

UDK 547.78;632.952

Koit LÄÄTS*, Heino RANG*

LÜHIÜLEVAADE NÜUDISAEGSETE FUNGITSIIDIDE KEEMIAST

Tänapäeva pestitsiidide maailmatoodangust üle poole moodustavad herbitsiidid. Ökosüsteemide stabiilsuse tagamiseks tuleb vähendada nende kasutamist või sellest üldse loobuda. See aga nõuab maaharimise tehnilise taseme tõstmist, s. t. suuremaid kulutusi tööjõule, masinaile ja energiakandjaile.

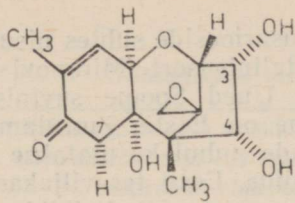
Käesoleval ajal hävitavad ja rikuvad Eesti laiuskraadidel 10—30% saagist taimekahjurid. Teisalt saastab keemiliste insektitsiidide ja akaritsiidide kasutamine tugevasti toiduaineid ja keskkonda mürgkemikaalide ning nende metaboliitidega. Kahjuritõrjevahendite tarvitust on võimalik tunduvalt piirata kahjurputukatele ja -lestadele selektiivselt toimivate juvenoid- ning antijuvenoidpreparaatide, samuti repellentide kasutuselevõtuga. Feromoonmonitooringuga saab mitmekordselt vähendada insektitsiidide koormust keskkonnale. Insektitsiidide ja akaritsiidide kasutamisest putuka- ja lestatõrjes on võimalik täielikult loobuda liigispetsiifiliste feromoonitõrjemenetluste loomisega iga kahjuriliigi tarvis. See nõuab aga väga kulukaid uurimistöid.

Pestitsiidide kolmanda põhiliigi moodustavad fungitsiidid. Kui herbitsiidide ja insektitsiidide kasutamist saab vähendada ja võimaluse piires vältida, siis tänapäeva põllumajandus ilma fungitsiidideta on võrdväärne ravimiteta tervishoiuga.

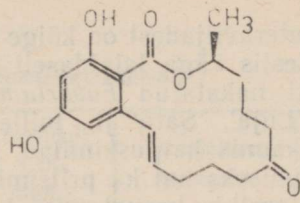
Fungitsiidide kasutamine seemnete puhtimisel väldib nõgihaigusi (*Tilletia tritici*, *Ustilago* sp., *Urocystis occulta*) ja juuremädanikke (fusarioosi, tüfuloosi, helmintosporioosi). Ebasobivates talvetingimustes võib meie oludes kogu taliteravilja külv hävida peamiselt lumiseene (*Fusarium nivale*) kahjustuste tagajärjel. Taimlehtedel esinevate roostehaiguste, jahukaste, septorioosi, helmintosporioosi, fusarioosi ja teiste seenhaiguste kahjustustest väheneb teravilja saagikus Eesti oludes kuni 30%, kui taimi ei ole kasvuperioodil fungitsiididega pritsitud.

Palju olulisem suurema kogusaagi tagamisest on fungitsiidide kasutamine, et vältida saadavate toiduainete saastumist ohtlike mükotoksiinidega. Ammu on tuntud tungalterade (*Claviceps purpurea*) väga tugeva-toimelised alkaloidsed mürkained, mis isegi tänapäeval on esile kutsunud koduloomade ja ka inimeste surmajuhtumeid. Kuuekümnendail aastail avastati hallitusseente (*Aspergillus flavus*) produtseeritud mürgid, nn. aflatoksiinid. Need on kumariini derivaadid, mille piirnõrmi inimtoidus on 5 µg/kg ja loomasöödas 10 µg/kg. Seitsmekümnendail aastail alustati fusarioosi tekitajate (*Fusarium graminearum*, *F. moniliforme*, *F. culmorum*, *F. nivale*, *F. avenaceum*, *F. oxysporum*, *F. poae* jt.) produtseeritud toksiinide toksikoloogilisi uuringuid ja identifitseerimist. Põhiliselt on need oksokromaaniidid või neile analoogsed tsükliilised ühendid, nagu nivalenool, 7-desoksü-nivalenool [1], zearalenoon [2] jt., aga ka hüdroksüaminokarboksüülhapped, nende estrid või vastavad amidokarboksüülhapped — fumoniisid [3] (joon. 1). Viimaste toksilisus on väiksem kui

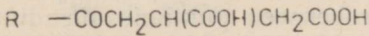
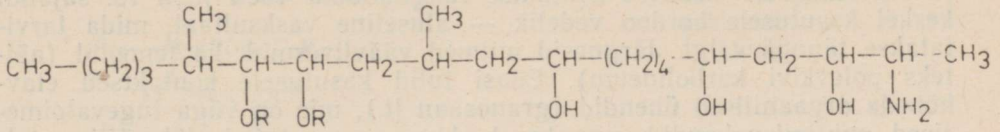
* Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut, Akadeemia tee 15, EE-0026 Tallinn, Estonia.



7-desoksünivalenool (7-DON)



zearalenoon



fumonisiin B₁

Joon. 1. *Fusarium*'i liikide produtseeritud toksiinide struktuurivalemeid.

tsüklilistel toksiinidel, kuid toime soojaverelistele on samane: nad põhjustavad maksahaigusi (hepatiiti, kärbumist, vähki), samuti leukoosi. Mükotoksiinid taluvad hästi keetmis- ja küpsetamistemperatuuri, ning esinedes viljateradel, satuvad loomade ja inimeste toidusse. 5% ulatuses *Fusarium moniliforme*'ga nakatatud sööt põhjustab rottidel maksa-vähi [4]. Fumonisiin B₁ olemasolu viljaterades tuvastati esmakordselt alles 1989. aasta saagis [5]. Seetõttu oli endises Nõukogude Liidus sööda- ja toiduteravilja fusarioosi nakatumise piirmääraks kinnitatud 10%, mis kaugeltki ei vältinud mainitud ohtlike mükotoksiinide sattumist loomade ja inimeste toidusse.

Mõnede mükotoksiinide vahetu toksilisuse näitajad on toodud tabelis 1 [6]. Võrdluseks on antud kasutatavate fungitsiidide ja keedusoola toksilisus.

Tabel 1

Mõnede mükotoksiinide vahetu toksilisus

Aine	Toksilisus LD ₅₀ * mg/kg
Aflatoksiin B ₁ (<i>Aspergillus flavus</i>)	7,2
Fusarenoon-X e. 4-atsetüül-nivalenool (<i>Fusarium</i> sp.)	4,4
Toksiin T ₂ (<i>Fusarium</i> sp.)	3,8
Nüüdisaegsed fungitsiidid	1000—10 000
Keedusool (NaCl)	3500

* LD₅₀ on 50% katseloomadele letaalne doos mg-des eluskaalu 1 kg kohta suu kaudu manustamisel.

Toiduteraviljadest on kõige tundlikum fusariooside suhtes nisu. SRÜ-s ja ka Eestis väga laialdaselt kasvatatav talinisu sort 'Mironovi 808' on tugevasti nakatatud *Fusarium*'i liikidega. Uued Soome suvinisusordid 'Heta', 'Luja', 'Satu' jt., mille kasvatamine on Eestis juurutamisel, on praegu kaunis haiguskindlad, kuid ka nende puhul kasutatakse Soomes nii puhtimiseks kui ka pritsimiseks fungitsiide. Eesti teraviljakasvatases on uute sortide kasvatamise kõrval nüüdisaegsete fungitsiidide kasutuselevõtt kõige olulisem tegur kvaliteetsete ja inimestele kahjutute teraviljasaaduste tootmisel.

Fungitsiide võib jaotada nende kasutusomaduste järgi kontaktseiks ja süsteemseiks. Esimese kontaktse fungitsiidina võeti juba 19. sajandi keskel kasutusele bordoo vedelik — aluseline vasksulfaat, mida tarvatakse tänapäevalgi. Järgnesid mitmed väävlivormid, ka fenoolid (näiteks põlevkivi karbolineum). Edasi tulid kasutusele kontaktsed elavhõbeda orgaanilised ühendid (granosaan jt.), mis on väga tugevatoimelised puhtimisvahendid, aga ka keskkonna reostajad [7]. Viimastele järgnesid kontaktse toimega nitro- ja klorofenoolid (viljapuude pritsimiseks enne pungade puhkemist), heksaklorobenseen puhtimisvahendina jt., mis samuti on tänapäeval kasutusest kõrvaldatud keskkonnaohtlikkuse tõttu. Praegusajal on kontaktsete fungitsiididena tarvitusele võetud tsingi ja mangaani ditiokarbamaadid üsnagi suurte kulunormidega (tab. 2).

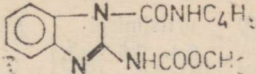
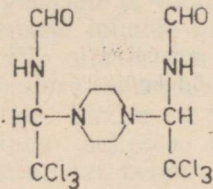
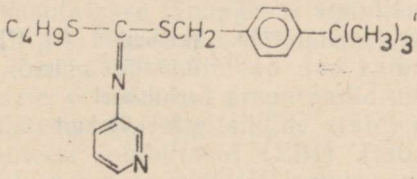
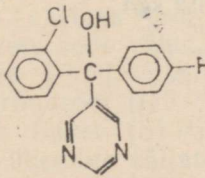
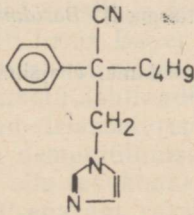
Nüüdisaegsete süsteemsete fungitsiidide tootmine sai alguse seitsmüümendail aastail. Vahepeal tootmisse võetud suure hulga fosfor-, väävel-, metall- ja räniorgaaniliste ühendite kõrval domineerivad tänapäeval tsüklilised lämmastikuühendid (esitatud klasside kaupa tabelis 3). Süsteemsete ja kontaktsete fungitsiidide tarbimisest maailmas 1989. aastal annab ülevaate tabel 4, kusjuures tarbimisprognoos 1995. aastaks viitab süsteemsete preparaatide mahu olulisele kasvule. Fungitsiidide tarbimist maailma eri piirkondades iseloomustab tabel 5 [12]. Suurim fungitsiidide kasutaja on senini Lääne-Euroopa. See on ilmselt tingitud seenhaiguste arenguks eriti soodsatest kliimatingimustest. Ida-Euroopas kasutatakse fungitsiide alla tegeliku vajaduse.

Tabel 2

Kasutatavad kontaktsete fungitsiidid [8]

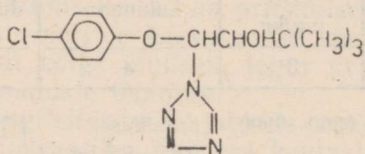
Toimeaine	Toksilisus LD ₅₀ mg/kg	Toimeaine kulunorm
Tiram, TMTD (CH ₃) ₂ NCSSCN(CH ₃) ₂ $\begin{array}{c} \parallel \quad \parallel \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array}$	400	puhtimisel 1,2—4,6 kg/t
Polükarbatsiin [(-SCNHCH ₂ CH ₂ NHCS-) ₄ Zn ₃] _x $\begin{array}{c} \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{S} \quad \quad \quad \text{S} \end{array}$ x > 1	6100	pritsimisel 1,9—6,4 kg/ha
Maneb (-SCNHCN ₂ CH ₂ NHCSMn-) _x $\begin{array}{c} \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{S} \quad \quad \quad \text{S} \end{array}$	6750	pritsimisel 2—6 kg/ha
Mankotseb (-SCNHCH ₂ CH ₂ NHCSMn _x Zn _y -) _z $\begin{array}{c} \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{S} \quad \quad \quad \text{S} \end{array}$	6000	pritsimisel 1,6—2,4 kg/ha

Süsteemsete fungitsiidide (*N*-ühendite) rühmad

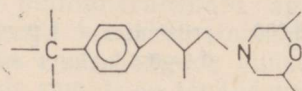
Jrk. nr.	Ühendite rühm, selle tüüpilise esindaja triviaalnimetus ja enamkasutatava preparaadi nimetus	Toksilisus LD ₅₀ mg/kg	Toimeaine kulunorm	Kirjandusviide
1	2	3	4	5
1.	Bensimidasoolid benlat, benomiil, fundasool	6300—9900	pritsimisel 0,25—1,5 kg/ha puhtimisel 1—1,5 kg/t	[⁸]
				
2.	Piperasiinid triforiin, saprool	16 000	pritsimisel 0,1—0,4 kg/ha	[^{8, 9}]
				
3.	3-asendatud püridiinid butiibaat, denmert	2700—4900	pritsimisel 0,1—0,3 kg/ha	[^{8, 9}]
				
4.	Pürimidiinid marimol, trimidal	2500	pritsimisel 0,5—1,5 kg/ha puhtimisel 2,5 kg/t	[⁸]
				
5.	Imidasoolid fenapaniil, sirtaan	1590	puhtimisel 2 kg/t	[⁸]
				

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

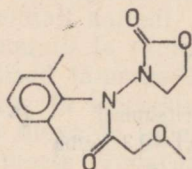
6. **Triasoolid** 700—1500 puhtimisel [8, 10]
 triadimenool, baitaan 0,3 kg/t



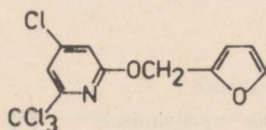
7. **Morfoliinid** 3500 pritsimisel [11]
 fenpropimorf, korbel 0,4—0,6 kg/ha



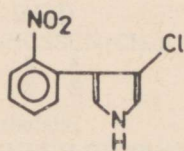
8. **Atsüülamiidid** 1800—3500 pritsimisel [8]
 oksadiksiil, sandofaan 0,1 kg/ha



9. **2- ja 4-asendatud püridiinid** 1700 pritsimisel [8]
 grandstenool, püroksifuur 0,15—5,0 kg/ha
 puhtimisel 0,3—1,25 kg/t



10. **Pürroolid** >5000 puhtimisel [14]
 fenpikloniil, beret 0,2 kg/t



Märkus. Ühendite rühmad 2—7 on ergosterooli biosünteesi inhibiitorid (EBI). Ühendite rühmad 1—7 ja 10 toimivad seentele *Ascomycota* (kottseened), *Basidomycota* (kandseened) ja *Deuteromycota* (teisseened). Ühendite rühmad 8, 9 on vetikseente *Phycomycota* (kartulilehemädanik, ebajahukasted jt.) tõrjevahendid.

Fungitsiidide tarbimine maailmas põhiliikide järgi (mlj. USD)

Fungitsiidid	1989	Proгноos 1995
Süsteemsed	2360 (52,6%)	3110 (61,5%)
Kontaktsed	2130 (47,4%)	1945 (38,5%)

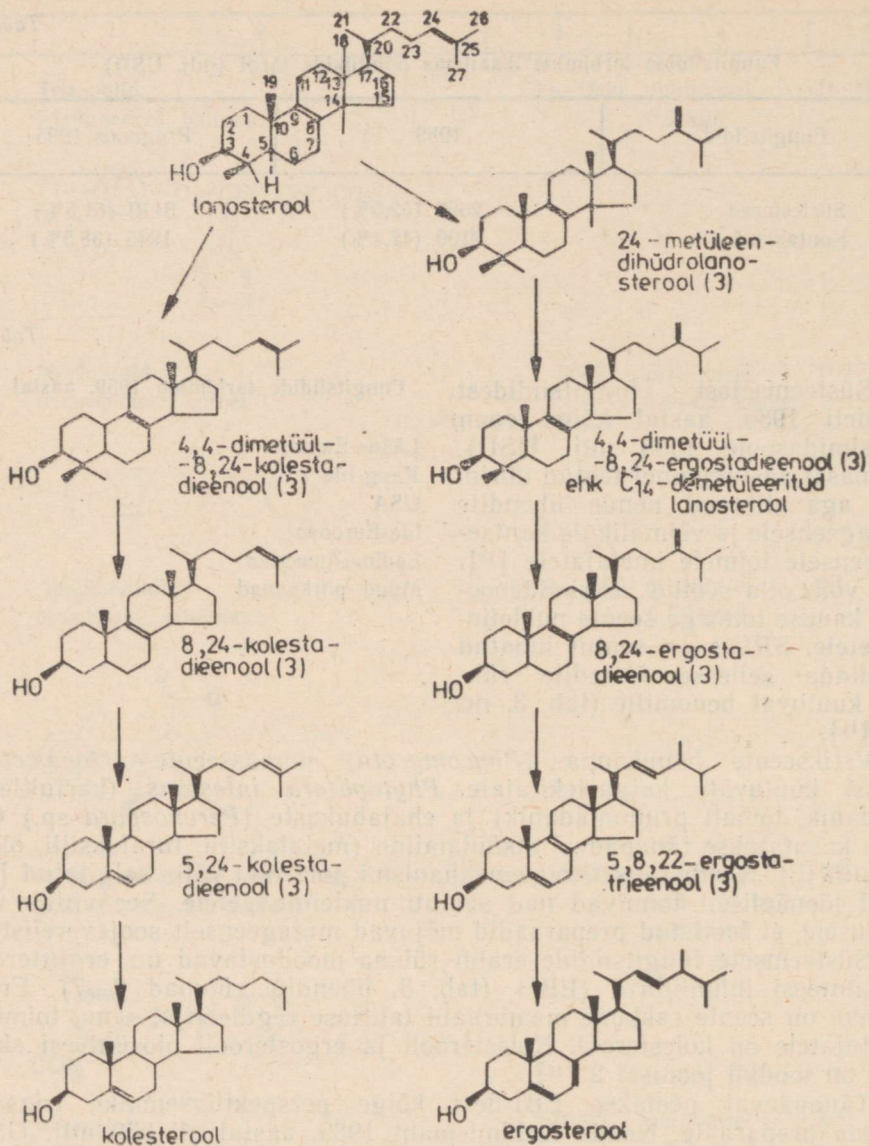
Tabel 5

Süsteemsetest fungitsiididest toodeti 1989. aastal kõige enam bensimidasoole (585 mlj. USD). Viimasel aastakümnel tehtud uurin-gud aga viitavad nende ühendite mutageensele ja võimalikule kantse-rogeensele toimele imetajatele [13]. See võib olla seotud bensimidasoole kaudse toimega seente nukleiin-hapetele. SRÜ-s on senini lubatud kasutada sellesse ühendite rüh-ma kuuluvat benomiili (tab. 3, nr. 1) [14].	Fungitsiidide tarbimine 1989. aastal %	
	Lääne-Euroopa	46,8
	Kaug-Ida	29,4
	USA	9,0
	Ida-Euroopa	5,9
	Ladina-Ameerika	5,8
	Muud piirkonnad	3,1

Vetikseente hõimkonna (*Phycomycota*) munasseente (*Oomycetes*) klassi kuuluvate haigustekitajate *Phytophthora infestans* (kartulilehe-mädanik, tomati pruunmädanik) ja ebajahukaste (*Perenospora* sp.) tõr-jeks kasutatakse tänapäeval atsüülamiide (metalaksiili, furalaksiili, oksa-diksiili jt.). Nende täpset toimemehhanismi pole veel välja selgitatud [15], kuid tõenäoliselt toimivad nad samuti nukleiinhapetele. See viitab või-malusele, et loetletud preparaadid mõjuvad mutageenselt soojaverelistele.

Süsteemsete fungitsiidide eraldi rühma moodustavad nn. ergosterooli biosünteesi inhibiitorid (EBI) (tab. 3, ühendite rühmad 2–7). Ergo-sterool on seente rakkude membraani talitluse reguleerija, sama toimega imetajatele on kolesterool. Kolesterooli ja ergosterooli biosünteesi skeem on toodud joonisel 2 [16].

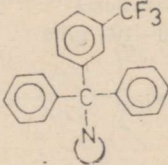
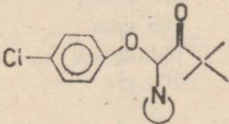
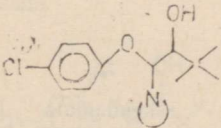
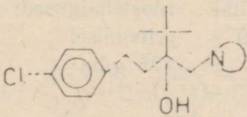
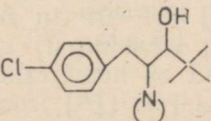
Tänapäeval peetakse EBI-dest kõige perspektiivsemaiks triasooli rühma preparaate. Nende tarbimismaht 1989. aastal oli 530 mlj. USD, 1995. aastaks prognoositakse tarbimise kasvu 660 mlj. USD-ni [12]. Esimese selle rühma fungitsiidi sünteesis prof. K. H. Büchel kaastöötajatega [17, 18]. Esmalt tootmisse rakendatud preparaadi toimeaine oli fluotrimasool (tab. 6, nr. 1). Neid preparaate esimesena tootma asunud firma Bayer (SLV) on jäänud senini selles valdkonnas juhtivaks nii uute ühendite väljatöötamisel kui ka tootmisel. Teistest firmadest on triasoolpreparaatide suurimad tootjad ICI (Inglismaa) ja Ciba-Geigy (Sveits). Viimasel ajal on siia veel lülitunud firmad Sandoz (Sveits) ja DuPont (USA). Firmede Bayer (tab. 6, nr. 1–4) ja ICI (tab. 6, nr. 5–9) preparaate toimeainete struktuur on väga lähedane. Uusimad prepaaraadid raksiil ja folikuur (toimeaine tebukonasool — tab. 6, nr. 4) regist-reeriti firma Bayer poolt 1987. aastal [19, 20]. Tebukonasooli tehnoloogiline süntees sai võimalikuks karbonüülühma metüülimisel dimetüülsulfiidi ja dimetüülsulfaadi reaktsioonil moodustuvate karbeenidega [20]. Kui eelnevad triasoolpreparaadid toimisid põhiliselt ergosterooli biosünteesis C-14 demetüülimise ensüümi (oksidaas tsütokroom P-450) inhibiitoritena [16], siis tebukonasool toimib ka C-7 dehüdrogeenimise pärssijana (joon. 2). Preparaat raksiil on senini parim suviteraviljade puhtimisvahend

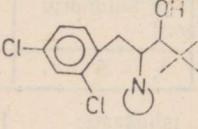
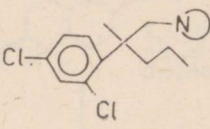
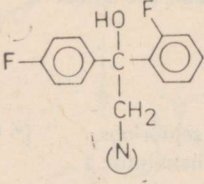
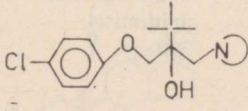
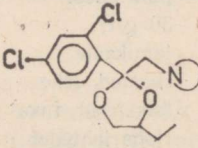
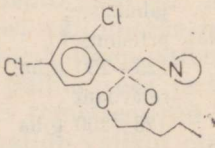


Joon. 2. Lanosteroolist saadud kolesterooli ja ergosterooli biosünteesi skeemid.

(30 g/t seemneile ehk ca 6 g/ha), toimides nii fusarioosidele (välja arvatud *F. nivale*, mille puhul preparaati baitaan on efektiivsem), nõgihaigustele, helmintosporioosidele kui ka septorioosidele. Pritsimispreparaat foli-kuur on efektiivne vahend fusariooside tõrjel teraviljade lehtedelt ja viljapeadelt [28], olles samal ajal tugeva toimega ka roostehaiguste, jahukaste, septorioosi ja helmintosporioosi tekitajate suhtes. Teraviljade fusarioosi vältimiseks on arvatavasti efektiivselt järgmine preparaate kompleks: baitaan-universaal taliteraviljade puhtimiseks, raksiil suviteraviljade puhtimiseks ja foli-kuur teraviljade pritsimiseks. SRÜ-s on kasutamiseks registreeritud foli-kuurile analoogse toimega preparaati alto [14]. Preparaatide valikul oleks otstarbekas viimaste efektiivsuse väljaselgitamine ka Eesti oludes.

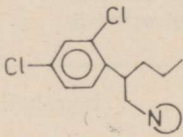
Olulisemad triasooli derivaadid

Jrk. nr.	Toimeaine triviaalnimetus; preparaadi nimetus ja struktuurivalem	Toksilisus LD ₅₀ mg/kg	Tootev firma, registreerimis- või rakendusaasta	Toime haigus-tele, kasutusviis ja kulunorm	Kirjandusviide
1	2	3	4	5	6
1.	Fluotrimasool, persuloon 	5000	Bayer (SLV) 1973	jahukaste; pritsimisel 125—200 g/ha	[8, 17]
2.	Triadimefoon, bailetoon 	750—1200	Bayer 1973	jahukaste, roostehaigused; pritsimisel 60—250 g/ha	[9, 18]
3.	Triadimenool, baitaan, baifidaan 	1100	Bayer 1977	septorioos, helmintosporioos, fusarioos, tüfuloos, nõgihaigused; puhtimisel 300 g/t	[9, 10]
4.	Tebukonasool, puhtimispreparaat raksiil, pritsimispreparaat foliikuur 	5000	Bayer 1987 esimene patent 1981	septorioos, helmintosporioos, fusarioos, nõgihaigused; puhtimisel 30 g/t; jahukaste, roosted, lehelaiksused, fusarioos lehtedel ja viljapeadel; pritsimisel 250 g/ha	[11, 19, 20]
5.	Paklobutrasool, kultar 	1300—1900	ICI (Inglismaa) 1979	jahukaste; pritsimisel 125—200 g/ha, retardant 125—200 g/ha	[21, 22]

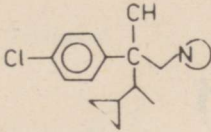
1	2	3	4	5	6
6.	Diklobutrasool, vidžil (<i>vigil</i>)	5000	ICI 1979	jahukaste, roostehaigused; pitsimisel 125–250 g/ha	[²² , ²³]
					
7.	Heksakonasool, anvil	2200	ICI 1982	jahukaste; pitsimisel 50–100 g/ha	[¹¹]
					
8.	Flutriafool, impakt	1140–1480	ICI 1983	<i>basidomycota</i> , <i>ascomycota</i> ; pitsimisel 125 g/ha, puhtimisel 100 g/t	[¹¹]
					
9.			ICI patent 1982	rakendamata	[²⁴]
					
	(patendi üldvalemi järgi)				
10.	Etakonasool, sonaks	1300	Ciba-Geigy (Sveits) 1979	jahukaste, roostehaigused; pitsimisel 125 g/ha	[²⁵ , ²⁶]
					
11.	Propikonasool, tilt	1500	Ciba-Geigy 1979	jahukaste, roostehaigused, helminto- sporioos, septorioos; pitsimisel 125 g/ha	[²⁵ , ²⁶]
					

1	2	3	4	5	6
---	---	---	---	---	---

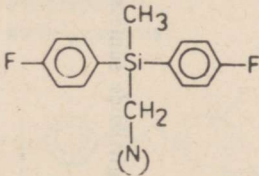
- | | | | | | |
|-----|------------------------|------|--------------------|---|----------|
| 12. | Penkonasool,
topaas | 2100 | Ciba-Geigy
1983 | jahukaste,
roostehaigused,
kärntöbi;
pritsimisel
50—125 g/ha
peamiselt
puuviljanduses | [11, 27] |
|-----|------------------------|------|--------------------|---|----------|



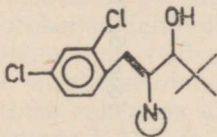
- | | | | | | |
|-----|-------------------------|------|----------------------------|---|------|
| 13. | Tsüprokonasool,
alto | 1300 | Sandoz
(Sveits)
1985 | jahukaste,
roostehaigused,
septorioos;
pritsimisel
60—80 g/ha | [11] |
|-----|-------------------------|------|----------------------------|---|------|



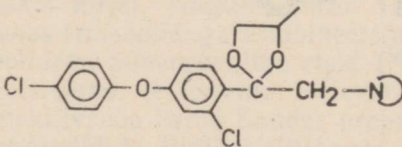
- | | | | | | |
|-----|--|-----------|-------------------------|--|------|
| 14. | Flusilasool,
pantš (<i>punch</i>) | 1300—1800 | DuPont
(USA)
1983 | jahukaste,
roostehaigused,
kärntöbi,
helminto-
sporioos;
pritsimisel
teraviljadele
200—300 g/ha | [11] |
|-----|--|-----------|-------------------------|--|------|



- | | | | | | |
|-----|-----------------------|------|------------------|--|------|
| 15. | Dinikonasool,
sumi | 1100 | Sumitomo
1983 | nõgihaigused,
helminto-
sporioos;
puhtimisel
30—40 g/t,
retardant | [14] |
|-----|-----------------------|------|------------------|--|------|

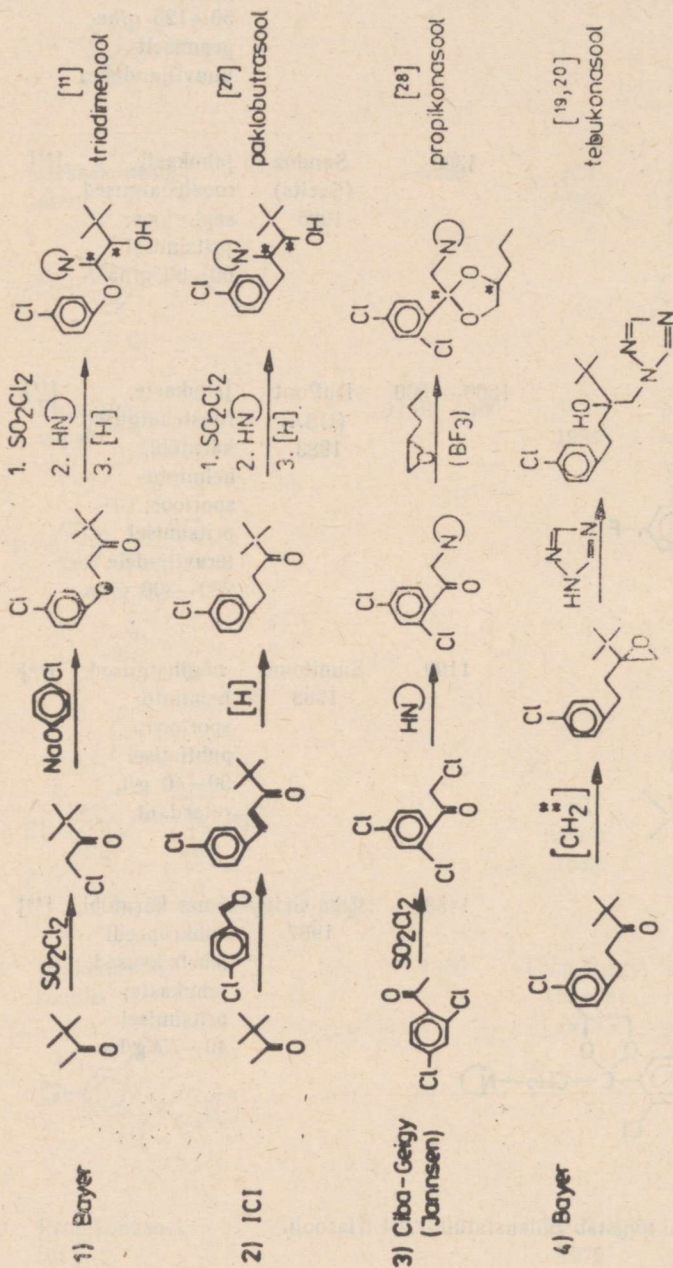


- | | | | | | |
|-----|---|------|--------------------|--|------|
| 16. | Difenokonasool,
skoor (<i>score</i>) | 1453 | Ciba-Geigy
1987 | õuna kärntöbi,
suhkrupeedi
lehelaiksused,
jahukaste;
pritsimisel
40—75 g/ha | [38] |
|-----|---|------|--------------------|--|------|



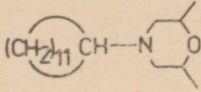
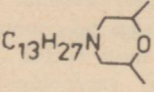
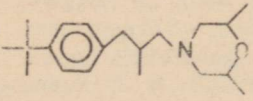
Märkus. --N) tähistab lihtsustatult 1,2,4-triasooli.

Eeltoodud triasoolpreparaatidest on struktuurilt erinevad firma Ciba-Geigy poolt toodetavad kloroatsetofenooni ketaalid: preparaat tilt jt. (tab. 6, nr. 10—12) [28, 29]. Nende preparaatide eeliseks on väike persisentsus (lagunemise poolestusaeg 3,5—14 päeva) [29]. Tilt on efektiivne pritsimisvahend ka Eestis levinud teravilja seenhaiguste (välja arvatud fusarioosi [28]) tõrjeks taimelehtedelt.



Joon. 3. Triasoolfungitsiidide süntees.

Morfoliini derivaadid

Jrk. nr.	Preparaadi nimetus, struktuurivalem	Toksilisus LD ₅₀ mg/kg	Firma ja rakendus-aasta	Toimeaine kulunorm g/ha	Kirjandusviide
1.	Dodemorf 	4800	BASF 1967	500—1000	[30]
2.	Tridemorf 	1000	BASF 1969	500—1000	[31]
3.	Fenpropimorf korbel, mistraal 	3500	Maag/BASF 1978	400—600	[32]

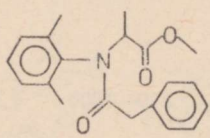
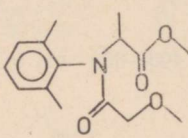
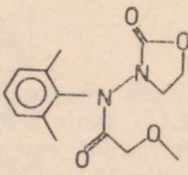
Triasoolsete fungitsiidide sünteesil lähtutakse põhiliselt pinakoloonist ja klorobensaldehüüdist või klorofenoolist (Bayer, ICI), samuti kloroatsetofenoonist (Ciba-Geigy) (joon. 3). Triasooli derivaadid esmasünteesiti kloroatsetofenoonist firmas Janssen-Pharmaceutical Co [25] ja menetluse rakendas Ciba-Geigy.

Firmade BASF ja Maag ühistööna loodud morfoliini derivaatide (EBI fungitsiidide) kulunormid (tab. 7) on küll suuremad kui triasoolidel, kuid neist ei teki mürgiseid metaboliite, nagu näiteks tekib klorobenseeni triasooli derivaatidest. Morfoliini derivaadid on efektiivsed peamiselt jahukaste tõrjel. Tingitult mitte väga laia toimespektrist kasutatakse neid koos triasoolidega kombineeritud preparaates. Pealegi on neil koos triasoolidega sünergeetiline efekt [33, 34].

Olulisemad vetikseente tõrjevahendid on toodud tabelis 8, neist on seni efektiivsem firma Sandoz preparaat sandofaan [11].

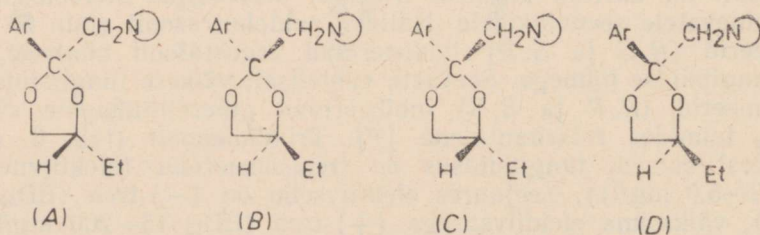
Fungitsiidide liigispetsiifilisuse seenhaiguste vastu, ka nende mõju taimedele määrab sageli kasutatavate ühendite stereoisomeerne koostis. Detailsemalt on uuritud mitmete triasooli derivaatide stereoisomeeride toimet erinevatele seeneliikidele. Näiteks paklobutrasooli (tab. 6, nr. 5) treoisomeerid (*R,S* ja *S,R*) inhibeerivad ergosterooli sünteesi, olles tugeva fungitsiidse toimega. Seevastu suhteliselt väikese fungitsiidisusega erütroisomeerid (*R,R* ja *S,S*) inhibeerivad giberelliinhapete sünteesi taimedes, toimides retardantidena [35]. Triadimenooli (tab. 6, nr. 3) isomeeridest suurim fungitsiidisus on treoisomeeridel (efektiivne doos (ED₅₀ 0,2—5,0 mg/l)). Seejuures efektiivsem on (—)-treo (ED₅₀ 0,1—2,5 mg/l), väikseima efektiivsusega (+)-treo (ED₅₀ 15—200 mg/l) isomeer. Erütroisomeerid on aktiivsuse eeltoodute vahepeal (ED₅₀ 2,5—60 mg/l) [36]. Etakonasooli diastereomeeridest on 2*S*,4*R*-isomeer (joon.

Vetikseente (*Phytomyces*, *Oomyces*) fungitsiidid. Atsüülamiidid

Jrk. nr.	Triviaalnimetus, preparaadi nimetus, struktuurivalem	Toksilisus LD ₅₀ mg/kg	Firma, kasutamise algaasta	Toimeaine kulunorm pritsimisel g/ha	Kirjandusviide
1.	Benalaksiil, galbeen	4200	Montedison 1981	250—500	[11]
					
2.	Metalaksiil, ridomiil	670	Ciba-Geigy 1979	120—300	[8]
					
3.	Oksadiksiil, sandofaan	1800—3400	Sandoz 1983	100	[14]
					

4, A) (ED₅₀ 0,37 mg/l) aktiivseim seene *Botrytis cinerea* puhul, seene *Penicillium digitatum* suhtes aga 2R, 4S-isomeer (ED₅₀ 0,08 mg/l) (joon. 4, B) [22, 27]. Roostehaiguse suhtes on esimene (joon. 4, A) 100 korda efektiivsem 2R, R-isomeerist (joon. 4, C), jahukaste suhtes on kõik neli isomeeri (joon. 4, A, B, C, D) ja ka nende segu ligilähedase aktiivsusega [37].

Uuemate sünteetiliste fungitsiidide — triasooli derivaatide — stereo-isomeerid toimivad haigustekitajale erinevalt ja mõningail juhtudel on



Joon. 4. Etakonasooli isomeere.

hende mõju liigispetsiifiline. Seni oli eesmärk laia toimespektriga fungitsiidide saamine ja erilise tähelepanu alla ei sattunud nende mõju elutegevuseks vajalikule mikrofloorale. Kõik ühendid, millel on kiraalsed tsentrid, on kasutusel stereoisomeeride segudena ja seda ökonoomilistel kaalutlustel. Võib oletada, et lähitulevikus suundub uute struktuuridega fungitsiidide süntees individuaalsete stereoisomeeride loomisele. Liigispetsiifilised fungitsiidid võimaldaksid korvata nüüdisaegsete fungitsiidide põhipuudust — nende negatiivset mõju elutegevuseks vajalikule mikrofloorale.

KIRJANDUS

1. Кононенко П., Соболева Н. А., Леонов А. Н., Шевцов В. К. Фузаренон X и 7-дезоксиниваленол в культурах изолятов *Fusarium graminearum*. — Хим. природ. соед., 1991, 2, 267—271.
2. Munoz, L., Castro, J. L., Cardelle, M., Castedo, L., Riguera, R. Acetylated mycotoxins from *Fusarium graminearum*. — *Phytochemistry*, 1989, 28, 83—85.
3. Bezuidenhout, S. C., Gelderblom, W. C. A., Gorst-Allmann, C. P., Horak, R. M., Marasas, W. F. O., Spiteller, G., Vleggar, R. Structure elucidation of fumonisins, mycotoxins from *Fusarium moniliforme*. — *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1988, 11, 743—745.
4. Gelderblom, W. C. A., Jaskiewicz, K., Marasas, W. F. O., Thiel, P. G., Horak, R. M., Vleggar, R., Kriek, N. P. J. Fumonisins — novel mycotoxins with cancer-promoting activity produced by *Fusarium moniliforme*. — *Applied and Environmental Microbiology*, 1988, 1806—1811.
5. Sydenham, E. W., Gelderblom, W. C. A., Thiel, P. G., Marasas, W. F. O. Evidence for the natural occurrence of fumonisin B₁, a mycotoxin produced by *Fusarium moniliforme* in corn. — *J. Agric. Food Chem.*, 1990, 38, 1, 285—290.
6. Frank, H. K. Die Schimmelpilze und Mykotoxine im Lebensmittel. — *Mykotoxine Lebensmittel.*, 1981, 415—434.
7. Перечень препаратов, разрешенных только для использования остатков, имеющих в сельском, лесном и коммунальном хозяйствах. — *Защита растений*, 1992, 5, 48.
8. Справочник по пестицидам. Химия, Москва, 1985.
9. Kuck, K. H., Scheinpflug, H. Biology of sterolbiosynthesis inhibiting fungicides. — *Chemistry of Plant Protection*, 1986, 1, 65—66.
10. DE OS 2 743 767 (1977) Bayer.
11. Кукаленко С. С., Володкович С. Д. Новые системные фунгициды и протравители семян. — *Защита растений*, 1989, 10, 24—28.
12. Мельников Н. Н. Мировое потребление пестицидов. — *Защита растений*, 1991, 7, 14.
13. Каган Ю. С. Токсикологические аспекты исследования новых пестицидов. — *Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева*, 1988, 33, 6, 624—631.
14. Средства защиты растений, дефолианты, десиканты и регуляторы роста. — *Защита растений*, 1992, 4, 17, 21, 22.
15. Хаскин Б. А. Механизм действия системных фунгицидов. — *Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева*, 1988, 33, 6, 698—708.
16. Berg, D. Biochemical mode of action of fungicides. Ergosterol biosynthesis inhibitors. Fungicide chemistry. Advances and practical applications. — *Am. Chem. Soc.*, 1986, 304, 31.
17. Belgia Pat. 720 801 (1968).
18. DE OS 2 201 063 (1972) Bayer.
19. DE OS 3 018 866 (1981) Bayer.
20. DE OS 3 733 754 (1989) Bayer.
21. UK Pat. 1 595 696 (1977) ICI.

22. DE OS 2 737 489 (1976) ICI.
23. UK Pat. 1 595 697 (1977) ICI.
24. Euro Pat. Appl. 61 838 (1982) ICI: CA 98(1983):107298d.
25. DE OS 2 551 560 (1974) Jannsen, Ciba-Geigy.
26. Sveitz Pat. 636 872 (1983) Ciba-Geigy.
27. DE OS 2 735 872 (1976) Jannsen, Ciba-Geigy.
28. *Лысенко С. В.* Новый высокоэффективный фунгицид для защиты озимой пшеницы.
— Защита растений, 1991, 1, 18.
29. *Owen, W., Dowzel, B.* Pestic. Biochem. and Physiol., 1986, 26, 75.
30. Belg. Pat. 614 214 (1961) BASF.
31. US Patent 3 468 885 (1969) BASF.
32. DE OS 2 656 747 (1978) BASF.
33. DE OS 3 736 651 (1987) Bayer.
34. Euro Pat. 0 237 483 (1987) Ciba-Geigy.
35. UK Pat. 2 080 795 (1982) ICI.
36. *Krämer, W.* Pest. Chem. Human Welfare and Environ. Proc. 5th Int. Congr.
Pergamon Press, Kyoto, 1983, 1, 223.
37. *J. Peeres* Pest. Sci., 1984, 15, 268.
38. Техническая информация Сибя-Гейги.

Toimetusse saabunud
18. VI 1992

Koiti LÄÄTS and Heino RANG

A BRIEF SURVEY OF THE CHEMISTRY OF MODERN FUNGICIDES

A brief historical survey of the development of the chemistry, production, and application of fungicides is given. The effect of fungal diseases of plants on the quality of the food produced is dealt with from the ecological point of view. Reasons are given for the necessity of applying modern fungicides to protect plants and their relative environmental harmlessness is discussed. Possibilities of enhancing the generic specificity of novel systemic fungicides — derivatives of triazole — by synthesis of stereoregular compounds are considered.

Койт ЛЭЭТС, Хейно РАНГ

КРАТКИЙ ОБЗОР ХИМИИ СОВРЕМЕННЫХ ФУНГИЦИДОВ

Дан краткий обзор истории развития химии, производства и потребления фунгицидов. В экологическом аспекте обсуждена опасность грибковых заболеваний растений для качества производимой пищевой продукции. Обоснованы необходимость использования современных фунгицидов в защите растений, а также их сравнительная безопасность для окружающей среды. Рассмотрены возможности повышения видоспецифичности современных системных фунгицидов — производных триазола — при синтезе стереоизомерных соединений.