

Ivan JURAN, Tanja GOTLIN ČULJAK, Renata BAŽOK
Agronomski fakultet Zagreb, Zavod za poljoprivrednu zoologiju
ijuran@agr.hr

SINTETSKI PIRETROIDI

SAŽETAK

Piretroidi su sintetski dobiveni spojevi slične strukture i djelovanja kao prirodni insekticid piretrin. Prema mehanizmu djelovanja živčani su otrovi koji djeluju na prenošenje živčanih impulsa na način da pobuđuju reakcije crpki iona kalija i natrija prilikom faze depolarizacije. Njihovo primarno mjesto djelovanja su natrijevi kanali što dovodi do brzog „knockdown“ učinka. Kontaktni su i želučani insekticidi, širokog spektra djelovanja, a koriste se u malim dozama što smanjuje opasnost od onečišćenje okoliša. U radu su prikazane najvažnije ekološke i toksikološke karakteristike djelatnih tvari iz skupine piretroida koji su dozvoljeni u Hrvatskoj.

Ključne riječi: sintetski piretroidi, mehanizam djelovanja, djelatne tvari, rezistentnost

UVOD

Piretroidi su sintetski dobiveni spojevi slične strukture i djelovanja kao prirodni insekticid piretrin, a na tržištu su se pojavili 70-tih godina 20. stoljeća. Prvi sintetski piretroid, analog piretrina, bio je aletrin. Njihove toksikološke osobine su slične kao i kod prirodnih piretrina s nekim razlikama u relativnoj otrovnosti prema određenim vrstama kukaca. Zbog modifikacija u strukturi dovoljno su stabilni za primjenu u agronomskoj praksi te postaju najvažnija grupa sintetskih insekticida koja je ikada došla na tržište. Uvođenje sintetskih piretroida u upotrebu značilo je novu eru ekološki prihvatljivijih, visoko učinkovitih i selektivnijih insekticida od ranije dostupnih na tržištu (pr. klorirani ugljikovodici). Udio sintetskih piretroida kroz dugi niz godina kretao se između 20 i 25% svjetskog tržišta insekticida, a zadnjih godina taj je udio pao na 17% (Elliott, 1989). Od svih djelatnih tvari iz ove skupine, deltametrin je vodeći na tržištu i zastupljen je sa preko 16%. Lambda cihalotrin je drugi sa 16 %, permetrin i cipermetrin zastupljeni su sa 14% i 11%, dok su svi drugi piretroidi zastupljeni sa 7%.

Piretroidi su skupina lipofilnih insekticida koji se vrlo lako razgrađuju u okolišu. Dva glavna puta razgradnje su foto i bio degradacija. Piretroidi razvijeni za primjenu u poljoprivredi stabilniji su nego prirodni piretrini ili raniji sintetički derivati, ali još uvijek osjetljivi na sunčevo svjetlo, što uzrokuje mnoge promjene kao što su izomerizacija i pucanje esterskih veza. U polju, fotostabilni piretroidi perzistiraju na usjevima 7-30 dana. Rezidue dolaze u tlo i metaboliziraju na isti način kao i u tijelu sisavaca, stvarajući polarne produkte koji se vežu na čestice tla, gdje se dalje razlažu. Rezidue nepolarnih produkata

se ne akumuliraju i prema tome ne kontaminiraju okoliš (Demoute, 1989). U prirodnim vodotocima piretroidi brzo nestaju iz vodene faze zbog njihovog afiniteta vezanja na sedimente. Takvo ponašanje piretroida u okolišu objašnjava zašto su manje toksični za ribe u prirodnim vodotocima nego u čistoj vodi u laboratoriju (Matsumura, 1985).

Piretroidi posjeduju široki spektar primjene (kukci iz redova Lepidoptera, Diptera, Hemiptera, Coleoptera i porodice Aphididae). Ranije razvijeni piretroidi imali su slab učinak na grinje, što je katkada dovelo do ponovne pojave populacija grinja u raznim usjevima. Piretroidi prve generacije imali su slabije djelovanje na štetnike u tlu, ali uvođenjem teflutrina i sličnih djelatnih tvari popunjen je spektar njihove primjene (Matsumura, 1985, Hirano, 1989). Kontaktni su i želučani insekticidi, neki su brzog i dugotrajnog djelovanja (esfenvalerat), a neki izražene rezidualnosti (bifentrin). Piretroidi četvrte generacije širokog su spektra djelovanja (lambda cihalotrin i beta ciflutrin), a fluvalinat je bezopasan za pčele. Koriste se u niskim dozama, što smanjuje opasnost od onečišćenja okoliša. Smiju se koristiti najviše dvaput tijekom vegetacije. Na tržište dolaze u obliku koncentrirane suspenzije, koncentrata za emulziju, koncentrata za suspenziju i granula (Cvjetković et al., 2012). U tablici 1. prikazane su ekotosikološke značajke djelatnih tvari sintetskih piretroida čiji su pripravci registrirani u Hrvatskoj i Europskoj uniji.

Tablica 1. Prikaz toksikoloških i ekotoksikoloških osobina komercijaliziranih djelatnih tvari sintetskih piretroida te moguće primjene u poljoprivredi i šumarstvu

DJELATNA TVAR	LD ₅₀ SISAVCI (štakor) mg/kg	LC ₅₀ RAKOVI (<i>Daphnia</i>) mg/l (48h)	LD ₅₀ PČELE µg/pčeli	PRIMJENA		DOKAZANA REZISTENTNOST ¹
				Hrvatska ¹	Ostale zemlje ³	
Cipermetrin	82-250 ¹ 287 ²	0,0003 ²	0,02 ²	Dozvola za primjenu samo u kombinaciji sa klorpirifosom za suzbijanje lisnih uši, jabukove voćake, kruškinje buhe, koprivice zlatice u područjima gdje nema rezistentnih sojeva, repine pipe, lisnih sovice šećerne repe i repičinog sjajnika.	Za suzbijanje lisnih uši te štetnika iz reda Coleoptera i Diptera u uljanoj repici, lisnih uši u jatvoj i ozimjoj pšenici.	<i>Aphis gossypii</i> , <i>Bemisia tabaci</i> , <i>Bactrocera dorsalis</i> , <i>Frankliniella occidentalis</i> , <i>Helicoverpa armigera</i> , <i>Leptinotarsa decemlineata</i> , <i>Meligethes aeneus</i> , <i>Myzus persicae</i> , <i>Plutella xylostella</i> , <i>Sitophilus zeamais</i> , <i>Thrips tabaci</i> , <i>Trialeurodes vaporariorum</i>
Zetacipermetrin i beta-cipermetrin	106 ¹	0,00014 ²	0,002 ²	Dozvola za primjenu samo u kombinaciji sa djelatnom tvari klorpirifosom za suzbijanje krumprrove zlatice u područjima gdje nema rezistentnih sojeva.	Za suzbijanje kukuruznog moljca i <i>Sesamia nonagrioides</i> u kukuruzu, lisnih uši žitarica, lisnih uši i tripsa na grašku, graškovog žiška i crnog graškovog savijača.	<i>Helicoverpa armigera</i> (zetacipermetrin), <i>Bemisia tabaci</i> (beta-cipermetrin)
Alfa-cipermetrin	64 ¹ 57 ²	0,0003 ²	0,033 ²	Dozvola za suzbijanje jabukovog savijača, lisnih uši voćaka, breskvinog savijača, kruškinje line buhe, dudovca, <i>Hopllocampa</i> vrsti na voćkama, grozdovih moljaca, medvećeg cvrčke, krumprrove zlatice, žitnog balca, repičinog sjajnika, repičine ose listarice, lisnih sovice i sovice pozemljaša na šećernoj repi, kupusnog moljca, štitastog moljca na rajčici, krastavcu i ukrasnom bilju u polju i zaštićenom prostoru, resičera na ukrasnom bilju. U šumarstvu pripravi su dozvoljeni za suzbijanje suznika, velikog i malog mrzovca, zlatokraja i gubara.	Za suzbijanje lisnih uši na pšenici, lisnih uši te štetnika iz reda Lepidoptera i Coleoptera na kupusu, lisnih uši te štetnika iz reda Coleoptera i Diptera na uljanoj repici.	<i>Aphis gossypii</i> , <i>Bactrocera oleae</i> , <i>Bemisia tabaci</i> , <i>Frankliniella occidentalis</i> , <i>Helicoverpa armigera</i> , <i>Meligethes aeneus</i> , <i>Thrips tabaci</i>
Delta-metrin	33-130 ¹	0,00056 ²	0,0015 ²	Dozvola za suzbijanje jabukovog savijača, savijača kožice ploda, lisnih uši voćaka, lisnih minera voćaka, grozdovih moljaca, žitnih balaca, lisnih uši žitarica, krumprrove zlatice, repičinog sjajnika, repičine ose listarice, pipe komušarice, repinog buhača, repine pipe, kupusnog buhača, lisnih sovice na kupusu i maslinite muhe.	Spektar primjene kao i u Hrvatskoj.	<i>Aphis gossypii</i> , <i>Bemisia tabaci</i> , <i>Cacopsylla pyri</i> , <i>Cydia pomonella</i> , <i>Frankliniella occidentalis</i> , <i>Helicoverpa armigera</i> , <i>Leptinotarsa decemlineata</i> , <i>Myzus persicae</i> , <i>Pieris rapae</i> , <i>Plutella xylostella</i> , <i>Sitophilus granarius</i> , <i>Tetranychus urticae</i> , <i>Thrips tabaci</i> , <i>Trialeurodes vaporariorum</i> , <i>Tuta absoluta</i>

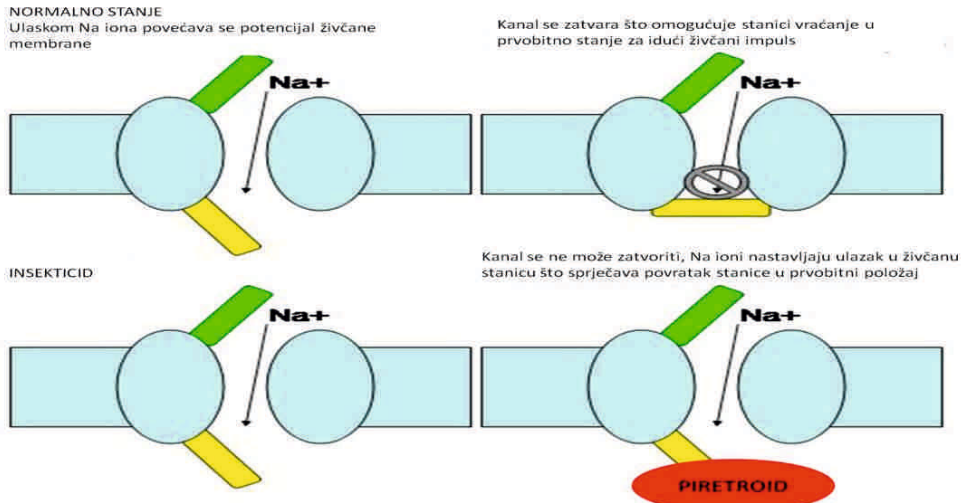
DJELATNA TVAR	LD ₅₀ SISAVCI (stakor) mg/kg	LC ₅₀ RAKOVI (<i>Daphnia</i>) mg/l (48h)	LD ₅₀ PČELE µg/pčela	PRIMJENA Hrvatska ¹	Ostale zemlje ³	DOKAZANA REZISTENTNOST ⁴
Esfenvalert	75-400 ¹	0,0009 ²	0,06 ²	Dozvola za suzbijanje šljivine zelene uši, breskvine smeđe uši na marelici i breskvi, breskvinog moljca na marelici, breskvinog savijača, zelene breskvine uši, breskvine uši uvijalice i breskvine crne uši, zelene jabučne uši, travne uši, jabuke na jabuci i kruški, jabučne pepeljaste uši, kruškinе buhe, lozine zlatice, grozdovih moljaca, američkog i medeseg cvrčka na vinovoj lozi, žitnih buhača, žitnih savijača i lisnih uši žitarica, repičine ose listarice, repičinog sjajnika, repičinog crvenoglavog buhača, repičine pipe komušarice, velike repičine pipe, kupusnog bijelca i moljca, krumpirove zlatice u područjima gdje nije zabilježena rezistentnost na pretiroide, crne bobova uši, graskove zelene uši, graskovog žiška, crnog graskovog savijača, graskove mušice i lisnih uši graska, lisnih uši na stočnom grahu i šparogine zlatice.	Spektar primjene kao i u Hrvatskoj	<i>Aphis gossypii</i> , <i>Frankliniella occidentalis</i> , <i>Helicoverpa armigera</i> , <i>Leptinotarsa decemlineata</i> , <i>Meligethes aeneus</i> , <i>Plutella xylostella</i>
Lambda-cihalotrin	923 ¹ 20 ²	0,00036 ²	0,038 ²	Dozvolu za suzbijanje lisnih uši i lisnih minera na voćkama, jabukovog savijača, kruškinе lisne buhe, breskvinog savijača i moljca, šljivinog savijača, grozdovih moljaca, žitnih balaca i stjenica, buhača, lisnih sovića i sovića poženjusa na šećernoj repi, repine pipe, repinog buhača, sovića poženjusa i resičara na duhanu, repičine ose listarice, repičinog sjajnika, repičinih pipa, pipe terminalnog pupa, krumpirove zlatice, kupusnog moljca, kupusne lisne uši, lisnih sovića, kupusnog bijelca na kupusnjačama, štitaštog moljca i lisnih minera na povrću u polju i zaštićenom prostoru, lisnih uši i drugih sisajućih i grizućih kukaca na poriluku, celeru, grašku i grahu, lisnih uši, cvjetnog štitaštog moljca na rajčici, paprici, patlidzanu i špinatu, lisnih uši, lisnih sovića, resičara, cvjetnog štitaštog moljca na kraslavcima i lisnih uši hmelja. U šumarstvu je dozvoljen za suzbijanje hrastovog savijača, suznika te velikog i malog mrazovca.	Spektar primjene kao i u Hrvatskoj	<i>Aphis gossypii</i> , <i>Catorhinchus assimilis</i> , <i>Cydia pomonella</i> , <i>Helicoverpa armigera</i> , <i>Meligethes aeneus</i> , <i>Plutella xylostella</i> , <i>Thrips tabaci</i>

DJELOVNA TVAR	LD ₅₀ SISAVCI (štakor) mg/kg	LC ₅₀ RAKOVI (<i>Daphnia</i>) mg/l (48h)	LD ₅₀ PČELE µg/pčeli	PRIMJENA		DOKAZANA REZISTENTNOST ⁴
				Hrvatska ¹	Ostale zemlje ³	
Gama-chalotrin	3257 ¹ 50 ²	0,00045 ²	0,005 ²	Dozvola za suzbijanje kupusnog bijelca i moljca, kupusne lisne uši, žitnih sjjenica i balaca, repičinog sajnika, repinog buhača, jabukovog savijača, jabučne zelene i pepeljaste uši, lisnih minera voćaka i grozdoviti moljaca.	Spektar primjene kao i u Hrvatskoj.	<i>Helicoverpa armigera</i>
Beta-ciflutrin	590 ¹ 77 ²	0,00029 ²	0,001 ² <0,025 ¹	Dozvola za suzbijanje lisnih sovitca na šećernoj repi i kupusnjačama, crne repine lisne uši na šećernoj i stočnoj repi, kupusne lisne uši, kupusnog bijelca, resičara na duhanu, lisnih uši strmina, repičinog sjajnika, kumpirove zlatice, grozdovih moljaca, jabučnog cvjetara, jabukovog i šljivinog savijača, kruščne buhe, lisnih uši i lisnih minera voćaka te lisnih uši hmelja.	Spektar primjene kao i u Hrvatskoj.	<i>Helicoverpa armigera</i>
Tau-fluvalinat	260 ¹ 546 ²	0,0089 ²	12 ²	Dozvola za suzbijanje jabučne zelene uši, pepeljaste uši, lisnih uši na ružama i crne repine uši na šećernoj repi.	Štetnici lista i grinje na kumpiru i pšenici.	<i>Helicoverpa armigera</i> , <i>Frankliniella occidentalis</i> , <i>Meligethes aeneus</i>
Teflutrin	21,8 ²	0,00007 ²	0,28 ²	Dozvola za tretiranje sjemena kukuruza protiv žičnjaka, grčca, sovitca pozemljaša, rovaca i drugih štetnika u tlu. Dozvoljen je i kao zemljišni insekticid u obliku granula za suzbijanje žičnjaka u kukuruza i kumpiru te kukuruzne zlatice.	Tretiranje sjemena šećerne repe protiv zemljišnih štetnika.	<i>Helicoverpa armigera</i> , <i>Pseudophasia includens</i>
Akrinatri	>5000 ²	0,000022 ²	0,077 ²	Nije dozvoljen u RH	<i>Frankliniella occidentalis</i> , <i>Panonychus ulmi</i> , <i>Empoasca</i> sp., <i>Scaphoides</i> sp., <i>Eoetetranychus carpini</i> , <i>Zygnna flammigera</i> - vinova loza	<i>Frankliniella occidentalis</i> , <i>Tetranychus urticae</i>
Etofenproks	>2000 ²	0,0012 ²	>0,13 ²	Nije dozvoljen u RH	<i>Meligethes aeneus</i> , <i>Ceutorhynchus assimilis</i> u uljanoj repici; štetnici koji grizu i sisu na kupusu, vinovoj lozi, jabukama i kruškama	<i>Bemisia tabaci</i> , <i>Blattella germanica</i> , <i>Helicoverpa armigera</i> ,

¹Cvijetković et al. (2012); ² <http://sitem.herts.ac.uk>; ³ http://ec.europa.eu/sanco_pesticides ⁴ www.pesticideresistance.org; ⁵ www.fao.org

MEHANIZAM DJELOVANJA

Prema mehanizmu djelovanja piretroidi su živčani otrovi koji djeluju na prenošenje živčanih impulsa na način da pobuđuju reakcije crpki iona kalija i natrija prilikom faze depolarizacije. Njihovo primarno mjesto djelovanja su natrijevi kanali (slika 1). Možemo ih podijeliti u dvije grupe: piretroidi tipa 1 i piretroidi tipa 2. Piretroidi tipa 1 uzrokuju ponavljajuća pucanja (kraća od 5 s) senzornih živaca, što je povezano sa hiperaktivnošću i nekoordiniranim pokretima, a dovodi do brzog „knockdown“ učinka i poremećaja svih metaboličkih sustava kod kukaca. Početni simptomi manifestiraju se kod vrlo niskih koncentracija. Manje od 1% natrijevih kanala mora biti promijenjeno kako bi se induciralo ponavljajuće pucanje živaca. Piretroidi tipa 2 čak i kod viših koncentracija uzrokuju manje vidljive aktivnosti kod kukaca, a konvulzije i brz razvoj paralize glavni su simptomi. Oni uzrokuju sporu depolarizaciju živčanih membrana. Koncentracija koja je potrebna kako bi usmrtila kukca niža je kod piretroida tipa 2 nego kod piretroida tipa 1 (Narahashi, 1991, 2001; Soldatović et al., 1980; Ray, 2004; Soderlund & Bloomquist, 1989; Michelangeli et al., 1990; Vijverberg & van den Bercken, 1990).



Slika 1. Mehanizam djelovanja sintetskih piretroida na natrij kalijevu crpku živčane stanice (izvor: <http://www.entomology.umn.edu>)

CIPERMETRIN

Cipermetrin je prvi put sintetiziran 1974. godine, a 1977. plasiran na tržište kao komercijalni pripravak. Po svom kemijskom sastavu sličan je ekstraktu piretrina iz biljke *Chrysanthemum* sp. Širokog je spektra djelovanja, a osim što suzbija ciljane organizme također smanjuje i populacije korisnih kukaca koji nisu cilj suzbijanja.

Svjetska zdravstvena organizacija uvrstila je cipermetrin u grupu umjereno opasnih sredstava. Cipermetrin se ne akumulira u organizmu sisavaca, jer se unutar 24 sata iz tijela putem urina izluči 49 do 79%, a nakon 48 sati iz tijela se izluči skoro sva unesena količina. Jedan posto ostaje u tijelu uskladišten u masti. Vrlo je toksičan za pčele, jer su rezidue na listu toksične do tri dana nakon primjene (Taylor, 1987). Prednost mu je repelentno djelovanje tijekom prvih 24 sata nakon tretiranja pa tijekom navedenog razdoblja pčele ne sakupljaju pelud s tretiranog usjeva (Andreescu et al., 2008). Ribe su posebno osjetljive na utjecaj cipermetrina, a razlog tome je nemogućnost učinkovite razgradnje u tijelu kao kod ptica i sisavaca (Bradbury & Coats, 1989). Cipermetrin također ima subletalni utjecaj na pauke kao korisne organizme. Izloženost cipermetrinu dovelo je do nekoordinacije i paralize stražnjih nogu pauka, a tek nakon 9-12 dana pauzi su se vratili u početno stanje (Baatrup & Bayley, 1993). Prema Hassan et al. (1988) cipermetrin uzrokuje 80%-tni mortalitet predatora i parazitoidea, a vrlo je toksičan i za gujavice, osobito za vrstu *Eisenia foetida* (Roberts & Dorough, 1984). Cipermetrin također ima i negativan utjecaj na biljke. Inhibira rast zelenih algi, utječe i na smanjenje fiksacije dušika te inhibira dijeljenje stanica i uzrokuje abnormalnost kromosoma (Tu, 1983; Kara, 1994). Vrlo je perzistentan u tlu i vodi, a pokretljivost u tlu mu je niska pa je mala vjerojatnost da će doći to kontaminacije podzemnih voda, a veže se i na čestice tla (<http://scbt.com>). U tlu se razgrađuje procesima hidrolize i oksidacije (Roberts & Standen, 1981). Vrijeme poluraspada u tlu je 30 dana iako može varirati od 2-8 tjedana. Na listovima tretiranih biljaka vrijeme poluraspada je 5 dana. Pod utjecajem sunčeve svjetlosti je stabilan.

U tablici 1. prikazane su ekotoksikološke značajke i spektar primjene cipermetrina.

ZETACIPERMETRIN I BETACIPERMETRIN

Navedene djelatne tvari su cis + trans smjese izomera, a njihovo insekticidno djelovanje je oko dva puta učinkovitije od cipermetrina. Primjenjuju se samo u kombinacijama, a ubrajaju u opasna sredstva. Zetacipermetrin ima kontaktno i probavno djelovanje. Nakon unosa u organizam 78% djelatne tvari se izlučuje iz organizma nakon 24 sata putem izmeta i urina. Betacipermetrin je nesistemični insekticid kontaktnog i želučanog djelovanja. Vrijeme poluraspada u tlu je 10 dana (Tomlin, 1994).

U tablici 1. prikazane su ekotoksikološke značajke i spektar primjene zetacipermetrina i betacipermetrina.

ALFACIPERMETRIN

Alfacipermetrin se kao komercijalni pripravak počeo primjenjivati sredinom 80-tih godina prošlog stoljeća. Sadrži 90% insekticidno aktivnih stereoisomernih parova od četiri cis izomera cipermetrina pa se zbog toga odlikuje većom biološki aktivnošću i perzistentnošću. Dva do tri puta je

aktivniji od cipermetrina u poljskim uvjetima. Iako se u tijelu sisavaca brzo izlučuje putem mokraće najveći dio djelatne tvari se koncentrira u masti, jetri, bubrezima, mišićima i u mlijeku (<http://www.inchem.org>). Širokog je spektra djelovanja, na ciljane organizme djeluje kontaktno i želučano, a na korisne organizme (predatore i parazitoide) djeluje negativno smanjujući njihovu populaciju (Inglesfield, 1989). Visoko je stabilan na svjetlu i povišenim temperaturama. Otporan je na hidrolizu u kiselom mediju uz optimalnu stabilnost kod pH 4. U vodi je nisko topiv (www.fao.org).

U tablici 1. prikazane su ekotoksikološke značajke i spektar primjene alfacipermetrina.

DELTAMETRIN

Deltametrin je prvi put sintetiziran 1974. i od svih djelatnih tvari iz grupe piretroida ima najjače djelovanje i najveću toksičnost (www.toxipedia.org). Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji svrstan je u grupu 2 umjereno štetnih djelatnih tvari. Vrijeme poluraspada u aerobnim uvjetima u pjeskovitim tlima iznosi od 11 do 72 dana, a u anaerobnim uvjetima od 31 do 36 dana. Deltametrin se razgrađuje kroz procese hidrolize, fotolize i mikrobiološkom aktivnošću. U tlu je relativno nepokretan, ali se veže na organsku tvar pa se biološka razgradnja može usporiti. Ima mali potencijal ispiranja u podzemne vode zbog jake tendencije vezanja za organsku tvar tla. Vrijeme poluraspada u vodi iznosi od 8 do 48 sati. Pri pH 5 i 7 stabilan je na procese hidrolize, a pri pH 9 vrijeme poluraspada iznosi 2,5 dana (Muir et al., 1985). Vrijeme poluraspada deltametrina na površini biljaka je od 5,9 do 17 dana što ovisi o biljnoj vrsti. Deltametrin se ne veže jako za dijelove biljaka pa je vrijeme isparavanja s biljaka veće u odnosu na tlo (www.who.int). U poljskim pokusima 12 do 72% deltametrina ispari sa biljaka tijekom 24 sata nakon primjene (Hill & Johnson, 1987). Istraživanja Basedow et al. (1985) pokazuju visoku stopu mortaliteta korisnih kukaca iz porodica Staphylinidae i Lynphiidae nakon primjene deltametrina u uljanoj repici i ozimoj pšenici. S druge strane negativan učinak deltametrina na korisne kukce iz porodice Carabidae nije zabilježen.

U tablici 1. prikazane su ekotoksikološke značajke i spektar primjene deltametrina..

ESFENVALERAT

Esfenvalerat je na tržištu zamijenio fenvalerat, ali većina karakteristika ista je za obje djelatne tvari (<http://pmep.cce.cornell.edu/>). Insekticid je širokog spektra djelovanja toksičan za većinu kukaca, manje toksičan za ptice i minimalno toksičan za sisavce. Gotovo je netopiv u vodi, vrlo hidrofoban, čvrsto se veže na čestice tla pa ima srednji do niski potencijal kontaminacije podzemnih i površinskih voda (Wauchope et al., 1972; www.dupont.com). Esfenvalerat ima vrlo ograničenu tendenciju ispiranja iz tla i nisku mogućnost dolaska u podzemne vode. Ako i dođe u podzemne vode brzo se veže za

sediment, glinu i otopljenu organsku tvar. Vrijeme poluraspada na svjetlu iznosi od 14 do 17 dana. Razgradnja u tlu pod utjecajem kisika odvija se brže nego bez utjecaja kisika i iznosi od 35 do 46 dana što ovisi o vrsti tla (Laskowski, 2001).

U tablici 1. prikazane su ekotoksikološke značajke i spektar primjene esfenvalerata.

LAMBDA-CIHALOTRIN

Na ciljane organizme djeluje kontaktno i želučano, a pokazuje i određena repelentna svojstva. Odlikuje se brzim „knockdown“ učinkom i dugom rezidualnom aktivnošću. Dobro suzbija i kukce koji prenose biljne viruse. Prikladan je u kombinacijama s većinom insekticida i fungicida (Tomlin, 1994). Iz tijela sisavaca putem urina izluči se 20-40%, a putem izmeta 40-65% lambda-cihalotrina. Glavni putovi razgradnje u tijelu životinja su hidroliza estera, oksidacija i konjugacija dok u tijelu čovjeka metabolizam lambda-cihalotrina nije poznat. U vodi kod pH 9 lambda-cihalotrin podliježe procesima hidrolize i vrijeme poluraspada iznosi oko 7 dana. Pri nižim pH vrijednostima (pH 5 i pH 7) hidroliza se ne odvija (www.who.int). Vrijeme poluraspada pod utjecajem sunčevog svjetla na tlu i u vodi iznosi prosječno 30 dana, a na površini biljnih organa 5 dana. Zbog niske topivosti u vodi i visoke sposobnosti vezanja za čestice tla postoji mali rizik od kontaminacije podzemnih voda. Lambda-cihalotrin je visoko toksičan za ribe i vodene beskrležnjake, a laboratorijska istraživanja pokazuju visoki potencijal koncentriranja u tijelu riba (Tifton, 1993).

U tablici 1. prikazane su ekotoksikološke značajke i spektar primjene lambda-cihalotrina.

GAMA-CIHALOTRIN

Gama-cihalotrin je piretroid novije generacije, a od lambda-cihalotrina se razlikuje što sadrži samo jedan aktivni stereoizomer od dva koja se nalaze kod lambda-cihalotrina. Zbog toga je bilo za očekivati kako će gama-cihalotrin pokazati istu učinkovitost sa polovicom doze lambda-cihalotrina pa je i utrošak djelatne tvari dva puta niži uz isti spektar djelovanja (Wang et al., 2007). Gama-cihalotrin je umjereno perzistentan u aerobnim uvjetima za razliku od anaerobnih uvjeta gdje mu se perzistentnost povećava. Vrlo je toksičan za ribe i vodene beskrležnjake te za oprašivače i ostale korisne organizme (www.epa.org), dok je za ptice gama-cihalotrin praktički netoksičan (www.dowagro.com). Osim u poljoprivredi, primjenjuje se i u javnom zdravstvu, u kućanstvima te u životinjskoj higijeni. U prisustvu kisika brzo se razgrađuje.

U tablici 1. prikazane su ekotoksikološke značajke i spektar primjene gama-cihalotrina.

BETA-CIFLUTRIN

Beta-ciflutrin je insekticid kontaktnog i želučanog djelovanja, a karakterizira ga brzi „knockdown“ učinak sa dugotrajnom učinkovitošću. Uglavnom se koristi u poljoprivredi, ali i za suzbijanje migratornih vrsta skakavaca te u javnom zdravstvu i higijeni. Odlikuje ga 2 do 5 puta viša akutna toksičnost od ciflutrina (www.fao.org). Visoko je toksičan za ribe i vodene organizme, a manje toksičan na sisavce. Na sunčevom svjetlu se brzo razgrađuje. Beta – ciflutrin je neurotoksin sa sličnim mehanizmom djelovanja kao i klorirani ugljikovodik DDT (Singh et al., 2009). Beta-ciflutrin se sastoji od dvije biološki aktivne komponente (izomera) ciflutrina. Na površini tla vrijeme poluraspada iznosi 48 – 72 sata, a u ilovastim i pjeskovitim tlima vrijeme poluraspada iznosi 56 do 63 dana. Vrlo je nepokretan u tlu pa je mogućnost kontaminacije vode vrlo niska. Zbog niske topivosti u vodi i niže gustoće pluta na površini vode gdje se pod utjecajem sunčevog svjetla brzo razgrađuje. U lužnatim uvjetima se brzo hidrolizira sa vremenom poluraspada od 33 do 42 sata, ali je u neutralnim i kiselim uvjetima stabilan (www.who.int).

U tablici 1 prikazane su ekotoksikološke značajke i spektar primjene beta-ciflutrina.

TAU-FLUVALINAT

Tau-fluvalinat prvi je put registriran 1983. u SAD-u, 1986. registracija mu je proširena za primjenu u pamuku i kavi, a 1990. postao je prva kemijska djelatna tvar za primjenu u košnicama (www.epa.gov). Primjenjuje se prskanjem, umakanjem presadnica u vodenu otopinu, zamagljivanjem, a u SAD-u je dozvoljena i primjena iz zraka, ali samo za suzbijanje štetnika na mrkvi i kupusnjačama koji se uzgajaju za sjeme. Prema EPA svrstan je u grupu 2 prema oralnoj, a u grupu 3 prema dermalnoj toksičnosti. Vrlo je nepokretan i netopiv u vodi pa je opasnost od značajnih rezidua u pitkoj vodi vrlo mala. Tau-fluvalinat praktično nije toksičan za ptice, a za sisavce akutna toksičnost je vrlo niska. Iako nije otrovan za pčele i ne ostavlja rezidua u medu ipak se akumulira u pčelinjem vosku (<http://www.pesticide-residue-testing.com>), a duga perzistentnost povećava rizik od akumulacije u medu uslijed ponovljene i dugotrajne upotrebe (Tsigouri A.D. et al., 2001). U aerobnim uvjetima se brzo razgrađuje, a perzistentan je u uvjetima bez prisustva kisika.

U tablici 1. prikazane su ekotoksikološke značajke i spektar primjene tau-fluvalinata.

TEFLUTRIN

Kao komercijalni pripravak teflutrin je 1986. godine prvi puta uveden na tržište. Teflutrin je prvi zemljišni insekticid iz skupine piretroida posebno učinkovit na kukuruznu zlaticu i sovice, a upotrebljava se i za suzbijanje štetnika kukuruza i šećerne repe u zemljama zapadne Europe (McDonald &

Punja, 1986; Cremllyn, 1991; Perrior, 1993). Istraživanja Michaelides et al. (1997) pokazuju bolju učinkovitost teflutrina na ličinke kukuruzne zlatice pri nižim dozama u odnosu na terbufos pri propisanoj višoj dozi. Vrijeme poluraspada pri 30°C iznosi 17 dana, a na 20°C iznosi 24 dana. Pri preporučenim dozama primjene ne utječe negativno na mikroorganizme tla (Tomlin, 1994). Laboratorijska istraživanja pokazuju kako se populacija bakterija i gljiva u tlu oporavlja dva tjedna nakon aplikacije teflutrina (Tu, 1980). Nakon što teflutrin dospije u tlo 95% djelatne tvari veže se na čestice tla, a ostatak ostaje u tekućoj fazi tla (Zhou et al., 1997). Istraživanja Dewar et al. (1990) pokazuju kako teflutrin ima reverzibilan učinak na ličinke i odrasle oblike trčaka, odrasle i mlade oblike pauka, Staphylinidae i Collembolla i manje je štetan u odnosu na djelatne tvari karbofuran i alidikarb. Teflutrin ima repelentno djelovanje na vrstu žičnjaka *Agriotes obscurus* kada se primjenjuje u vrijeme nicanja pšenice (Vernon et al., 2007).

U tablici 1. prikazane su ekotoksikološke značajke i spektar primjene teflutrina.

STRATEGIJA UPRAVLJANJA REZISTENTNOŠĆU

Veći broj važnih štetnika u poljoprivrednoj proizvodnji razvio je rezistentnost na većinu djelatnih tvari iz skupine sintetskih piretroida (*Meligethes aeneus*, *Helicoverpa armigera*, *Bemisia tabaci*, *Myzus persicae*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Plutella xylostella*...) (<http://www.pesticideresistance.org>). Uz pridržavanje osnovnih smjernica organizacije IRAC (<http://www.irc-online.org>), svaka država određuje posebne smjernice za suzbijanje štetnika koji pokazuju rezistentnost na određenu djelatnu tvar. Kako bi se smanjila pojava rezistentnosti kukaca na insekticide postoje opća pravila i smjernice kojih bi se trebalo pridržavati. Pravila obuhvaćaju pravilnu primjenu insekticida uz poštivanje preporučenih doza, upotrebu prirodnih neprijatelja, korištenje specifičnih agrotehničkih mjera i redovito praćenje populacije štetnika. Piretroidi pokazuju unakrsnu rezistentnost unutar grupe, ali između različitih grupa insekticida „cross“ rezistentnost nije zabilježena (organofosforni insekticidi, neonikotinoidi, spinosad) (Phillips et al., 1989).

Jedan od primjera antirezistentne strategije je suzbijanje repičinog sjajnika u Njemačkoj. Prije cvatnje uljane repice dozvoljena je primjena djelatnih tvari iz skupina organofosfornih insekticida, sintetskih piretroida i neonikotinoida. Ako je u usjevu zastupljen rezistentni soj repičinog sjajnika, potrebno je koristiti insekticide iz navedenih skupina naizmjenice, ali treba dati prednost insekticidima iz skupine neonikotinoida i organofosfornih insekticida. U fenofazi cvatnje uljane repice dozvoljeno je koristiti samo insekticide iz skupina piretroida i neonikotinoida. U slučaju rezistentnih populacija repičinog sjajnika, neonikotinoidi moraju biti prva opcija prilikom izbora odgovarajućeg insekticida (<http://www.irc-online.org>).

ZAKLJUČAK

Sintetski piretroidi su jedna od najvažnijih grupa insekticida. Glavne prednosti su široki spektar primjene, povoljne ekološke i toksikološke značajke te djelovanje pri nižim temperaturama. Brz razvoj rezistentnosti pojedinih vrsta kukaca i negativan utjecaj na prirodne neprijatelje najvažniji su nedostaci djelatnih tvari iz ove skupine insekticida.

SYNTHETIC PYRETHROIDS

SUMMARY

Synthetic pyrethroids are derived compounds similar in structure and activity as a natural insecticide pyrethrin. According to the mode of action they are nerve poisons acting on the transmission of nerve impulses in a way to induce responses of pumps of sodium and potassium ions during depolarization phase. Their primary site of action are the sodium channels which leads to a rapid "knockdown" effect. They have contact and stomach activity, broad spectrum of application and are used in small doses which reduces the risk of environmental pollution. This paper presents the most important environmental and toxicological properties of active ingredients from the group of pyrethroids, which are allowed in Croatia.

LITERATURA

- Andreescu, M., Crivineanu, V., Goran, G.V., Codreanu, M.D.** (2008). Toxic effects of pyrethroids used for varoosis treatment in bees. *Lucrări stiințifice medicină veterinară* 41: 485-493
- Baatrup, E. & Bayley, M.** (1993). Effects of the pyrethroid insecticide cypermethrin on the locomotor activity of the wolf spider *Pardosa amentata*: Quantitative analysis employing computer-automated video tracking. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 26: 138-152
- Basedow, T., Rzehak, H., Voß, K.** (1985). Studies on the effect of deltamethrin sprays on the numbers of epigeal predatory arthropods occurring in arable fields. *Pesticide Science*. 16(4): 325-331
- Bradbury, S.P. & Coats, J.R.** (1989). Toxicokinetics and toxicodynamics of pyrethroid insecticides in fish. *Environ. Toxicol. Chem.* 8: 373-380
- Cremlyn, R.J.** (1991), *Agrochemicals. Preparation and Mode of Action*. John Wiley & Sons, Chichester
- Cvjetković B., Bažok R., Igrc Barčić J., Barić K., Ostojić Z.** (2012). Pregled sredstava za zaštitu bilja u Hrvatskoj za 2012. godinu. *Glasilo biljne zaštite* 1-2: 10-16
- Demoute J.-P.** (1989). A brief review of the environmental fate and metabolism of pyrethroids. *Pestic. Sci.* 27: 375-385
- Dewar, A.M., Thornhill, W.A., Read, L.A.** (1990). The effects of tefluthrin on beneficial insects in sugar beet. *Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference, Pest and Diseases*. 3: 987-992
- Elliott M.** (1989). *The pyrethroids: early discovery, recent advances and the future.*

Pestic. Sci. 27: 337-351

Hassan, S.A. (1988). Results of the fourth joint pesticide testing programme carried out by the IOBC/WPRS-Working Group "Pesticides and Beneficial Organisms". J. Appl. Ent. 105: 321-329

Hill, B. D. & Johnson, D. L. (1987). Persistence of deltamethrin and its isomers on pasture forage and litter. J. Agric. Food Chem. 35: 373-378

Hirano M. (1989). Characteristic of pyrethroids for insect pest control on agriculture. Pestic. Sci. 27: 353-360

Inglesfield C. (1989). Pyrethroids and terrestrial non-target organisms. Pestic. Sci. 27: 387-428

Kara, M. (1994). Cytogenetic effects of the insecticide cypermethrin on the root meristems of *Allium cepa* L. Turk. J. Biol. 18: 323-331

Laskowski, D.A. (2002). Physical and chemical properties of pyrethroids. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 174: 49-170

Matsumura F. (1985). Toxicology of insecticides (second edition). Plenum press, New York

Mc Donald, E. & Punja, N. (1986). A note on the synthesis and biological activity of polyfluorobenzyl pyrethroid esters. Pest. Sci. 17: 459-463

Michaelides, P.K., Clevery, A.L., Wright, D.J. (1997). Sub-lethal effects of tefluthrin on *Diabrotica undecimpunctata howardi*, Barber. Plant protection and larvar development. 16(5): 423-429

Michelangeli, F., Colyer, J., East, J.M., Lee, A.G. (1990). Effect of pH on the activity of the Ca^{2+} + Mg^{2+} -activated ATPase of sarcoplasmic reticulum. Biochem. J. 267: 423-429

Muir, D. C. G., Rawn, G. P., Grift, N. P. (1985). Fate of the pyrethroid insecticide deltamethrin in small ponds: a mass balance study. J. Agric. Food Chem. 33: 603-609

Narahashi, T. (1991). Transmitter-activated ion channels as the target of chemical agents. Adv. Exp. Med. Biol. 287: 61-73

Narahashi, T. (2001). Neurophysiological Effects of Insecticides. In: Handbook of Pesticide Toxicology Principles (R. Krieger, ed), Academic Press, London, 335-353

Perrior, T.R. (1993). Chemical insecticides for the 21st century. Chem. Ind. 22: 883-887

Phillips, J.R., Graves, J.B., Luttrell, R.G. (1989). Insecticide Resistance Management: Relationship to Integrated Pest Management. Pestic. Sci. 27: 459-464

Ray, E.R. (2004). Toxicology of Pyrethrins and Synthetic Pyrethroids. In: Pesticide toxicology and international regulation (T.C. Marrs i B. Ballantyne, eds), John Wiley & Sons, Chichester, 131-142

Roberts, B.L. & Dorough, H.W. (1984). Relative toxicities of chemicals to the earthworm *Eisenia foetida*. Environ. Toxicol. Chem. 3: 67-78

Roberts, T.R. & Standen, M.E. (1981). Further studies of the degradation of the pyrethroid insecticide cypermethrin in soils. Pesticide Science. 12(3): 285-296

Singh, A.K., Saxena, P.N., Sharma, H.N. (2009). Stress induced by beta-cyfluthrin, a type-2 pyrethroid, on brain biochemistry of Albino rat (*Rattus norvegicus*). Biology and Medicine 1(2): 76-86

Soderlund, D.M. & Bloomquist, J.R. (1989). Neurotoxic actions of pyrethroid insecticides. Annual review of entomology. 34: 77-96

Soldatović D., Šovljanski R., Milenković D., Milić S. (1980). Toksikologija pesticida s analitikom. Privredni pregled, Beograd

- Taylor, K.S.** (1987). Impairment of a classical conditioned response of the honey bee (*Apis mellifera* L.) by sublethal doses of synthetic pyrethroid insecticides. *Apidol.* 18:243-252
- Tifton, G.A.** (1993). Groundwater loading effects of Agricultural Management systems (GLEAMS), version 2.10. Knisel W.G,eds., United States Department of Agriculture, Agricultural research service
- Tomlin C.** (1994). The Pesticide Manual, Incorporating The Agrochemicals Handbook, Tenth Edition. The British Crop Protection Council and The Royal Society of Chemistry. The Bath Press, Bath, United Kingdom
- Tsigouri, A.D., Menkissoglu-Spiroudi, U., Thrasyvoulou, A.** (2001). Study of tau-fluvalinate persistence in honey. *Pest. Manag. Sci.* 57(5): 467-471
- Tu, C.M.** (1980). Influence of pesticides and some of the oxidized analogues on microbial populations, nitrification and respiration activities in soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.* 24: 13-19
- Tu, C.M.** (1983). Effects of pyrethroid insecticide seed treatments on *Rhizobium japonicum* and its symbiotic relationship with, and growth of soybean. *J. Environ. Sci. Health B.* 18: 369-378
- Vernon, R.S., van Herk, W.G., Tolman, J.H., Ortiz Saavedra, H., Clodius, M., Gage, B.** (2007). Transitional sublethal and lethal effects of insecticides following dermal exposures to five economic species of wireworms (Coleoptera: Elateridae). *Journal of Economic Entomology* 101 (2): 365-374
- Vijverberg, H.P.M. & Van Den Bercken, J.** (1990). Neurotoxicological effects and the mode of action of pyrethroids insecticides. *Crit. Rev.* 21: 105 – 126
- Wang, W., Cai, D.J., Shan, Z.J., Chen, W.L., Poletika, N., Gao, X.W.** (2007). Comparison of the acute toxicity for gamma-cyhalotrin and lambda-cyhalotrin to zebra fish and shrimp. *Regulatory Toxicology and Pharmacology.* 47(2): 184-188
- Wauchope, R. D., Buttler, T. M., Hornsby, A. G., Augustijn-Beckers, P. W. M., Burt, J. P.** (1992). Pesticides properties database for environmental decision making. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123: 1-157
- Zhou, J.L., Rowland, S.J., Mantoura, R.F.C., Lane, M.** (1997). Desorption of tefluthrin insecticide from soil in simulated rainfall runoff systems – kinetic studies and modelling. *Wat. Res.* 31(1): 75-84
- Korišteni internetski izvori:**
 Santa Cruz Biotechnology
<http://datasheets.scbt.com/sc-24012.pdf>
 pristupljeno: 02. ožujka 2012.
 Dow Chemical Corporate Website – The Dow Chemical Company
http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_031c/0901b8038031c395.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00378.pdf&fromPage=GetDoc
 pristupljeno: 02. ožujka 2012.
 Cornell University Cooperative Extension – Pesticide Management Educational Programme
<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/dienochlor-glyphosate/esfenvalerate-ext.html>
 pristupljeno: 27. veljače 2012.
 Toxipedia
<http://toxipedia.org/display/toxipedia/Deltamethrin>
 pristupljeno: 05. ožujka 2012.
 DuPont – The Miracles of Science
<http://www.dupont.com/ag/products/pdfs/H95335.pdf>

- pristupljeno: 05. ožujka 2012.
Department of Entomology: College of Food, Agricultural and Natural Resource
Sciences: University of Minnesota
<http://www.entomology.umn.edu/cues/em/MOA.html>
- pristupljeno: 15. ožujka 2012.
US Environmental Protection Agency
http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/tauflluvalinate_red.pdf
http://www.epa.gov/oppsrrd1/registration_review/gamma_cyhalothrin/index.html
- pristupljeno: 13. ožujka 2012.
FAO: Food and Agricultural Organization of the United Nations, for a world
without hunger
http://www.fao.org/ag/AGP/AGPP/Pesticid/JMPR/Download/2006_rep/Cyfluthrin.pdf
- http://www.fao.org/ag/AGP/AGPP/Pesticid/Specs/docs/Pdf/new/beta_cyf.pdf
<http://www.fao.org/docrep/W4601E/w4601e08.htm>
- pristupljeno: 04. ožujka 2012.
IPCS Inchem
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc142.htm>
<http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v38je07.htm>
- pristupljeno: 13. ožujka 2012.
IRAC
<http://www.iraac-online.org>
- pristupljeno: 20. ožujka 2012.
Pesticide Residue Testing
[http://www.pesticide-residue-testing.com/residuetesting.asp?docid=2245&testfor=Tau fluvalinate](http://www.pesticide-residue-testing.com/residuetesting.asp?docid=2245&testfor=Tau+fluvalinate)
- pristupljeno: 18. ožujka 2012.
Arthropod Pesticides Resistance Database
<http://www.pesticideresistance.org/search/2/>
- pristupljeno: 17. ožujka 2012.
WHO – World Health Organization
http://www.who.int/whopes/quality/Deltamethrin_eval_specs_WHO_Jan_2010.pdf
http://www.who.int/whopes/quality/en/Alphacypermethrin_eval_WHO_sep_2009.pdf
- http://www.who.int/whopes/quality/en/Cyfluthrin_spec_eval_WHO_Nov_2004.pdf
http://www.who.int/whopes/quality/en/Labdacyhalothrin_eval_specs_WHO_2003.pdf
- pristupljeno: 17. ožujka 2012.
University of Herfordshire – UK
<http://sitem.herts.ac.uk>
- pristupljeno: 20. ožujka 2012.
EU Pesticides Database
http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm
- pristupljeno: 12. ožujka 2012.