Biologische Bundesanstalt
für Land- und Forstwirtschaft

Merkblatt Nr. 55, Teil I u. II Oktober 1980

Prüfung des Verhaltens von Pflanzenbehandlungsmitteln im Wasser

Erarbeitet von
Sachverständigen des Bundesgesundheitsamtes
und des Ausschusses „Boden und Wasser" des Industrieverbandes
Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel e. V.

Verhalten von Pflanzenbehandlungsmitteln im Wasser

Die Abnahme der Konzentration eines Pflanzenbehandlungsmittels in Oberflächenwasser wird durch eine Reihe von Prozessen bestimmt, wie z. B. Adsorption, Verflüchtigung, Photolyse, Hydrolyse, mikrobieller Abbau. Durch kinetische Messungen einzelner Vorgänge kann deren Bedeutung für das Schicksal des betreffenden Stoffes bestimmt und damit sein Verhalten im Wasser besser abgeschätzt werden.

Da ein verläßliches und geeignetes Test-Verfahren mit einem Modell-Oberflächenwasser unter Einschluß der biologischen Faktoren z. Z. nicht verfügbar ist, müssen notwendige Erkenntnisse über den Verbleib eines Pflanzenbehandlungsmittel-Wirkstoffs im wässrigen Milieu zunächst anhand physikalisch-chemischer Parameter eingebracht werden.

Teil I Bestimmung der hydrolytischen Stabilität

1. Einleitung

Als Verfahren für die Bestimmung der Beständigkeit einer organischen Verbindung im Wasser unter abiotischen Bedingungen bietet sich u. a. die Messung der Hydrolysestabilität ihrer verdünnten wässrigen Lösung an. Dabei muß ein pH-Bereich gewählt werden, der den natürlichen Gegebenheiten in Oberflächenwässern nahekommt. Damit der pH während der Versuche konstant bleibt, ist es unumgänglich, mit gepufferten Lösungen zu arbeiten.

Die zu prüfende Substanz wird daher bei den pH-Werten 5, 7 und 9 untersucht. Eine Toleranz von ± 0,2 muß eingehalten werden.

2. Versuchsdurchführung

2.1 Geräte und Reagenzien

- Meßkolben, 500 oder 250 ml
- Erlemeyerkolben braun oder farblos, 50 ml
- Schüttelwasserbad mit Thermostat, oder Brutschrank;
  (bei Lichtausschluß können Erlenmeyerkolben aus farblosem Glas verwendet werden)
- Geräte und Reagenzien, die für die jeweiligen Analysenmethoden benötigt werden.

Alle Geräte, die für das Ansetzen der wirkstoffhaltigen Pufferlösungen erforderlich sind, werden vor Benutzung im Trockenschrank 2 Stunden auf 180 °C erhitzt.

- Wirkstoff-Standardlösungen (Reinsubstanz), 1000 bis 10 000 µg/ml, vorzugsweise in Aceton (Alkohole nicht verwenden!)
- Pufferlösungen (siehe Tabelle 1), mit bidestilliertem Wasser angesetzt. Die Lösungen werden 20 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt; diese Behandlung wird nach mindestens 24 Stunden wiederholt.

2.2 Herstellung der gepufferten, wässrigen Wirkstofflösungen

Entsprechende Volumina der Wirkstoff-Standardlösungen werden in Meßkolben derart mit Pufferlösung verdünnt, daß einerseits die Wirkstoffkonzentration $\leqq$ 100 µg/ml beträgt, andererseits 2 % der pro Erlenmeyerkolben eingesetzten Menge analytisch noch eindeutig erfaßbar sind. Die Lösungsmittelkonzentration darf 1 % nicht übersteigen. Um eine Ausfällung von Wirkstoff aus den Lösungen zu vermeiden, sollte bei schwerlöslichen Stoffen eine Konzentration von höchstens 50 % der maximalen Wasserlöslichkeit des Stoffes gewählt werden.

Anteile von je 30 ml der so hergestellten Lösungen werden dann in die 50 ml-Erlenmeyerkolben abgefüllt und diese mit Schliffstopfen fest verschlossen.

2.3 Bestimmung des hydrolytischen Wirkstoffabbaues

Für jede pH-Stufe werden eine ausreichende Anzahl der nach 2.2 hergestellten Wasserproben bei 22 °C inkubiert. Bei Verwendung eines Brutschrankes wird der Inhalt der Gefäße mindestens einmal täglich durch Umschwenken durchgemischt. Nach geeigneten Zeitabständen werden jeweils 2 Proben zur Analyse entnommen. Die Wirkstoffkonzentration wird hierin nach dem entsprechenden Analysenverfahren bestimmt. Die Zeitabstände bis zur Probenahme richten sich nach der Stabilität des Wirkstoffes; sie sollten jedoch 30 Tage nicht überschreiten.

Die Untersuchungen können auch bei höheren Temperaturen (mindestens 2) durchgeführt werden. Die hydrolytische Stabilität bei 22 °C wird hierbei durch Extrapolation (Arrhenius-Gleichung) bestimmt. Hierzu werden die bei den erhöhten Temperaturen ermittelten Hydrolysekonstanten gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur aufgetragen [1]. Die Berechnungen inklusive der Zwischenergebnisse und Diagramme sind in diesem Fall beizufügen. Außerdem ist beim Ansetzen der Pufferlösungen zu beachten, daß deren pH-Werte temperaturabhängig sind. Für 50 und 70° C sind die korrigierten Werte der 3 vorgeschlagenen Puffer in Tabelle 1 angegeben.

2.4 Wiederfindungsrate

Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate werden Versuchsgefäße mit nach 2.2 angesetzten Lösungen unmittelbar nach deren Zubereitung analysiert. Aus der gefundenen Wirkstoffmenge wird die Wiederfindungsrate (Ausbeute) berechnet.

3. Versuchsauswertung und Darstellung der Ergebnisse

Die im Verlauf des Versuches nach 2.3 in den Gefäßen ermittelten Wirkstoffmengen werden in einer Tabelle (Formblatt BBA AP-11) den entsprechenden Inkubationszeiten gegenübergestellt und der prozentuale Anteil der jeweils verbliebenen Wirkstoffmenge bestimmt. Die letztgenannten Werte werden auf halblogarithmischem Papier gegen die Versuchszeit aufgetragen. Die hydrolytische Stabilität wird durch den Zeitpunkt charakterisiert, an dem 50 % der eingesetzten Menge hydrolysiert ist („Halbwertszeit").

4. Literaturangabe

[1] N. Burkhard, D. O. Eberle und J. A. Guth: Model systems for studying the environmental behavior of pesticides; Environmental Quality and Safety III (1975), S. 208.

Tabelle 1

Vorgeschlagene Puffersysteme für Hydrolyseversuche

Die in Spalte 3 jeweils an 2. und 3. Stelle aufgeführten Werte geben den pH an, der bei 20 °C eingestellt werden muß, damit sich beim Erwärmen der betreffenden Pufferlösung auf 50 bzw. 70 °C ein pH von genau 5, 7 oder 9 einstellt.

Puffersystem	gewünschte Endtemp. [°C]	einzustellender pH bei 20 °C
0,1 m Kaliumhydrogenphthalat	20	5,00
+ 0,05 m Natriumhydroxid	50	4,94
	70	4,83
0,071 m Kaliumdihydrogenphosphat	20	7,00
+ 0,01 m Dinatriumhydrogenphosphat	50	7,02
	70	7,05
0,1 Mol Borsäure	20	9,00
in 1 Liter 0,1 m Kaliumchlorid	50	9,25
+ 0,1 m Natriumhydroxid	70	9,37

Teil II Bestimmung der Flüchtigkeit aus Wasser

1. Einleitung

Zu den Voraussetzungen für die Bewertung des Verhaltens einer organischen Substanz im Gewässer gehören Kenntnisse über seine Verdampfbarkeit, da die Flüchtigkeit vieler Stoffe mit Wasserdampf auch bei niedrigen Temperaturen beträchtlich sein kann. Der Verflüchtigungsgrad ist sehr unterschiedlich und geht oft nicht aus der chemischen Struktur hervor. Er läßt sich jedoch aus dem Verhältnis der Sättigungskonzentration im Wasser zu der in der überstehenden Luft erkennen.

Für die Berechnung ist die genaue Kenntnis der Wasserlöslichkeit und des Dampfdrucks erforderlich. Das Verfahren birgt zwar einige Vereinfachungen und damit Ungenauigkeiten in sich, ermöglicht jedoch eine gute relativierende Einstufung eines Pflanzenbehandlungsmittel-Wirkstoffs in bezug auf seine Flüchtigkeit aus Oberflächengewässern.

2. Berechnung

Die Ermittlung der Verdampfbarkeit ist nach der folgenden Gleichung möglich [1]:

$$\frac{C_{Wasser}}{C_{Luft}} = \frac{L \cdot R \cdot T}{p \cdot M \cdot 10^6}.$$

Darin bedeuten:

C_{Wasser}: Wirkstoffkonzentration im Wasser [mg/l]

C_{Luft}: Wirkstoffkonzentration in Luft [mg/l]

L: Wasserlöslichkeit des Wirkstoffs [mg/l] bei . . . K

M: Molare Masse [g/Mol]

R: Gaskonstante; $8{,}31 \cdot 10^4 \left[\frac{ml \cdot mbar}{K \cdot Mol}\right]$

T: Absolute Temperatur (K = 273,15 + . . . °C)

p: Dampfdruck des Wirkstoffs [mbar] bei . . . K.

Die Wasserlöslichkeit und der Dampfdruck des Wirkstoffs müssen bei der gleichen Temperatur (Raumtemperatur) ermittelt worden sein.

3. Darstellung der Ergebnisse

Mit Hilfe der obengenannten Gleichung ist das Wasser/Luft-Konzentrationsverhältnis des Wirkstoffs zu berechnen. Die dazu erforderlichen wirkstoffspezifischen Daten (L, M und p) sind gesondert aufzuführen.

Wasserlöslichkeit: [mg/l] bei . . . K

Molare Masse: [g/Mol]

Dampfdruck: [mbar] bei . . . K

$$\frac{C_{Wasser}}{C_{Luft}} = \frac{L \cdot R \cdot T}{p \cdot M \cdot 10^6} = \frac{\qquad\qquad\qquad}{} =$$

4. Literaturangabe

[1] Federal Register, Vol. 40, Nr. 123, S. 268 89 (25. 6. 1975).

An die

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Abteilung für Pflanzenschutzmittel und Anwendungstechnik
Messeweg 11/12

3300 Braunschweig

Antragsteller:	eingegangen mit Schreiben vom:	Wirkstoff-Nr.:	Kenn-Nr.:

(Bitte nicht ausfüllen)

Verhalten von Pflanzenbehandlungsmitteln im Wasser

I. **Hydrolytische Stabilität**

1. Wirkstoff: .....

1.1 Präparat: .....

2. Wirkstoffkonzentration (µg/ml): .....

3. Prinzip der Analysenmethode: .....

3.1 Untere Bestimmungsgrenze (µg/l): .....

3.2 Wiederfindungsrate (%): .....

3.3 Literatur (falls unveröffentlicht, detaillierte Beschreibung der Methode als Anlage beifügen): .....

4. Konzentration des Wirkstoffs in Abhängigkeit von Versuchszeit und pH-Wert:

Versuchsdauer		pH 5			pH 7			pH 9		
Stdn.	Tage	22 °C	°C	°C	22 °C	°C	°C	22 °C	°C	°C

4.1 Halbwertszeit bei 22 °C und pH 5: ..... pH 7: ..... pH 9: .....

4.2 Abbaukurve als Anlage beigefügt ☐ ja ☐ nein

4.3 Hydrolyseprodukte (ggf. als Anlage beifügen)
in saurem Medium: .....

in basischem Medium: .....

II. **Flüchtigkeit aus Wasser**

1. Wasserlöslichkeit L: [mg/l] bei ..... K

2. Molare Masse M: [g/Mol]

3. Dampfdruck p: [mbar] bei ..... K

4. $\frac{L \cdot R \cdot T}{p \cdot M \cdot 10^6} =$

Untersuchungsstelle ..... Datum .....

Herstellung und Vertrieb: ACO DRUCK GMBH, Postfach 11 43, 3300 Braunschweig, Telefon (05 31) 5 52 36
BBA AP 12-01