

Nachweis der Pflanzenschutzmittelverteilung bei der Pillierung von Zuckerrübensaatgut in einem Wirbelschichtreaktor mit Hilfe einer radiometrischen Tracermethode

Chem.-Ing. H. Fuchs, Forschungszentrum für Mechanisierung der Landwirtschaft Schlieben/Bornim der AdL der DDR
Dipl.-Landw. J. Pflaumbaum, KDT, Ingenieurbüro der VVB Saat- und Pflanzgut Quedlinburg

1. Aufgabe

Bei der industriemäßigen Zuckerrübenproduktion soll durch Einzelkornablage ein hoher Pflanzenaufgang gesichert werden. Maßgeblich beeinflusst wird der Pflanzenaufgang durch:

- Saatgutqualität
- Güte der Bodenbearbeitung
- Ablagequalität der Sämaschine [1]
- Verhinderung des Einflusses von pilzlichen und tierischen Schaderregern.

Durch Pillierung des Saatgutes nach dem neuentwickelten Verfahren wird eine für die Einzelkornsämaschine optimale Form erreicht und die Voraussetzung zur plazierten Anlagerung von Pflanzenschutzmitteln (PSM) gesichert. Technisch realisiert wurde die Pillierung im vorliegenden Fall mit einem neuentwickelten und als Pilotanlage realisierten Wirbelschichtreaktor. Das pillierte Samenkorn erhält im Reaktor mehrere Hüllschichten aus definierten Materialien in Verbindung mit einem Bindemittel, wobei als Pflanzenschutzmittel (PSM) innen das Fungizid mit dem Wirkstoff Thiram und außen das Insektizid mit dem Wirkstoff Carbofuran angelagert wird.

Die Aufgabe bestand darin, unter Anwendung einer radiometrischen Untersuchungsmethode die Verteilung der PSM auf Einzelkörnern bei unterschiedlichen Chargengrößen zu ermitteln. Grundlage war die Erarbeitung eines Verfahrens zur gleichmäßigen radioaktiven Markierung beider PSM. Daneben sollen PSM-Konzentrationen im Abwasser und in der Abluft abgeschätzt werden.

2. Methode

Beide PSM (Thiram, Carbofuran) werden mit Hilfe des für derartige Untersuchungen besonders geeigneten radioaktiven Nuklids Au-198 gleichmäßig markiert und im normalen Produktionsprozeß in den Wirbelschichtreaktor zudosiert. Nach der Entleerung des Reaktors werden aus dem Endprodukt Proben entnommen, von denen Einzelkörner zur Aktivitätsmessung gelangen. Jede Einzelmessung hat die gleiche Aussage wie eine

chemische Analyse – eine Vergleichsmessung gestattet die absolute Konzentrationsangabe. Ebenso werden durch Vergleichsmessungen absolute PSM-Gehalte im Abwasser und in der Abluft aus dort entnommenen Einzelproben ermittelt.

Zur Aktivitätsermittlung dient ein Szintillationsdetektor, der zur Minderung der Umgebungsstrahlung in einer Bleikammer angeordnet ist, in Verbindung mit einem Kernstrahlungsmeßgerät und einem Ergebnisdruker. Mit den gleichen Geräten werden in direkter Messung Rücklaufzeiten abgeaugter und im Kreislauf geführter PSM-Mengen abgeschätzt.

Die PSM mit den Wirkstoffen Thiram und Carbofuran liegen flüssig in Form einer stabilen Suspension vor, die noch das Suspensionsmittel und Zusatzstoffe (Lösungsvermittler) enthalten. Durch das speziell entwickelte radioaktive Markierungsverfahren wird gewährleistet, daß > 80% der eingesetzten Aktivität an die Wirkstoffe angelagert sind. Wäre das nicht der Fall, würden durch Nachweis der gesamten flüssigen Phase zu gute Ergebnisse vorgetäuscht.

3. Auswerteverfahren

Zur genauen Kennzeichnung statistischer Verteilungen ist eine große Anzahl von Einzelanalysen erforderlich. Als Maßzahl für die Streuung von n Einzelwerten x_i um die mittlere Aufwandmenge an PSM \bar{x} wird die prozentuale Standardabweichung $S\%$ (Variationskoeffizient) herangezogen:

$$S\% = \frac{100}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Dabei schwanken maximal 95% aller Einzelwerte im Bereich $\pm 2\%$ um den Mittelwert [2]. Beizmittel- und PSM-Verteilungen auf Einzelkörnern sind meist durch relativ hohe Variationskoeffizienten gekennzeichnet. Deshalb wird eine Klassierung der Einzelwerte mit einer Klassenbreite von 10% durchgeführt.

4. Ergebnisse

Die vorliegenden Ergebnisse wurden aus etwa 1500 Einzelmessungen berechnet und haben daher eine hohe statistische Aussage-sicherheit. Die erhaltenen Variationskoeffizienten liegen bei den einzelnen Versuchen mit wechselnder Chargenmasse und unterschiedlich markiertem PSM zwischen 20% und 40% (Tafel 1).

Für eine mittlere Verteilung, gekennzeichnet durch einen $S\%$ -Wert von 29,3%, soll stellvertretend für alle Versuche gezeigt werden, daß die Klassierung der Einzelwerte annähernd einer Gauß-Verteilung entspricht (Bild 1). In den realisierbaren Durchsatzgrenzen liegt im Wirbelschichtreaktor kein gesicherter Einfluß auf die Verteilqualität vor. Nicht nachweisbar ist auch ein Unterschied zwischen der Thiram- und der Carbofuranverteilung. Bei allen Versuchen bleibt die PSM-Konzentration über der Entleerungszeit des Reaktors konstant. Daraus und aus den Klassierungsergebnissen wird abgeleitet, daß im Wirbelschichtreaktor praktisch kaum unerwünschte Nebeneffekte auftreten.

Die mittlere Aufwandmenge je Einzelkorn, ermittelt durch Vergleichsmessungen und Massebilanzen, beträgt $0,26 \mu\text{l}$ beim PSM mit dem Wirkstoff Thiram und $0,8 \mu\text{l}$ beim PSM mit Carbofuran. Die untere Nachweisgrenze liegt beim realisierten Aktivitätseinsatz etwa um den Faktor 20 tiefer.

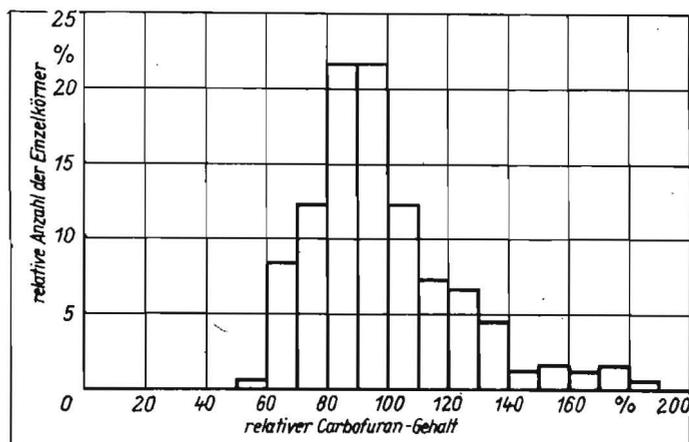
Aus Gründen des Strahlenschutzes stellt die für diese Versuche durch das Staatliche Amt für Atomsicherheit und Strahlenschutz genehmigte Gesamtaktivität die Obergrenze dar. Deshalb ist im Hinblick auf weitere Versuche, auch an größeren Anlagen, eindeutig die Beziehung zwischen Verteilgenauigkeit und Probengröße erfaßt worden (Bild 2). Im Bereich von 1 bis 5 g Einwaage kann aus der erhaltenen Homogenität ausreichend genau auf die PSM-Verteilung auf Einzelkörnern geschlossen werden. Das radioaktiv markierte Saatgut kann nach einer Zwischenlagerzeit von 4 Wochen uneingeschränkt weiter verwendet werden.

Die Direktmessung am Zyklonrücklauf er-

Bild 1. Klassierung der Carbofuran-Gehalte auf Einzelkörnern; $S\% = 29,3\%$, Chargenmasse 35 kg

Tafel 1. Versuchsergebnisse (bei Versuch 1 kam es zu Störungen im Ablauf)

Versuchs-Nr.	Indikator PSM/Wirkstoff	Chargenmasse kg	Mittelwert Imp	Variationskoeffizient %
1	Thiram	35	209	(41,5)
2	Thiram	28	236	34,9
3	Thiram	21	271	24,3
4	Carbofuran	35	255	29,3
5	Carbofuran	28	320	39,2
6	Carbofuran	21	322	23,9



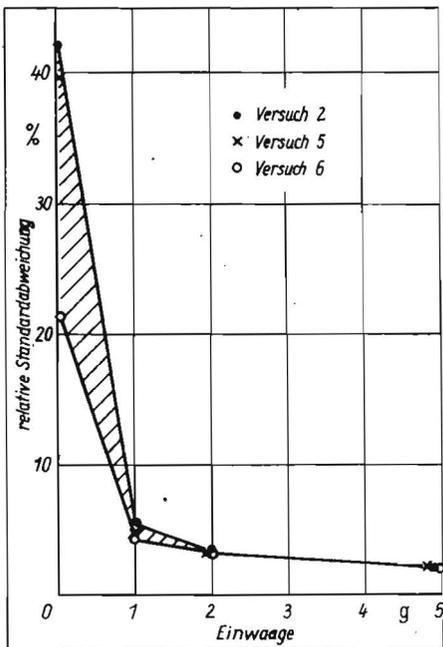


Bild 2. Abhängigkeit der Verteilgenauigkeit von PSM als Funktion der Probeneinwaage; 1 Einzelkorn $\approx 0,03$ g; bei Einzelkörnern $n = 180$, bei 1 g, 2 g und 5 g $n = 30$

gibt, daß erhebliche Mengen von Carbofuran mit dem Luftstrom im Kreislauf geführt werden und teilweise erst auf die Folgecharge gelangen. Das kann verhindert werden, wenn das Carbofuran-Mittel mit den spezifisch schwersten Hüllmassenkomponenten oder ohne Feststoff angelagert wird.

Durch Vergleichsmessungen erhaltene Konzentrationen von 2 bis 5 mg/l für beide PSM in der festen und flüssigen Phase des Abwassers gestatten eine Aussage für die Neutralisierung bzw. für Berechnungen einer dritten Reinigungsstufe an der Großanlage. In der Abluft ermittelte PSM-Mengen liegen mit etwa $0,005 \text{ mg/m}^3$ in der gleichen Größenordnung wie die minimalsten MAK-Werte für Gifte der Abteilung 1. Vergleichende Werte für die verwendeten PSM existieren z. Z. noch nicht.

5. Schlußfolgerungen

Statistischen Gesetzmäßigkeiten folgend kann die PSM-Konzentration auf Einzelkörnern bei hoher Verteilqualität vermindert werden. Die Anforderungen dürfen jedoch nicht zu hoch angesetzt werden, da sie dann mit vertretbarem Aufwand technisch nicht zu realisieren sind.

Unter dieser Voraussetzung ist es möglich, die Chargengröße im Wirbelschichtreaktor (Pilotanlage) von 21 kg auf 35 kg zu erhöhen. Das bedeutet eine wesentliche Steigerung der Kapazität.

Die Messungen von PSM-Konzentrationen im Abwasser nach der 2. Reinigungsstufe und in der Abluft gestatten Aussagen zur Festlegung von Grenzwerten und zur Projektierung von Reinigungsanlagen.

Mit Hilfe der gewonnenen Ergebnisse ist es möglich, grundlegende Verbesserungen der Applikationsgenauigkeit auf der Großproduktionsanlage zu erreichen. Diese Erkenntnisse sind bereits verarbeitet. Messungen an der Großproduktionsanlage dienen zur Überprü-

fung der gefundenen Lösung, zur weiteren Optimierung der Anlagerungsgenauigkeit und zur Unterbietung der MAK-Werte sowie der Emissionswerte von hochgiftigen PSM.

Die Anwendung radiometrischer Untersuchungsmethoden an größeren Anlagen erfordert aus Strahlenschutzgründen die Messung größerer Proben im Grammbereich. Mit einer relativen Standardabweichung $< 3\%$ bei 3-g-Proben wird eine PSM-Verteilung auf Einzelkörnern mit $S\% < 40\%$ ausreichend genau garantiert.

Insgesamt wird eingeschätzt, daß, vergleichend zur Kartoffel- und Getreidebeizung mit Hilfe modernster Maschinen, im Wirbelschichtreaktor eine sehr gute PSM-Verteilung auf pilliertem Rübensaatgut erreicht wird [3, 4].

Literatur

- [1] Fuchs, H.; Brandt, W.: Radiometrische Ortung von Rübensaatgut im Boden. messen - steuern - regeln, Berlin 18 (1975) 2, S. 39-40.
- [2] Doerffel, K.: Statistik in der analytischen Chemie. Leipzig: VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie 1966.
- [3] Hartung, L.: Radiometrische Messung der Beizmitteldosierung und -verteilung am Pflanzkartoffelbeizerg GUMOTOX 60. Forschungszentrum für Mechanisierung der Landwirtschaft Schlieben/Bornim, Untersuchungsbericht 1979 (unveröffentlicht).
- [4] Fuchs, H.: Ermittlung der Arbeitsqualität der ungarischen Beizeinrichtung GRANOGAT. Forschungszentrum für Mechanisierung der Landwirtschaft Schlieben/Bornim, Untersuchungsbericht 1983 (unveröffentlicht).

A 4588

Labor- und Kleinmischer zur Herstellung von Versuchsmischungen

Dr.-Ing. M. Fehlaue/Chem.-Ing. H. Fuchs
Forschungszentrum für Mechanisierung der Landwirtschaft Schlieben/Bornim der AdL der DDR

1. Einleitung

Bei der Prüfung und Zulassung neuer Futterinhaltsstoffe (Wirkstoffe, Spurenelemente, biologisch aktive Substanzen) müssen zunächst im Labor die homogene Einmischbarkeit nachgewiesen und Versuchschargen produziert werden. Daraus ergeben sich die entsprechenden Anforderungen der unterschiedlichen Einrichtungen aus dem Futtermittelsektor, von Prüf- und Kontrollinstitutionen sowie der chemischen Industrie nach technischen Realisierungsmöglichkeiten zur Erzeugung von Kleinchargen $< 100 \text{ kg}$ und zum Nachweis der homogenen Einmischbarkeit bis hin in den Mikrobereich.

Die Homogenität der Verteilung der Futtermittelinhaltsstoffe muß in einsatzabhängigen Probengrößen zwischen $0,1 \text{ g}$ und 1000 g (in Übereinstimmung mit dem ASMW und Tierernährern) durch eine relative Standardabweichung (Variationskoeffizient) von $S\% \leq 5\%$ gekennzeichnet sein. Mischer der geforderten Größenordnung

werden vom VEB Plasttechnik Greiz angeboten. Sie sind in den interessierenden Anwendungsfällen aufgrund ihrer hohen mechanischen und thermischen Gutbelastung bevorzugt dort einsetzbar, wo eine zusätzliche Zerkleinerung erreicht werden soll.

Für Einsatzfälle, bei denen das Gut schonend behandelt werden muß, waren im Forschungszentrum für Mechanisierung der Landwirtschaft Schlieben/Bornim (FZM) Muster von mechanisch wirkenden Horizontal- und Vertikalmischern zu testen, deren Fertigung in den Jahren 1986/87 im Zentralen Wissenschaftlichen Gerätebau der AdL vorgesehen ist.

2. Wirkprinzip der verwendeten Labormischer

Für das Herstellen von Feststoffmischungen aus mehreren Komponenten mit einem relativ breiten Korngrößenspektrum sowie voneinander abweichenden Stoffkenngrößen, wie Schüttdichte, Agglomerationsverhalten,

Hygroskopizität, Reibwerte u. a., sind mechanische Mischer zweckmäßig einsetzbar.

Die im FZM verwendeten Chargenmischer CM20 und CM100 sind durch mischaktive Volumina von jeweils 20 l bzw. 100 l gekennzeichnet. Die Mischwirkung wird durch schneckenförmige Mischwerkzeuge, die mit geringer Drehzahl in einem zylindrischen Mischbehälter rotieren, erzeugt (Bild 1). Durch Anordnung von inneren und äußeren Bandschneckensegmenten mit unterschiedlicher Förderrichtung erfolgt der konvektive und diffusive Ausgleich. Fliehkraft und auch Schwerkraft beeinflussen den Mischvorgang nur gering. Es existiert eine optimale Drehzahl, bei der der Mischvorgang am intensivsten abläuft. Die mechanische Belastung des Gutes ist wesentlich herabgesetzt, lediglich leichte Agglomerate werden z. T. zerstört.

3. Messung der Homogenität des Mischgutes

Die in den o. g. Chargenmischern erreich-