

Prethodno priopćenje
Preliminary notice

Prispjelo - *Received*: 28.12.1999.
Prihvaćeno - *Accepted*: 12.09.2000.

UDK: 630*414 (001)

Boris Liović*
Milan Pernek*
Sanja Novak-Agbaba*

LABORATORIJSKO ISPITIVANJE INSEKTICIDA KOJIMA JE PROŠAO ROK DJELOTVORNOSTI

LABORATORY EXAMINATION OF INSECTICIDES FOR WHICH THE EXPIRY DATE HAS PASSED

SAŽETAK

Zbog loših vremenskih prilika (jak vjetar, kiša, hladnoća) ili nekih drugih razloga, tijekom velikih akcija zaštite šuma, može se dogoditi aplikacija pesticida na duže vrijeme. Ako odgoda traje tjedan i više dana, daljnja aplikacija je neučinkovita, pa se od nje odustaje. Velike količine pesticida tad ostaju neutrošene i skladište se duže vremena. Nakon dugotrajnog uskladištenja javlja se problem kuda, odnosno što s takvim pesticidima koji se sada tretiraju kao opasni otpad. U ovom radu dokazujemo kako insekticidi kojima je višestruko prošao rok trajnosti još uvijek zadržavaju djelotvornost koja opravdava njihovu uporabu.

Pokusom je ispitano 6 insekticida, odnosno 5 djelatnih tvari. To su biološki preparati Foray i Thuricide, insektistatici Dudim i Dimilin te kontaktni piretroidi Karate i Fastac. Za test smo odabrali gusjenice dviju vrsta štetnika iz porodice Lepidoptera: kukavičjeg suznika (*Malacosoma neustria* L.), štetnika na hrastu i borova četnjaka (*Thaumetopoea pityocampa* Schiff.), štetnika na borovima.

Ključne riječi: insekticidi, rok djelotvornosti, opasni otpad, *Thaumetopoea pityocampa*, *Malacosoma neustria*

UVOD I CILJ ISTRAŽIVANJA

INTRODUCTION AND RESEARCH AIM

Tijekom velikih akcija zaštite šuma od defolijatora koje se obavljaju zrakoplovima na nekoliko desetaka tisuća hektara, može doći do situacije da se zbog loših

* Mr. sc. Boris Liović, Milan Pernek, dipl. ing., mr. sc. Sanja Novak-Agbaba, svi Šumarski institut, Jastrebarsko

vremenskih prilika, aplikacija insekticida odgodi na neko vrijeme. Najčešći uzroci odgode su jak vjetar koji pojačava drift insekticida, kiša i magla koji onemogućavaju let zrakoplova i ispiru insekticid s lista dok hladnoća prouzrokuje smanjenje, odnosno prestanak hranjenja gusjenica. Obično odgoda traje dan-dva, no događa se da potraje i više od tjedna. U slučaju višetjedne odgode odustaje se od daljnje primjene pesticida.

Kad je napad štetnika jak, vremenski period od tjedan-dva dovoljan je da od početnog brštenja dođe do golobrsta. Ako radimo s probavnim insekticidima (Foray, Dimilin, Dudim, Thuricide) koji djeluju tek nakon unosa u organizam gusjenice, a lisna je površina reducirana brštenjem gusjenica, tretiranje šumske sastojine neće dovesti do željenih rezultata. Isto tako i primjena kontaktno-probavnih insekticida (Fastac, Karate) gubi smisao u slučaju odgode tretiranja, zbog veličine gusjenica i nedostatka lišća.

Defolijaciju i stres prouzročen ponovnim listanjem teško podnosi čak i zdravo stablo, naročito u kombinaciji s drugim stresnim čimbenicima (suša, pepelnica, kisele kiše i sl.) te može doći do jačeg ili slabijeg sušenja. Štete se mogu uvelike smanjiti ako se sastojina, koja je jednom obrštena, iduće godine zaštititi od ponovnog gubitka lišća primjenom odgovarajućeg insekticida (WARGO 1979).

Događa se da ostaju neutrošene velike količine insekticida, odnosno nekih drugih pesticida. Ako imamo sreće pa uđemo u retrogradaciju ili latencu štetnika, vremenski period do ponovne potrebe za suzbijanjem može biti pet, deset pa i više godina. Taj vremenski period daleko prelazi deklarirani rok djelatnosti, za koji jamči proizvođač, a koji najčešće iznosi dvije godine.

Gubitkom djelatnosti preparata, odnosno njegovom neuporabljivošću nakon dugotrajnog skladištenja, javlja se problem kuda, odnosno što s takvim pesticidima koji se sada tretiraju kao opasni otpad. Naime, prema općim odredbama Zakona o otpadu (N.N. broj 34/1995. čl.1) opasni otpad je onaj koji ima jedno od ovih svojstava: eksplozivnost, reaktivnost, zapaljivost, nagrizanje, nadražljivost, štetnost, toksičnost, infektivnost, kancerogenost, mutagenost, teratogenost, ekotoksičnost i svojstvo otpuštanja otrovnih plinova kemijskom reakcijom ili biološkom razgradnjom.

U Europskom katalogu opasnog otpada nalazi se 255 vrsta u 59 skupina opasnog otpada. Europski katalog opasnog otrova uključen je u travnju 1996. u hrvatski Pravilnik o vrstama otpada (POTOČNIK 1997). Na temelju nacionalnih statistika OECD (Organisation for Economic Cooperation and Development) na svjetskom nivou procjenjuje godišnju produkciju opasnog otpada, od 338 milijuna tona, što iznosi 16% ukupne godišnje količine industrijskog otpada (European Environment Agency 1995).

Insekticidi koje rabi šumarska praksa a kojima je prošao rok djelatnosti te nisu namijenjeni za daljnju uporabu, zajedno su s ambalažom opasan otpad koji treba uništiti na propisan način. To zahtijeva dodatna financijska sredstva zbog provođenje mjera postupanja s opasnim otpadom, utvrđenih Strategijom zaštite okoliša. Takvu djelatnost obavljaju pravne ili fizičke osobe koje udovoljavaju propisanim uvjetima Zakona o otpadu (čl. 24). Navodimo primjer ovlaštene organi-

zacije za termalnu obradu tehnološkog otpada "Puto" iz Zagreba. Cijena uništenja 1kg DDT-a (diklor - difenil - trikloretoan) zajedno s troškovima dopreme približno je 11kn.

Ovim radom želimo pokazati kako i pesticidi višestruko stariji od deklariranog roka zadržavaju djelotvornost, nešto umanjenu, ali još uvijek toliku da se nešto većom dozom, odnosno koncentracijom, može postići zadovoljavajući uspjeh. Naravno, to se ne odnosi na pesticide koje je pregazilo vrijeme, odnosno one koji su najčešće zbog spoznaje o njihovoj višestrukoj štetnosti po ekosustav zaštićeni, kao što je ranije spomenuti DDT.

MATERIJALI I METODE RADA

MATERIALS AND METHODS OF WORK

Pokusom je ispitano 6 insekticida odnosno 5 djelatnih tvari (Tablica 1.). Po načinu djelovanja, ekološkoj prihvatljivosti i cijeni možemo ih svrstati u dvije grupe. Prva su cijenom vrlo povoljni, neselektivni insekticidi Fastac i Karate. Ekološki su manje prihvatljivi jer su velike akutne otrovnosti, iako se u tlu vrlo brzo razgrađuju. Pored toga, kao neselektivni insekticidi neposredno i posredno djeluju više ili manje štetno na cijelu zoocenozu šume. Druga su cijenom nepovoljni, selektivni insekticidi Dimilin i Dudim, odnosno biološki insekticidi Forey i Thuricide. Za razliku od prve grupe, djeluju ciljano samo na štetnike i akutna otrovnost im je niska. Isto kao i prva grupa u tlu se brzo razgrađuju.

Laboratorijsko testiranje učinkovitosti starih, uskladištenih insekticida obavili smo u insektarijima u Šumarskog instituta u Jastrebarskom.

Za ovaj test odabrali smo dvije vrste kukaca iz porodice Lepidoptera: kukavičjeg suznika (*Malacosoma neustria* L.), štetnika na hrastu i borova četnjaka (*Thaumetopoea pityocampa* Schiff.), štetnika na borovima.

Biologija ovih vrsta znatno se razlikuje pa smo tretiranje insekticidima obavili u različitim terminima.



Fotografija 1. - Photo 1.

Pokusni insektarij s borovim grančicama i gusjenicama
Experimental insectarium with pine branches and caterpillars

Kukavičji suznic raširen je u cijeloj Europi. Kod nas ga nalazimo gotovo u svim listopadnim šumama, a naročito u hrastovim gdje je poznat, osobito zadnjih nekoliko godina u posavskim šumama, kao opasan defolijator.

Ženka odlaže jaja u karakterističnom obliku prstena na tanjim izbojcima u krošnji. U jednom takvom leglu nalazi se najčešće 140-200 jaja (SCHWENKE 1978). Gusjenice tu prezime, iako je unutar jaja gusjenica gotovo potpuno razvijena.

Tijelo im je crvenosmeđe, pruge na leđima bijele, a postrano se nalaze plave crte. Cijelo tijelo obraslo je mekanom dlakom. Glava je plavosiva s dvjema velikim crnim pjegama (SCHIMITSCHEK 1955).

Gusjenice izlaze početkom ili sredinom travnja pa čak i kasnije ako su vremenski uvjeti loši za njihov razvoj, što se dogodilo baš ove godine. Nakon eklozije gusjenice odmah kreću na brstenje, uglavnom noću ili u sumrak. Presvlače se pet puta. Najosjetljivije su u I. i II. stadiju, kad se tretiraju insekticidima.

1999. godini smo sakupljali grančice s gusjenicama I. stadija na području U.š. Nova Gradiška. Kako je zbog hladnog vremena i proljetnih kiša došlo do kalendarskog pomaka u ekloziji, gusjenice su početkom svibnja počele izlaziti iz jaja. Suzbijanje je obavljeno po shemi slučajnog blok- pokusa. U svaki od šest insektarija (za pet insekticida i kontrolu) postavili smo bočice sa svježim hrastovim grančicama, na koje smo stavili 60 gusjenica II. stadija. Svaka varijanta ponovljena je četiri puta, pa je bilo ukupno 1440 gusjenica. Gusjenice su nakon toga tretirane insekticidima prema shemi, a grančice su mijenjane svakih 5 dana.

Borov četnjak raširen je u mediteranskom području. Kod nas ga svake godine u većem ili manjem obimu nalazimo u borovim kulturama mediterana i submediterana.

Ženka odlaže jaja na iglicama, pa prvo slijepi iglice i odlažući jaja formira karakterističan cilindar, prekriven žućkasto smeđim ljuskicama. Jedno takvo leglo sadrži 70-300 jaja (SCHWENKE 1978). Gusjenice izlaze mjesec dana nakon odlaganja jaja.

Gusjenica je sivoplave do crne boje. Na tijelu su crne mrlje obrubjene crveno (SCHIMITSCHEK 1955).

ANDROIĆ (1968) navodi kako se mlade gusjenice hrane ovogodišnjim iglicama u blizini svog legla ostavljajući centralnu žilu netaknutu. U trećem stadiju izgrađuju zapredak, na sunčanoj strani krošnje, u kojem ostaju preko zime. U veljači počinju silaziti na zemlju gdje se kukulje. Vrijeme u kojem gusjenice brste borove iglice ovisno je o klimatskim prilikama. Brstenje u našim krajevima započinje približno sredinom kolovoza. Ukoliko su vremenski uvjeti povoljni, gusjenice brste iglice preko zime sve do veljače kad odlaze na kukuljenje.

Za potrebe laboratorijskog testiranja korištena su jajna legla donesena iz Buzeta. Nakon eklozije preselili smo gusjenice po istoj shemi kao kod suznika, po 60 gusjenica II. stadija u insektarij sa svježim borovim granama, ukupno 1440 gusjenica u četiri ponavljanja. Nakon toga obavili smo tretiranje insekticidima prema shemi. Grančice bora nismo mijenjali.

INSEKTICIDI

INSEKTICIDES

Za pokus sa kukavičjim suznikom korišteni su Foray FC- kao kontrola, zatim Dudim S48, Thuricide, Fastac 10SC i Dimilin WP10, a za pokus sa borovim četnjakom svi osim Foraya FC, a umjesto njega korišten je kao kontrola Karate 2,5EC te stari preparat Dudim S48 iz 1989. godine. Datum proizvodnje, deklarirana djelotvornost i srednja letalna doza insekticida prikazane su u Tablici 1.

Treba napomenuti kako su Foray FC i Karate 2,5EC insekticidi kojima nije prošao rok djelotvornosti, pa su korišteni kao kontrola djelotvornosti ostalih insekticida u pokusu.

Tablica 1. - Table 1.

Osnovni podaci o insekticidima

Basis data on insecticides

Insekticid <i>Insecticide</i>	Proizvodac <i>Manufacturer</i>	Djelatna tvar <i>Active matter</i>	Svojstvo <i>Characteristic</i>	LD50	God.pr.	djelotvornost <i>Efectiveness</i>
Foray FC	Pliva	bacillus thuringiensis	bioinsekticid	5000<	1998.	2 god./years
Karate 2,5EC	Zeneca	lambda cihalotrin	piretroid- sintet.	923	1998.	2 god./years
Dudim SC48	Pliva	diflubenzuron	insektistatik	2100	1989.	2 god./years
Dudim SC48	Pliva	diflubenzuron	insektistatik	2100	1993.	2 god./years
Thuricide	Sandoz	bacillus thuringiensis	bioinsekticid	5000<	1983.	2 god./years
Fastac 10SC	Shell	alfacipermetrin	piretroid- sintet.	64	1983.	2 god./years
Dimilin WP10	Pliva	diflubenzuron	insektistatik	2100	1984.	4 god./years

U Tablici 2. prikazane su preporučene doze za uporabu sredstava te doze rabljene u pokusu. Rabili smo visoke ili povećane doze, ovisno o starosti i vrsti insekticida, jer je bila očekivana znatno slabija djelotvornost.

Tablica 2. - Table 2.

Podaci o dozama insekticida

Data on doses of insecticides

Insekticid <i>Insecticide</i>	Preporučena doza <i>Declared dose</i>	Doza u pokusu <i>Applied dose</i>
Foray FC	2-4 l/ha	3 l/ha
Karate 2,5EC	0,2 l/ha	0,2 l/ha
Dudim SC48	100-250ml/ha	200ml/ha
Thuricide	0,5-1kg/ha	2kg/ha
Fastac 10SC	100-120ml/ha	250ml/ha
Dimilin WP10	0,75kg/ha	1,5kg/ha

Najveće povećanje doze je kod insekticida Thuricide, Dimilin i Fastac, jer se očekivalo da su kao najstariji u pokusu najviše izgubili na djelotvornosti.

REZULTATI ISTRAŽIVANJA

RESEARCH RESULTS

Rezultati ispitivanja prikazani su u Grafikonu 1. za kukavičjeg suznika i u Grafikonu 2. za borova četnjaka. Relativno brzo ugibanje gusjenica u oba pokusa ukazuje na još uvijek visoku djelotvornost insekticida. Čak i Thuricid, iako se prepostavljalo da će kao biološki preparat i najstariji u pokusu najviše izgubiti na djelotvornosti.

Grafikon 1.-*Graph 1.*
Pokusno laboratorijsko tretiranje kukavičjeg suznika
Laboratory test-tent caterpillar

U Grafikonu 1. prikazano je ugibanje gusjenica po danima, nakon aplikacije insekticida. Vidimo kako je Fastac prvi postigao 100% mortalitet s glede njegovog izraženog kontaktnog djelovanja. Treba uzeti u obzir da je korištena dupla doza od preporučene. Foray kojem nije prošao rok djelotvornosti to je uspio za 6 dana. Usporedimo li ga s ispitanim, starim, također biološkim insekticidom Thuricid, onda vidimo kako je razmak u postizavanju 100% mortaliteta samo 3 dana. Treba naglasiti kako je za Thuricid korištena trostruka preporučena doza, a za Foray preporučena.

Dimilin je kao insektistatik (inhibitor sinteze hitina), trebao očekivano više dana za djelovanje, tako da je tek nakon 9 dana počeo jače djelovati, a nakon toga postiže 100% mortalitet za 3 dana.

Nakon 12 dana u kontrolnom insektariju mortalitet nije iznosio niti 10%.

Sličnu situaciju vidimo i u Grafikonu 2. Treba napomenuti kako su gusjenice eklodirale u Jastrebarskom gdje smo ih uzgajali u nešto lošijim ekološkim uvjetima nego u prirodi. To je vjerojatno rezultiralo pojačanom osjetljivošću što se vidi po bržem djelovanju insekticida. Usporedimo li smrtnost tretiranih gusjenica i gusjenica iz kontrole, onda se jasno vidi djelotvornost insekticida na obama štetnicima.

Grafikon 2. -*Graph 2.*

Pokusno laboratorijsko tretiranje borovog četnjaka
Laboratory test-Pine processionary moth

RASPRAVA I ZAKLJUČAK

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Rezultati ispitivanja ukazuju kako i kod vrlo starih insekticida prije konačne odluke o primjeni treba ispitati u kojoj je mjeri preparat izgubio, odnosno zadržao djelotvornost.

Razlozi za to su višestruki. Najčešće rabimo skupe pesticide pa u slučaju da zbog dugotrajnog skladištenja izgube djelotvornost, trpimo velike novčane gubitke.

Gubitkom djelotvornosti preparata ne prestaju problemi. Javlja se novi problem – kuda, odnosno što s takvim pesticidima koji se sada tretiraju kao opasni otpad. Uništavanje takvog otpada zahtijeva velika novčana sredstva za otpremu i samo spaljivanje u za to specijaliziranim postrojenjima.

Poznati su pokušaji kombiniranja pripravaka na bazi *Bacillus thuringiensis* s drugim pripravcima radi postizavanja sinergističnog učinka. Nameće se pitanje, posebno kad imamo stare pripravke, hoćemo li postići takav učinak ili antagonizam.

Osim kombinacije insekticida, ispitivani su i različiti postotni odnosi insekticida u smjesi. CANIVET idr. (1978) su pokazali kako sinergistički učinak mješavine *B. thuringiensis* i *Dimilina* postoji samo kod manje doze *B. thuringiensis*. U istom radu piretroidi su antagonisti pripravku *B. thuringiensis*.

Samo predpokusi mogu dati siguran odgovor koje se kombinacije i koji omjeri mogu koristiti (FRANZ, KRIEG 1970).

U laboratorijskom pokusu (HARAPIN i drugi 1996) postižu se dobri rezultati insekticidima Dudim, Karate, Foray na gubaru (*Lymantria dispar* L.) i hrastovom savijaču (*Tortrix viridana* L.) te Dudim, Karate i Fastac na borovom četnjaku (*Thaumatopoea pytiocampa* L.). U tom radu za borova četnjaka rabe se doze: Dudim 0,2 l/ha i Fastac 0,12 l/ha. Doza za Fastac u našem je pokusu dvostruka, jer se radilo o vrlo starom insekticidu.

Usporedimo li te podatke s našim pokusom, vidimo kako pripravci kojima je prošao rok djelotvornosti zadržavaju insekticidno svojstvo. Tako Dudim i Fastac u našem pokusu postižu u znatno većim dozama 100% mortalitet kao u navedenom pokusu. Vjerojatno je kako bi i nešto manja doza postigla dobar uspjeh.

LITERATURA

LITERATURE

- ANDROIĆ, M., 1968: Izbor metode i određivanje optimalnog vremena suzbijanja borovog četnjaka (*Thaumatopoea pityocampa* Schiff.). Posl. udruž. šum. privr. organ., Zagreb.
- CANIVET, J.P., L.NEF, P., LEBRUN 1978: Mixtures of *Bacillus thuringiensis* with reduced doses of chemical insecticides against *Euproctis chrysorrhoea* Zeitschrift fur Angewandte Entomologie. Muenchen.
- FRANZ, J. M., A., KRIEG 1972: Biologische Schadlingsbekämpfung. Verlag Paul Parey. Berlin und Hamburg.
- HARAPIN, M., HALAMBEK, B., LIOVIĆ, S., NOVAK-AGBABA, MATOŠEVIĆ, D., 1996: Svestrane metode suzbijanja biljnih bolesti kukaca i korova. Zaštita šuma i pridobivanje drva. Hrvatsko šumarsko društvo, Zagreb.
- POTOČNIK, V., 1997: Obrada komunalnog otpada- svjetska iskustva. MTG Consulting, Zagreb.
- SCHWENKE, W, 1978: Die Forstschaedlinge Europas, 3. Band. Paul Parey. Berlin und Hamburg.
- SCHMITSCHEK, E., 1955: Die bestimmung von insektenschaeden im Waldenach Schadensbild und Schaedling. Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg.
- WARGO, P. M., 1979: Defoliation: How it weakens a tree. Proceedings of Midwestern chapter of ISA. 11- 17, Clayton, Missouri.
- EUROPE'S ENVIRONMENT, The Dobriš Assessment, Copenhagen, 1995.
- ***NARODNE NOVINE RH br. 34 od 24.05.1995., Zakon o otpadu.

LABORATORY EXAMINATION OF INSECTICIDES FOR WHICH THE EXPIRY DATE HAS PASSED

Summary

Due to poor conditions (strong wind, rain, cold) or other reasons, during intensive work in forest protection, the application of pesticides can be delayed for several days. If this delay lasts for a week or more, further application is ineffective and therefore abandoned. Thus, considerable amounts of pesticides remain unused and are stored for a considerable period of time. After lengthy storage the problem appears of what to do with such pesticides, which are then treated as dangerous waste.

This paper shows how insecticides with a significantly expired date of usability retain effectiveness, which can justify their use.

*The experiment was carried out with the following 6 insecticides for which the expiry date had passed, namely 5 active substances: the biological preparations Foray and Thuricide, insectistatics Dudim and Dimilin and contact pyrethroids Karate and Fastac. Caterpillars of two kinds of pests from the Lepidoptera family were selected for the test: tent caterpillar (*Malacosoma neustria* L.) an oak pest, and pine processionary moth (*Thaumetopoea pityocampa* Schiff.).*

The insecticides were applied in increasing doses.

The old insecticides were applied in double or treble doses exceeding the recommended doses. In the case of the tent caterpillar, Fastac from 1983 achieved 100% mortality already after 3 days. For the same result Thuricide from 1983 needed 3 days more than Foray for which the expiry date had not passed. Dimilin as an inhibitor for the synthesis of chitin became more effective after 9 days, and thereafter achieved 100% mortality in 12 days.

After 12 days, in the control insectarium, mortality was less than 10%. A similar situation happened with caterpillars of the pine processionary moth.

The results show that old insecticides, for which the expiry date of usability has passed retain toxic characteristics and should be tested prior to final disposal.

Key words: insecticides, expiry date of usability, dangerous waste, pine processionary moth, tent caterpillar