

TERESA BOGACKA

## ROZKŁAD FUNGICYDU KARBENDAZYM W ŚRODOWISKU WODNYM

THE BREAKDOWN OF THE FUNGICYDE CARBENDAZIM  
IN AQUEOUS ENVIRONMENTZ Zakładu Ochrony Wód Przymorza Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Gdańsku  
Kierownik: doc. dr inż. T. Bogacka

*Wyznaczono dynamikę i kinetykę rozkładu szeroko stosowanego w kraju fungicydu – karbendazymu. Badania prowadzono w warunkach modelowych symulujących wodę rzeczną, destylowaną i ekosystem wodny uwzględniając różne stężenia początkowe fungicydu i temperatury oraz wpływ na rozkład karbendazymu zdolności adaptacyjnych mikroflory i właściwości kumulacyjnych.*

Karbendazym jest fungicydem systemicznym stosowanym do zwalczania grzybów w rolnictwie, warzywnictwie i ogrodnictwie. W roku 1991 był pierwszym pestycydem na liście środków ochrony roślin produkowanych w kraju w ilościach powyżej 50 t. Stosuje się pięć krajowych preparatów karbendazymu: Funaben – 3 (3% SA), Funaben 4 (3% karbendazymu i 1% kaptafalu), Siarkol K (50% karbendazymu i 80% siarki koloidalnej), Siarkol K 500 Fw (karbendazym – 30 g/l i siarka koloidalna 470 g/l) oraz Mankarb (10% karbendazymu i 50% mankozebu) [18]. Z badań przeprowadzonych na organizmach wodnych wynika, że ostatni z preparatów był wysoce toksyczny;  $LC_{50}$  wahało się od 0,44 do 1,33 mg SA/l, zatem nie powinien być stosowany w bezpośrednim sąsiedztwie cieków [12]. W innych badaniach stwierdzono, że karbendazym jest słabym mutagenem [1]. Stwierdzono również występowanie nowotworów u szczepów pod wpływem tego fungicydu [10], jednak późniejsze badania nie potwierdziły takiego działania.

Doniesienia z piśmiennictwa na temat trwałości karbendazymu dotyczą gleby i produktów spożywczych [5–9, 13, 17]. Adsorpcja tego związku na glebie następowała w ciągu kilku tygodniowej inkubacji i była największa w glebie o wysokiej zawartości substancji organicznej [8]. Jego rozkład był powolny, czas półrozkładu wynosił 3–6 miesięcy. Zanikanie było szybsze w glebach z wyższym pH [9]. W cytowanej pracy stwierdzono również, że benzimidazole zastosowane jako fungicydy do strefy korzeniowej traktowanej rośliny nie stanowiły zagrożenia dla gleby, a tym samym dla ekosystemów wodnych.

Niniejsza praca jest kontynuacją badań nad rozkładem pestycydów w środowisku wodnym; poprzednie dotyczyły insektycydów i herbicydów [1–4]. Celem jej było prześledzenie dynamiki rozkładu karbendazymu w warunkach symulujących środowisko wody rzecznej, destylowanej i ekosystemu wodnego oraz wyznaczenie kinetyki degradacji tego związku w wodzie.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

## Badany związek

Karbendazym (MBC, BMC, karbendazol) – benzimidazol – 2-ilorbaminian metylu.

„Model rzeki” – woda rzeczna średnio zanieczyszczona BZT, około 2 mg/l  $O_2/l$  pobrana w lecie i przechowana w akwarium oświetlonym, ze stałym mieszaniem, uzupełnianym po każdorazowym poborze lub woda destylowana.

Laboratoryjny model ekosystemu wodnego w warunkach dynamicznych – woda uzdatniona na filtrze węglowym.

Wprowadzone organizmy wodne:

- rzęsa (*Lemna minor*),
- moczarka kanadyjska (*Elodea canadensis*),
- rozwielitka (*Daphnia magna*),
- ślimaki (*Physa fontinalis*),
- gupiki (*Lebistes reticulatis*).

### Metodyka

Wodę rzeczną średnio zanieczyszczoną lub wodę destylowaną, umieszczano w butlach o pojemności 1 l, mieszano ją mieszadłami wolnoobrotowymi zapewniając turbulencję zbliżoną do występującej w rzekach. Butlę oświetlano światłem jarzeniowym o natężeniu 2000 luksów, z cyklem świetlnym 8/16 h. Do wody dodawano karbenazym w stężeniach 1 i 5  $\mu\text{g/l}$ , jedna butla stanowiła kontrolę. Po obniżeniu się zawartości badanej substancji poniżej 10% – 30% początkowego stężenia, ponownie fungicyd dodawano do pozostałej wody w butli i kontynuowano test biodegradacji przez mikroflorę zaadaptowaną. Oznaczanie karbendazymu prowadzono w określonych odstępach czasowych metodą chromatografii gazowej po estryfikacji z  $\alpha$ -bromo-2, 3, 4, 5, 6-pentafluorotoluenem [15, 16]. Badania prowadzono w temperaturze około +20°C i +5°C oraz na wodzie destylowanej. Wykonano po 1–2 serie badań dla każdego stężenia.

### Laboratoryjny model ekosystemu wodnego w warunkach dynamicznych

Do każdego akwarium o pojemności 7 l wprowadzono organizmy wodne podane powyżej. Do badań stosowano 5 akwariów przeznaczając jedno z nich na próbę kontrolną, zaś do pozostałych wprowadzono badaną substancję w stężeniach 1 i 5  $\mu\text{g/l}$ . Codziennie przygotowywano świeże roztwory badanego związku, dokonując wymiany raz na dobę całej objętości akwarium [71] za pomocą pompki dozującej. Każdego dnia sprawdzano zachowanie się ryb, rozwielitek i ślimaków oraz oznaczano zawartość karbendazymu w wodach dopływających i odpływających z akwariów. Doświadczenia trwały 14 dni i po ich zakończeniu przeprowadzono badania:

- stanu fizjologicznego roślin (mikroskopowe oględziny, pomiary przyrostu masy i zawartości chlorofilu)
  - stanu fizjologicznego zwierząt (przeżywalność, biomasa i mikroskopowa ocena kondycji osobników)
  - zawartości karbendazymu w poszczególnych elementach ekosystemu (piasek, rośliny, zwierzęta).
- Karbendazym oznaczano w powyższym materiale metodą chromatografii gazowej [15–16].

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wyniki badań degradacji w „modelu rzeki” zostały przedstawione graficznie jako zależność  $c=f(t)$  i opracowane za pomocą statystyki matematycznej. Analiza przebiegu procesu rozkładu wykazała, że degradacja karbendazymu w wodzie przebiega zgodnie z równaniem kinetycznym I rzędu; w miarę upływu czasu stężenie substancji obniża się wykładniczo.

W celu omówienia kinetyki procesu rozkładu wyniki badań poddano analizie statystycznej wyznaczając współzależność między zmiennymi  $c$  i  $t$  [2, 14]. Obliczono dla badanych stężeń współczynniki korelacji oraz sprawdzono istotność korelacji za pomocą testu *t-Studenta*. Stwierdzona statystycznie zmienna korelacja

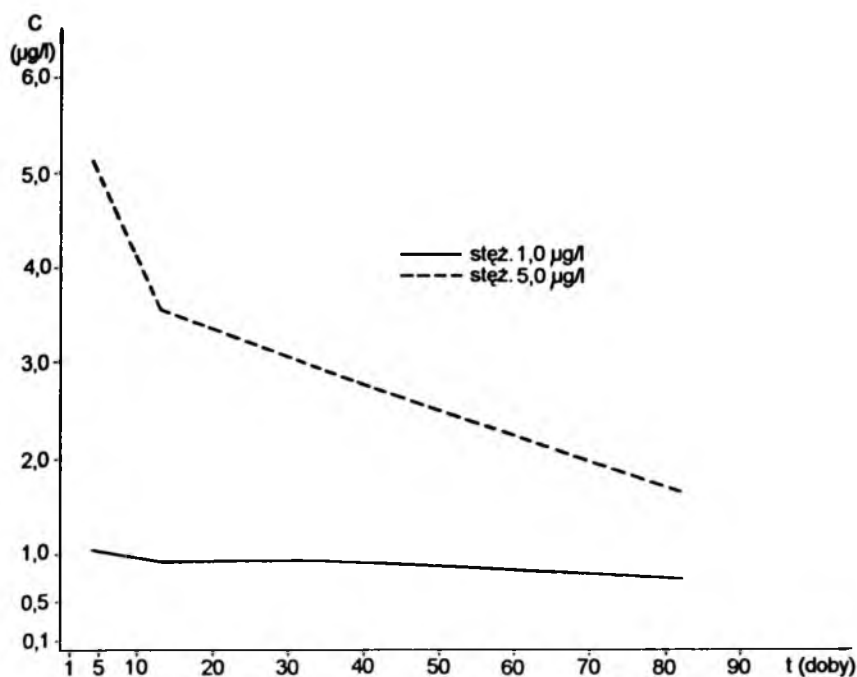
z prawdopodobieństwem 80% i wyżej upoważniała do obliczenia parametrów kinetycznych procesu rozkładu z równania I rzędu stałej szybkości rozkładu i czasu półrozkładu.

Karbendazym jest trwałym fungicydem, w wodzie destylowanej po 82 dniach badań substancji czynnej pozostawało jeszcze 32–69% w zależności od stężenia. Dynamika przebiegu procesu wskazuje na wykładniczy charakter zanikania badanego fungicydu oraz na korelację tego procesu ze stężeniem (ryc. 1). Obliczone współczynniki korelacji wynosiły – 0,935 i – 0,940 i były statystycznie istotnie znamienne. Wyznaczone z równania I rzędu czasy półrozkładu wynosiły dla stężenia początkowego 1  $\mu\text{g/l}$  – 179,38 doby i 5  $\mu\text{g/l}$  – 49,17 doby (tab. I), co wskazuje na szybszy rozkład w stężeniu wyższym.

Tabela I. Współczynniki korelacji oraz parametry kinetyczne procesu degradacji karbendazymu. Correlation coefficients and kinetic parameters of the process of carbendazime degradation.

Stężenie [ $\mu\text{g/l}$ ]	Liczba pomiarów	Współczynnik korelacji, R	Test T td	Prawdopodobieństwo dla $t_d > t_t$ , [%]	k śr. [l/d]	K [l/d]	t50 [d]
Woda destylowana – temperatura 19.1°C							
1	5	–0,9345	4,5456	98 – 99	0,00168	0,00386	179,38
5	5	–0,9402	4,7830	98 – 99	0,00613	0,01410	49,17
Model rzeki, przed adaptacją – temperatura 20°C							
1	10	–0,9689	11,0695	> 99,9	0,00316	0,00726	95,42
1	10	–0,9738	12,1227	> 99,9	0,00338	0,00777	89,24
1	20	–0,9709	17,2102	> 99,9	0,00327	0,00752	92,22
5	10	–0,9184	6,5658	> 99,9	0,00380	0,00873	79,36
5	10	–0,8597	4,7602	99 – 99,9	0,00430	0,00989	70,10
5	20	–0,8892	8,2449	> 99,9	0,00405	0,00931	74,44
Model rzeki, po adaptacji – temperatura 20°C							
1,35	3	–0,9863	5,9787	80 – 90	0,01104	0,02540	27,29
1,35	3	–0,9985	18,0714	95 – 98	0,00740	0,01702	40,73
1,35	6	–0,9859	11,7864	> 99,9	0,00922	0,02121	32,68
6	3	–0,9998	53,8304	98 – 99	0,00689	0,01586	43,71
6	3	–0,9999	71,0462	99 – 99,9	0,00852	0,01959	35,38
6	6	–0,9963	23,3419	> 99,9	0,00771	0,01772	39,11
Model rzeki, przed adaptacją – temperatura 5°C							
1	9	–0,9686	10,3039	> 99,9	0,00424	0,00975	71,12
5	9	–0,9658	9,8610	> 99,9	0,00251	0,00576	120,26
Model rzeki, po adaptacji – temperatura 5°C							
2	4	–0,9776	6,5618	95 – 98	0,00858	0,01972	35,14
6	4	–0,9937	12,5782	99 – 99,9	0,00505	0,01162	59,64

Badania rozkładu karbendazymu w wodzie rzecznej w temperaturze około 20°C wskazują podobnie jak w wodzie destylowanej na dużą trwałość tego fungicydu. Po 111 dniach doświadczeń w wodzie rzecznej utrzymywało się jeszcze 24%–38% substancji



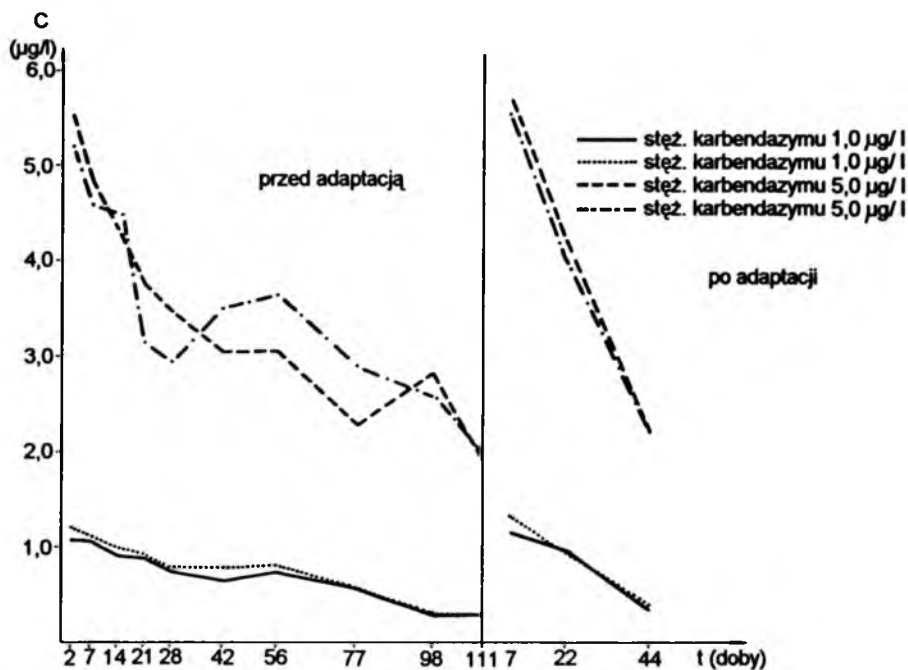
Ryc. 1. Dynamika zanikania karbendazyumu w wodzie destylowanej.  
Rate of carbendazime disappearance from distilled water.

czynnej, przy czym wyższe pozostałości stwierdzono w stężeniu początkowym  $5 \mu\text{g/l}$  (ryc. 2). Obniżenie temperatury średnio  $5,0^\circ\text{C}$  wpływało na zmniejszenie szybkości procesu degradacji tego związku w wyższym stężeniu; po 102 dobach badań pozostawało w wodzie 46,4% (ryc. 3). Szybkość rozkładu zależała podobnie jak w modelu letnim od stężenia początkowego.

Dynamika zanikania karbendazyumu w wodzie rzecznej w obu badanych temperaturach (ryc. 2 i 3) potwierdza wykładniczy przebieg procesu rozkładu. Statystycznie istotnie znamienne korelacja ( $t_d > t_t$ ) przy prawdopodobieństwie 80% – 99,9%,  $R = (-0,860) - (-0,999)$  upoważniała do obliczenia parametrów kinetycznych procesu degradacji z równania I rzędu (tal. I). Czasy półrozkładu (dla dwóch serii) w zależności od stężenia początkowego i modelu przedstawiały się następująco:

Stężenie początkowe $\mu\text{g/l}$	$t_{50}$ (doby)	
	temperatura	
	$20^\circ\text{C}$	$5^\circ\text{C}$
1,00	92,22	71,12
5,00	74,44	120,26

Widać wyraźnie, że rozkład zależał od stężenia początkowego, przy czym w temperaturze pokojowej proces zachodził szybciej w stężeniu początkowym  $5 \mu\text{g/l}$ , nato-



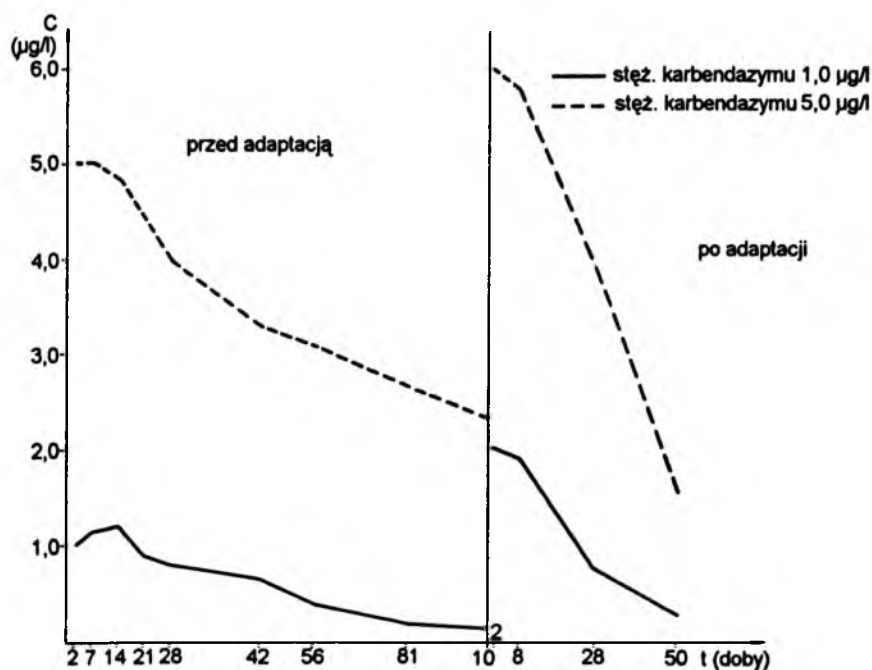
Ryc. 2. Dynamika zanikania karbendazymu w wodzie rzecznej. Model rzeki, średnia temp.  $\sim 20^{\circ}\text{C}$   
Rate of carbendazime disappearance from river water. River model, mean temperature about  $20^{\circ}\text{C}$

miast w modelu zimowym było odwrotnie. Hamujący wpływ obniżenia temperatury stwierdzono w stężeniu wyższym. Wahania w seriach wynosiły 3,2–6,6% i mieściły się w granicach błędów metody analitycznej.

Badania nad rozkładem karbendazymu w modelu rzeki po adaptacji wykazały znacznie szybszy przebieg procesu rozkładu (tab. I, ryc. 2–3). Czasy półrozkładu dla dwóch serii badań w temp. pokojowej wynosiły 27,  $29 \pm 43$ , 71 doby, zaś w obniżonej temperaturze – 35,14 – 59,64 doby i zależały od stężenia (tab. I). Wyraźny wpływ adaptacji na szybkość procesu zanotowany w badaniach potwierdzają dane piśmiennictwa [6].

Zmiany zawartości karbendazymu w wodach odpływających z ekosystemu wodnego w czasie 14 dniowej ekspozycji pokazano na ryc. 4–5. Wahania stężeń w wodach odpływających charakteryzowały współczynniki zmienności, które mieściły się w granicach 14,02–19,13% i były zależne od stężenia początkowego. Różnice w seriach doświadczeń były małe. Średnie stężenia karbendazymu wprowadzone do ekosystemu oraz w wodach odpływających kształtowały się następująco:

Średnie stężenie wprowadzane $\mu\text{g/l}$	Stężenie w wodach odpływających $\mu\text{g/l}$	
	Serie badań	
	I	II
1,04	0,89	0,88
5,08	4,59	4,67



Ryc. 3. Dynamika zanikania karbendazymu w wodzie rzecznej.

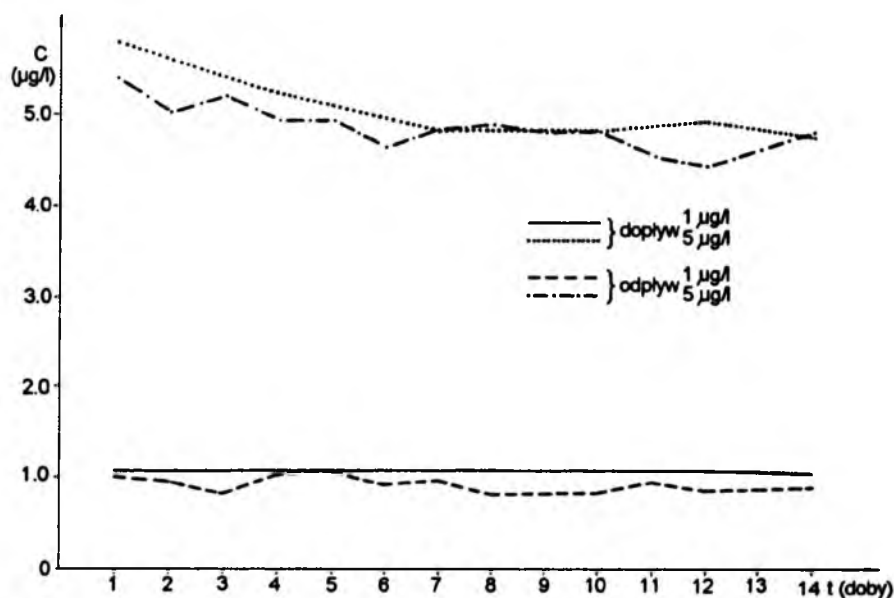
Model rzeki, średnia temp.  $\sim 5^{\circ}\text{C}$

Rate of carbendazime from river water. River model, mean temperature about  $5^{\circ}\text{C}$ .

Pozostałości karbendazymu w osadach i organizmach ekosystemu wodnego były nieduże. Średnia zawartość tego związku w moczarcie kanadyjskiej wynosiła 5,21–14,57  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , w ślimakach – 33,40–59,10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  i w gupikach 2,2–5,97  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (tab. II), przy czym większe stężenia odnoszą się do wyższego stężenia początkowego w wodzie. Współczynniki zagęszczania wahające się od 1,2 do 33,4 w ślimakach wskazują, że karbendazym był tylko nieznacznie pobierany przez ślimaki. Związek

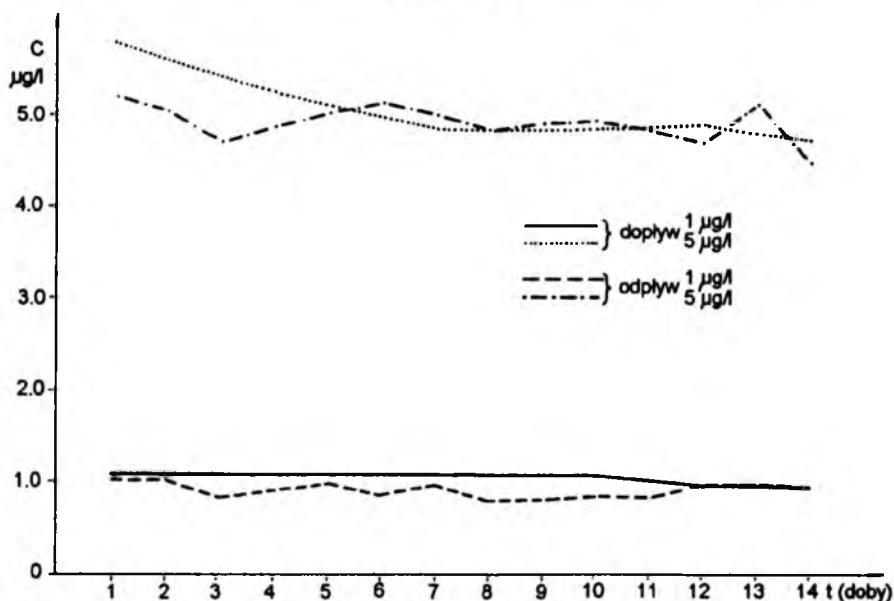
Tabela II. Biologiczne zagęszczanie karbendazymu przez organizmy wodne  
Biological condensation of carbendazime by aquatic organisms.

Herbicyd	Stężenie początkowe w wodzie [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ]	Organizm	Pozostałość w organizmach. Wart. śred. [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Współczynnik biologicznego zagęszczania
	1,00	Moczarka	5,21	5,21
	5,00	kanadyjska	14,57	2,91
Karbendazym	1,00	Ślimaki	33,4	33,40
	5,00	Ślimaki	59,1	11,82
	1,00	Gupiki	2,12	2,12
	5,00	Gupiki	5,97	1,19



Ryc. 4. Zmiany wartości karbendazymu w wodach dopływających i odpływających z ekosystemu dynamicznego (seria I i III).

Changes of carbendazime level in water inflowing and outflowing in the dynamic ecosystem (series I and III).



Ryc. 5. Zmiany zawartości karbendazymu w wodach dopływających i odpływających z ekosystemu dynamicznego (seria II i IV).

Changes of carbendazime level in waters inflowing and outflowing in the dynamic ecosystem (series II and IV)

Tabela III Wyniki badania wpływu karbendazymu na wybrane organizmy wodne ekosystemu dynamicznego (po 14 dniach ekspozycji).  
Results of the study of carbendazime effect on certain aquatic organisms in dynamic ecosystem (after 14 days of exposure).

Numer akwariów	Stężenie [ $\mu\text{g/l}$ ]	Moczarzka kanadyjska.		Ślimaki				Gupiki			
		Ciężar zielonej masy [g]		Ilość [szt.]		Ciężar [g]		Ilość [szt.]		Ciężar [g]	
		Początkowy	Końcowy	Początkowa	Końcowa	Początkowy	Końcowy	Początkowa	Końcowa	Całkowity	1-go osob.
1	1	13,268	16,911	5	5	5,290	5,078	28	28	7,852	0,280
2	1	13,092	12,438	5	5	5,026	4,925	28	28	3,573	0,128
3	5	12,911	11,037	5	5	3,776	5,280	28	28	3,202	0,114
4	5	10,527	11,141	5	5	4,428	6,120	28	28	2,481	0,088
5	kontrola	8,524	12,168	5	5	3,821	4,691	28	28	3,715	0,133



ten również słabo kumulował się w osadach dennych; stwierdzone stężenia mieściły się w zakresie 6,76–10,29  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Nie zaobserwowano przy tym korelacji między stężeniem początkowym w wodzie a ilością skumulowaną w osadach.

Stężenia 1  $\mu\text{g}/\text{l}$  i 5  $\mu\text{g}/\text{l}$  karbendazymu ekspozowane w ciągu 14 dni w ekosystemie wodnym w warunkach dynamicznych nie wywierały istotnego ujemnego wpływu na biocenozę zasiedlającą ekosystem nie spowodowały znaczącego obniżenia ciężaru zielonej masy moczarki kanadyjskiej, ślimaków i gupików ani ubytku w liczebności (tab. III).

### WNIOSKI

Badania nad rozkładem szeroko stosowanego w kraju fungicydu – karbendazymu pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Proces rozkładu w warunkach wody rzecznej przebiegał zgodnie z równaniem kinetycznym I rzędu; czasy półrozkładu w temperaturze około 20°C wynosiły 74,44–92,22 doby i zależały od stężenia początkowego. Karbendazym należy do pestycydów trwałych w wodzie.

2. Badania procesu rozkładu karbendazymu w warunkach wody destylowanej ( $t_{30}=49,7 - 179,38$  doby) nie pozwalają na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków, bowiem w wyższym stężeniu rozkład zachodził szybciej niż w wodzie rzecznej.

3. Proces rozkładu karbendazymu po adaptacji mikroorganizmów wody rzecznej do środowiska fungicydu przebiegał znacznie szybciej dla obu badanych temperatur (20°C i 5°C). Czasy półrozkładu dla temperatury pokojowej wynosiły 27,29–43,71 doby i zależały od stężenia początkowego. Obniżenie temperatury procesu rozkładu do około 5°C wpływało na hamowanie degradacji karbendazymu tylko w wyższym stężeniu początkowym.

4. Stężenia karbendazymu 1  $\mu\text{g}/\text{l}$  i 5  $\mu\text{g}/\text{l}$  ekspozowane w ekosystemie wodnym w warunkach dynamicznych w ciągu 14 dni zmniejszyły się o 14 do 19%.

5. Karbendazym nie był pobierany przez moczarkę kanadyjską i gupiki zasiedlające doświadczalny ekosystem wodny, słabo zagęszczał się w ślimakach (współczynniki kumulacji – 11,8–33,4) oraz nieznacznie kumulował się w osadach ekosystemu (6,76–10,29  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

6. Stężenia 1 i 5  $\mu\text{g}/\text{l}$  karbendazymu ekspozowane w ciągu 14 dni w ekosystemie wodnym w warunkach dynamicznych nie wywierały ujemnego wpływu na biocenozę zasiedlającą doświadczalny ekosystem.

Wyniki badań trwałości fungicydu – karbendazymu mogą być przydatne przy ustalaniu dopuszczalnych stężeń tego związku w wodach powierzchniowych oraz zostaną wykorzystane przy opracowywaniu aktów prawnych dotyczących obrotu handlowego substancji szkodliwych.

T. Bogacka

### THE BREAKDOWN OF THE FUNGICIDE CARBENDAZIM IN AQUEOUS ENVIRONMENT

#### Summary

The study of the breakdown of the fungicide carbendazim widely used in Poland was carried out under model conditions simulating the environment of river water moderately polluted, distilled water, and dynamic aqueous ecosystem. The experiments were conducted using the fungicide in

concentrations about 1 and 5 mcg/l at two temperatures – about 20°C and 5°C, and after adaptation of microorganisms to the presence of the fungicide. Taking the results of the experiment with river water the rate of the breakdown was studied, determining also the kinetic parameters of the breakdown process: rate constants and half-times of breakdown. This process agreed, as a rule, with the kinetic equation of first order and depended on the type of water, initial concentration, temperature and microflora adaptation to the environment of the tested substance.

The process of carbendazime breakdown after adaptation of the microorganisms of river water to the fungicide was occurring at a much higher rate at both test temperature and depended on the initial concentration. Temperature decrease to about 5°C inhibited the process of carbendazime degradation, but only if the initial concentration was higher. The concentrations of carbendazime in aqueous environment under dynamic conditions during 14-day exposure decreased by 14–19% and had no negative influence on the biocenosis of the experimental ecosystem. Carbendazime was not taken up by water-thyme and *Lebistes reticulata* in the experimental ecosystem, was poorly concentrated by snails and accumulated slightly in the sediments of the ecosystem.

## PIŚMIENICTWO

1. Bogacka T., Groba J.: Toksyczność chlorfenwinfosu oraz propoksuru w środowisku wodnym. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1980, 12, 2, 155–158. – 2. Bogacka T.: Kinetyka rozkładu wybranych herbicydów w środowisku wodnym. *Roczn. PZH*, 1982, 33, 281–289. – 3. Bogacka T., Wiktor J., Groba J.: Toksyczność i biodegradacja wybranych pestycydów w środowisku wodnym. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1983, 16, 145–159. – 4. Bogacka T., Trzczińska B., Groenwald M.: Toksyczność i biodegradacja atrazyny i symazyny w środowisku wodnym. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1990, 23, 27–34. – 5. Ćwiartniewska E., Prószczyńska B.: Pozostałości karbendazymu (MBC) w niektórych warzywach. *Roczn. PZH*, 1980, 31, 267. – 6. Feys J.L.: Residues of PCNB and MBC in withloof (*Circhorium intybus*). *Agricultura (Heverlee)* 1979, 27, 23–45. – 7. Graham-Bryce I.J., Nicholls P.H., Williams I.H.: Performance and uptake of some carbendazim – producing fungicides applied as seed treatment to spring barley, in relation to their physico-chemical properties. *Pest. Sci.* 1980, 1–8. – 8. Helweg Arne: Degradation and adsorption of carbendazim and 2-aminobenzimidazole in soil. *Pestic. Sci.*, 1977, 8, 71. – 9. Janutolo D.B., Stipes R.J.: Benzimidazole fungitoxicants in Virginia soils: Movement, disappearance and effect of microorganisms. *VPI-VWRRC-BUU*, 1978, 11364 pgs. – 10. Knapke R., Kita K.: The evaluation of carcinogenic effects in a toxicological longterm test. *Eur. Soc. Toxicol. Congr.* 1979, 21, 83. – 11. Lamb M.J., Lilly L.J.: An investigation of some genetic toxicological effects of the fungicide benomyl. *Toxicology*, 1980, 1, 83. – 12. Łaskota S., Raszka A.: Wpływ mankarbu na organizmy wodne. *Pestycydy*. 1988, 2, 31. – 13. Nirenberg H.J., Speakman J.B.: The pH dependence of the mutagenicity of methyl benzimidazol-2-yl carbamate (MBC) towards *Aspergillus nidulans* (Eidam) Winter and Cladoporium cucumerinum Ellis & Art. *Mutat. Res.*, 1981, 88, 53. – 14. Oktaba W.: Metody statystyki matematycznej w doświadczałnictwie., 1972, PWN Warszawa. – 15. Specht W., Winkelmann.: Gas chromatographische bestimmung. Carbendazim. *Laboratorium für Rückstandsanalytik, Hamburg*, 1980, 378, 378. – 16. Tijan G.H., Jansen J.T.: Gas-liquid chromatographic determination of thiaabendazole and methyl 2-benzimidazole carbamate in fruits and crops. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1979, 62, 769. – 17. Wild B.: Resistance of citrus green mold *Penicillium digitatum*. *Sacc. to benzimidazole fungicides*. *Diss. Abstr. Int.*, 1980 B 41, 1184. – 18. Zalecenia ochrony roślin na rok 1990/91 dotyczące zwalczania chorób, szkodników oraz chwastów uprawnych. Cz. I i II IOR Poznań, 1990.

Dn. 1994.10.05

80-252 Gdańsk, ul. Jaśkowa Dolina 29