

Adsorption von Pflanzenschutzmitteln und DOC an Saugkerzen aus Glas und Keramik

Stefan Wessel-Bothe^{1*}, Stefan Pätzold², Christine Klein², Gerhard Behre¹ und Gerhard Welp²

¹ecoTech GmbH, Siemensstr. 8, D-53121 Bonn

²Institut für Bodenkunde der Universität Bonn, Nußallee 13, D-53115 Bonn

Angenommen: 17. November 1999

Zusammenfassung – Summary

Bei der Gewinnung von Bodenlösung mittels Saugkerzen können die Konzentrationen gelöster Stoffe in Abhängigkeit vom Kerzenmaterial durch Ad- und Desorptionsprozesse stark verändert werden. Zum Vergleich der bislang überwiegend üblichen Keramik-Saugkerzen mit neuartigen Saugkerzen aus Borosilikatglas wurden wässrige Lösungen von Pflanzenschutzmitteln (PSM) und DOC durch diese Kerzentypen geleitet. Dabei zeigte sich, dass die Adsorption der PSM Pendimethalin, Terbutylazin, Metolachlor und Chlortoluron (Konzentrationen: 2, 20 und 200 $\mu\text{g l}^{-1}$) an Saugkerzen aus Borosilikatglas z. T. erheblich geringer war als an Saugkerzen aus Keramik. Während bei der Perkolations durch die Keramik-Saugkerzen im Mittel 10% (1,1–31%) der Wirkstoffe adsorbiert wurden, betragen die Verluste bei den Glas-Saugkerzen im Mittel nur 3,1% (0–11%). Die Unterschiede zwischen den beiden Saugkerzentypen nahmen mit steigender Hydrophobie der PSM-Wirkstoffe und sinkender Lösungskonzentration deutlich zu. So wurden bei einer Lösungskonzentration von 2 $\mu\text{g l}^{-1}$ in den Keramik-Saugkerzen 31% des gelösten Pendimethylins adsorbiert, während die Verluste in den Glas-Saugkerzen mit 7,7% deutlich geringer waren.

Entsprechende Adsorptionstests mit bodeneigenem gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) führten zu ähnlichen Ergebnissen. Vom DOC verschiedener Bodenextrakte wurden in den Glas-Saugkerzen durchschnittlich 2,4% adsorbiert, während die Keramik-Saugkerzen bis zu 50% der gelösten organischen Substanz retardierten. Da bodeneigene gelöste organische Substanzen bedeutende Sorbenten und Carrier für Pflanzenschutzmittel darstellen, wird durch die weitgehende Neutralität des Glas-Materials gegenüber PSM und DOC die Eignung dieses Werkstoffs für die Gewinnung von Saugkerzen-Lösungen in Pflanzenschutzmittel-Studien nachdrücklich unterstrichen.

Sorption of pesticides and DOC on glass and ceramic suction cups

Suction cups are widely used for the sampling of soil solution. Due to sorption and desorption processes the concentration of dissolved substances in the samples may vary considerably depending on the material of the suction cups. In order to minimize these losses, a new glass suction cup was developed. In laboratory studies, aqueous solutions of pesticides and DOC were percolated through both types of suction cups; the concentration of pesticides and DOC in the percolates was examined. The pesticides pendimethaline, terbuthylazine, metolachlor and chlortoluron were tested at concentrations of 2, 20, and 200 $\mu\text{g l}^{-1}$. The average losses due to sorption by the suction cups were 10% (1.1–31%) for the ceramic cups and 3.1% (0–11%) for the glass cups. Sorption effects increased with increasing hydrophobicity of the pesticides and decreasing pesticide concentrations. Thus, at a concentration of 2 $\mu\text{g l}^{-1}$ ceramic cups sorbed 31% of pendimethaline compared with 7.7% in the case of glass cups.

Corresponding tests with soilborne DOC solutions yielded comparable results. Ceramic suction cups adsorbed up to 50% of the DOC input concentration, while glass cups retarded 2.4% on average. These results are especially noteworthy because soilborne dissolved organic substances are effective sorbents and carriers for pesticides. The new type of glass suction cups may help to improve the results of pesticide field studies and, in consequence, the assessment and prediction of the leaching behavior of pesticides.

Key words: suction cups / pesticides / DOC / sorption / ceramic / glass

1 Einleitung

Die Gewinnung von Bodenlösung mit Hilfe von Saugkerzen ist ein häufig genutztes Verfahren zur Beobachtung von Stoffflüssen in Böden. Aufgrund von Sorptionseffekten sind die in der Regel verwendeten Keramik-Werkstoffe für bestimmte Untersuchungsziele jedoch nur mit Vorbehalt oder überhaupt nicht einsetzbar (z.B. Grossmann et al., 1990; Wenzel et al., 1997). Inzwischen sind daher u.a. Saugkerzen aus Kunststoff erhältlich, durch deren Einsatz die Qualität von Untersuchungen im Boden gelöster

Schwermetalle erheblich verbessert werden kann (z.B. Wessel-Bothe und Brümmer, 1997).

Zur Abschätzung und zur Prognose der Mobilität von Pflanzenschutzmitteln (PSM) unter Feldbedingungen ist besonders die Erfassung der gelösten Wirkstoffanteile von großer Bedeutung (Pätzold, 1998). Saugkerzen aus Kunststoff (s.o.) stellen für solche, methodisch grundsätzlich problematischen, PSM-Studien jedoch keine Alternative zu Saugkerzen aus Keramik dar, da Kunststoffe die gelösten Wirkstoffe teilweise sehr effektiv binden (vgl. Haberhauer, 1997). Um trotz dieser Probleme auch PSM-Konzentrationen der Bodenlösung mit Saugkerzen untersuchen zu können, wurde eine Saugkerze aus porösem Borosilikatglas vom Typ 3.3 entwickelt (Fa. ecoTech GmbH, Bonn).

* Correspondence: Stefan Wessel-Bothe; Fax: 0228/614886; E-mail: ecoTech@ecoTech-Bonn.de

Die bodeneigene gelöste organische Substanz (gemessen als DOC) kann sowohl als Lösungsvermittler für PSM fungieren (z.B. Kögel-Knabner und Knabner, 1991; Brümmner et al., 1994) als auch - nach ihrer Sorption an einer Saugkerze - eine Senke für gelöste PSM-Wirkstoffe darstellen (vgl. Guggenberger und Zech, 1992). In der vorliegenden Arbeit haben wir daher die PSM-Adsorption an Saugkerzen in wässrigen Systemen untersucht und zusätzlich einen Vergleich beider Kerzentypen bezüglich ihrer DOC-Adsorption vorgenommen.

2 Material und Methoden

2.1 Saugkerzen

Die im nachfolgend beschriebenen Test geprüften Filterelemente der neuartigen Glas-Saugkerzen bestehen aus einem Borosilikatglas-Sintermaterial, diejenigen der handelsüblichen Vergleichs-Saugkerzen (P80) aus poröser Keramik. Beide Kerzentypen sind für den Feldeinsatz so konfektioniert, dass das Kanülensystem belüftet und somit vollständig entleert werden kann. Die Luftdurchtrittspunkte beider Kerzentypen liegen oberhalb von 1000 mbar. Infolge ihrer größeren Abmessungen (Durchmesser 32 mm gegenüber 20 mm bei Keramik) besitzt die Glas-Saugkerze eine höhere Wasseraufnahmekapazität.

Vor den Adsorptionsversuchen wurden die Saugkerzen mit NaOH, HCl und demineralisiertem Wasser gereinigt. Abschließend erfolgte eine Perkolatation mit ca. 100 ml rückstandsfreiem Aceton.

2.2 Pflanzenschutzmittel-Lösungen

Mit Pendimethalin, Metolachlor, Terbutylazin und Chlortoluron wurden vier Herbizid-Wirkstoffe mit sehr unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften ausgewählt (Tab. 1). Das Sorptionsverhalten der Chemikalien hängt u.a. von ihrer Polarität, der Wasser- und Fettlöslichkeit sowie der Affinität zu Huminstoffen des Bodens ab; zur Beschreibung der Sorptionsneigung können der n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (log Po/w: logarithmierter Koeffizient für die Verteilung einer Chemikalie im Zwei-Phasen-System n-Octanol und Wasser) und die Löslichkeit in Wasser (L_{H_2O}) herangezogen werden.

Tabelle 1: Kenngrößen der untersuchten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe (nach *Industrieverband Agrar e.V.*, 1990).

Table 1: Characteristics of the investigated pesticides (after *Industrieverband Agrar e.V.*, 1990).

Wirkstoff	Verteilungs- koeffizient (n-Octanol/ Wasser log Po/w)	Wasser- löslichkeit (mg l ⁻¹)	Dampfdruck	Chemische Gruppe
Pendimethalin	5,18 bei 25°C	0,3 bei 26°C	12,5 · 10 ⁻⁴ Pa ± 1,9 · 10 ⁻⁴ Pa bei 25°C	Anilinderivat
Metolachlor	3,45	530 bei 20°C	1,7 · 10 ⁻⁵ hPa bei 20°C	Acetanilid
Terbutylazin	3,04	8,5 bei 20°C	1,5 · 10 ⁻⁶ hPa bei 20°C	Chlor-Triazin
Chlortoluron	2,29	700 bei 20°C	1,7 · 10 ⁻⁷ hPa bei 20°C	Harnstoff- Derivat

Für die Perkolationsversuche wurden drei Vorlagelösungen in den Konzentrationsstufen 2, 20 und 200 µg l⁻¹ (jedes Wirkstoffs) angesetzt und mit einem Grundelektrolyt von 1,3 mM NaNO₃ versehen. Die pH-Werte der PSM-Lösungen lagen zwischen 5,6 und 6,1.

2.3 DOC-Lösungen

Zur Kennzeichnung der DOC-Adsorption an die Saugkerzen wurden DOC-Lösungen variierender Eigenschaften erzeugt. Aus einem Braunerde-Ap wurde nach *DIN V 19735* (1999) ein Bodensättigungsextrakt gewonnen. Darüber hinaus wurden je 100 g eines Braunerde-Ah und einer Weißtorfprobe mit 400 ml demineralisiertem Wasser 16 Stunden lang geschüttelt. Die Torfprobe wurde außerdem statt mit Wasser mit einer 0,1 M Na₂P₄O₇-Lösung extrahiert und anschließend 1:10 verdünnt (pH-Werte der Lösungen s. Abb. 3). Die Suspensionen wurden 15 min. zentrifugiert (2000 g), membranfiltriert (0,45 µm) und anschließend durch die Saugkerzen geleitet.

2.4 Versuchsdurchführung

Von jeder PSM-Lösung wurden jeweils 500 ml in der Reihenfolge 2, 20 und 200 µg l⁻¹ mit einer konstanten Förderrate von 10 ml min⁻¹ (entsprechend etwa 300–500 mbar Unterdruck; Abb. 1) durch je zwei Keramik- und Glas-Saugkerzen abgesaugt. Zwischen den Perkolationsdurchgängen wurde jede Kerze mit 100 ml rückstandsfreiem Aceton gereinigt, um adsorbierte PSM-Rückstände zu beseitigen.

Die gewonnenen PSM-Lösungen wurden in drei Aliquote unterteilt und die Wirkstoffe anschließend an C18-Festphasenextraktionssäulen angereichert. Nach Elution mit Aceton, Einengen bis zur Trockene und Aufnahme in Acetonitril/Wasser (80/20 v/v) erfolgte die Messung mittels HPLC und UV-Detektion.

Die DOC-Lösungen (s. 2.3) wurden ebenfalls mit Hilfe der in Abb. 1 dargestellten Vakuum-Anlage durch die Kerzen geleitet und mit Hilfe eines TOC-Analyzers auf ihre DOC-Konzentration untersucht.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Pflanzenschutzmittel-Analysen

Abbildung 2 zeigt die PSM-Lösungskonzentrationen in den verschiedenen Saugkerzen-Perkolaten im Verhältnis zu denen der jeweiligen Vorlagelösung (= Kontrolle; [Konzentration_{Saugkerzenlösung}/Konzentration_{Kontrolle}] 100).

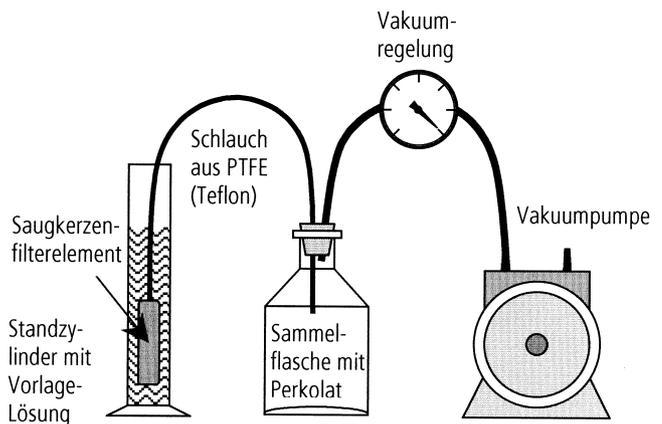


Abbildung 1: Aufbau einer Vakuumstation für die Perkolatation von Pflanzenschutzmittel- und DOC-Lösungen durch Glas- und Keramik-Saugkerzen.

Figure 1: Construction of a sampling-equipment for the percolation of pesticide- and DOC-solutions through suction cups of glass and ceramic.

PSM-Wirkstoff und Lösungskonzentration

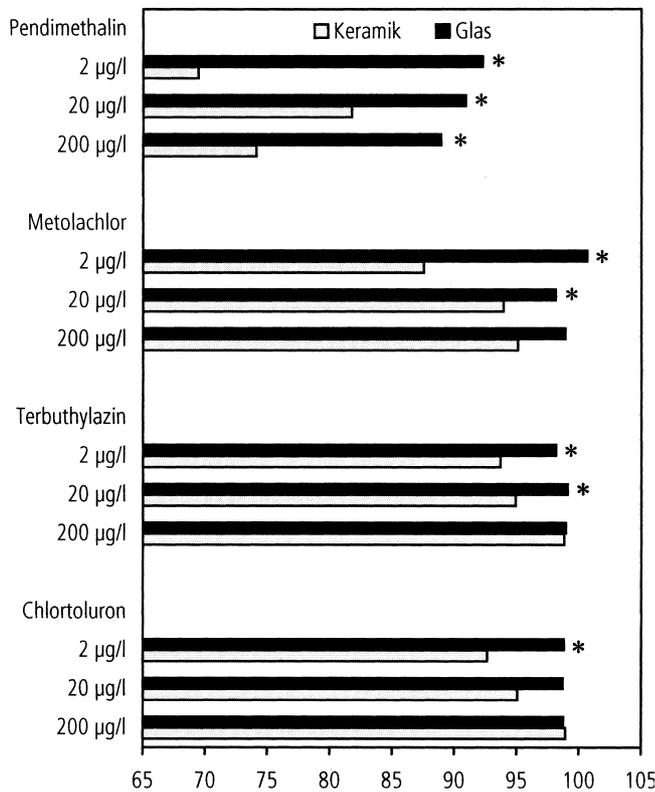


Abbildung 2: Pflanzenschutzmittel-Konzentration der Glas- und Keramikkerzen-Perkolate in % der Vorlagelösung (Vorlage = 100%; *: signifikant bei $p \leq 0,05$ (t-Test)).

Figure 2: Pesticide concentration after percolation through glass and ceramic suction cups; percentage of original solution (original = 100%; *: significant at $p \leq 0.05$ (t-test)).

Die Adsorptionsverluste bei den Glas-Saugkerzen betragen für alle vier Wirkstoffe im Mittel 3,1%, während die Lösungskonzentrationen der vier PSM bei der Perkolat durch die Keramik-Saugkerzen um etwa 10% abnehmen.

Mit sinkenden Wirkstoffkonzentrationen der Vorlagelösungen werden die adsorptionsbedingten Konzentrationsunterschiede zwischen beiden Kerzentypen größer (Ausnahme Pendimethalin, $20 \mu\text{g l}^{-1}$) und sind zunehmend auch statistisch signifikant (s. Abb. 2). Besonders deutlich sind deshalb die Unterschiede zwischen den Kerzentypen bei der niedrigsten Lösungskonzentration von $2 \mu\text{g l}^{-1}$; hier betragen die mittleren Adsorptionsverluste beim Keramik-Material etwa 14% gegenüber 2,7% bei den Glas-Saugkerzen. Lediglich bei der hohen, unter Feldbedingungen jedoch nur selten anzutreffenden Lösungskonzentration von $200 \mu\text{g l}^{-1}$ gleichen sich die Ergebnisse beider Kerzentypen - insbesondere bei Terbutylazin und Chlortoluron - wieder an. Im Bereich sehr häufig aufzufindender Lösungskonzentrationen um $1 \mu\text{g l}^{-1}$ oder darunter liegen damit zwar keine direkten Vergleichswerte vor; dennoch lassen die dargestellten Ergebnisse vermuten, dass in diesem Konzentrationsbereich die Überlegenheit der Glas-Saugkerzen noch deutlicher wird.

Auch die physikochemischen Eigenschaften der Wirkstoffe spiegeln sich in den beobachteten Adsorptionsverlusten wieder. So passiert das relativ gut wasserlösliche und verhältnismäßig polare Chlortoluron im Mittel der drei Konzentrationsstufen beide Kerzentypen mit vergleichbaren Anteilen (Keramik 96%, Glas 99%). Das schlecht wasserlösliche und unpolare Pendimethalin wird dagegen in den Keramik-Saugkerzen bis zu 31% adsorbiert, während diese Verluste in den Glas-Saugkerzen mit 7,7% deutlich geringer ausfallen (Konzentrationsstufe $2 \mu\text{g l}^{-1}$; Abb. 2).

3.2 DOC-Analysen

Abbildung 3 zeigt die DOC-Konzentrationen in den Saugkerzenperkolaten im Verhältnis zu den entsprechenden Konzentrationen in den Vorlagelösungen ($[\text{Konzentration}_{\text{Saugkerzenlösung}} / \text{Konzentration}_{\text{Kontrolle}}] \cdot 100$).

In den Keramik-Saugkerzen sind die DOC-Verluste erheblich höher als im Glas-Material. Während die mittlere DOC-Adsorption in den Glas-Saugkerzen mit 2,4% vergleichsweise gering ausfällt, werden in den Keramik-Saugkerzen bis zu 50% der gelösten organischen Substanz (DOC) zurückgehalten.

Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf PSM-Untersuchungen von besonderer Bedeutung, da mit der Adsorption von Humusstoffen am Kerzenmaterial einerseits die Gefahr einer Retardation gelöster DOC-PSM-Komplexe entsteht und andererseits die am Kerzenmaterial adsorbierte organische Substanz eine zusätzliche Senke für gelöste PSM-Wirkstoffe darstellt. Die geringe DOC-Bindung beim Glas-Material unterstützt damit ganz wesentlich die Eignung dieses Werkstoffs für PSM-Analysen.

Ergebnisse anderer Autoren mit Saugkerzen-Prototypen aus Glas bestätigen die dargestellten Beobachtungen (Long,

Art der DOC-Lösung, DOC-Konzentration und pH-Wert

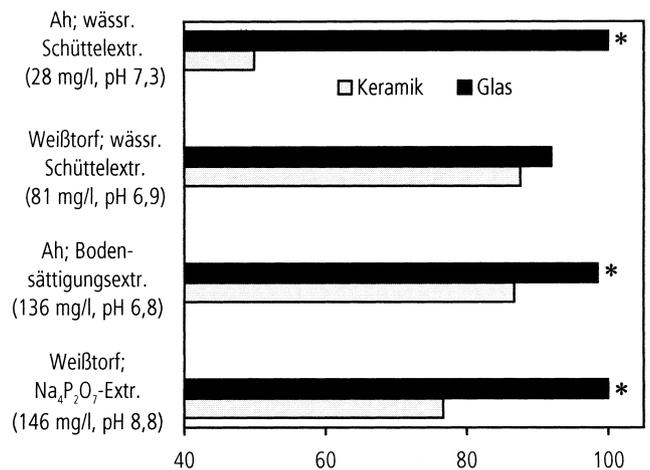


Abbildung 3: DOC-Konzentration der Glas- und Keramikkerzen-Perkolate in % der Vorlagelösung (Vorlage = 100%; *: signifikant bei $p \leq 0,05$ (t-Test)).

Figure 3: DOC concentration after percolation through glass and ceramic suction cups; percentage of original solution (original = 100%; *: significant at $p \leq 0.05$ (t-test)).

1978; *Bottcher et al.*, 1984; *Koch und Grupe*, 1992). Vor allem das in der PSM-Laboranalytik weithin eingesetzte Borosilikatglas weist folglich nach den eigenen wie auch nach den Ergebnissen anderer Autoren als Werkstoff für Saugkerzen in mehrfacher Hinsicht deutliche Vorzüge gegenüber Keramik auf.

4 Schlußfolgerungen

Beim Einsatz von Keramik-Saugkerzen für PSM-Studien werden durch Adsorptionseffekte - besonders bei unpolaren Wirkstoffen und niedrigen PSM-Konzentrationen - hohe Wirkstoffverluste verursacht. Stark betroffen ist der in der Praxis am häufigsten anzutreffende Konzentrationsbereich um $1 \mu\text{g l}^{-1}$ (vgl. *Peters et al.*, 1999). Demzufolge kann allein durch die beschriebenen Adsorptionseffekte die Nachweisgrenze der Laboranalytik unterschritten werden.

Mit dem Einsatz von Glas-Saugkerzen ist eine Möglichkeit gegeben, die Untersuchung des PSM-Verhaltens unter Feldbedingungen - z.B. im Rahmen eines PSM-Monitoring in betroffenen Gebieten (intensive Landwirtschaft, Wasserschutz, Trinkwassergewinnung) - zu verbessern. Auf diese Weise könnte die Neuentwicklung dazu beitragen, die PSM-Konzentrationen in der Bodenlösung sowie mögliche Gefährdungen des Grund- und Oberflächenwassers durch Einträge von Pflanzenschutzmitteln präziser abzuschätzen.

Literatur

- Bottcher, A. B., L. W. Miller and K. L. Campbell* (1984): Phosphorus adsorption in various soil-water extraction cup materials: effect of acid wash. *Soil Sci.* 137, 239–244.
- Brümmer, G. W., W. Pestemer, H. Dibbern und G. Welp* (1994): Verlagerungsvorgänge und ihre Modellierung. In: Ökotoxikologie von Pflanzenschutzmitteln. Sachstandsbericht/Deutsche Forschungsgemeinschaft. Hrsg. von der Arbeitsgruppe „Ökotoxikologie“ der Senatskommission zur Beurteilung von Stoffen in der Landwirtschaft. VCH, Weinheim, 82–110.
- DIN V 19735* (1999): Bodenbeschaffenheit: Ableitung von Konzentrationen im Bodenwasser aus ammoniumnitratextrahierbaren Gehalten oder Eluatgehalten; Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Beuth-Verlag, 7 S.
- Grossmann, J., M. Bredemeier and P. Udluft* (1990): Sorption of trace metals by suction cups of aluminum oxide, ceramic and plastics. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 153, 359–364.
- Guggenberger, G. and W. Zech* (1992): Sorption of dissolved organic carbon by ceramic P 80 cups. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 155, 151–155.
- Haberhauer, G.* (1997): Adsorptionsverhalten von Saugkerzenmaterialien. 7. Gumpensteiner Lysimetertagung. BAL Gumpenstein, 27–31.
- Industrieverband Agrar e.V.* (1990): Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln: physikalisch-chemische und toxikologische Daten. 2. Aufl., BLV-Verl.-Ges., München, Wien, Zürich.
- Koch, D. und M. Grupe* (1993): Schwermetall-Sorptionsverhalten einer Saugkerze aus porösem Borosilikatglas. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 156, 95–96.
- Kögel-Knabner, I. und P. Knabner* (1991): Einfluß von gelöstem Kohlenstoff auf die Verlagerung organischer Umweltchemikalien. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 63, 119–122.
- Long, L.* (1978): A glass filter soil solution sampler. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 834–835.
- Pätzold, S.* (1998): Herbizidanwendung im Obstbau - Messung und Simulation des Abbau-, Sorptions- und Verlagerungsverhaltens von Simazin und Diuron in Lössböden. *Bonner Bodenkundl. Abh.* 23, 231 S.
- Peters, B., U. Borchers und H. Overath* (1999): Simulationsmodelle zur standortspezifischen Abschätzung der Grundwassergefährdung durch Pflanzenschutzmittel. *Wasser und Boden Nr.* 1/2, 19–23.
- Wenzel, W. W., R. S. Sletten, A. Brandstetter, G. Wieshammer and G. Stingeder* (1997): Adsorption of trace metals by tension lysimeters: nylon membrane vs. porous ceramic cups. *J. Environ. Qual.* 26, 1430–1434.
- Wessel-Bothe, S. and G. W. Brümmer* (1997): Einfluss von Ad/Desorptionsprozessen und deren Kinetik auf den Stofftransport im Boden - 3. Messung und Simulation des Transportes von Stoffen unterschiedlicher Matrixaffinität in Böden aus Löss unter Freilandbedingungen. *Mitteilgn. Dtsch., Bodenkundl. Gesellsch.*, 85/I, 445–448.