

POUŽITIE KRIEDY V-K NA OCHRANU SKLADOVANEJ REPY A NA PRÍPRAVU PRÁŠKOVITÝCH INSEKTICÍDOV

J. VAŠÁTKO, V. KRIŽAN

*Oddelenie glycidov Ústavu chemickej technológie organických látok Slovenskej
akadémie vied v Bratislave*

1. V našej práci o výrobe kriedy VK z cukrovarníckeho saturačného kalu [Vašátka, Križan 1] pripomenuli sme širokú možnosť použitia tohto výrobku. Zvlášť významné je využitie kriedy VK na ochranu skladovaných plodín, ako je cukrová repa, resp. na prípravu práškovitých insekticídov.

Uhličitan vápenatý, ktorý vznikol v cukornom, resp. koloidnom roztoku účinkom kyslíčnika uhličitého na hydroxyd vápenatý, vyznačuje sa veľkou jemnozrnnosťou, takže má väčší povrch ako prirodzená krieda; preto je reaktívnejší. Okrem toho krieda VK obsahuje určitý podiel organických látok, ktoré zapríčiňujú, že výrobok má schopnosť viazať určité látky.

2. a) Na vybielenie plavenej kriedy, vyrábanej zo saturačného cukrovarníckeho kalu, s výhodou sa používa chlór [1]. Tým dosahujeme ďalšiu podstatnú význačnú vlastnosť kriedy VK. Chlór sa dodatočne pomaly uvoľňuje a pre túto vlastnosť môžeme chlórovanú kriedu, vyrábanú z cukrovarníckeho saturačného kalu, využiť ako prostriedok proti mikrobiálnym procesom, napr. pri ochrane uskladnenej repy a iných poľnohospodárskych plodín. Pritom súčasne účinnejšie pôsobí reaktívnejšia jemná forma uhličitanu vápenatého svojou neutralizačnou schopnosťou na kyseliny uvoľňované pri mikrobiálnych procesoch. V praxi môžeme tento účinok využiť tak, že kriedou VK sa popraňuje repa za uskladňovania.

Používanie samotnej kriedy, resp. saturačného kalu na ochranu uskladnenej repy sa síce odporúča v prípade, že ide o preventívnu ochranu. Avšak vegetácia mikroorganizmov, ktoré už raz repu napadly, ako aj ich účinok sa pri poprašaní uhličitanom vápenatým dokonca podporuje [Rubín 2; M. Drachovská a spolupracovníci 3]. Ináč sa však chová krieda VK ktorá pochádza z chlórovacieho procesu.

Predbežnými pokusmi sme zistili, že repa poprášená kriedou VK, vykazovala denné straty cukru 0,012%, avšak pri použití tej istej plavenej kriedy, ale nechlórovanej byly straty 0,025%. Naproti tomu repa, ktorá nebola chránená, vykazovala denné straty 0,045% cukru.

b) Vykonali sme rad predbežných pokusov [Vašátko, Križan, Lukačovič 4], pri ktorých sme skúmali účinok kriedy VK jednak na repe zdravej, jednak na repe napadnutej repnou molou pri uskladňovaní po dobu 4 týždňov. Skladovanie sme sledovali v hromadách, z ktorých každá mala výšku 1,2 m a váhu 40 q. Na rozbor sme vždy odoberali priemerné vzorky 30 riep. Výsledky sú zapísané v tab. 1.

Tab. 1. Vplyv kriedy VK na skladovateľnosť repy

repa pôvodne zdravá									
počet dní skladovania	digescia		denná strata digescie		čistota		denný úbytok čistoty		
	a	b	a	b	a	b	a	b	
0	20,00	20,00	—	—	74,95	74,95	—	—	
14	19,80	19,65	0,014	0,025	74,80	74,20	0,010	0,054	
28	19,45	15,75	0,020	0,152	74,35	62,20	0,021	0,455	
repa napadnutá molou									
0	19,00	19,00	—	—	71,80	71,80	—	—	
14	18,50	17,25	0,036	0,125	71,50	68,60	0,021	0,228	
28	16,40	12,60	0,098	0,228	65,40	53,75	0,264	0,644	

a = repa chránená 0,5% kriedy VK
b = repa nechránená

Treba pripomenúť, že po štrnásťdennom uskladnení prišiel silný mráz, čo sa prejavilo na výsledkoch ďalšieho uskladňovania repy zdravej, ako aj repy, ktorá bola napadnutá repnou molou a silne poškodená. Dosiahnuté výsledky, ako ukazuje tab. 1, sú neobyčajne zaujímavé.

Účinok kriedy VK na zamedzenie strát cukru sa prejavuje aj u repy zdravej, zvlášť po intervale účinného mrazu, ktorému repa podľahla po štrnástich dňoch skladovania. U repy, ktorá bola napadnutá a značne poškodená repnou molou, je účinok kriedy VK značne viditeľný na stratách čistoty.

Tieto predbežné pokusy ukazujú, ako možno dosiahnuť značné úspory na cukre účinkom kriedy VK. Tento výrobok sa tak stáva národohospodársky veľmi dôležitým. Na poprašovanie možno zužitkovať aj chlórovaný odpad z výroby kriedy VK.

Pokusy so skladovaním cukrovky posypanej kriedou VK sa budú v najbližšej kampani robiť v omnoho väčšom rozsahu.

3. a) V ďalších pokusoch sme sa zaoberali využitím kriedy VK ako nosiča insekticídnych látok [1].

Plnivo alebo nosič insekticídov nemá s účinnou látkou chemicky reagovať, má mať dobrú adhéziu, aby pevne prilipol na poprašovaných rastlinách, ako aj na tele hmyzu, ktorý sa má usmrtiť. Plnivo má byť lacné, neškodné pre človeka a teplokrvné živočíchy a má mať dostatočnú jemnosť, vyhovujúcu normám.

Sovietske normy GOST 879-41, technicky špecifikujúce insekticíd na báze *hexachloranu*, ktorý ako plnivo obsahuje talkum BI, kladú podmienku, aby prepad insekticídov sitom s počtom 4900 ôk/cm² bol najmenej 97%, t. j. aby zvyšok na site nebol vyšší než 3%. Krieda VK, ktorá je srážaný CaCO₃ v koloidnom a cukornom prostredí, je však vždy jemnejšia ako talkum, takže vcelku norme vyhovie.

Krieda VK, vyrobená energickejším chlórovaním, viac práši, a preto sa hodí na insekticídne zadymenie mechanickým rozprášením [5]. Insekticídne dymy VK, získané mechanicky, osvedčily sa na ničenie spriadača (priastevníka) na ovocných stromoch, ako aj proti voškám (mšiciam) na spodnej strane listu cukrovky, proti ktorým poprašovacie prípravky na báze talku, prášiacie menej, nie sú účinné. Insekticídne dymy, získané mechanickým rozprášením látok VK, vniknú aj do záhybov málo prístupných pre doteraz používané látky, ktoré menej prášia. Pokusy v tomto smere sa súčasne konajú vo väčšom rozsahu [5].

Krieda VK, ktorej chemickú neslúčivosť s účinnou látkou, ako to vyplýva z jej zloženia [1], našimi početnými dlhodobými pokusmi sme experimentálne dokázali, svojou adhéziou viacnásobne (až trojnásobne) predstihuje talkum [5]. Lacnotou prekonáva doteraz používané plnivé takmer dvojnásobne; okrem toho má insekticídne vlastnosti [1] a obsahuje aj určité výživné látky pre rastliny, takže je vlastne poprašovacím insekticídny hnojivom.

Kremičitý talkový prach pri rozprašovaní porušuje dýchacie cesty človeka, avšak vápenatý prach kriedy VK je prakticky neškodný.

Početné biologické testy ukázaly, že veľká jemnosť, ako aj vlastný insekticídny účinok kriedy VK zvyšujú účinnosť aktívnej látky na hmyz. Poznatok potvrdzujú aj výsledky skúšok iných ústavov [6].

Pôvodný saturačný kal nemožno priamo použiť ako nosiča *DDT*, resp. *HCH*, lebo alkalita saturačného kalu urýchľuje rozklad týchto preparátov. Okrem toho ide o nebezpečenstvo hrudkovatenia a zvlášť o prítomnosť MgCO₃, ktorý je rozkladným katalyzátorom chlórovaných uhľovodíkov [7]. MgCO₃ sa nachádza vo väčšom množstve zvlášť v kale, ktorý pochádza z dolomitického vápenca. Taký kal sa musí najskôr upraviť, aby sa mohol použiť na prípravu skladovateľných insekticídnych popraškov.

Pri úprave kalu na kriedu VK klesá však alkalita približne až asi na pH 8, takže tento výrobok sa stáva už vhodnou bázou pre uvedené insekticídy. $MgCO_3$ pri sníženom pH je vo vode rozpustný, takže sa z kalu vodou odstráni a okrem toho insekticídy VK nehrudkovatejú.

Bod topenia *DDT* a *HCH* možno snížiť ich smiešaním. Sníženie bodu topenia umožní, že roztopenou eutektickou smesou oboch účinných látok možno naimpregnovať jednotlivé čiastočky kriedy VK [Ullrich 8].

b) Do popraškov doteraz používaných, ako je *dynocid*, *hexachloran* a i., pridávaly sa pri zriedovaní plnivom na požadovanú koncentráciu rôzne organické prímеси, ako múka, olej, škrob atď., ktoré mali zvýšiť adhéziu schopnosť poprašovacieho preparátu. Krieda VK, ako sme už uviedli, obsahuje však už sama určité množstvo organických látok, ako sú proteíny, resp. pektíny, ktoré zvyšujú jej adhéziu. Okrem toho adhéziu kriedy VK zvyšuje jej značný povrch. Súčasne pôsobí insekticídne aj voľne sa uvoľňujúci chlór.

Vlastný insekticídny účinok kriedy VK, ktorý pochádza z chlórovacieho procesu, možno posúdiť podľa údajov v tab. 2.

Tabuľka 2

v styku s kriedou VK bolo z dvadsiatich múch za	8 ³⁰	10 ⁴⁵	11 ¹⁵	11 ³⁰	11 ⁴⁵	12 ⁰⁰	12 ¹⁵	12 ³⁰	12 ⁴⁵	13 ⁰⁰
	hodín									
postupne usmrtených	1	4	3	2	2	3	2	1	1	1
	múch									

Tab. 3. Porovnávanie účinku smesi 10% *HCH* s 90% plniva pri stanovení a) bodu ochrnutia hmyzu *Calandra granaria* L. (Coleoptera, Curculionidae)

po dobe	24	48	72	96	120	144	168	hodín
ochrnulo pri použití 10% <i>HCH</i> s 90% talku	1	4	11	40	61	72	91	jedincov hmyzu
10% <i>HCH</i> s 90% kriedy VK	1	5	20	45	68	80	96	jedincov hmyzu

b) bodu ochrnutia hmyzu *Acanthoscelides obtectus* Say (Coleoptera, Bruchidae)

po dobe	24	48	72	96	120	144	hodín
ochrnulo pri použití 10% <i>HCH</i> s 90% talku	0	20	53	91	95	100	jedincov hmyzu
10% <i>HCH</i> s 90% kriedy VK	7	36	72	97	98	100	jedincov hmyzu

c) Opakovanými pokusmi sme zistili, že poprašovacie preparáty, ktorých plnivom je krieda VK, účinkujú intenzívnejšie ako preparáty, ktorých plnivom je obvykle používané talkum. Táto účinnosť je vyvolaná nielen väčšou adhéziou preparátu obsahujúceho kriedu VK, ale ako sme vyššie uviedli, aj uvoľňujúcim sa chlóróm.

V tab. 3 sú zapísané výsledky, ktoré sa dosiahly použitím smesi 10% HCH s 90% talku a použitím smesi 10% HCH s 90% kriedy VK pri sledovaní bodu ochrnutia hmyzu *Calandra granaria* L. (Coleoptera, Curculionidae) a na *Acanthoscelides obtectus* Say (Coleoptera, Bruchidae).

Účinnosť 5%-ného DDT, resp. 12%-ného HCH, zriedeného jednak talkom (krivka a), jednak kriedou VK (krivka b), na muchách (*Musca domestica*) môžeme názorne sledovať na diagrame 1 a 2.

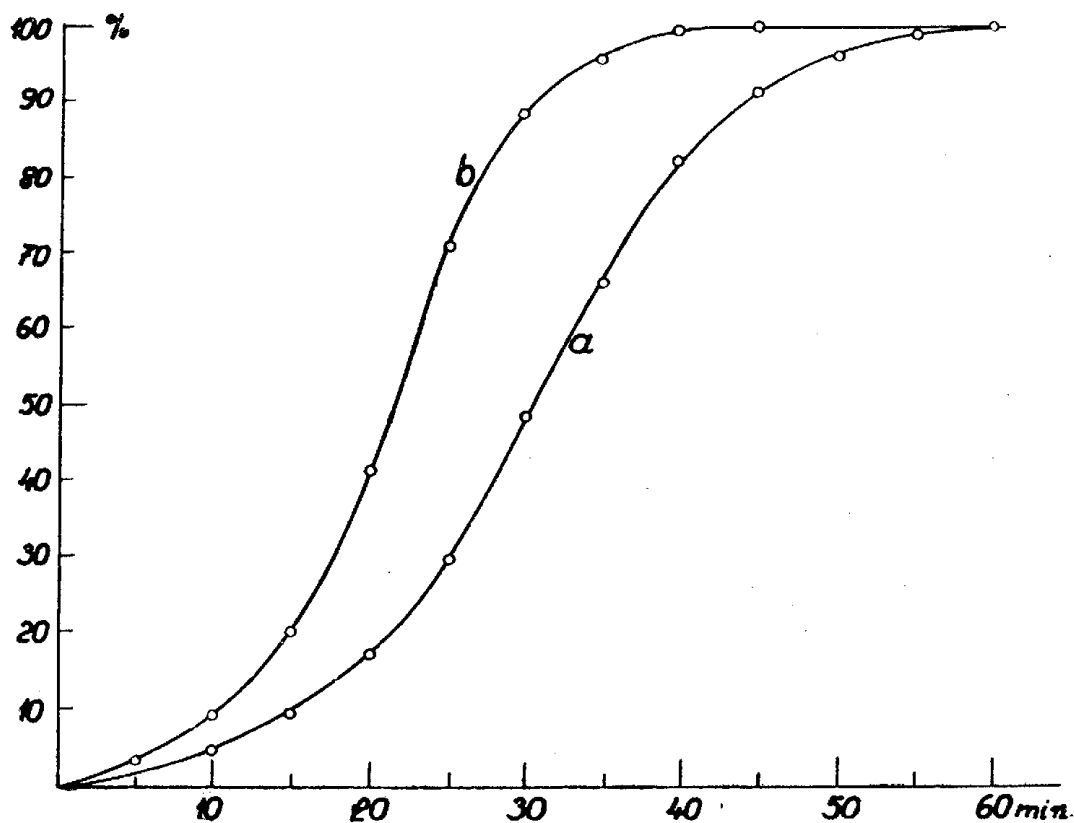


Diagram 1. Účinnosť 5%-ného dynocidu, zriedovaného jednak talkom, jednak kriedou VK, na *Musca domestica*.

Na úsečke: čas v minútach.

Na poradnici: percento múch, u ktorých sa dostavil tremor.

a = preparát talkový

b = preparát VK

d) Treba pripomenúť, že krieda VK, ktorá obsahuje určité množstvo CaCl_2 , pochádzajúce z chlórrovacieho procesu (pričom jeho obsah v kriede môžeme meniť napr. praním vodou), má zpravidla aj väčšiu adhéziu insekticídneho preparátu. Napr. krieda VK, obsahujúca len 0,05% Cl' , na skle takmer nelipne, hoci krieda obsahujúca 0,15% Cl' má už adhéziu veľmi značnú.

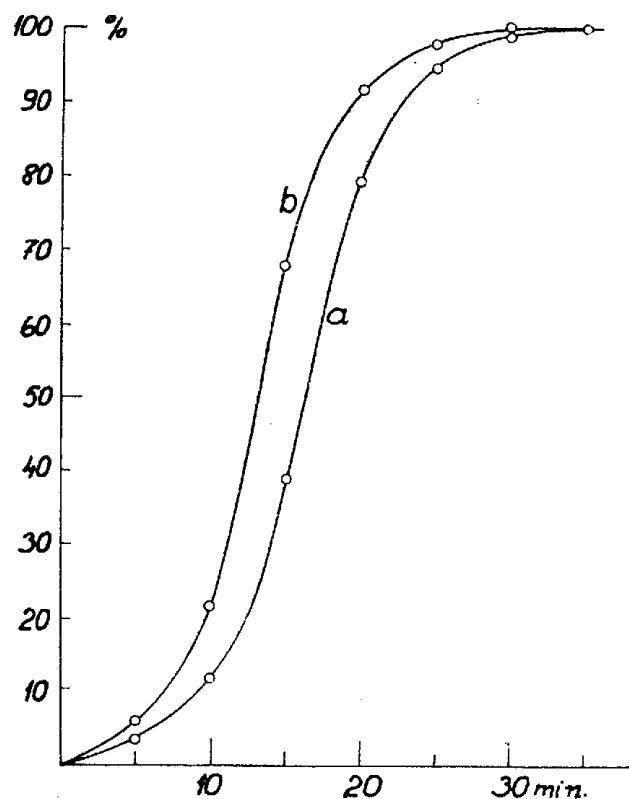


Diagram 2. Účinnosť 12%-ného hexachloranu, zriedeného jednak talkom, jednak kriedou VK, na *Musca domestica*.

Na úsečke: čas v minútach.

Na poradnici: percento múch, u ktorých sa dostavil tremor.

a = preparát talkový

b = preparát VK

Okrem toho pri použití plavenej kriedy VK, na výrobu ktorej sa používal chlór, môžeme dosiahnuť podstatné výhody pri príprave insekticídnych smesí, ktoré súvisia s neobyčajne jemnou štruktúrou častíc tejto kriedy.

e) V tomto roku sme už začali pokusy s využitím insekticídnych látok, založených na báze kriedy VK vo väčšom rozsahu. Tieto pokusy dopĺňujeme súčasným používaním iných hnojív a stopových látok (mikroelementov) na zvýšenie produkcie cukru. Ide nám totiž nielen o ochranu repy počas vegetácie, ale súčasne aj o väčšiu produkciu cukru priamou syntézou.

Súhrn

Na základe výsledkov priamych skúšok upozorňujeme v tejto práci na význačné vlastnosti kriedy VK, vyrábanej z cukrovarníckeho saturáčného kalu. Kriedu VK možno medziiným s úspechom používať:

1. ako ochrannú látku proti mikrobiálnym procesom pri skladovaní repy, čím sa podstatne snížia straty cukru,
2. ako látku, ktorá do určitej miery sama pôsobí insekticídne,
3. ako zriedovadlo, resp. nosič insekticídnych látok (*DDT*, *HCH*), ktorá insekticídny účinok týchto látok v porovnaní s normálnym zriedovadlom, ako je napr. talkum, podstatne zvyšuje.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕЛА ВК ДЛЯ ЗАЩИТЫ СВЕКЛЫ В СКЛАДАХ И ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ИНСЕКТИЦИДОВ

И. ВАШАТКО, В. КРИЖАН

Словацкая Академия Наук. Институт химической технологии органических соединений, отделение глицидов, Братислава

Выводы

В работе обращается внимание на замечательные свойства мела ВК, который производится из сатурационной грязи. На основании прямых опытов определено, что мел ВК можно между прочим успешно применять:

1) в качестве защитного вещества против микробиальных процессов при хранении свеклы на складе, в следствие чего потери сахара существенным образом понижаются,

2) в качестве вещества, которое до известной степени само действует как инсектицид,

3) как разбавляющее вещество или-же носитель инсектицидов (DDT, HCH), Мел существенным образом повышает инсектицидное действие этих веществ в сравнении с нормальными разбавляющими веществами (тальк).

Получено в редакции 30-го июля 1953 г.

ANWENDUNG VON VK-KREIDE ZUM SCHUTZ GELAGERTER RÜBE UND ZUR BEREITUNG VON PULVERFÖRMIGEN INSEKTIZIDEN

J. VAŠÁTKO, V. KRIŽAN

Abteilung für Glyzide des Institutes chemischer Technologie organischer Substanzen an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Auf Grund von Ergebnissen direkter Prüfungen machen wir in dieser Arbeit auf die bedeutenden Eigenschaften der aus dem Saturationsschlamm von Zuckerfabriken hergestellten VK-Kreide aufmerksam. Sie kann folgende erfolgreiche Anwendung finden:

1. Als Schutzstoff gegen Mikrobenprozesse bei der Rübenlagerung, wodurch die Zuckerverluste wesentlich vermindert werden,

2. als in gewisser Masse selbst insektizid wirkender Stoff,

3. als Verdünnungsmittel, resp. Träger von Insektiziden (DDT, HCH), wobei die Wirkung dieser Stoffe im Vergleich mit normalen Verdünnungsmitteln, wie z. B. Talkum, wesentlich erhöht wird.

In die Redaktion eingelangt den 30. VII. 1953

LITERATÚRA

1. Vašátko J., Križan V., Chem. zvesti 7 (1953); Čs. p. pr. P-177/51, P-881/51.
2. Rubin T. D., *Chraneníje sacharnoj svekly*, Moskva 1946.
3. Drachovská M., Havránek A., Kočmíd V., Melounová O., Löbl K., Pavlas P., Stehlík V., Šandera K., Tuček J., Zeman J., *Ochrana sklizené řepy*, Praha 1951.
4. Vašátko J., Križan V., Lukačovič A., Pokusy z r. 1953.
5. Vašátko J., Križan V., Pokusy z r. 1951—1953.
6. Posudok Kontrolného a skúšobného ústavu poľnohospodárskeho v Brne č. 868 zo dňa 20. IV. 1953.
7. Rosický B., Weiser J., *Moderní insekticidy*, Praha 1951.
8. Ullrich K., Pokusy z r. 1951—1952.

Došlo do redakcie 30. VII. 1953