

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Vorratsschutz, Berlin-Dahlem

# Sorption von Phosphorwasserstoff sowie eines Gemisches von Phosphorwasserstoff + Methylbromid durch Expeller und Extraktionsschrote

Sorption of Phosphine (PH<sub>3</sub>) and of Mixtures of Phosphine plus Methyl Bromide by Expellers and Extracted Byproducts of Oilseeds

Von F. El-Lakwah

## Zusammenfassung

Versuche über das Sorptionsverhalten verschiedener Expeller und Extraktionsschrote gegenüber PH<sub>3</sub> ergaben bei 20 °C bei einer Ausgangskonzentration von ca. 800 ppm nach einer Sorptionsdauer bis zu 72 Stunden Sorptionswerte bis zu 62% der Ausgangskonzentration (1 kg Sonnenblumenexpeller-Pellets). Der Vermahlungsgrad der Ware zeigte dabei keinen deutlichen Einfluß auf die Sorptionswerte; jedoch war die Sorption abhängig von der Höhe der Ausgangskonzentration. So wurde beispielsweise mit niedriger PH<sub>3</sub>-Konzentration (30 ppm) ein Sorptionswert von ca. 85%, mit hoher Konzentration (1600 ppm) dagegen nur ein Sorptionswert von 35% der Ausgangskonzentration gefunden. Die Abhängigkeit der Sorption von der vorgelegten Warenmenge im Begasungsraum wurde untersucht, wobei festgestellt werden konnte, daß der Sorptionsfaktor mit zunehmender Warenmenge steigt, wie es auch bei der CH<sub>3</sub>Br-Sorption der Fall ist.

Kombinationsbegasungen mit PH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>Br ergaben, daß die Sorptionswerte der beiden Gase im Gemisch praktisch genau so hoch sind wie die bei Einzelbegasungen ermittelten Werte, vorausgesetzt daß die Versuchsbedingungen identisch sind.

## Abstract

Sorption of phosphine (PH<sub>3</sub>) as well as a mixture of phosphine + methyl bromide (CH<sub>3</sub>Br) by expeller and extracted by-products of oil-seeds.

Investigations conducted in the laboratory about the sorption of PH<sub>3</sub> by various expellers and extracted by-products of oil-seeds at 20 °C with an average initial concentration of 800 ppm and a sorption time up to 72 hours showed that the sorption rate obtained for 1 kg pelleted sunflower-expeller was about 62% of the initial concentration. The sorption rate of PH<sub>3</sub> was independent on the fineness of the product, but dependent on the height of the initial concentration; for example at low PH<sub>3</sub> concentration (30 ppm) the sorption rate obtained was about 85%, at higher concentration (1600 ppm) however only 35% of the initial concentration.

The relation between the volume of the enclosure and the weight of the commodity being fumigated has shown a pronounced effect on the sorption rate of PH<sub>3</sub> by the commodity whereby the sorption rate was increased with a rise in the load-ratio, this trend was also found for the sorption of CH<sub>3</sub>Br.

Tests carried out to determine the sorption rate of PH<sub>3</sub> as well as CH<sub>3</sub>Br from mixtures of different concentrations showed that, in case the experimental conditions were the same, the sorption rate of the two gases in a combined fumigation was similar to the sorption rate obtained by the commodity with PH<sub>3</sub> as well as CH<sub>3</sub>Br alone.

## 1. Einleitung

Neben der Temperatur, Gaskonzentration, Begasungsdauer und Dichtigkeit des zu begasenden Objektes hat die Sorption

(Ad- und Absorption) der Ware einen wesentlichen Einfluß auf die Abtötungsrate der Schädlinge, weil sie die im Luftraum zwischen den Partikeln auf die Tiere wirkende Gasmenge reduziert. Deshalb sollte bei der Dosierung von Gasen die Sorptionsfähigkeit des zu begasenden Produktes berücksichtigt werden.

Untersuchungen über das Sorptionsverhalten verschiedener Expellerarten bei Methylbromidbegasung zeigten, daß die Sorption vom Vermahlungsgrad der Ware, von Temperatur und Ausgangskonzentration sowie der in einem Objekt begasten Warenmenge abhängig ist (EL-LAKWAH, 1978).

VINCENT und LINDGREN (1971) stellten fest, daß die Sorption von PH<sub>3</sub> durch Weizen und Mais bedeutend geringer war als die Sorption von CH<sub>3</sub>Br durch diese Produkte. Die Sorption beider Gase erhöhte sich mit Steigerung des Wassergehaltes der Ware bzw. mit Zunahme der Warenmenge in einem zu begasenden Raum.

ROHRLICH und MEUSER (1970) fanden beim Begasen von Weizenkörnern mit hohem Wassergehalt (>17%) mit PH<sub>3</sub>, daß die Konzentration im Luftraum der Sorptionsgefäße sehr schnell abnahm.

In dieser Arbeit wurde das Sorptionsverhalten verschiedener Expeller und Extraktionsschrote bei Begasungen mit PH<sub>3</sub> bzw. einem Gemisch aus PH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>Br untersucht.

## 2. Material und Methode

Die Versuche wurden in einer Kreislauf-Sorptionsapparatur mit einem Gesamtvolumen von 13,4 l durchgeführt (siehe EL-LAKWAH, 1978; sowie Abb. 1). PH<sub>3</sub> wurde in einem 20-Liter-Vorratsgefäß aus Phostoxin®-Pellets entwickelt. Zur Grobeinstellung der Konzentration wurden PH<sub>3</sub>-Prüfröhrchen benutzt. Das CH<sub>3</sub>Br wurde flüssig mit einer tiefgekühlten Hamilton-Spritze eidosiert. Die Überwachung der PH<sub>3</sub>- bzw. CH<sub>3</sub>Br-Konzentrationen in der Sorptionsapparatur erfolgte gaschromatographisch, und zwar zu Versuchsbeginn, nach 6, 24, 48 und 72 h (nach NOACK, REICHMUTH u. EL-LAKWAH, im Druck).

## 3. Untersuchungsergebnisse und Diskussion

### 3.1. Sorption von PH<sub>3</sub> durch verschiedene Produkte bei 20 °C

Die Sorption von PH<sub>3</sub> für verschiedene Warenarten wurde bei einer durchschnittlichen Ausgangskonzentration von 800 ± 50 ppm (1,13 ± 0,10 mg PH<sub>3</sub>/l) sowie einer Sorptionsdauer bis zu 72 Stunden untersucht. In den Versuchen wurde je 1 kg pelletierte, grob- und feingemahlene Ware verwendet. Die dabei gefundenen Sorptionswerte sind in der Tab. 1 zusam-

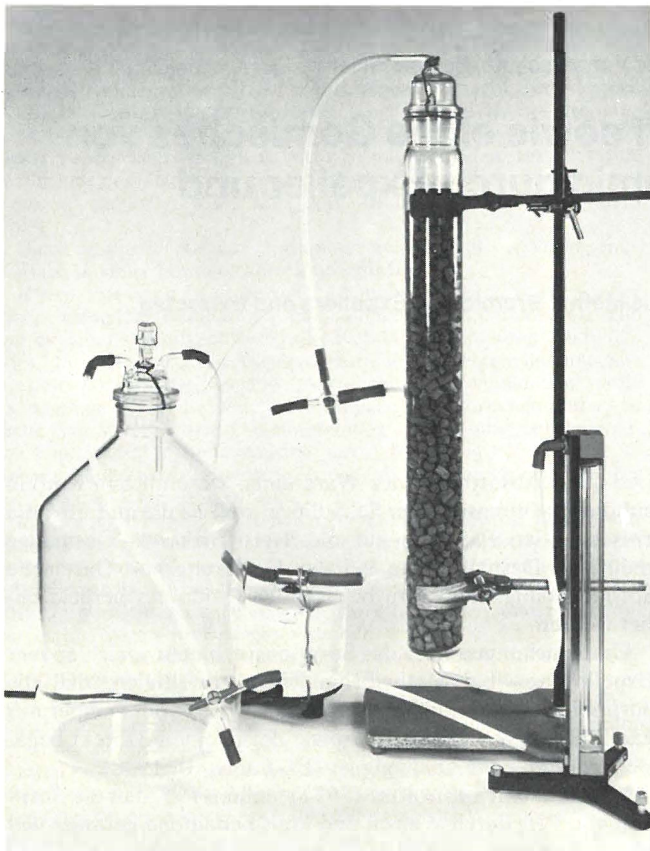


Abb. 1. Versuchsanlage.

mengestellt; eine graphische Darstellung dieser Ergebnisse zeigt Abb. 2. Daraus ist zu ersehen, daß während der zur Zeit bei Praxisbegasungen üblichen Einwirkungszeit von 72 h Sorptionswerte bis zu 62% der Ausgangskonzentration bei Sonnenblumenexpeller (pelletierte Ware) festgestellt wurden.

Tabelle 1. Sorption von  $\text{PH}_3$  in Prozent bei einer Ausgangskonzentration von  $800 \pm 50$  ppm ( $1,13 \pm 0,10$  mg/l) bei  $20^\circ\text{C}$ 

Produkt	Fett- gehalt %	Wasser- gehalt %	Sorbiertes $\text{PH}_3$ in %			
			Sorptionzeit in Stunden			
			6	24	48	72
Feingemahlene Ware (0,5–2 mm)						
Maiskeimschrot	1,4	12,2	16	40	49	57
Palmkernexpeller	19,1	9,9	17	32	44	55
Grobgemahlene Ware (2–8 mm)						
Baumwollsaatexpeller	5,7	7,5	19	40	50	58
Maiskeimschrot	1,4	12,2	17	39	47	56
Tucumschrot	0,7	9,1	19	41	51	59
Pelletierte Ware						
Erdnußschrot	1,6	8,9	15	31	42	51
Kokosschrot	1,7	9,9	17	35	46	56
Maiskeimschrot	1,4	12,2	18	36	48	57
Sonnenblumenexpeller	12,0	18,6	20	43	53	62
Getreide						
Weizenkörner	–	11,6	11	20	25	29

Anmerkung: Die Standardabweichung (S.E.) für die Sorptionswerte beträgt 6–12%, die vorgelegte Warenmenge 1 kg

Der Sorptionswert bei Weizenkörnern beträgt dagegen nur 29%. Nach 72stündiger Einwirkungszeit konnten keine deutlichen Unterschiede zwischen den Sorptionswerten von grober, feiner und pelletierter Ware nachgewiesen werden, woraus geschlossen werden kann, daß der Vermahlungsgrad der eingesetzten Expeller und Extraktionsschrote keinen wesentlichen Einfluß auf die Sorption bei  $\text{PH}_3$ -Begasungen hat. Eine pelletierte Ware mit einem hohen Wassergehalt (Sonnenblumenexpeller mit 18,6%) ergab einen größeren Sorptionswert als eine feingemahlene mit einem niedrigeren Wassergehalt (Palmkernexpeller mit 9,9%), was die Befunde anderer Autoren bestätigt (Vincent und Lindgren, 1971; Röhrlich und Meuser, 1970). Der Verlauf der Sorptionskurven läßt erkennen, daß die von 1 kg Ware sorbierte  $\text{PH}_3$ -Menge mit steigender Sorptionsdauer zunimmt, wobei sich selbst nach 72stündiger Versuchsdauer ein Gleichgewicht nicht einstellte. Im allgemeinen betrug dabei der Sorptionswert nach 6stündiger Versuchsdauer ca. 1/3 des 72 h-Wertes. Diese nach 6 h festgestellten Sorptionswerte sind generell bedeutend geringer als die gefundenen Werte bei  $\text{CH}_3\text{Br}$ -Begasungen. Im Gegensatz dazu stellte sich bei  $\text{CH}_3\text{Br}$ -Begasungen bereits nach 72 h ein Gleichgewicht ein. Der Verlauf der  $\text{PH}_3$ -Sorptionkurve deutet darauf hin, daß möglicherweise nicht nur eine physikalische Sorption, sondern auch eine Chemisorption erfolgt sein könnte, wobei das Gas womöglich direkt oder indirekt einer Oxydation ausgesetzt war. Eine Umsetzung des Phosphins an verschiedenen Produkten ist von mehreren Autoren berichtet worden (BERCK, 1968; TKA-CHUK, 1972; MEUSER, RAJANI und SUCKOW, 1977).

### 3.2. Sorption von $\text{PH}_3$ in Abhängigkeit von der Höhe der Ausgangskonzentration

Die Beziehung zwischen Ausgangskonzentration und sorbiertem  $\text{PH}_3$  in % ist in Abb. 3 veranschaulicht für 1 kg Palmkernexpeller (feingemahlen) bei  $20^\circ\text{C}$  nach 24-, 48- und 72stündiger Sorptionsdauer.

Eine Senkung der Ausgangskonzentration von 1600 auf 30 ppm führte zu einer merklichen Erhöhung der Sorptionswerte, und zwar nach 72 h von 35 auf fast 85% der Ausgangskonzentration.

### 3.3. Sorption von $\text{PH}_3$ in Abhängigkeit von der vorgelegten Warenmenge im Begasungsraum

Abb. 4 zeigt den Einfluß der vorgelegten Warenmenge (0,25; 0,50; 1,0 und 2,0 kg feingemahlener Palmkernexpeller) auf den Konzentrationsverlauf des  $\text{PH}_3$  während einer Sorptionsdauer von 72 h bei einer Ausgangskonzentration von  $400 \pm 30$  ppm, woraus ersichtlich ist, daß der Sorptionsfaktor mit zunehmender Warenmenge steigt; er beträgt bei 0,25 kg Ware nur 26%, bei 0,5 kg 40%, bei 1 kg 58% und bei 2 kg fast 70% der Ausgangskonzentration. Das Vorhandensein größerer Warenmengen führt zu einer stärkeren Erniedrigung der  $\text{PH}_3$ -Konzentration im freien Raum der Sorptionsapparatur und damit zu einer Senkung des CT-Wertes, wodurch der Abtötungserfolg des Gases z. B. bei maximal beladenen Räumen gegenüber teilbeladenen negativ beeinflusst werden könnte.

### 3.4. Sorption eines Gemisches von $\text{PH}_3$ + $\text{CH}_3\text{Br}$ durch Palmkernexpeller in Abhängigkeit von der Konzentrationshöhe

Tab. 2 und Abb. 5–8 zeigen die Gassorption bei einer Kombinationsbegasung mit  $\text{PH}_3$  +  $\text{CH}_3\text{Br}$  von 1 kg Palmkernexpeller (feingemahlen) mit unterschiedlicher Konzentrationshöhe bei  $20^\circ\text{C}$  nach verschieden langer Begasungszeit. Die bei 1 kg

Abb. 2. Sorption von  $\text{PH}_3$  in % der Ausgangskonzentration ( $800 \pm 50 \text{ ppm} \cong 1,13 \pm 0,10 \text{ mg/l}$ ) bei verschiedenen Warenarten während einer Sorptionsdauer von 72 h bei  $20^\circ\text{C}$ . Ladefaktor: 1 kg Warenprobe in 13 l Begasungsraum.

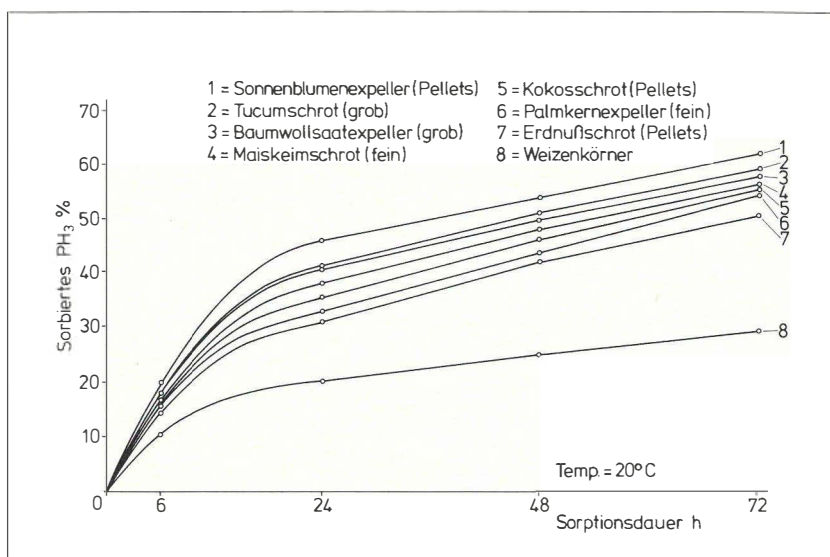


Abb. 3. Einfluß der Ausgangskonzentration auf die Sorption von  $\text{PH}_3$  in % bei  $20^\circ\text{C}$  (1 kg Palmkernexpeller, feingemahlen) nach 24, 48 und 72 h Sorptionsdauer.

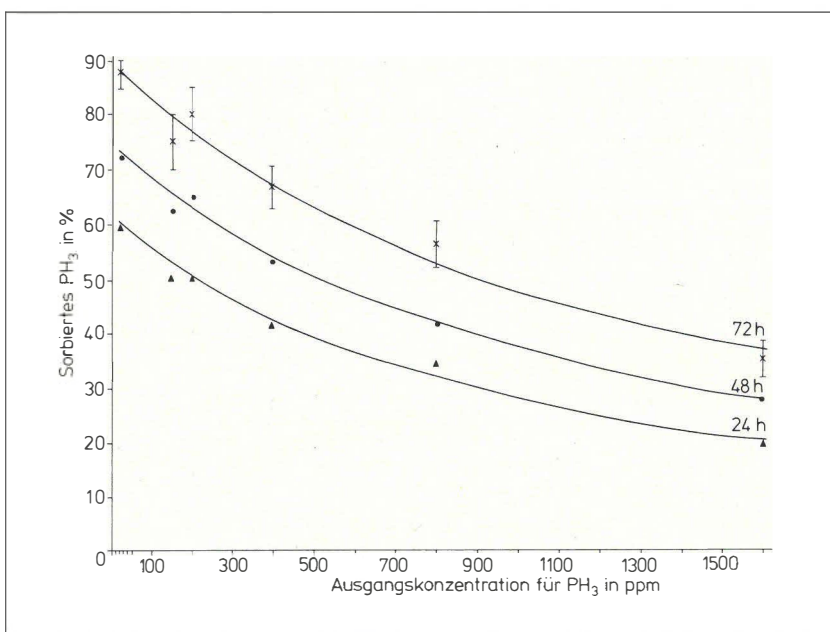
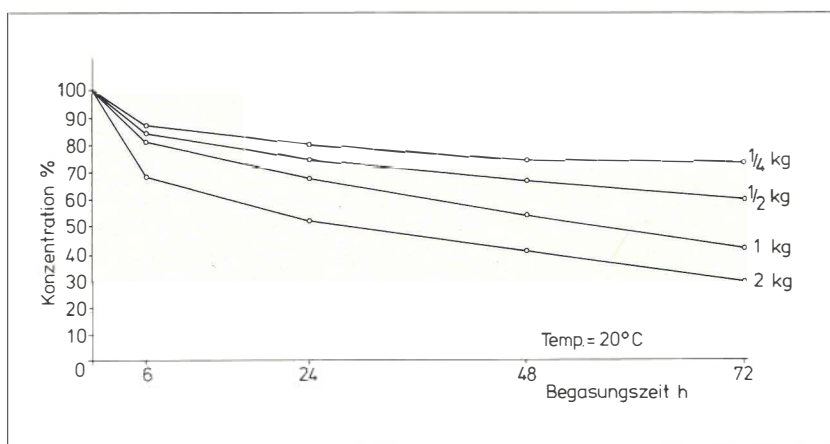


Abb. 4. Einfluß der vorgelegten Warenmenge auf den Konzentrationsabfall von  $\text{PH}_3$  bei  $20^\circ\text{C}$  (Palmkernexpeller feingemahlen, Ausgangskonzentration =  $400 \pm 30 \text{ ppm}$ , Sorptionsdauer = 72 h).



Wäre ermittelten Sorptionswerte für  $\text{PH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{Br}$  in Einzelbegasungen sind praktisch identisch mit den Sorptionswerten der beiden Gase im Gemisch, vorausgesetzt daß die Versuchsbedingungen gleich sind. Deutlich zu sehen ist, daß

Gemische mit sehr niedrigen  $\text{PH}_3$ -Konzentrationen höhere relative Sorptionswerte für dieses Gas aufweisen als solche mit hohen  $\text{PH}_3$ -Konzentrationen (siehe auch 3.2).

Aus den Versuchsergebnissen kann geschlossen werden,

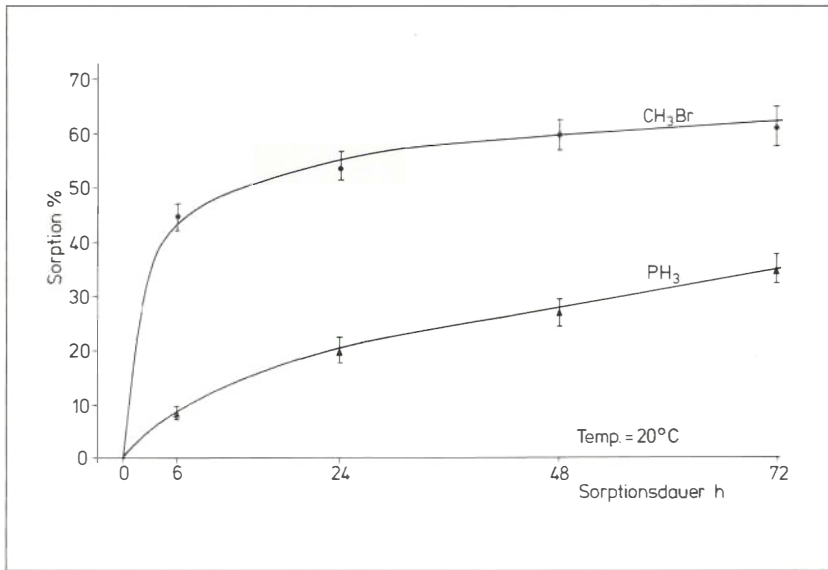


Abb. 5. Sorption eines Gemisches von 1600 ppm  $\text{PH}_3$  + 16,6 mg/l  $\text{CH}_3\text{Br}$  durch 1 kg Palmkernexpeller (feingemahlen) bei 20 °C.

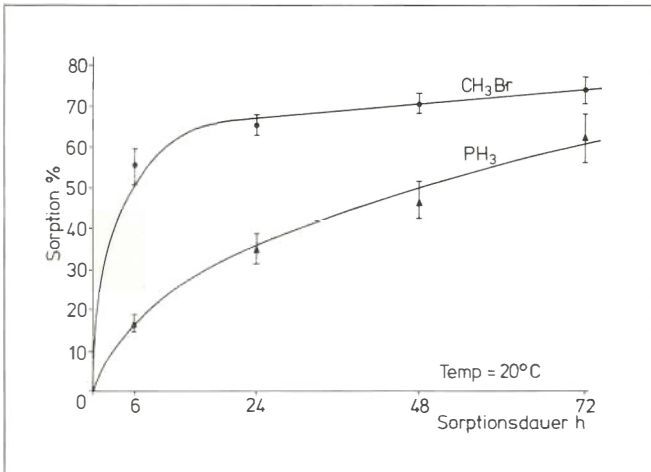


Abb. 6. Sorption eines Gemisches von 800 ppm  $\text{PH}_3$  + 5,5 mg/l  $\text{CH}_3\text{Br}$  durch 1 kg Ware (Palmkernexpeller, feingemahlen) bei 20 °C.

Tabelle 2. Sorption verschiedener  $\text{PH}_3/\text{CH}_3\text{Br}$ -Gemische durch Palmkernexpeller bei 20 °C

Ausgangskonzentration des Gemisches	Sorption in Prozent nach				
	6 h	24 h	48 h	72 h	
1600 ppm $\text{PH}_3$ + 16,6 mg $\text{CH}_3\text{Br}/\text{l}$	a)	8	20	28	35
	b)	43	55	60	63
800 ppm $\text{PH}_3$ + 5,5 mg $\text{CH}_3\text{Br}/\text{l}$	a)	16	35	48	60
	b)	51	66	71	73
200 ppm $\text{PH}_3$ + 1,2 mg $\text{CH}_3\text{Br}/\text{l}$	a)	17	53	70	80
	b)	53	69	76	79
150 ppm $\text{PH}_3$ + 13,4 mg $\text{CH}_3\text{Br}/\text{l}$	a)	14	38	55	70
	b)	45	58	64	69
30 ppm $\text{PH}_3$ + 4,2 mg $\text{CH}_3\text{Br}/\text{l}$	a)	22	54	72	86
	b)	53	69	73	76

a) = Sorptionswerte für  $\text{PH}_3$   
 b) = Sorptionswerte für  $\text{CH}_3\text{Br}$

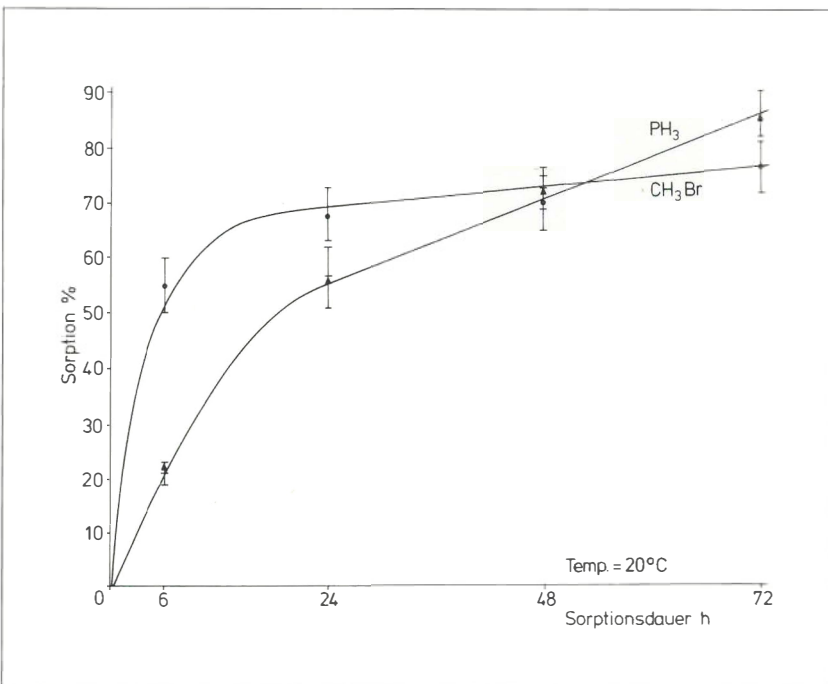


Abb. 7. Sorption eines Gemisches von 30 ppm  $\text{PH}_3$  + 4,2 mg/l  $\text{CH}_3\text{Br}$  durch 1 kg Palmkernexpeller (feingemahlen) bei 20 °C.

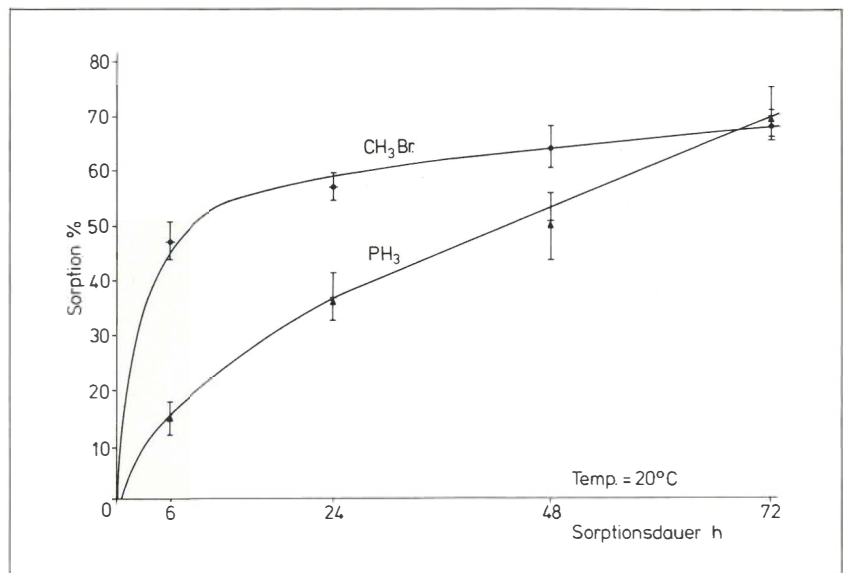


Abb. 8. Sorption eines Gemisches von 150 ppm  $\text{PH}_3$  + 13,4 mg/l  $\text{CH}_3\text{Br}$  durch 1 kg Palmkernexpeller (feingemahlen) bei 20 °C.

daß die Sorption von  $\text{PH}_3$  durch Expeller und Extraktionsschrote unabhängig vom Vermahlungsgrad, aber abhängig von der Ausgangskonzentration und der zu begasenden Warenmenge im Begasungsraum ist. Die von VINCENT und LINDGREN, 1971; ROHRLICH und MEUSER, 1970, festgestellte Abhängigkeit vom Wassergehalt des Produktes konnte ebenfalls beobachtet werden. Für die praktische Anwendung von  $\text{PH}_3$  zur Begasung beladener Objekte ist von Bedeutung, daß maximale Füllung des Begasungsobjektes mit Ware sowie niedrigere  $\text{PH}_3$ -Ausgangskonzentrationen zu höheren relativen Sorptionswerten führen als Begasungen von teilbeladenen Räumen mit hohen  $\text{PH}_3$ -Konzentrationen.

Unter diesem Gesichtspunkt ist die zur Zeit bei der Zulassung von Phosphorwasserstoff entwickelnden Präparaten gewählte Bezugsgröße auf die Dosierung unzureichend. Statt einer auf den Laderaum bezogenen Dosierungsangabe sollte besser eine Angabe gewählt werden, die sich auf die Warenmenge bezieht. Bei extrem geringem Ladefaktor sollte noch ein Zuschlag für den Leerraum erfolgen.

#### Literatur

- BERCK, B. (1968): Sorption of phosphine by cereal products. *J. Agr. Food Chem.* **16**, (419–425).
- EL-LAKWAH, F. (1978): Untersuchungen über das Sorptionsverhalten verschiedener Expeller und Extraktionsschrote bei Methylbromidbegasung. *Nachrichtenbl. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienstes.* **30**, (1), (1–7).
- MEUSER, F., RAJANI, CH. und SUCKOW, P. (1977): Sorption von Phosphin durch Weizenkörner und Weizenkeime in Abhängigkeit von den Begasungsbedingungen. *Die Mühle und Mischfuttertechnik*, **30**, (435–438).
- NOACK, S., REICHMUTH, C. und EL-LAKWAH, F.: Zur gaschromatographischen Bestimmung von Methylbromid neben Phosphin in Luft. *Zeitschrift für Analytische Chemie* (im Druck).
- ROHRLICH, M. und MEUSER, F. (1970): Untersuchungen an mit Phosphorwasserstoff begastem Getreide, III. Biochemische Aspekte der Phosphinbegasung. *Getreide und Mehl.* **20**, 1–8, 13–16.
- TKACHUK, R. (1972): Phosphorus residues in wheat due to phosphine fumigation. *Cereal Chem.* **49**, (258–267).
- VINCENT, L. E. und LINDGREN, D. L. (1970): Comparison of the sorption of hydrogen phosphide, methyl bromide, ethylene dibromide, and hydrocyanic acid by wheat and corn of different moisture contents and load factors. *J. econ. Ent.* **64**, (1), (122–123).