

CODEN: FHJUDA
YU ISSN-0350-3615

ANNO MCMLXXI FUNDATA

FRAGMENTA HERBOLOGICA JUGOSLAVICA

Volumen 16, No. 1-2, 1987, Zagreb

JUGOSLAVENSKO DRUŠTVO ZA PROUČAVANJE I SUZBIJANJE KOROVA
JOURNAL OF THE YUGOSLAV WEED SCIENCE SOCIETY

Izdaje Institut za zaštitu bilja, Fakultet poljoprivrednih znanosti,
Zagreb, Šimunska cesta 25.

Published by the Institute for Plant Protection, Faculty of Agricultural Sciences,
University of Zagreb, Šimunska cesta 25.

CODEN: FHJUDA
YU ISSN-0350-3615

ANNO MCMLXXI FUNDATA

FRAGMENTA HERBOLOGICA JUGOSLAVICA

Volumen 16, No. 1-2, 1987, Zagreb

JUGOSLAVENSKO DRUŠTVO ZA PROUČAVANJE I SUZBIJANJE KOROVA
JOURNAL OF THE YUGOSLAV WEED SCIENCE SOCIETY

Izdaje Institut za zaštitu bilja, Fakultet poljoprivrednih znanosti,
Zagreb, Šimunska cesta 25.

Published by the Institute for Plant Protection, Faculty of Agricultural Sciences,
University of Zagreb, Šimunska cesta 25.

SUZBIJANJE KOROVA I OSTACI HERBICIDA U PROIZVODNJI PIRINČA

Ilija KAROV, Goran HRLEC i Elizabeta TOMEVA

IZVOD

Ispitivana je efikasnost dejstva herbicida (Sofit 240 EC, Sofit combi 4,5 G, Sofit combi 600 EC, Sofit plus 500 EC, Ordram 6 E, Basagran EC, Orizan EC i Garlozor 4 E) na korove u pirinču. Najbolju biološku efikasnost su dale kombinacije: Sofit plus 500 EC + Basagran i Sofit combi 600 EC + Basagran.

Ispitivani su ostaci herbicida u tlu, voda i pirinač, pri čemu je konstatovano da su ostaci herbicida u pirinču ispod maksimalno dozvoljenih.

Ključne reči: herbicidi, korov, ostaci, pirinač, tlo, voda.

WEED CONTROL AND HERBICIDE RESIDUES IN RICE PRODUCTION

ABSTRACT

The efficiency of herbicides activity on rice weeds and the herbicides residues in soil, water and rice has been researched.

The best biological efficiency were given by the following combinations: Sofit plus 500 EC + Basagran and Sofit combi 600 EC + Basagran.

Herbicide residues in rice are bellow the allowed maximum.

UVOD

Za posljednjih 10 godina tehnologija proizvodnje pirinča je dosta usavršena u odnosu na raniji period. Mehanizacija se koristi u svakoj fazi rada, kao i upotreba herbicida. U našoj zemlji je relativno malo autora proučavalo herbicide, a naročito ostatke herbicida u tlu u proizvodnji pirinča.

Biološka efikasnost herbicida i herbicidnih kombinacija praćena je u kontinuitetu svake godine, a 1986 g. utvrđen je globalni program istraživanja ostataka herbicida u proizvodnji pirinča. To je bila godina početka istraživanja.

MATERIJAL I METOD RADA

Ispitivanja efikasnosti herbicida obavljena su 1987 godine na ZZ "Moša Pijade" – Kočani, po blok metodi, slučajnim rasporedom parcela i u četiri ponavljanja. Upotrebjeni su herbicidi na bazi: trichlopira, bentazona, molinata, propanila i pretilahlora. Veličina elementarne parcele iznosila je 200 m². Tretiranje je obavljeno leđnom prskalicom, tip "Morava", uz utrošak rastvora 360 l/ha.

Ocene primenjenih herbicida izvršene su u dva navrata. Prva ocena je urađena 25. 6. 1987., brojanjem pojedinih korovskih vrsta po 4 kvadrata, a koeficijent efikasnosti je izračunat po Abbott. Druge ocene efikasnosti izvršene su 20. 7. 1987. godine, vizuelnom ocenom po EWRS metodi od 1–9.

Žetva pirinča obavljena je ručno 17. 10. 1987 godine, četiri kvadrata od svakog tretmana.

Hemijske analize ostataka herbicida u tlu, vode i pirinča obavljene su na Fakultetu poljoprivrednih znanosti, OOUR – Institut za zaštitu bilja u Zagrebu.

Pregled primenjenih preparata aktivnih supstanci, doza preparata i vreme primene prikazan je u Tabeli 1.

Tab. 1. Vrste i količine herbicida po varijantama.
Herbicides—Kinds and Amounts per variants.

| Br. Preparati No. Chemicals | Aktiv. materija Active ingredient | % a.m. % a.i. | Dosa Doses kg/ha | Primjena Application |
|--------------------------------|--------------------------------------|------------------|------------------------|-------------------------|
| 1. SOFIT 240 EC | pretilahlor | 24 | 3 | post emergence (1–2 |
| 2. SOFIT combi 4,5G | pretilahlor + molinat | 1,5 3 | 60 | stage of rice |
| 3. SOFIT combi 600 EC | pretilahlor + molinat | 20 40 | 4 | stage of rife |
| 4. SOFIT plus 500 EC | pretilahlor + propanil | 17 33 | 5 | stage of rice |
| 5. ORDRAM 6 E | molinar | 72 | 6 | stage of rice |
| 6. BASAGRAN EC | bentazon | 48 | 4,5 | post emergence weeds |
| 7. ORIZAN EC | propanil | 35 | 15 | post emergence weeds. |
| 8. GARLOZOR 4E | trichlopir | 61 | 2,5 | post emergence weeds. |

Određivanje pretilahlora i fenklorima (safener) izvršeno je plinskom kromatografijom uz AFID, prema metodi proizvođača. Metoda ne uključuje metabolite pretilaklora, kojih ima veći broj, jer metabolizira u tri smera kao slični kloracetanilidi (metolaklor). S obzirom da se u tolerancu propanila uključuje 3,4–dihloranilin, koristili smo metodu koja se inače koristi za određivanje fenilureja herbicida (B a u n o k, G e i s s b u e h l e r, 1968). Istovremenom hidrolizom i Bleidner ekstrakcijom, diazotacijom i pripravom

jodderivata određuje se (GLC, ECD) uz vrlo visoku osetljivost. Ta metoda je univerzalna za sve pesticide koji hidrolizom daju supstituirane aniline i, po našem mišljenju, bolja je od metode opisane u Z w e i g u (četvrta knjiga) i metode koja određuje samo propanil (L a w r e n c e, 1976). Propanil se direktno odlično detektira uz EC-detektor.

Nakon kisele hidrolize glukozida 6 i 8—hidrooksibentazona, bentazon i njegovi metaboliti su u pirinču određeni metiliranjem diazometanom, plinskom kromatografijom (AFID). U vodi je vršeno određivanje bez hidrolize.

Molinat je određen u ekstraktu vode plinskom kromatografijom uz kolibraciju sa njim i njegovim sulfoksidom, koji je na taj način uključen u rezultat (poboljšanje u odnosu na pesticide Analytical Manuel V—2). U tlu i pirinču određen je nakon derivatizacije hidrolizom nastalog heksahidroazepina sa FDNB plinskom kromatografijom uz ECD.

Triklopir je određen nakon alkalne ekstrakcije tla sa metanolom, reekstrakcije zakiseljavanjem te metiliranjem sa BF_3 (metanol reagensom, plinskom kromatografijom ECD) dobivenog estera. Uzorci voda se zasite natrijevim kloridom, podesi pH na 6 i ekstrahiraju metilenkloridom.

REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Efikasnost herbicida zavisi od vrsta i kombinacija hemijskih sredstava i od florističkog sastava korova u pirinču.

Analizom Tabele 2. uočava se da su herbicidi i njihove kombinacije ispoljili različite koeficijente efikasnosti (KE). Najveći KE prema zastupljenim korovskim vrstama u ogledu ispoljio je kombinovani herbicid Sofit plus 500 EC (5 l/ha), KE 91,7%. Najmanja efikasnost uvrđena je pri upotrebi Ordrama (6 l/ha), KE 53,8%. Kombinacija Sofit combi 600 EC (4 l/ha) + Basagran 4,5 l/ha imala je koeficijent efikasnosti 99,3%. Ista efikasnost ispoljila je i kombinacija Sofit plus 500 EC (5 l/ha) + Basagran (4,5 l/ha).

Jaku fitotoksičnost na pirinač pokazao je herbicid Garlozor 4E, što je izazvalo i smanjenje prinosa pirinča.

Posebno se izdvaja herbicid Sofit plus 500 EC, čija je efikasnost veoma dobra. Rezistentnost prema ovom herbicidu najveća je u vrste *Scirpus maritimus* (vizuelna ocena 4.), te ga zato treba koristiti u kombinaciji sa Basagran-om.

Kod ostataka propanila, molinata i bentazona u pirinču praktički nema prisutnih aktivnih tvari. Prisutni su samo metaboliti koje obuhvataju analitski postupci. Za usporedbu hlapivosti: relativna retencionna vremena na 3% — SE 30 koloni iznose: molinat 9, safener 33, aldrin 100, propanil 64 i pretilahlor 208. Bentazon je potpuno nehlapiv.

Na osnovu toga može se zaključiti da će i gubiti fenklorima iz vode hlapljenjem biti znatni i viši od propanila. Ako se pred drugo tretiranje treba ispustiti voda, tada se ne ispušta u vodotok već u rezervnu akumulaciju ili druga polja (K a r o v et al., 1984).

Tab. 2. Rezultati herbicidnog delovanja na korove, I. ocena.
Results of herbicidal effects on weeds. The first appraisal.

| Br. No. | Varijante - Variants | Doza Doses kg.l/ha | Broj na m ² - Number perm m ² | | | | | K.E.u % Coefficient efficacy % |
|---------|---------------------------------|--------------------------|---|----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|
| | | | Echinochloa crus-galli | Scirpus maritimus | Cyperus difformis | Heteranthe ra spp. | Phytotox- icity 1-9 | |
| 1. | Kontrola - Untreated | 0 | 44,5 | 38,0 | 19,0 | 8,0 | 1 | - |
| 2. | Sofit 240 EC | 3 | 1,2 | 21,0 | 2,5 | 0 | 1 | 77,4 |
| 3. | Sofit combi 4,5G | 60 | 1,5 | 14,5 | 1,0 | 0 | 1 | 84,4 |
| 4. | Sofit combi 600 EC | 4 | 0,5 | 15,0 | 2,5 | 0 | 1 | 83,5 |
| 5. | Sofit plus 500 EC | 5 | 0,5 | 8,5 | 0 | 0 | 1 | 91,7 |
| 6. | Ordram 6E | 6 | 2,0 | 29,0 | 14,5 | 5,0 | 1 | 53,8 |
| 7. | Ordram+Basagran | 6+4,5 | 2,5 | 5,0 | 2,0 | 3,0 | 1 | 88,5 |
| 8. | Orizan+Basagran | 15+4,5 | 5,0 | 5,0 | 0 | 3,0 | 1 | 88,1 |
| 9. | Sofit combi 600 EC+ Basagran | 4+4,5 | 0,2 | 0,5 | 0 | 0 | 1 | 99,3 |
| 10. | Sofit plus 500 EC + Basagran | 5+4,5 | 0,2 | 0,5 | 0 | 0 | 1 | 99,3 |
| 11. | Orizan + Garlozor | 15+2,5 | 5,0 | 4,8 | 2,0 | 2,5 | 4 | 86,9 |

Tab. 3. Rezultati herbicidnog delovanja na korove, II. ocena, po EWRS
Results of herbicidal effects on weeds. The second appraisal. EWRS class (1-9).

| Br. No. | Varijante – Variants | Doza l/ha Doses l.k/ha | Echinochloa crus-galli | Scirpus maritimus | Cyperus difformis | Heteranthera spp. | Prinos Kg/ha Average yield | Relat. prinos. Relative yield in% |
|---------|-------------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| 1. | Kontrola – Untreated | 0 | 9 | 9 | 9 | 9 | 2.650 | 100 |
| 2. | Sofit 240 EC | 3 | 1 | 6 | 1 | 1 | 5.700 | 215 |
| 3. | Sofit combi 4,5G | 60 | 1 | 6 | 1 | 1 | 5.900 | 222 |
| 4. | Sofit combi 600 EC | 4 | 1 | 6 | 1 | 1 | 5.910 | 223 |
| 5. | Sofit plus 500 EC | 5 | 1 | 4 | 1 | 1 | 6.000 | 226 |
| 6. | Ordram 6 E | 6 | 2 | 6 | 6 | 5 | 5.350 | 201 |
| 7. | Ordram+Basagran | 6+4,5 | 2 | 3 | 2 | 4 | 5.850 | 220 |
| 8. | Orizan+Basagran | 15+4,5 | 2 | 3 | 1 | 4 | 5.900 | 222 |
| 9. | Sofit combi 600 EC + Basagran | 4+4,5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 6.150 | 232 |
| 10. | Sofit plus 500 EC + Basagran | 5+4,5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 6.110 | 230 |
| 11. | Orizan + Garlozor 4E | 15+2,5 | 2 | 3 | 2 | 4 | 5.010 | 189 |

Tab. 4. Rezultati hemijske analize tlo, voda i pirinač
Soil, water and rice chemical analysis results

| Zorak – Sample | Vreme uzorkovanja Sampling time | Nađeno PPB PPB found |
|---|--|---|
| Voda u polju Field water | 30 dana nakon tretiranja 30 days after treatment | 59 molinata |
| Voda u polju Voda u polju (Field water) | 60 dana nakon tretiranja pred žetvu pirinča (Before harvest) | 17 molinata 2 molinata |
| Voda u polju Voda u polju Voda u polju | 30 dana nakon tretiranja 60 dana nakon tretiranja pred žetvu pirinča | 71 bentazona 26 bentazona 3 bentazona |
| Voda u polju Voda u polju Voda u polju | 30 dana posle tretiranja 60 dana posle tretiranja pred žetvu pirinač | 248 triklopira 162 triklopira 82 triklopira |
| Voda u polju Voda u polju | 30 dana nakon tretiranja 60 dana nakon tretiranja | 60 pretilaklora 18 fenklorima 22 pretilahlora 7 fenklorima |
| Voda u polju | pred žetvu pirinča | 1,2 pretilahlora 0,4 fenklorima |
| Voda u polju Voda u polju | 60 dana nakon tretiranja pred žetvu pirinča | 42 propanila 10 propanila |
| Voda sa polja tvornice papira (Waste water in fields coming from the paper factory) | | 12 propanila 4 molinata 2 pretilahlora 0,3 propanila |
| Voda u bunaru s. Češinovo: (Water in wells at v. Češinovo) | | 9 propanila 10 molinata |
| Voda u bunaru s. Grdovci: (Water in wells at v. Grdovci) | | |
| Tlo rižinog polja navodnjavano iz tvornice papira: (Rice fields soil irrigated with water coming from the paper factory) | | 17 propanila |
| Tlo Soil | Nakon žetve After harvest After harvest After harvest | 82 propanila 104 triklopira 29 molinata 7 bentazona |
| Sofit | After harvest | 14 pretilahlora 5 fenklorima |
| Pirinač Rice | Nakon žetve After harvest After harvest | 34 propanila 158 triklopira 6 molinata |
| Sofit | After harvest After harvest | 19 bentazona 5 pretilahlor 3 fenklorim |

DISKUSIJA

Propanil prelazi u tlu pirinčanog polja u 3,4-dikloranilin, koji dalje metabolizira. Najviša koncentracija bentiokarba u rijeci uz polja pirinča bila je 40 ppb u julu i samo 2 ppb u septembru, dok je molinata bilo dva puta više, iako se koriste u istoj dozi. Poluraspadi u tlu polja bili su ispod 11 dana za propanil i molinat, 15 dana za bentazon, od 3 do 60 dana za bentiokarb i tri puta više za parakvat (K u w a t s u k a, 1983). Ostaci 3,4-dikloramilina se dugo zadržavaju u tlu. Najvećim dijelom nalazi se u sedimentu, pri čemu daje 6–19% od korištene količine 3,3; 4,4-tetraklorazobenzena (TKAB) nakon 115 dana! Biljke pirinča su akumulirale samo 0,5% početne doze, od čega je 35–55% bilo u nevezanom obliku (I s e n s e e t a l, 1982). Nastanak TKAB iz propanila tumači se brzim nakupljanjem njegovog metabolita, za razliku od diklorfenilureja kod kojih nije nađen u tlu. Poznato je da se znatne količine propanila nalaze u tlu u obliku vezanih ostataka (73% od unešene količine, K h a n, 1980). U pirinču se također inkorporira u lignin, ali se samo 2,4% vezanih ostataka izlučuje urinom, a 76% ostaje nepromenjeno u probavi (S u t h e r l a n d, 1976). TKAB je vrlo sorptivan u tlu i može se naći tri godine nakon zadnje primjene u tlu (K e a r n e y e t a l, 1970). Iako nije nađen u zrnu pirinča, TKAB privlači veliku pažnju ekologa, jer se svrstava u snažne mutagene i karcinogene odmah iza s-TCDD-a (daje i klorakne)! Koliko je poznato, javlja se i u formulacijama propanila (do 10 ppm), te linuronu i diuronu "malih" proizvođača. Zbog toga se u budućnosti mogu očekivati određena ograničenja iako ih do sada u svetu nema. Veća pažnja se vodi o sudbini ispuštene vode sa polja pirinča, jer su ostaci kod ranijeg ispuštanja viši. Molinat, 3,4-dikloranilin i propanil su toksični kod duže ekspozicije za neke vrste riba već u koncentracijama manjim od 10 ppb (N i s h i u c h i e t a l, 1982; C a l l e t a l, 1987). To se prvenstveno odnosi na pilenje jaja riba i mlade ribe. Unatoč tome u Japanu u rijeci na području uzgoja pirinča molinat nije nađen u ribama (W a t a n a b e, I t o 1983). Međutim, propanil iskazuje negativan efekt biokoncentracije u ribama, koji je veći od 100, što je vezano uz njegov kumulativni toksički efekat, dok za alge iznosi više od 200. U lizimetrijskom ispitivanju ispriljivosti kroz tlo propanil je prodro na 1,5 m dubine 2–3 ppb a 3,4-dikloranilin u koncentraciji od 30 ppb.

Molinat je nađen i u vodi na 3,5 m dubine tla 11 ppb, a na 0,5 m dubine 430 ppb. Najviše koncentracije su nađene u drenažnim vodama u prvih mjesec dana, ali se molinat nalazio do 140 dana u njima (V e r n i č e n k o e t a l, 1979). Nakon 45 dana propanil je nađen u vodi sabirnih kanala do 20 ppb i do 5 km udaljenosti. U anaerobnom tlu se molinat znatno sporije razgrađuje.

Molinat se u biljkama pirinča intenzivno metabolizira u 16 metabolita (sedam amino-kiselina i veći broj nižih karboksilnih kiselina) tako da je 13. dan čak 11,4% cikličkog prstena prešlo u CO₂ (G r a y, 1969). Mjesec dana nakon tretiranja, iz vlažnog tla hlapljenjem (kodestilacijom sa vodenom parom) izgubi se četiri puta više molinata nego iz suhog tla na istoj temperaturi. Gubici hlapljenjem su izrazito visoki i u toku navedenog razdob-

lja iznose do 50% od korištene količine na 25°C u polju (Reed, Weierich, 1965). Visoko hlapive tvari su visoko mobilne u tlu. Zbog toga postoji povišen rizik za kontaminaciju podzemnih voda, bilo ispiranjem kroz tlo, bilo atmosferskim taloženjem oborinama (Herzel, Schmidt, 1987). Tiolkarbamati u tlu prelaze u nosioce herbicidnih delovanja mikrobiološkom oksidacijom, tj. tiolkarbamatsulfokside, manje hlapive ali izrazito isparljive. Mogu se lako pripremiti oksidacijom sa m-klorperoksibenzojevom kiselinom (Casida et al, 1974).

Bentazon je kontaktni herbicid, jer se slabo translocira preko lišća i preko korena akropetalno. To znači da najveći deo ostane u tretiranom listu. Zbog toga se za dobro suzbijanje korova zahteva dobro tretiranje. Brzo se metabolizira u lišću i korenu žita, tako da nakon 6 dana 85% ostataka u lišću i 96% u korenu pređe u polarne metabolite, od kojih se 6-hidroksibentazon uključuje u MDK i analitiku. Iz tla žito usvaja do 6%. Ostaci u zrnu iznose do 0,04% od korištene količine (Müller, Sanad, 1975).

Razgradnja u vodi pirinčanih polja je znatno brža nego u čistoj vodi zahvaljujući efektima intenzivne mikrobiološke razgradnje i isto toliko efektu fotohemijske senzibilizacije. Tako, na pr., MCPA ima fatolitički poluraspad u destiliranoj vodi 20 dana, a u vodi pirinčanih polja svega 6 dana (Sonderquist, Crosby, 1975). Unatoč tomu, mali ostaci se mogu naći nakon 2 meseca.

ZAKLJUČAK

Rezultati istraživanja ukazuju da ima izuzetnih razloga i opravdanja primena novih herbicida u kombinaciji sa već poznatim u proizvodnji pirinča.

– Kombinacija preprata Sofit combi 600 EC + Basagran, u primenjenim dozama od 4 i 4,5 l/ha i Sofit plus 500 EC + Basagran u dozama od 5 i 4,5 l/ha su pokazale svoju nesumnjivu vrednost.

– Najbolje vreme primene za Sofit sombi 600 EC i Sofit plus 500 EC je nakon nicanja pirinča, u fazi između prvog i drugog lista.

– Najuspešnije kombinacije iz ovih istraživanja treba primenjivati u široj proizvodnoj praksi.

– Najsporije opadanje ostataka u tlu i u vodi nađeno je kod triklopira. To ukazuje na njegovu sporu anaerobnu razgradnju. Ostaci ostalih herbicida u pirinču su niži od maksimalno dozvoljenih. O nalazu herbicida u pitkoj vodi ne može se dati zaključak, jer nisu utvrđene MDK za propanil, 3,4-dikloranilin i molinat (Pravilnik, Sl. 1. SFRJ 33/1987). Prema dobivenim rezultatima, ne preporuča se ispuštati vodu iz polja u vodotok u prvih 42 dana, odnosno ne preporuča se koristiti voda iz reke za uzgoj ribe. Ostaci triklopira u vodi nisu opasni za ribe, ali su u dugom razdoblju moguće štete na drugim usevima, ako se koristi voda za zalivanje.

SUMMARY

Research results show that there are exceptional reasons and justification for application of new herbicides in combination with already known ones in rice production.

The combinations of Sofit combi 600 EC + Basagran in dosages of 4 and 4,5 l/ha and Sofit plus 500 EC + Basagran in dosages of 5 + 4,5 l/ha have shown their unquestionable value.

The best period of application for Sofit combi 600 EC and Sofit plus 500 EC is after rice emergence, during the 1st and 2nd leaf stage.

The most successful combinations in this research should be checked and tested in other ecological conditions in Macedonia, too.

The slowest rate of residue disintegration in the soil and water was found with trichlopir. This shows its anaerobic disintegration. Residues of other herbicides in rice are below the allowed maximum. A conclusion about herbicides found in drinking water can't be given because the maximum allowed quantities (MAQ) for propanil, 3, 4 - dichloranilin and molinate haven't been established as yet. According to the obtained results it is not recommended to release the water from the fields in the rivers during the first 42 days of application, that is, the water in the rivers are not recommended for fish breeding. The trichlopir residues in the water are not dangerous for fish, but in long periods of time there is a possibility of damaging other crops if this water is used for irrigation.

LITERATURA

1. Baunok I., Geissbuehler H. (1968): Specific determination of urea herbiciden residues by EC Gas chromatography after hydrolysis and jodine derivate formation Bull. Environm. Contam. Toxicology 3 (1) 7-17
2. Call D. J., Poirier SH., Knuth M.L., Harting S.L. Lindberg C. A. (1987): Toxicity of 3,4-dichloraniline to fathead minnows, *Pimephales promelas*, in acute and early life-stage exposure, Bull. of Environm. Cont. and Toxicology 38 (1) 352-358
3. Casida J.E., Gray R.A., Tilles H. (1974): Thiocarbamate sulfoxides, potent selective and biodegradable herbicides, Science (USA) 184, 573-574.
4. Gray R. A. (1969): Metabolism of radioactive molinate in rice plant, Abstr. Meet. Weed. Sci. Soc. Am. 174 pp.
5. Herzel F., Schmidt, G. (1987): Flüchtigkeit herbizider thiolcarbamata aus boden, Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 39 (10) 155-158
6. Isensee A.R., Kaufman, F.D., Jones G.E. (1982): Fate 3,4-dichloraniline in a rice (*Oryza sativa*) paddy microecosystem Weed Science 30 (6) 608-613
7. Karov I., Georgieva, D. Dogazanski I., Jovanović, U. (1984): Prilog kon proučavanjeto na nekoj herbicidini kombinaciji vo orizot, Sv. 6, 147-150, Jugoslavensko savjetovanje o primjeni pesticida, Struga.
8. Kearney, P. C., Smith R. J., Plimmer J. R., Guardia F. S. (1970): Propanil and TCAB residues in rice soils, Weed Sci. 18 464
9. Khan S. U. (1980): Pesticides in the soil environment, Elsevier Sci. Publ. Co.

10. Kuwatsuka S. (1938): Fate of herbicides in flooded paddy soils, Pesticide Chem.: Human Welfare Environm. (Oxford 2, 347–354
11. Lawrence J. F. (1976): Comparison of EC–GLC, electrolytic–conductivity GLC and UV–absorption HPLC for the analysis of some herbicide in food: J. Chromatogr. Sci. 14 (12) 557–559.
12. Müller F., Sanad A. (1975): Verhalten von 14 C–bentazon in weizen, hafer und mais, predavanje na 40. Deutsche Pflanzenschutztagung u Oldenburgu.
13. Nichiuchi Y., Nishimura T., Asano K., Nakamura H. (1982): Haematological effects of long–term, Low–level exposure of carp, *Cyprinus carpio* L. to molinate herbicide. Bull. Agric. Chem. Insp. Station
14. Reed A. G., Weierich A. J. (1965): Behavior and persistence of molinate in soils, Stauffer Chem. Comp.
15. Sonderquist C. J., Crosby D. G. (1975): Dissipation of MCPA in a rice field, Pesticide Science 6, 17–33
16. Sutherland M. L. (1976): u knjizi: Bound and conjugated pesticide residues, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. No 29, 153–155 pp.
17. Verničenko A. A., Zatula A. I., Kovtun V. G. (1979): Migracija herbicidov v elementah risovih orositelnih sistem, Sovjetsko američki simpozij Tbilisi 1976, Migracija i prevraščeniija pesticidov v okružajuščeji srede, Hidrometeoizdat, Moskva.
18. Watanabe S., Ito K. (1983): Investigation on the contamination of fresh–water fish with herbicides: J. Pestic. Sci. 8, (1) 47–53.

Adresa autora – Author's addresses:

dr Ilija Karov

mr. Elizabeta Tomeva

Institut za pirinač

92300 Kočani

mr. Goran Hrlec

FPZ, OOUR Institut za zaštitu bilja

41000 Zagreb

Primljeno – Received:

10. 03. 1988