (1968). Naprotiv živini preparati djeluju na sve bolesti žitarica koje se nalaze na sjemenu i između pljevice i zrna odnosno u lupini. Dapače, mišljenja smo da je danas sjeme bijelih žitarica u naprednoj poljoprivredi malo zaraženo baš radi stalne upotrebe živinih sredstava. Pitanje je, ne bi li se zaraženost sjemena opet povećala, ako bi stalno upotrebljavali blaže organske fungicide bez žive.

Tip živinih spojeva — R-Hg-X nije se od prvih preparata do danas mijenjao, ali ipak treba istaknuti da je tokom tih 50 godina učinjen velik napredak. Naime, prvotni R-Hg-X spojevi zamijenjeni su sa »boljim«, zahvaljujući u prvom redu radovima G. Gassnera, tako da današnji preparati sadrže pretežno 1—2%, najviše 2—3% žive, a oni raniji 12—17%. Osim toga, u nekim novijim živinim preparatima nalaze se daleko manje otrovni R-HgX spojevi, pa je i u tom pogledu učinjen velik napredak.

Isto tako kao što se je mijenjao kemijski sastav živinih preparata za tretiranje sjemena, mijenjao se je i sam način tretiranja. Dugo se je vremena u praksi provodilo močenje sjemena, obično 30—60 minuta u 0,1 %-tnoj koncentraciji živinih preparata za močenje. Premda je močenje s gledišta fungicidnog efekta i kemoterapeutskog indeksa, a i utroška žive na 100 kg sjemena, najbolja metoda, ono je danas većinom napušteno jer se sjeme za vrijeme močenja navlaži i potrebno ga je prosušiti. K tomu, postupak močenja je kompliciran ako se radi o većim količinama sjemena. Naprotiv, za mala gospodarstva se močenje još i danas može preporučiti, ali su ga i ona danas uglavnom napustila. Dapače na našem tržištu ni nema mo u prodaji preparata za močenje sjemena, što ne smatramo pozitivnim. Iza metode močenja razrađene su metode »orošavanja« i »kratkog močenja« sjemena. »Orošavanje« se uopće nije uvelo u širu praksu, a »kratko močenje« — gdje se 100 kg sjemena »moči« u posebnim aparatima s 2—4 l sredstava za močenje koncentracije 2—4% upotrebljavano je isto tako veoma malo u praksi a danas je također napušteno. Iza ovih metoda dolazi zaprašivanje sjemena gdje se 100 kg sjemena zapraši s 200—400 g prašiva R-Hg-X spoj. Ta se metoda danas najviše upotrebljava jer je brza i jednostavna, a sjeme se nakon tretiranja može odmah sijati ili može ležati u skladištu do sjetve. Nedostatak je tog načina tretiranja sjemena velika mogućnost akutnog, a još više kroničnog trovanja ljudi koji vrše zaprašivanje. To dolazi osobito do izražaja u velikim sjemenskim poduzećima

gdje se zaprašivanje velikih količina sjemena žitarica vrši kroz dugi period, pa su u tim poduzećima takova trovanja radnika česta pojava. Naprotiv, za mala gospodarstva gdje se zaprašuju male količine sjemena, ta opasnost trovanja nije tako velika ako se držimo osnovnih higijensko-zaštitnih mjera. Stoga je kod zaprašivanja velikih količina sjemena u sjemenskim poduzećima traženo drugo rješenje, u cilju da se mogućnosti trovanja radnika svedu na najmanju mjeru. Tako su uvedena dva nova načina tretiranja sjemena i to »slurry« metoda i, zatim »vlaženje« sjemena. Obje se metode mogu provoditi samo u specijalnim aparatima. »Slurry« metoda se sastoji u tom, da se načini gusta suspenzija preparata i tom suspenzijom tretira 100 kg sjemena. Budući da se suspenzija taloži, ona se mora stalno miješati. Ta je metoda naročito uvedena za kukuruz s TMTD preparatima. Vlaženje sjemena sastoji se u tom, da se 100 kg sjemena navlaži s 200—300 ccm tekućeg preparata. Kao što se vidi, radi se o vrlo malim količinama suspenzije kod »slurry« metode odnosno tekućeg preparata kod »vlaženja«. Radi toga se ta tretiranja mogu provoditi samo u specijalnim aparatima koji omogućuju jednoličnu raspodjelu tih malih količina preparata na površinu od 100 kg sjemena. O radu tih aparata bit će kasnije govora. Kod rada takvim aparatima nema u **procesu rada** mogućnosti prašenja pa prema tomu ni inhalacije ni trovanja putem kože, jer je čitav proces hermetički zatvoren i radnik koji vrši tretiranje uopće ne dolazi u dodir s preparatom odnosno tretiranim sjemenom. Za rad tim aparatima potrebne su posebne formulacije preparata koje za sada u našoj zemlji ne proizvodimo. I tipovi odnosno način rada tih aparata su doživjeli tokom njihova uvođenja u praksu izvjesne promjene, što je u prvom redu ovisilo kakvi se R-Hg-X spojevi nalaze u preparatu za vlaženje sjemena, tj. da li veoma otrovni volatilni (hlapivi) spojevi ili manje otrovni a gotovo nehlapivi spojevi. Za prve spojeve aparati u konstrukciji mogu biti jednostavniji, a za druge kompliciraniji i prema tomu i skuplji.

Budući da su i u našu zemlju, priključeni uređajima za čišćenje sjemena, nedavno takvi aparati uvezeni, a neki su od njih već i u pogonu, to smatramo da je radi pravilne orijentacije u izboru preparata i načina rada tim aparatima potrebno u osnovnim crtama iznijeti podatke o fungicidnoj vrijednosti, fitotoksičnosti i otrovnosti R-Hg-X spojeva, koje ti preparati za vlaženje sjemena u sebi sadrže. Isto tako potrebno je iznijeti i neke podatke u vezi kvalitetnog rada tih aparata.

Vrijednost R-Hg-X, dakle organskih živinih spojeva-fungicida, možemo prosuđivati s tri tačke gledišta.

1. Njihova fungicidnog efekta tj. u kojoj najnižoj koncentraciji odnosno količini djeluju fungicidno na određenu bolest. Taj se efekt izražava pojmom dosis curativa (dc). To je ona najniža koncentracija odn. količina dotičnog fungicida koja u potpunosti ubija uzročnika bolesti, u ovom slučaju spore ili micelij na sjemenu ili između pljevice i zrna. (Izuzetno se kod nekih bolesti ne očekuje 100%-tni dc., npr. kod Ust. avenae).

2. Njihovog fitotoksičnog efekta tj. u kojoj koncentraciji odnosno količini (kod prašiva) oštećuju klijavost ili probojnu snagu klice. Ta se vrijednost izražava s dosis toxica (dt). Kod određivanja dt za sredstva za tretiranje sjemena, osobito onih na bazi žive, smatra se sigurnijim mjerilom utvrđivanja vrijednosti probojnosti klice nego klijavost sjemena, na što

upozoravamo jer se kod nas u sjemenskim poduzećima uglavnom određuje samo klijavost sjemena.

Odnos između dc i dt daje nam tzv. kemoterapeutski index (KI u daljem tekstu) koji nam pokazuje koliki je raspon između fungicidne (dc) i fitotoksične (dt) vrijednosti. Što je taj raspon veći odnosno što je KI manji, to je dotični spoj — u ovom slučaju R-Hg-X s te tačke gledišta za tretiranje sjemena povoljniji.

Budući da je smrdljiva snijet pšenice (*Tilletia tritici* i *T. laevis*) najvažnija bolest žitarica koja se sjemenom prenosi, to su istraživanja dc prvenstveno vršena s tom bolešću odnosno za utvrđivanje dt upotrebljavano je sjeme pšenice. To tim više, jer je i metodika kako laboratorijskih tako i poljskih pokusa i metoda istraživanja najjednostavnija i najbolje razrađena za smrdljivu snijet odnosno pšenicu. Osnove tih metodika ispitivanja dali smo u jednom ranijem radu (Kišpatić, 1950).

3. Međutim, kod prosuđivanja vrijednosti nekog fungicida za tretiranje sjemena, osobito ako isti sadrži otrovan spoj — a to je slučaj s R-Hg-X preparatima — postoji još jedno mjerilo za vrijednost odnosno izbor pojedinih spojeva i preparata, a to je **pitanje njihove otrovnosti za radnike** koji njima rukuju, osobito u velikim sjemenskim poduzećima. Kao što ćemo vidjeti, u pogledu otrovnosti pojedinih R-Hg-X spojeva postoje velike razlike. Navodimo da su R-Hg-X preparati danas napušteni odnosno zabranjeni za suzbijanje fuzikladija jabuka, baš radi svoje velike otrovnosti, iako ni jedan drugi fungicid ne dostiže njihovo kurativno djelovanje na fuzikladij. Dakle, tu je zabranu uvjetovalo sanitarno-higijensko gledište.

Nastojat ćemo sažeto obraditi, na temelju literature i poznavanja tog problema sve ove tri navedene tačke s kojih prosuđujemo vrijednost R-Hg-X spojeva za tretiranje sjemena.

Budući da su prva dva gledišta, pitanje dc i dt usko međusobno povezana, jer iz odnosa tih dviju vrijednosti dobivamo KI, to su podaci o dc i dt izneseni zajedno.

Pitanje fungicidnog efekta

Pitanje fungicidnog efekta (tj. dosis curativa) R-Hg-X spojeva na hlamidospore smrdljive snijeti detaljno je obrađeno u radovima Gassnera. Nakon prvog osnovnog rada (Gassner i Esdorn, 1923) slijedi opširan novi rad (Gassner, 1950). Ti su radovi temelj razvoja R-Hg-X preparata za tretiranje sjemena, iako se odnose samo na tada poznate metode tretiranja sjemena (močenje, kratko močenje i prašenje). Nejgovi se zaključci mogu prenijeti i na nove načine tretiranja («slurry» i «vlaženje»), jer u biti ta dva načina predstavljaju samo modificiranu metodu prašenja. To tim više, jer se i u preparatima za vlaženje nalaze mnogi R-Hg-X spojevi, koje nalazimo i u preparatima za starije metode tretiranja. Razlika je između prašiva i preparata za vlaženje u tom, što se u prašivima R-Hg-X spoj nalazi adsorbiran na česticama inaktivnog nosača (talkum, kaolin), a u preparatu za vlaženje radi se o pravim otopinama R-Hg-X spoja (u vodi ili, obično,

organskim otapalima). Osnovno je i zajedničko da se i kod prašenja i kod vlaženja radi o vrlo malim količinama prašiva odnosno tekućine (200—300 g odnosno 200—300 ccm). Ovu konstataciju potvrdili su i kasniji radovi (Gassner 1951, Winkelmann i suradnici, 1961, 1966).

Iznijet ćemo osnovne zaključke rada Gassnera (1950). Ti zaključci pružaju potpun uvid u fungicidnu vrijednost pojedinih R-Hg-X grupa odnosno spojeva, a i njihov utjecaj na klijavost i probojnost klice. Svi preparati za močenje i prašenje djeluju na hlamidospore smrdljive snijeti samo kad se njihov R-Hg-X spoj nalazi u otopljenom stanju. Radi toga močiva (obično močenje, orošavanje i kratko močenje) imaju primarno djelovanje tj. uništavaju hlamidospore u samom procesu močenja, dok prašiva imaju sekundarno djelovanje tj. tek kad tretirano sjeme u tlu dospije u dodir s vlagom i nastupi otapanje R-Hg-X spoja. Ovu konstataciju, koja općenito uzevši vrijedi, treba u toliko korigirati, što močiva djeluju i u procesu dosušivanja sjemena, a prašiva mogu imati i odmah nakon tretiranja izvjesno djelovanje ako se u preparatu nalazi volatilni hlapivi Hg-spoj. Preparati za vlaženje mogu imati i primarno i sekundarno djelovanje. Kod tih preparata pod primarnim djelovanjem razumijevamo djelovanje u **procesu tretiranja**, a sekundarno nakon završetka tretiranja tj. dok sjeme leži u spremištu ili kad dođe u tlo (ako se sije odmah). Oni preparati za »vlaženje« sjemena koji sadrže slabo volatilne spojeve (npr. fenil-Hg-spojeve) imaju samo primarno djelovanje, a preparati koji sadrže jako volatilne Hg-spojeve imaju, uz primarno i sekundarno djelovanje. Detaljnije o tom vidi str. 14 i 17.

Nadalje, Gassner je utvrdio — bez obzira o kojem se R-Hg-X spoju radi da u preparatima za zaprašivanje treba kod istog R-Hg-X spoja **više** žive da postignemo isti fungicidni efekt kojeg postizavamo s močivima. Drugim riječima dc prašivo i močivo — s istim R-Hg-X spojem — nisu iste vrijednosti nego je ona za prašivo viša. Autor je dokazao da kod dozacije prašiva 200 g/100 kg, ako preparati sadrže 2% žive, trebamo odnosno trošimo cca 4 g žive/100 kg, što je daleko više nego kod močiva s istim spojevima, ako se upotrebi u koncentratu 0,1%. To isto vrijedi kod preparata za vlaženje te u njima trošimo na 100 kg sjemena također više žive (oko 3—5 grama), što znači da je dc viši i da se više približuje vrijednosti dt. Iz toga izlazi da je raspon dc/dt, dakle KI, najpovoljniji kod močenja, a nepovoljniji kod prašenja i vlaženja. Iz ovih činjenica proizlazi još jedan zaključak: mogućnost predoziranja — i u vezi s tim oštećenja klijavosti i probojnosti klice — najmanja je kod močenja a veća kod prašenja, a najveća kod »vlaženja«, ukoliko se ne pazi na propisanu dozaciju i tehniku rada samog aparata za vlaženje sjemena. Prema tomu, s gledišta smanjenja mogućnosti trovanja radnika metoda vlaženja u posebnim aparatima predstavlja napredak, ali se treba tačno držati dozacija i postići ravnomjernu raspodjelu 200—300 ccm preparata na površinu 100 kg sjemena. U protivnom mogu nastupiti oštećenja klijavosti i probojnosti klice.

Iz gore iznesenog može se zaključiti da je dc odnosno dt pa prema tomu i KI u močivu, prašivu i sredstvu za »vlaženje« drugačiji, premda sva tri preparata sadrže isti R-Hg-X spoj. Da postignemo isti fungicidni efekt mi kod prašenja i vlaženja trošimo više žive nego kod klasičnog močenja

(0,1%—30 do 60 min.), pa radi svoje posebne formulacije i relativno većeg utroška žive/100 kg sjemena preparati za »vlaženje« moraju biti skuplji od močiva ili prašiva.

Gassner (1950) je u tom opširnom radu ispitivao velik broj živinih spojeva opće formule R-Hg-X u pogledu dc, dt i KI i to za močenje, kratko močenje i prašenje. Za metodu vlaženja nema podataka o dc, dt i KI jer tada ta metoda još nije uvedena u praksu. U Gassnerovu radu je detaljno prikazana i metoda ispitivanja, kako u pogledu dc, tako i dt, pa se to može naći u tom radu, a i u Kišpatić, 1950. Za naša je razmatranja iz tih detalja potrebno navesti da je Gassner dokazao da u pogledu utvrđivanja dt nije pogodno ispitivati klijavost sjemena, nego probojnost klice, što u stvari i samu praksu više interesira. U vezi s tim naveli bismo, da smo i mi u našem radu imali dokaze u tom smislu. U kontroli klijavosti i probojnosti klice dešavalo nam se često da je npr. sjeme A imalo klijavost na filter-papiru 90%, a sjeme B 86%, pa se stječe utisak da je sjeme A »bolje«. Naprotiv, kada smo ispitivali probojnost klice (po metodi Heinrich, vidi Kišpatić, 1950), tada je sjeme A dalo 82%, a sjeme B 84%, što znači da je sjeme B za praksu »bolje«, jer je vitalnije i sposobnije probiti 3 cm visok sloj krupnijeg pijeska. Osim toga, kod ispitivanja klijavosti sjemena na filter-papiru dolazi do grešaka i radi toga — kod sjemena tretiranog zaprašivanjem ili vlaženjem u prvom redu — što R-Hg-X spoj iz sloja preparata na površini sjemena difundira na filter-papir neposredno uz sjeme, tu se zadržuje i oštećuje klijavost (u tlu do toga ne dolazi jer zemljišni koloidni adsorpcioni kompleks postepeno veže živu odnosno Hg zamjenom kationa). Stoga u sjemenskim poduzećima preporučamo kontrolu tretiranog sjemena metodom Heinricha (ili kojom drugom metodom) dakle utvrđivanje probojnosti klice, a ne, kao što se to obično radi klijavost na filter-papiru ili energiju klijanja.

Gassner je u ispitivanje dc i dt uzeo samo one R-Hg-X spojeve, koji imaju izvjesnu topivost u vodi (jer samo, kako je već istaknuto ti spojevi djeluju na hlamidospore). Kod R-Hg-X spojeva koji imaju vrlo povoljan dc dovoljna je i mala topivost, a ta se dodatkom NaOH može i povećati, što se u mnogim preparatima i čini.

Ispitivajući dc i dt Gassner je sve preparate (za močenje i prašenje) tako formulirao, da im je sadržaj Hg iznosio 2%. Nadalje u formulaciji je uzeo i ista punila (talkum za prašiva, NaCl i još neke soli za močiva).

Ukupan broj ispitivanih R-Hg-X spojeva u tom radu iznosi 101. Istražene su slijedeće grupe:

Grupa A kod koje je R nesupstituirani alifatski (alkilni) radikal. Tu je ispitano 68 spojeva (npr. metil-Hg-bromid-CH₃-Hg-Br, i dr.).

Grupa B kod koje je R supstituirani alifatski (alkilni) radikal (npr. metoksi-Hg-klorid-CH₂OH-Hg-Cl, i dr.).

Grupa C: R je ovdje nesupstituirana aromatska (arilna) grupa (npr. fenil-Hg-acetat, fenil-Hg-klorid-C₆H₅-Hg-Cl). Ispitano je 8 spojeva.

Grupa D kod koje je R nesupstituirani hidroaromatski radikal (npr. cikloheksil-Hg-klorid itd.). Ispitano je 7 spojeva.

Grupa E (različiti org. Hg-spojevi) i F (anorg. spojevi) nisu važni.

Zaključci u pogledu dc za ove spojeve su slijedeći:

Svi ti spojevi imaju opću formulu R-Hg-X. R može biti alifatskog ili aromatskog reda, supstituiran ili ne. X može biti ostatak kiseline, hidroksil ili nešto drugo. Međutim za fungicidni efekt, dakle za dc **odlučan** je R, tako da možemo govoriti o specifičnom fungicidnom efektu metil, etil, fenil itd. Hg spojeva. Naprotiv, X je za fungicidni efekt (dc) dotičnog R-Hg-X spoja od daleko manjeg značenja odnosno utjecaja. Prema tomu npr. metil-Hg-acetat i metil-Hg-bromid jer im je R isti (CH_3) — znatno se manje u dc razlikuju od npr. metil-Hg-acetata i fenil-Hg-acetata, gdje je X isti. Stoga je Gassner mogao u pogledu vrijednosti dc podijeliti sve ispitane spojeve u karakteristične grupe. Tabele u njegovoj radnji daju detaljne podatke u tom pogledu. Nadalje, te tabele nam dokazuju ranije iznesenu činjenicu, da je dc za prašiva kod istog Hg-spoja uvijek znatno viši nego kod močiva odnosno močenja. Primjera radi iznosimo da je dc za prašivo na bazi metil-Hg-spojeva 41 x, na bazi etil-Hg-spojeva 50 x, a na bazi fenil-Hg-spojeva 78 x viša od dc istih spojeva u preparatu za močenje. Isto tako postoje i razlike u dt (dakle utjecaju na probojnost klice) te je dt kod metil-Hg-spojeva 17 x, etil-Hg-spojeva 19 x, a fenil-Hg-spojeva 16 x viša za iste spojeve u postupku močenja. Razumljivo je da to utječe i na KI, koji je stoga za prašiva nepovoljniji, o čemu treba voditi računa, jer to vrijedi do izvjesne mjere i za postupak »vlaženja« kako je to već ranije istaknuto. Na temelju toga Gassner je izračunao da nam je za dc kod močenja odnosno prašenja 100 kg sjemena (u 0,1% — 30 min. odn. 200 g prašiva) potrebno: kod metil-Hg-spojeva 0,09 za močenje odnosno 1,5 g Hg za prašenje; kod etil-Hg-spojeva 0,1 odn. 2,3 g Hg; kod fenil-Hg-spojeva 0,18 odnosno 3,4 g Hg. Kako se iz podataka vidi za prašenje (a i »vlaženje«) je potrebno daleko više Hg nego za močenje, bez obzira o kojem se R-Hg-X spoju radi. Prosječno je izračunao da u zaprašivanju treba cca 20 x više Hg za istu količinu sjemena nego u močenju, a da se postigne isti fungicidni efekt.

Usporedimo li prosječne vrijednosti dc grupe A (metil, etil itd. — Hg-spojeva) s vrijednostima dc za ostale grupe B-E to je vidljivo da grupa A posjeduje najbolja fungicidna svojstva. Kod grupe A je dc daleko niži nego kod svih ostalih grupa. Unutar te grupe A opet najoptimalniji (najniži) dc imaju niži redovi tj. metil — i etil-Hg-spojevi, a onda se vrijednost dc postepeno penje.

Međutim, dt, dakle fitotoksičnost za probojnost klice ne ide istom pravilnošću. Fitotoksičnost kod prvih redova (metil, etil-Hg-X) je vrlo mala, a onda se kod viših redova (propil- butil-Hg-X) naglo penje, dok kod oktila opet pada. Kao što se iz podataka o dc i dt odnosno iz tog izračunatog KI vidi, grupa A posjeduje vrlo povoljan KI, osobito prvi redovi. To i jest razlog da mnogi, osobito stariji, preparati za tretiranje sjemena sadrže te inače veoma otrovne spojeve. KI je kod viših redova (propil, butil) nešto nepovoljniji jer im je dt nepovoljniji, dakle ti spojevi imaju nizak dc, ali su za sjeme opasniji, jer im je dt bliži dc. Prema tomu, povećanje R-od metil (CH_3 —) i etil (C_2H_5 —) na propil (C_3H_7 —) i butil (C_4H_9 —) dovodi do nepovoljnijeg KI, pa zato te spojeve ne nalazimo u preparatima za tretiranje sjemena.

I grupa B, gdje je R supstituirani radikal ($\text{CH}_3\text{OH}-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-$ i dr.) ima vrlo povoljan dc, pa prema tomu i KI, ali svakako ta grupa zaostaje u fungicidnom efektu i KI za grupom A. Unatoč toga, dosta preparata sadrži i ove spojeve (metoksi-Hg-klorid, metoksi-Hg-acetat, etoksi-Hg-klorid itd.).

Kod grupe C radi se u prvom redu o fenil-Hg-spojevima ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Hg-X}$). Ta se grupa bitno razlikuje od grupe A i B. U prvom redu fungicidno djelovanje je slabije nego kod prvih redova grupe A i B, bez obzira radi li se o prašivima ili močivima. Dalja je razlika u većoj fitotoksičnosti za sjeme. Fenil-Hg-spojevi su približno dvostruko toksični za sjeme nego metil-Hg-spojevi, što još više dolazi do izražaja jer im je i dc viši. Oni, dakle, imaju nepovoljniji KI. Ostali spojevi iz te grupe ne dolaze u obzir, a isto tako grupe D, E i P.

Zaključak iz ovih izlaganja glasi:

1. Kod org. Hg spojeva opće formule R-Hg-X gdje je R nesupstituirani alifatski ili aromatski (ciklički, arilni) C-ostatak fungicidna je vrijednost to veća, što je taj R manji. Tako kod alifatskih spojeva najjaču fungicidnu vrijednost pokazuju metil, $\text{CH}_3\text{-Hg-X}$ spojevi, a kod aromatskih fenil, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Hg-X}$ spojevi.

2. Fitotoksičnost za sjeme nešto je drugačija. Dok djelovanje na hlamidospore sa što manjim R raste, to fitotoksičnost kako se to najbolje kod redova grupe A vidi — s povećanjem R-Hg-kompleksa znatno raste.

3. Kod R-Hg-X spojeva s većim C-ostatom i kod onih spojeva koji mjesta C-grupe imaju supstituirane C-grupe, znatno se mijenjaju i dc i dt, pa za njih ne vrijedi u punoj mjeri pravilnost navedena pod 1 i 2.

U radnji su opisani i simptomi oštećenja sjemena R-Hg-X spojeva. Prejaka konc. odnosno dozacija uvjetuje usporavanje klijanja, polaganiji razvoj kotiledona i korjenčića, a veoma jako predoziranje posve potisne razvoj korjenčića u prvom redu, a zatim i kotiledona. Neki od spojeva uzrokuju i tipična zadebljanja klice.

Iz dobivenih vrijednosti za dc i dt dati su podaci o KI za sve ispitane spojeve i to u postupku močenja, kratkog močenja i prašenja, a također i prosječni KI svih redova u pojedinim grupama. Navodimo KI za najvažnije grupe tj. one koje su najčešće u preparatima za tretiranje sjemena.

Grupa A

1. Metil-Hg-spojevi	0,05 (rel. 1)	0,12 (2,4)	0,21 (4,2)
2. Etil-Hg-spojevi	0,08 (rel. 1)	0,21 (2,6)	0,41 (5,1)

Grupa B

3. Metoksi-etil-Hg-klorid	0,08 (1)	0,31 (3,9)	0,49 (6,1)
4. Etanol-Hg-klorid	0,07 (1)	0,44 (6,3)	0,49 (7,0)

Grupa C

5. Fenil-Hg-spojevi	0,19 (1)	0,95 (5,0)	0,92 (4,8)
---------------------	----------	------------	------------

U zagradi je dat relativni odnos gdje je vrijednost za obično močenje označena s 1, a za kratko močenje i prašenje prema tomu izračunano u relativnim brojevima, npr. za metil-Hg-spojeve 1:2,4:4,2.

Iz ovih se podataka vidi da i način tretiranja u određenom odnosu određuje KI R-Hg-X spojeva. U prvom redu kod svih R-Hg-X spojeva KI leži najpovoljnije u običnom močenju i za više je puta niži od KI za kratko močenje i prašenje s preparatom koji sadrži isto Hg-spoj. Dovoljno je usporediti relativne brojeve u zgradama. Tako je npr. KI za metil-Hg-spojeve u postupku prašenja 4,2 x veći od KI za močenje (0,5 : 0,21 odn. rel. 1 : 4,2), za fenil-Hg-spojeve 0,19 : 0,92 odn. 1 : 4,8. Dakle za sve R-Hg-X spojeve vrijedi pravilnost da je KI u jednostavnijem (za praksu) načinu tretiranja — prašenju — nepovoljniji nego u močenju. Praksa je unatoč toga prihvatila prašenje kao jednostavniju i praktičniju metodu tretiranja, a isto tako i »vlaženje« sjemena koje još ima prednost za radnike jer smanjuje mogućnost trovanja radnika. Drugim riječima, oštećenje klijavosti i smanjenje probojnosti klice uslijed eventualnog predoziranja češće su moguća u prašenju i vlaženju nego u močenju. Stoga je kod rada s tehnički kompliciranim aparatima za vlaženje potreban oprez i pravilan rad aparata.

Kako se vidi, u Gassnerovu radu imaju fenil-Hg-spojevi (fenil-Hg-acetat i dr.) relativno nepovoljan odnosno dt, pa prema tomu i KI u usporedbi s dc, dt odnosno KI spojeva iz grupe A i B. Međutim, u stvari taj je KI za fenil spojeve nešto povoljniji nego što navodi Gassner. Naime, KI kod fenil-Hg-spojeva ovisi o tom na koji se način određuje KI odnosno oštećenje vitaliteta sjemena. Autor je to oštećenje određivao na temelju uspoređivanja probojnosti klice, a to kod fenil-Hg-spojeva — u usporedbi s drugima sjećevima — nastupa vrlo rano. U njegovom radu to eventualno oštećenje određivano je četvrti dan iza stavljanja sjemena u pijesak po metodi Hejnricha. Na bazi brojanja snage probojnosti klice četvrti dan dobivamo za fenil spojeve relativno nepovoljan KI. Međutim i sam Gassner u svojoj radnji navodi, a što smo se i u našem radu uvjerali, da je to usporavanje probojnosti klice sjemena tretiranog fenil-Hg-spojevima reversibilnog karaktera i da se na kraju očitavanja (10—14 dana) postotak probojnosti klice izjednači s vrijednostima sjemena tretiranog spojevima iz grupe A i B. Stoga Gassner ističe da je njegov kriterij za praksu preoštara odnosno da je KI u stvari za fenil-spojeve povoljniji ukoliko se on određuje na temelju očitavanja probojnosti klice 10—14 dana, a ne samo 4 dana. Međutim, unatoč toga, ostaje činjenica da je i u tom slučaju KI za fenil-spojeve nepovoljniji od grupe A i B. Unatoč toga, Gassner je u kasnijem radu (1951) dao prednost fenil-Hg-spojevima (fenil-Hg-acetatu) na temelju njegove daleko manje otrovnosti za ljude.

Iz gornjih podataka izlazi još jedna činjenica. Što je dc za izvjesni spoj viši, to je za 100 kg sjemena potrebno više žive da postignemo zadovoljavajući fungicidni efekt. To znači da je metoda običnog močenja jeftinija od prašenja (i vlaženja) jer na 100 kg sjemena trebamo znatno manje žive. Nadalje, kod spojeva čiji je dc viši, mi za 100 kg sjemena trebamo više žive, pa oni sami po sebi moraju biti skuplji. Tako npr. prašiva na bazi A i B grupe sadrže 0,8—1,2‰ žive, a prašiva na bazi fenil-grupe moraju sadržavati bar 1,7—2—2,5‰ žive, ako želimo postići zadovoljavajući fungicidni efekt. Isto tako i sredstva za vlaženje, ako sadrže fenil-grupu, moraju imati 2—2,5‰ žive, pa su stoga skuplja i od sredstava za vlaženje koja sadrže jako otrovne volatilne spojeve grupe A i B. Nadalje, sredstva za

vlaženje na bazi fenil-spojeva moraju radi svoje formulacije biti skuplja i od prašiva na bazi fenil-spojeva, osobito ako ta sadrže 1,7—2% žive, koliko takova prašiva obično sadrže. I ovo je potrebno u praksi imati u vidu. Kod prašiva su nosači talkum i sl., dakle jeftina punila, a kod sredstava za vlaženje radi se o različitim organskim otapalima, koja su skuplja.

PITANJE OTROVNOSTI, FITOTOKSIČNOSTI I TROVANJA LJUDI R-Hg-X SPOJEVIMA

O tom pitanju postoji u inozemnoj literaturi velik broj radova i podataka. Radovi su pisani, većinom, s medicinskog i često toksikološkog gledišta, a samo djelomično s praktičnog gledišta. Nije moguće u ovom radu iznijeti detaljno te radove, jer bi to prelazilo okvir rada, nego ćemo iznijeti samo osnovne činjenice. Pitanje otrovnosti Hg odnosno R-Hg-X spojeva najdetaljnije je, s medicinskog gledišta, obrađeno u knjizi Lesley-Bidstrup (»Toxicity of mercury and its compounds«, 1964), pa na nju upućujemo zainteresirane čitaoce.

Gassner 1951, razmatrajući pitanje otrovnosti Hg-spojeva, ukratko re-zimira svoj rad iz 1950, a koji je naprijed detaljnije obrađen. Ponovno konstatira da ako želimo s minimumom aktivne supstance postići pun fungicidni efekt da na vrhu stoje metil- a odmah zatim etil-Hg-spojevi (A i B grupa). Razrađujući u ovoj radnji pitanje zašto ti spojevi imaju daleko jači fungicidni efekt, autor je posvetio posebnu pažnju volatilnosti (hlapivosti) R-Hg-X spojeva. Konstatira da različiti R-Hg-X spojevi imaju vrlo različitu tenziju para te, na temelju toga, i različiti način fungicidnog djelovanja. R-Hg-X spojevi koji (praktički) nemaju tenziju para, imaju samo »pravo« (po Gassneru, 1951) djelovanje tj. direktno kada dođu u kontakt sa hlamidosporama. Drugog djelovanja oni (npr. fenil-Hg-acetat) nemaju. Naprotiv, R-HgX spojevi koji su jako volatilni, koji dakle imaju visoku tenziju para (a time i veliku otpornost za ljude) imaju i »plinsko« (po Gassneru, 1951) djelovanje tj. oni djeluju i indirektno što znači da oni isparuju i da njihove pare djeluju fungicidno za hlamidospore. Ti se spojevi, dakle mogu »premještat« nakon što je s njihovim preparatima izvršeno tretiranje. To i jest jedan od razloga da im je dc znatno povoljniji. Dakako da tu nema oštrog nego samo postepenog prelaza, jedan te isti spoj može imati i »pravo« i »plinsko« djelovanje. »Plinsko« je djelovanje kod metil i etil- spojeva barem jednako kao »pravo« tj. direktno. Neki spojevi (fenil-Hg-acetat) nemaju uopće djelovanje u obliku »plina« (u stvari para ali su zato praktički neotrovni za ljude. Izgradivši posebnu metodiku, Gassner je (1951) dokazao da hlapivi Hg-spojevi imaju »plinsko« djelovanje i na hlamidospore i na sjeme (vidi Kišpatić, 1950).

Do »plinskog« djelovanja dolazi samo ako su hlamidospore odnosno sjen: vlažni, bez obzira radi li se o močenju, kratkom močenju, prašenju ili vlaženju. Ako uzmemo suho sjeme, zaraženo hlamidosporama, pa ga tretiramo i ostavimo na suhom, djelovanja (ni na sjeme ni na hlamidospore) nema, jer nastupi »odotrovanje«, pošto spoj hlapi ali ne djeluje jer su hlamidospore i sjeme suhi. Međutim, ako se radi o vlažnom sjemenu ili se

stavi iza tretiranja u vlažno skladište može doći i do oštećenja klijavosti. Zato kod preparata koji sadrže jako hlapive spojeve stoji i opaska da je najbolje sjeme tretirati direktno pred sjetvu (što u sjemenskim poduzećima nije moguće). Ni preparati s izrazito volatilnim spojevima ne djeluju na suhe hlamidospore, pa prema tomu ni oni nemaju »plinsko« djelovanje ako hlamidospore nisu ili u samom postupku tretiranja ili kasnije (u skladištu, u tlu) došle u dodir s vlagom. To znači da kod normalno suhog sjemena prašiva ako sadrže i volatilne spojeve djeluju tek u tlu kada sjeme dođe u dodir s vlagom.

Kod preparata za vlaženje djelovanje je »pravo« i »plinsko« ako preparat sadrži hlapive spojeve, a samo »pravo« ako preparat sadrži praktički nehlapive spojeve. I jedan i drugi način djelovanja dolazi odmah do izražaja u procesu rada jer sjeme ovlažimo (0,2—0,3%, a to je dovoljno). Oni preparati za vlaženje koji sadrže jako volatilne (pa prema tomu i veoma otrovne) spojeve djeluju i direktno (»pravo« djelovanje), ali se istovremeno njihove pare premještaju na površinu sjemena (»vapor action«, po Lindströmu 1958). Ta se premještanja odigravaju i u procesu tretiranja, ali i naknadno kada tretirano sjeme leži u skladištu (samo što u tom slučaju dolazi do zagađivanja zraka u skladištu otrovnim parama živinog spoja). Naprotiv, oni preparati koji sadrže (praktički) nehlapive spojeve (fenil-Hg-acetat i dr.) djeluju samo »direktno« tj. u procesu tretiranja i kod njih nema nikakvog sekundarnog premještanja. Budući da oni ne hlapu, to kod ležanja tim preparatima tretiranog sjemena u skladištu ne dolazi do zatrovanosti zraka. Nadalje, ove činjenice određuju još i tip samog aparata za vlažno tretiranje sjemena. Aparati za tretiranje sjemena s preparatima koji sadrže volatilne spojeve mogu biti jednostavnije građeni, dok aparati za tretiranje sjemena s preparatima koji sadrže manje otrovne nevolatilne spojeve (fenil-grupu, fenil-Hg-acetat) moraju biti tehnički mnogo usavršeniji jer distribucija takvih preparata mora biti izvršena u samom procesu tretiranja u aparatu.

Autor je u pokusima s *Ustilago avenae* i dokazao zašto preparati s volatilnim spojevima sigurnije djeluju na tu bolest koja se u obliku hifa nalazi između pljevice i zrna. Naime kod takvih preparata pare Hg-spoja ulaze u međuprostore između pljevica i zrna, što kod nevolatilnih nije slučaj i zato oni na *U. avenae* djeluju nešto slabije.

Najveću tenziju para imaju metil-Hg-spojevi, a odmah zatim etil-Hg-spojevi, kao i alkili s OH skupinom. Ta je tenzija para kod metil spojeva tako visoka, da se može čak i težinski ustanoviti. Kod metil spojeva se % AS (akt. supstance) za 48 sati ishlapljivanjem ako ih ostavimo na otvorenom smanjuje za 40%, a kod etil spojeva za 10%, dok kod fenil spojeva težinskog gubitka nema. To znači da preparati s volatilnim spojevima ako nisu dobro uskladišteni gube na efikasnosti, a istovremeno da mogu vrlo lako hlapljenjem zatrovati zrak u prostorijama, ako nisu dobro zapakovani.

Međutim, unatoč odličnog fungicidnog djelovanja i povoljnijeg KI metil, etil i sličnih spojeva s visokom tenzijom para i volatilnošću, Gassner ističe da se s praktične strane njihovoj upotrebi baš radi te volatilnosti mogu staviti ozbiljni prigovori, u prvom redu radi toga jer kod kontinuiran-

nog rada s njima njihove pare mogu »neopaženo« dovesti do trovanja ljudi. Naveo je niz starijih autora koji su ta trovanja opisali, samo se u tim slučajevima ne radi o trovanjima u sjemenskim poduzećima, ali navodi da je i sam imao prilike vidjeti slučajeve teških, pa i smrtnih trovanja u tvornici za proizvodnju R-Hg-X preparata u kojoj je izvjesno vrijeme radio. Nadalje, autor je u tom smislu prvi proveo i pokuse sa životinjama. Držao je štakore u posudi gdje su razasute male količine volatilnih R-Hg-X spojeva ali tako da životinje sa spojevima nisu mogle doći u direktan dodir. Ostalih 10—12 sati su držane u čistim posudama, u kojima su i hranjene. Svi su uginuli za par nedjelja, što znači da su se otrovali parama tih spojeva. Prema tomu, zaključuje autor, ti su spojevi s higijenskog gledišta veoma opasni. Iako u praksi do teških smrtnih trovanja ne dolazi tako često, to ipak moramo, ističe Gassner, o toj činjenici voditi računa u velikim sjemenskim poduzećima gdje se tretiranje provodi mjesecima, pa postoji velika opasnost kroničnog trovanja ljudi s tim da simptomi takvih trovanja nisu uvijek tipični. Ozdravljenje tih kroničnih trovanja traje mjesecima.

Rad Gassnera nastavio je u novije vrijeme Bombach (1966). I on upozorava na opasnost trovanja volatilnim Hg-spojevima i prihvaća obrazloženje Gassnera da ti spojevi predstavljaju opasnost tza ljude. Navodi da su se u praksi dešavali slučajevi teških trovanja, i da o tom postoje mnogobrojni podaci u literaturi, što je razlogom da se je znanost ogradila od upotrebe tih spojeva, osobito metil-Hg-X, dapače, isti su u nekim zemljama čak i zabranjeni.

Bombach je u svojoj radnji istražio odnos tenzije para R-Hg-X i njihova fungicidnog efekta na *Ustilago avenae*, za koju smo snijet zobi već ranije istakli da se vrlo teško suzbija jer se njezine hife nalaze između pljevice i zrna, a u taj uski međuprostor fungicidi u tekućem obliku teško prodiru. S druge strane, ispitao je i toksičnost istih R-Hg-X spojeva na toplokrvne životinje, uzevši nešto drugačiju metodiku nego Gassner. Autor je ukupno ispitao 9 Hg spojeva i to baš one koji se često nalaze u preparatima.

U pogledu suzbijanja *U. avenae* rezultati su pokazali da tu snijet možemo potpuno suzbiti samo sa spojevima koji imaju visoku tenziju para, što je potvrda rada Gassnera (1961). Naprotiv, preparati s nevolatilnim Hg-spojevima nisu u.a. suzbili u 100%, nego nešto manje. Međutim budući da je autor radio s umjetno inficiranim sjemenom zobi, to zaraza kontrole iznosi 46,97%, što u prirodi rijetko dolazi. To znači, da i nevolatilni spojevi mogu uspješno prirodnu zarazu, koja je uvijek slabija također spriječiti, ali nam pokus ipak dokazuje da volatilni spojevi u ovom slučaju djeluju jače radi djelovanja njihovih para.

Istovremeno je ispitao i otrovnost para tih spojeva na miševе, vodeći određeno vrijeme kroz njihove kaveze struju zraka, koja je prethodno u drugoj posudi prelazila preko formulacije preparata s 5% AS određenog R-Hg-X spoja.

Prema podacima Lindströma (1958) koncentracija para kod 20°C nekih Hg-spojeva iznosi:

S p o j	fizikalno stanje	konc. para γ —Hg/m ³
1. metil-Hg-klorid	krist.	94.000
2. metil-Hg-bromid	"	94.000
3. metil-Hg-jodid	"	90.000
4. metalni Hg	tekući	14.140
5. metil-Hg-hidroksid	krist.	10.000
6. etil-Hg-klorid	"	8.500
7. metil-Hg-diciandiamid	"	270
8. metil-Hg-diciandiamid	vodena otopina	100
9. fenil-Hg-acetat	"	10

Detaljniji podaci volatilnosti odn. tenzija para Hg-spojeva mogu se naći u radnji Lindströma (1958). Kao što se iz table vidi, u tenziji para postoje ogromne razlike. Provodeći pokuse s mješevima, Bombach je konstatirao da su kod svih onih spojeva s visokom tenzijom para miševi vrlo brzo (za 20—75 sati) uginuli, a preživjeli su izlaganje struji zraka koja je prelazila preko spojeva s niskom tenzijom para npr. fenil-Hg-acetat. Očita je, dakle, veza između tenzije para i otrovnosti za životinje odnosno čovjeka. Međutim, i unutar metil i etil spojeva postoje velike razlike u tenziji para, osobito ako se na njih veže N-grupa. Autor zaključuje da su za 100%tni fungicidni efekt na *U.avenae* dovoljni spojevi s konc. para 100 do 200 γ —HG/m³, što znači da za Tilletia hlamidospore — jer se nalaze na površini — zadovoljavaju i spojevi koji praktički nemaju tenziju para. Ti isti spcjevi mogu zadovoljiti i protiv prirodne zaraze *U.a.*, a prednost im je da nisu, praktički, otrovni, jer ne hlape i ne može doći do inhalacije njihovih para. Autor korigira raniju općenitu konstataciju Gassnera da su svi metil-spojevi otrovniji od etil-spojeva, te navodi da ima metil-spojeva koji su manje otrovni (npr. metil-Hg-diciandiamid, s 170 odn. 100 γ —Hg/m³, ali su i ti spojevi još uvijek daleko otrovniji od fenil-Hg-acetata, što nam dokazuje i ugibanje miševa od metil-Hg-diciandiamida. Autor isto kao i Gassner zaključuje da je opasnost otrovanja R-Hg-X spojevima ovisna o tenziji para; što je ista niža, to je i manja opasnost trovanja udisanjem i obratno.

U najnovije vrijeme Schrade (1967) razmatra to pitanje s praktične strane. Ističe da je nedostatak metode zaprašivanja sjemena jako razvijanje prašine u prostorijama, a time i udisanje prašine. Istovremeno da postoji opasnost trovanja radnika koji nose vreće. I kod nas su redovita pojava jače ili slabije lokalne opekotine na koži radnika koji nose vreće, a tu se ne može postići zaštita. U prostorijama za zaprašivanje sjemena uvedena je ventilacija i isisavanje zraka i sl., ali se tim nije izbjegla opasnost od prašine koja ispada iz vreća s tretiranim sjemenom. Ukoliko radnici i nose maske — a to je rijetka pojava unatoč propisa — to filter u njima treba često mijenjati. To su glavni razlozi da su se razvili preparati za vlaženje koji u jednom otapalu imaju R-Hg-X spoj a mogu se upotrebiti samo u specijalnim aparatima. Otapalo ishlapi, spoj ostaje na površini sjemena, a samo se sjeme navlaži maksimalno 0,2—0,3% ukoliko je otapalo voda, što je rjeđi slučaj. Prvi takav preparat imao je visoku tenziju para pa je radi toga djelovao vrlo dobro ako mu i raspodjela na sjemenu nije bila dobra (što prvi aparati nisu mogli ni postići). Međutim, uslijed visoke

tenzije para ti su preparati također opasni za zdravlje. O tom je vođena duga diskusija, te su takovi preparati u nekim zemljama čak zabranjeni. Sada se prvenstveno upotrebljavaju preparati sa spojevima koji imaju vrlo nisku tenziju para (odnosno koji je praktički nemaju), ali to znači da se mora izvršiti vrlo dobra primarna raspodjela koja je omogućena tek u novim usavršenim aparatima. Ti preparati sadrže obično fenil-grupu. Princip je tih aparata da tekući preparat pada na jednu brzo rotirajuću ploču, koja kapi te tekućine raspršuje u finu maglicu, a sjeme jednolično dotječe i biva tom maglicom jednolično pokriveno. Raspodjela je posve jednolična, ukoliko aparat dobro radi, kao što su dokazali Winkellmann i sar. (1966). Preparat se direktno pumpa iz posude u kojoj se nalazi u aparat, u kojem se vrši i doziranje. Najnoviji su aparati tako konstruirani da ista osovina regulir. i količinu sjemena i dozaciju tekućeg preparata, pa su isključene mogućnosti previsokog ili preniskog doziranja. Sve je hermetički zatvoreno i nema potrebe za uređajima za odsisavanje zraka, ukoliko se radi s vrlo niskom tenzijom para. Schrade koji je stručnjak u Zavodu za zaštitu bilja u Njemačkoj te koji radi u praksi, navodi da takovi preparati daju isti fungicidni efekt kao i prašiva s istim Hg-spojem, a da oštećenja klijavosti sjemena nije bilo ako je rad s aparatima pravilan. Predledom sjemenskih poduzeća koja su ranije zaprašivala konstatirao je, da su prostorije čiste, da nema crvene prašine na zidovima i podu, da nema neugodnog mirisa, ako se je radilo s preparatima koji sadrže R-Hg-X s niskom tenzijom para. Ni s tretiranog sjemena se ne širi neugodan miris, jer preparat ne ishlapljuje. Radnici su vrlo zadovoljni i mogu kontinuirano raditi. Naglašava da treba paziti na pravilan rad aparata, koje treba stalno nadgledati i čistiti. Ako se radi sa suspenzijama («slurry») tada mora biti uključen i dodatni uređaj za miješanje («slurry-tank»), što se odnosi u prvom redu za «slurry» preparate za kukuruz.

Same su aparate i njihov rad detaljno ispitali Winkellmann, Johannes i sar. (1961 i 1966). U prvom su radu (1961) razradili pitanje raspodjele preparata na površini sjemena. Konstatirali su da se s prašivima dobrih fizikalnih svojstava postize upravo idealna raspodjela, a takav su zahtjev postavili i za preparate za vlaženje ako sadrži nevolatilne Hg-spojeve. Tada, 1961, još nisu postojali aparati koji bi omogućili dobru primarnu raspodjelu u samom aparatu, pa autori zauzimaju negativan stav prema preparatima s nevolatilnim Hg-spojem za vlaženje sjemena. Već u toj radnji autori ipak naglašavaju da je potrebno težiti za što manje otrovnim R-Hg-X spojevima, tj. koji nisu volatilni i da, prema tomu, treba nastojati konstruirati aparate koji će omogućiti dobru primarnu raspodjelu. Ta dobra primarna raspodjela važna je i za preparate s volatilnim spojevima, ako se sjeme odmah sije, jer je za njihovu sekundarnu raspodjelu potrebno bar 48 sati između tretiranja i sjetve. Metoda ispitivanja raspodjele preparata na površini sjeme tzv. «agar-folia-test» opisan je u radnji iz 1961. g. Nadalje, razrađena je i laboratorijska metodika za raspodjelu tekućih preparata i pomoću «agar-folia-test» utvrđeno je da se i s njima može postići dobra primarna raspodjela, bez obzira da li je otapalo voda ili neko org. otapalo. Nakon toga su prešli na rad s novim, usavršenim aparatima koji su im dati na ispitivanje. Radili su sa sve 4 vrste žitarica. Svaki aparat je radio kod učinka / sat od 1 mc do 5 mc, negdje i do 10 mc. Tretirano sjeme sijano je u poljskim pokusima, Zadovoljila su samo 2 apa-

rata, od kojih je jedan (nazvan šifrom »G« bio najbolji. U ostalim aparatima dobivali su dosta »crvenih« zrna i nejednoličnu raspodjelu. Mnoga »crvena« zrna nisu klijala. Dapače, i u dobrom (»G«) aparatu nalazili su »crvena« zrna ako su prekoračili granicu optimalnog učinka/sat. Raspodjela preparata nije istraživana vizuelno, jer je to nesigurno, nego »agar-folia-testom«. Uzorci sjemena su ispitivani na klijavost kod 8—12 i 18—20°C. Oni uzorci koji su u »agar-folia-testu« pokazali dobru raspodjelu, imali su i dobru klijavost. Autori zaključuju da je, prema tome, industriji uspjelo aparate znatno poboljšati i postići odličnu primarnu raspodjelu, što je omogućilo upotrebu daleko manje otrovnih R-Hg-X preparata (npr. s fenil-Hg-acetatom). Međutim, autori izričito naglašavaju da su ti aparati postali komplicirani i osjetljiviji, te da traže pažljivo rukovanje i posluživanje. To su činjenice koje sjemenska poduzeća moraju imati u vidu ako žele raditi s ovim za radnike najmanje opasnim načinom tretiranja sjemena. Baš radi toga u praksi dolazi do pogrešaka. Autori, koji su u SR Njemačkoj zaduženi za službeno ispitivanje preparata i aparata za tretiranje sjemena naglašavaju da su i nevolatilne preparate i aparate (»G«) temeljito prostudirali prije nego su im dali službenu dozvolu. Da se izbjegnu greške u praksi, upozoravaju na najčešće propuste: aparatu za tretiranje koji jednom dobro kontinuirano radi mora prethoditi uređaj za čišćenje sjemena koji dobro funkcionira, čiji učinak na sat stvarno odgovara učinku na kojega smo podesili aparat za tretiranje. Svako zastajanje ili čak prekid »struje« sjemena ometa jednoličnu distribuciju preparata što u ekstremnim slučajevima dovodi do preniske ili previsoke dozacije, koja se, osobito u nepovoljnim uvjetima nicanja, očituje kao oštećenje klijavosti. Nadalje, sjeme koje se tretira u takvim aparatima mora biti dobro očišćeno. Jednom preparatu za vlaženje, a koji je sadržavao fenil-Hg-acetat posvetili su naročitu pažnju, jer je s higijenskog gledišta radi vrlo niske tenzije para bio veoma interesantan. Tim preparatom tretirano sjeme sijali su u mnogo poljskih pokusa. Rezultati su tih poljskih pokusa potpuno zadovoljili, iako ni ovdje, kao ni s prašivima, nije postignut 100% efekt na Fusarium na raži i Ustilago avenae kod zobi, Tilletia tritici odn. T. laevis na pšenici i Helminthosporium gramineum bili su 100% suzbijeni. Stoga na kraju radnje autori zaključuju da se s novim aparatima može postići dobra primarna raspodjela u samom aparatu, pa da se mogu napustiti preparati koji sadrže volatilne spojeve koji su radi ishlapljivanja opasni za radnike. Kod aparata treba ustanoviti optimalni učinak (sat kada se postigne i najbolja raspodjela preparata u propisanoj dozaciji (200—300 ccm/100 kg). Aparat »G« najviše odgovara praksi. Uz preduvjet da je sredstvo za vlaženje u propisanoj dozaciji jednolično raspodijeljeno, nikada nisu utvrđena oštećenja klijavosti. Tim autori povlače svoj raniji (1961) negativni stav i prema aparatima i prema preparatima na bazi nevolatilnih Hg-spojeva.

Do povećanja broja »crvenih« zrna dolazi ako je sjeme nečisto, jer se u tom slučaju raspršena tekućina slijepi s prašinom te tvori u komori za raspodjelu jednu prevlaku koja se nalijepi na pojedina zrna. Kod dobrog rada aparata i čistog sjemena broj »crvenih« zrna nije velik, a čim pređe 1% znak je da s radom aparata nije nešto u redu.

Lindström (1958) je sekundarnu distribuciju nazvao »vapor-action«. Za naša razmatranja je važna konstatacija da povišeni sadržaj vlage sje-

mena potpomaže brzu resorpciju i u vezi s tim lošu primarnu distribuciju. Sjeme, za tretiranje, dakle, mora sadržavati »normalan« % vlage. Efektivna površina prašiva je manja od efektivne površine sredstava za vlaženje, pa stoga prašiva više zahtijevaju volatilne spojeve. Preparati s volatilnim spojevima prodiru i u perikarp, ali ne u endosperm. Vlaženje je studirao i uveo u praksu Zade (1963).

»Vapor action« studirali su još i drugi autori a popis te literature nalazimo kod Lindstroma (1958). Lindstrom daje podatke o koncentraciji para R-Hg-X spojeva na 20°C. »Vapor action« je produkt volatilnosti i efektivne površine ishlapljivanja. Što spoj ima nižu tenziju para potrebna mu je veća efektivna površina ishlapljivanja. Budući da Hg-spoj biva resorbiran na površinu sjemena, to tenzija para pada, a taj je proces kod vlažnog sjemena brži. Zadovoljavajući »vapor action« daju samo nesupstituirani alkil spojevi. Iznenadujuće je dobra adhezija Hg-spoja na površinu sjemena tretiranog na vlažni način. Ni pranje ni zračna struja ga ne može odstraniti. lakše je odstraniti prašivo. Oštećena zrna prihvaćaju više Hg-spojeva (25—47%), što može biti uzrokom oštećenja klijavosti, o čemu treba također voditi računa.

Po Lundgrenu (1949) postoje ove mogućnost trovanja živinim preparatima:

1. U proizvodnji Hg-fungicida, što je najčešći slučaj.
 2. Kod tretiranja sjemena, što se isto često događa, osobito ako se ne provode higijensko-zaštitne mjere i upotrebljavaju preparati s vrlo otrovnim hlapivim R-Hg-X spojevima.
 3. Kod rukovanja sjemenskom robom i kod sjetve, što nije često.
 4. Kod kontrole sjemena u laboratorijima za sjemensku kontrolu. Tu su često laka kronična trovanja.
 5. Ako se tretirano sjeme upotrebi za ishranu.
- Otrovanja mogu biti:
1. Lokalno opekotine i zapaljenje sluznice.
 2. Kronična otrovanja kod duge ekspozicije (npr. u sjemenskim poduzećima gdje se kontinuirano radi).
 3. Akutna trovanja s vrlo teškim posljedicama, pa i smrću.

U radnji Lundgrena (1949) opisano je 8 težih slučajeva trovanja te je konstatirano da najčešće dolazi do trovanja putem respiratornih (dišnih) organa, osobito kod volatilnih spojeva. Nadalje, autor ističe da se volatilni spojevi mogu lako zadržati i na rukama, odijelu i tako biti unešeni u organizam peroralno. Dapače, alkil spojevi, jer su topivi u lipidima, mogu ući u tijelo i preko kože. Stoga autor smatra da su analize zraka na onečišćenje s Hg-spojevima od relativno malog značenja, jer živini spojevi, osobito volatilni, imaju (osim ulaza preko dišnih organa) i druge mogućnosti za prodor u organizam. Predlaže da se kod radnika često vrši kontrola urina jer je to najsigurniji test za kronična trovanja, kod kojih klinički simptomi često nisu dovoljno uočljivi.

Opširnu studiju o otrovnosti žive i živinih spojeva napisala je Lesley-Bidstrup (1964). U toj se knjizi nalaze podaci o fizikalnim svojstvima žive odnosno živinih spojeva, te ih zainteresirani čitalac može naći. Isto tako detaljno je obrađeno i pitanje na koji način djeluju živini spojevi u organizmu otrovno. Ovdje iznosimo samo najvažnije podatke o otrovanju Hg-

spojevi su topivi u lipoidima, npr. $\text{CH}_3\text{-Hg-X}$ je 100 x topiviji u lipoidima nego u vodi, pa se stoga brzo širi u tkivu. U tkivu se (po Hughes, 1957) Hg-spojevi vežu s thiol-grupom, te nastaju Hg-merkaptidi. Po Sollmann (1952) Hg-soli tvore s proteinima, krvi, tekućinom u tkivu, s NaCl odn. alkalijama topive soli. Apsorbirani Hg napušta krv brzo i uglavnom se izlučuje urinom, ali ga nalazimo i u slini, znoju, mlijeku i žuči. Izlučivanje iz tijela u pravilu prestaje brzo ako na vrijeme odstranimo izvor kontaminacije, ali ima slučajeva da izlučivanje traje i 6 mjeseci. Ako je organizam dugo vremena izložen izvoru trovanja, tada Hg u bubrezima prelazi u jedan oblik koji se vrlo sporo izlučuje. Hg-spojevi u organizmu inhibiraju različite encimatske sisteme i u tom se sastoji njihov glavni toksični efekt.

Swenson (1952) je intraperitonealnim injekcijama kod miševa utvrdio da je LD_{50} slična za alkil i aril Hg spojeve, te da svi ti spojevi izazivaju slične promjene u centralnom živčanom sistemu, ali ističe da su iskustva u upotrebi R-Hg-X spojeva u praksi pokazala da su alkil derivati mnogo opasniji od aril derivata i to, u prvom redu, jer su mnogo hlapiviji pa s njima dolazi lakše do trovanja, i, zatim, jer se alkil spojevi vladaju u organizmu nakon adsorpcije drugačije odn. toksičnije.

Lesley-Bidstrup (1964) navodi detaljne podatke o 45 slučajeva trovanja živinim spojevima odnosno preparatima koji sadrže živine spojeve, te ističe da je samo u 3 slučaja bio uzrok aril (fenil-Hg-X spoj, ali su se bolesnici brzo oporavili. Naprotiv, kod slučajeva trovanja alkil spojevima odnosno preparatima koji te spojeve sadrže, 10 ih je završilo fatalno — smrću, 8 bolesnika je ostalo trajno nesposobno, a ostali su se oporavili, ali nakon bolovanja i liječenja koje je trajalo i više godina.

Do kroničnih trovanja, a koja se teže uočavaju, dolazi jedino s alkil-spojevima, što je posljedica njihove volatilnosti i zanemarivanja mjera opreznosti i ignoriranja njihove potencijalne opasnosti (Lesley-Bidstrup, 1964). Stoga autorica naročito ističe opasnost »nevidljivih« kroničnih trovanja upotrebom preparata s takovim spojevima u sjemenskim poduzećima gdje se radi kontinuirano i dug period. Čak su konstatirani slučajevi kroničnog trovanja radnika u laboratorijima za kontrolu sjemena koji stavljaju — stalno — sjeme na klijanje i ispituju njegovu čistoću, jer su neprestano izloženi udisanju otrovnih para (Lundgren i Swenson, 1948).

Drogišina i Karimova (1944) su u SSSR opisale 6 teških slučajeva trovanja radnika koji su radili s preparatom koji je sadržavao alkil-Hg-spoj.

Höök i suradnici (1954) izričito upozoravaju na blage slučajeve trovanja, gdje su simptomi gotovo nevidljivi. Ti su simptomi tipični, dolazi do umora, lakog gubitka pamćenja, glavobolje, nesposobnosti koncentracije, lakog podrhtavanja i sl.

Miller (1961) je dokazao da je izlučivanje etil-Hg-klorida iz organizma polaganije od izlučivanja fenil-Hg-acetata.

Svi ovi navodi medicinske literature potvrđuju — i s medicinskog staništa — da su alkil-Hg-derivatit daleko opasniji od aril-Hg-derivata, jer ne samo da su volatilniji, nego i u organizmu djeluju drugačije od aril-Hg-derivata, vjerojatno radi različite distribucije u tkivima nakon adsorpcije, zatim radi polaganijeg izlučivanja alkil-derivata i njihove tendence da se sa tkivom čvršće vežu.

Francke (1956) preporuča da osobe koje izlučuju više od 30—50 mikrograma Hg/l u urinu treba da budu uklonjene s posla.

Kao preventiva navodi se ventilacija prostorija u kojima se vrše tretiranja sjemena. Dozvoljena količina (maksimum) organskog Hg u zraku u tim prostorijama iznosi 0,01 mg/m³. U tom su pogledu interesantni podaci koje je dobio Raschka (1967). Autor je istraživao uzorke zraka u sjemenskim poduzećima i to ranije kada su vršili zaprašivanja i zatim kada su prešli na vlaženje sjemena. U prostorijama gdje se je vršilo zaprašivanje (14 sjemenskih poduzeća, analizirano 54 uzorka zraka) iznosila je prosječno količina org. Hg 0,74 mg/m³, s variranjem 0,05—4,7 mg/m³ (a dozvoljena je 0,01 mg/m³). Kada su poduzeća prešla na vlaženje (analizirano 39 uzoraka) prosjek je iznosio 0,03 mg/m³, s variranjem 0,01 — 0,08 mg/m³, dakle još uvijek iznad dozvoljene granice. Treba, međutim, napomenuti da su ta sjemenska poduzeća radila sredstvima za vlaženje koja sadržavaju volatilne spojeve. Stoga jedino preparatima za vlaženje koji sadrže nevolatilne Hg-spojeve možemo očekivati da ćemo količinu org. žive u prostorijama gdje se žitarice tretiraju i uskladištuju svesti ispod dozvoljenog maksimuma. O tom treba kod izbora preparata voditi isto računa. Raschka istovremeno upozorava da i za radnike koji pune i nose vreće postoji jednaka opasnost trovanja.

Podaci o preventivi i liječenju nalaze se, osim u knjizi Lesley-Bidstrup, u knjizi Klimmera (1963), u kojoj su također obrađeni ukratko i simptomi, te podaci o LD₅₀ (oralni iznosi kod štakora 20—100 mg/kg). Klimmer izričito upozorava na opasnost trovanja volatilnim spojevima putem vlažne kože uslijed znojenja, što je osobito važno za radnike koji pune i prenose vreće s tretiranim sjemenom.

Sastav pojedinih preparata na bazi org. žive za tretiranje sjemena nisu uvijek poznati, jer ih prospekti proizvođača često ne navode. Podaci o sastavu nekih mogu se naći kod Spencer (1964). U svakom slučaju ti su podaci kod izbora preparata važni, jer oni utječu na izbor preparata.

ZAKLJUČAK

U našu su zemlju posljednje godine uvezeni aparati za »vlažno« i »slurry« tretiranje sjemena bijelih žitarica i kukuruza. U vezi s radom tih aparata kao i izborom odgovarajućih preparata nastala su mnoga pitanja i svrha je ove radnje da na ta pitanja u što kraćem obliku dade stručnjacima u praksi odgovarajuća rješenja i razjašnjenja.

U radnji je dat prikaz odnosa dosis curativa, dosis toxica, kemoterapeutskog indexa kao i pitanja otrovnosti R-Hg-X spojeva za ljude koji tokom rada u sjemenskim poduzećima dolaze stalno u kontakt s preparatima za tretiranje sjemena koji sadrže te otrovne živine spojeve. Konstatirano je da za sada živine spojeve radi njihova univerzalnog djelovanja na velik broj bolesti ne možemo kod žitarica još zamijeniti organskim preparatima koji ne sadrže živu, iako bi to s higijenskog gledišta bilo poželjno. Zatim je u radnji prikazan i razvitak metoda (načina) tretiranja sjemena, počevši od najstarijeg, močenja, pa sve do najnovijeg, vlaženja. Na temelju izloženog proizlazi da najmanja opasnost za radnike u sjemenskim poduzećima postoji ako se provodi vlaženje sjemena žitarica (a kod sjemena kukuruza »slurry« tj. zamuljivanje) s 200—300 ccm/100 kg sjemena i to u

specijalnim za tu svrhu konstruiranim aparatima. Budući da ti aparati moraju jednolično raspodijeliti vrlo malu količinu tekućine (200—300 ccm) na površinu 100 kg sjemena, to rad tih aparata mora biti potpuno ispravan. Inače može doći do nejednolične raspodjele tekućeg preparata a tim i oštećenja vitalnosti (klijavosti) sjemena. Stoga tim aparatima moraju rukovati stručna lica. Upozoreno je koji sve faktori mogu utjecati na neispravan rad aparata.

U pogledu izbora R-Hg-X preparata data je prednost onim preparatima koji sadrže fenil-grupu (fenil-Hg-acetat) iz higijenskih razloga. Izložene su razlike u otrovnosti pojedinih R-Hg-X grupa, kao i osnovni faktor koji utječe na velike razlike u otrovnosti, a to je tenzija para i, u vezi s tim, volatilitnost (hlapivost) pojedinih grupa. Dati su podaci o veoma visokoj volatilitnosti alkil grupa i, praktički, nikakva volatilitnost fenil-Hg-acetata. Svi volatilni živini spojevi daleko su otrovniji od onih koji tu volatilitnost ne posjeduju.

Navedene su mogućnosti kako može doći do trovanja radnika, te je istaknuto da kod metode zaprašivanja sjemena postoji velika opasnost trovanja inhaliranjem, putem kože i, u manjoj mjeri, probavnim traktom. Naprotiv, kod vlaženja sjemena ta opasnost za radnike koji rade oko aparata za vlažno tretiranje ne postoji jer se čitav proces odigrava hermetički u samom aparatu. Nadalje, ako se odabere preparat sa živinim spojem koji — praktički — nije hlapiv tada ne postoji opasnost ni za radnike koji pune i nose vreće, niti dolazi do zagađenosti vrata živom iznad dozvoljenog maksimuma (0,01 mg/m³). Naprotiv kod onih preparata za vlaženje koji sadrže volatilne spojeve opasnost trovanja je daleko veća, naročito radi njihova ishlapljivanja sa površine sjemena nakon što je tretiranje završeno. Ta opasnost osobito postoji u velikim sjemenskim poduzećima gdje tretirano žito leži dugo vremena uskladišteno, pa volatilni preparati ishlapljuju, zagađuju zrak te dolazi do trovanja inhaliranjem. Takovi preparati osim toga predstavljaju veliku opasnost za radnike koji pune i prenose vreće s tretiranim sjemenom.

Upozoreno je da je kemoterapeutski index kod tih — praktički — nehlapivih spojeva nepovoljniji od kemoterapeutskog indexa hlapivih spojeva te da je radi toga potrebno sjeme tretirati propisanim dozacijama i to samo u aparatu koji ispravno radi. Međutim, istaknuto je da su i ti aparati i ti preparati na bazi nehlapivih spojeva detaljno istraženi prije nego što su dobili (u inozemstvu i kod nas) službenu dozvolu za upotrebu. Stoga se oni mogu bez daljnijega upotrebiti ali samo uz uvjet da se s njima odnosno s aparatima ispravno radi.

Nadalje, istaknuto je da je najmanji utrošak žive 100/kg sjemena kod močenja a da je taj utrošak veći kod prašiva i sredstava za vlaženje na 100 kg sjemena. Osim toga, posebna formulacija sredstva za vlaženje (u kojem se nalazi organsko otapalo) uvjetuje da je taj preparat nešto skuplji od preparata za zaprašivanje kod kojih je punilo (kaolin, talkum) jeftinije. Iz ovoga izlazi da nam ta za zdravstvenu zaštitu radnika najsigurnija metoda tretiranja — vlaženje — mora biti skuplja nego zaprašivanje.

Na kraju, potrebno je upozoriti da unatoč gore navedenih činjenica i dalje moramo provoditi u sjemenskim poduzećima propisanu higijensko-tehničku zaštitu.

LITERATURA

1. Bombach F.: Unters. über Toxikologie und Beizwirkung Hg-haltiger Saatgutbeizmittel. Nachrichtenblatt für dtsh. Pfl. schutzdienst., Berlin, 8, 1966.
2. Drogišina i Karimova: On the clinical aspect of Granozan poisoning, 1944. cit. po Lesley-Bidstrup.
3. Francke i sar.: Medical control in the manufacture of alkyl compounds. Arch. Gewerbepath., 15,, 1956.
4. Gassner G. i Esdorn I.: Beitr. z. Frage der chemoth. Bewertung von Hg-Verb. als Beizmittel gegen Weizensteinbrand., Arch. Biol. Reichanst., XI, 1923.
5. Gassner G.: Die chemoth. Bewertung von Hg-Verbindungen in den versch. Beizverfahren. Phyt. Zt., 15, 1949.
6. Gassner G.: Ueber die Gaswirkung Hg-haltiger Beizmittel. Nachrichtenblatt dtsh. Pflschutzdienst, Braunschweig, 3, 1951.
7. Höök i sar.: On alkyl mercury poisoning. Acta Medica Scand., 150, 1954.
8. Hughes W. L.: A physico-chemical rationale for the biological activity of mercury and its compounds. Ann., N. Y. Acad. Sci., 65, 1957, cit. po Lesley-Bidstrup.
9. Kišpatic J.: Metodika ispitivanja tileticida. Zaštita bilja, 1, 1950.
10. Klimmer R.: Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmittel, Abriss einer Toxikologie und Therapie der Vergiftungen. Bonn, 1964.
11. Lesley - Bidstrup P.: Toxicity of mercury and its compounds. Amsterdam — London — New York, 1964.
12. Lindström O.: Mechanism of liquid seed treatment. Agric. and Food Chem., 6/4, 1958.
13. Lundgren i Swenson: Alkyl mercury compounds as a source of occupational disease. Nord. Hyg. Tij., 29, 1948.
14. Lundgren i sar.: Occupational poisoning by alkyl mercury compounds. Journ. of industr. hygiene and toxicology, 31/4, 1949.
15. Miller i sar.: Absorption, distribution and excretion of ethyl mercuric chloride. Journ. Tox. App. Pharmac., 3, 1961, cit. po Lesley-Bidstrup.
16. Philips i sar.: The volatility of organo-mercury compounds. Journ. Sci. Food Agric., 10, 1959.
17. Raschka G. J.: Report on the study of the health hazard associated with the treatment of seed grain with org. mercury compounds. Plant Dis. Rep., 41, 1957.
18. Schrade E.: Die Feuchtbeizung, eine neue Beizmethode. Ges. Pflanzen, 19/8 1967.
19. Schumann G. G.: Beitrag zur syst. Wirkung Benzimidazolpräparate als Getreidebeizmittel. Nachr. dtsh. Pflschutzdienst, Braunschweig, 20, 1968.
20. Spencer J.: Guide to the Chemicals used in crop protection. Canada Dep. of Agric., 1964.
21. Soliman T.: Manual of Pharmacology. London, 1957.
22. Swensson A.: Invest. on the toxicity of some org. mercury compounds which are used as a seed disinfectants. Acta Med. Scand., 143/V, 1952.
23. Winkelmann A., Johannes H. i Goossen H.: Vergl. Unters. zum Trocken und Feuchtbeizverfahren. Nachricht. dtsh. Pflschutzdienst, Braunschweig, 13 1961
24. Winkelmann A., Johannes H. i Goossen H.: Weitere Unters. zum Feuchtbeizverfahren. Nachricht. dtsh. Pflschutzdienst, Braunschweig, 18, 1966.
25. Zade A.: Swed. Patent 109071.