

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Fachgruppe Chemische Mittelprüfung, Braunschweig<sup>1</sup>), und Deutscher Wetterdienst, Zentrale Agrarmeteorologische Forschungsstelle, Braunschweig<sup>2</sup>)

# Untersuchungen zur Verflüchtigung von Lindan unter Freilandbedingungen – Bestimmung aus Konzentrationsmessungen in Luft und aus Rückstandsmessungen

Investigations of volatilization of lindane under field conditions – Determination from measurements of concentration in air and of residues in plants and soil

Von J. Siebers<sup>1</sup>), H.-D. Haenel<sup>2</sup>) und D. Gottschild<sup>1</sup>)

## Zusammenfassung

In vier Feldversuchen wurde die Verflüchtigung von Lindan nach Anwendung von *Nexit stark* auf unbewachsenen Boden und auf Zuckerrüben mit der direkten und der indirekten Methode bestimmt. Bei der indirekten Methode wurde die Verflüchtigung der Rückstandsabnahme gleichgesetzt. Bei der direkten Methode wurden die Wirkstoffkonzentration in der Luft, die Lufttemperatur und die Windgeschwindigkeit kontinuierlich gemessen; aus diesen Daten wurden dann mit Hilfe mikrometeorologischer Auswerteverfahren der vertikale Massenfluß bzw. die Verflüchtigung bestimmt. Die beiden Methoden zeigen eine akzeptable Übereinstimmung. Die Verflüchtigung nach 24 Stunden ist vom Boden deutlich geringer (13 % bzw. 20 %) als die von Zuckerrübenblättern (89 bzw. 62 %). Mit einem Simulationsmodell wird der zeitliche Verlauf der Verflüchtigung aus der Windgeschwindigkeit, der Lufttemperatur und der temperaturabhängigen Wirkstoffdesorption von der Applikationsoberfläche berechnet. Die berechneten Ergebnisse stimmen gut mit den experimentellen Daten überein.

## Abstract

Volatilization of lindane after application of *Nexit stark* to bare soil and sugar beet was measured in four field trials with disappearance and micrometeorological mass flux methods. Using the disappearance method volatilization is calculated from residue data, while mass flux methods require gradient measurements of concentration in air, of windspeed and of air temperature. The results of both methods show acceptable agreement. Within the first 24 hours after application volatilization from bare soil was found to be considerably less (13 % or 20 %, respectively) than from sugar beet leaves (89 % or 62 %, respectively).

A simple mathematical model is presented which permits simulation of volatilization from knowledge about windspeed, air temperature, and the temperature dependent substance desorption from the application surface. The calculated results show good agreement with the volatilization rates obtained in the experiments.

## 1 Einleitung und Problemstellung

Untersuchungen an Boden und Pflanzen deuten darauf hin, daß Pflanzenschutzmittelwirkstoffe innerhalb der ersten Stunden nach der Applikation in beträchtlichem Ausmaß in die bodennahe Atmosphäre verflüchtigen können (BOEHNCKE et al., 1990, CLATH et al., 1980, GLOTFELTY, 1981, GLOTFELTY

et al., 1984, GLOTFELTY et al., 1989, TAYLOR et al., 1977, TAYLOR und SPENCER, 1990, WILLIS et al., 1971, WILLIS et al., 1980).

Außerdem erfordert das Auftreten von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in anwendungsfernen Bereichen (ANDERSON, 1986, ATLAS und GIAM, 1981, COHEN und PUNKERTON, 1966, PATTON et al., 1989, VILLENEUVE und CATTIM, 1986) eine Beschäftigung mit den Umständen der Verflüchtigung. Das Ausmaß der wirkstoffspezifischen Verflüchtigung wird durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst. Von wesentlicher Bedeutung sind die Applikationsoberfläche und die meteorologischen Rahmenbedingungen, die im vertikalen Austauschverhalten der bodennahen Luftschicht und dem horizontalen Abtransport in dieser Schicht zum Ausdruck kommen.

Die von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft herausgegebene Richtlinie IV, 6-1 (NOLTING et al., 1990) zur Prüfung des Verflüchtigungsverhaltens und des Verbleibs von Pflanzenschutzmitteln in der Luft sieht neben Laboruntersuchungen auch Freilandversuche vor. Zur Ermittlung der Verflüchtigung werden Rückstandsbestimmungen an Boden und Pflanzen empfohlen und mit dem indirekten Ansatz „Verflüchtigung = Rückstandsabnahme“ ausgewertet. Diese Methode versagt allerdings, wenn für das zu untersuchende Pflanzenschutzmittel Abbau, Verlagerung und Bildung gebundener Rückstände nicht vernachlässigt werden können. Für diesen Fall bedarf es eines anderen Ansatzes zur Bestimmung der Verflüchtigung. Ziele dieser Arbeit sind:

1. Direkte Erfassung der Verflüchtigung
2. Vergleich der Ergebnisse von direkter und indirekter Methode
3. Mathematische Modellierung der Verflüchtigung
4. Ermittlung der Abhängigkeit der Verflüchtigung von meteorologischen Parametern und damit auch von der Tageszeit der Applikation

Als Testwirkstoff wurde aufgrund seiner Flüchtigkeit, Persistenz und guten Analysierbarkeit Lindan gewählt.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Versuchsanlage

Auf dem Versuchsfeld der Zentralen Agrarmeteorologischen Forschungsstelle des Deutschen Wetterdienstes in Braunschweig-Völkenrode wurden vier Versuche angelegt. Die Parzellengröße betrug jeweils 20,5 m × 31,4 m. Der Boden (uS)

hatte einen organischen Kohlenstoffgehalt von 1,3 %, einen pH-Wert von 6,2 und eine maximale Wasserkapazität von 27,7 Gew. %. Der Anteil an Sand betrug 49 %, an Schluff 43 % und an Ton 8 %.

Der Wassergehalt des Bodens lag beim Versuch am 28. Mai 1991 zwischen 9,3 und 10 Gew. % und beim Versuch am 3. September 1991 zwischen 3,0 und 4,2 Gew. %. Die Zuckerrüben (Sorte K. W. Tina) wurden am 11. April 1991 gesät. Der Bestandsschluß war Anfang Juli erreicht. Das Pflanzenschutzmittel *Nexit stark* (Wirkstoff: Lindan, 80 %) wurde am 28. Mai 1991 um 9.27 Uhr und am 3. September 1991 um 9.47 Uhr auf unbewachsenen Boden mit einem Wirkstoffaufwand von 0,76 bzw. 1,07 kg/ha ohne Einarbeitung ausgebracht. Die Versuchspartzele wurde vor der Anwendung gepflügt und wie bei der Saatbettbereitung feinkrümelig zubereitet. Die Ausbringung von *Nexit stark* auf Zuckerrüben fand am 30. Juli 1991 um 9.48 Uhr und am 13. August 1992 um 18.04 Uhr mit einem Wirkstoffaufwand von 1,08 bzw. 0,70 kg/ha statt. Das Prüfmittel wurde mit Hilfe einer fahrbaren Parzellenspritze (Eigenbau) mit einem 2 m breiten Spritzbalken und 4 Flachstrahldüsen (Teejet 11006) ausgebracht. Der theoretische Wasseraufwand betrug 400 l/ha. Die Dauer der Spritzungen lag zwischen 4 und 7 Minuten. Als Spritztermin wurde jeweils das Ende der Applikation angegeben.

## 2.2 Meteorologische Daten

Die Messung der Windgeschwindigkeit erfolgte mit Cup-Anemometern der Fa. Lambrecht (Typ 469k60). Temperatur und Feuchte wurden mit Psychrometern (Typ 3010.100) der Fa. Frankenberger erfaßt.

Diese meteorologischen Größen wurden in den gleichen Niveaus wie die Lindan-Konzentrationsmessung bestimmt. Die Meßhöhen über dem Boden betragen: Höhe 1: 60 cm (28. 5.), 90 cm (30. 7. u. 13. 8.), 50 cm (3. 9.). Höhe 2: 150 cm (28. 5.), 180 cm (30. 7. u. 13. 8.), 140 cm (3. 9.).

Die Höhe des Zuckerrübenbestandes bei den jeweiligen Messungen war etwa 45 cm.

Die Position des Meßmastes wurde beim ersten Versuch (28. 5. 1991) nach erwarteter Hauptwindrichtung in der Nähe des windabgewandten Feldrandes, bei den folgenden Versuchen der Einfachheit halber aber in Feldmitte/Diagonalschnittspunkt gewählt.

Die Windrichtung wurde in 4 m Höhe mit einer Windfahne der Fa. Thies (Typ 4.3120.22.000) erfaßt (benachbarte Routestation).

Für die Versuche wurden anhand der Prognose des Deutschen Wetterdienstes Zeiträume ausgewählt, in denen kein Niederschlag zu erwarten war und auch nicht eingetreten ist.

## 2.3 Probenahme

### Luft

Zur Bestimmung der Lindankonzentration wurde für jeweils eine Stunde Luft mit einer zeitprogrammierbaren Sammelpumpe (Airchek Sampler Fa. SKC, Model 224-PCX7, Bezugsquelle: Fa. MTC, Müllheim) durch ein Tenax-Adsorptionsröhrchen (Best.-Nr. 226-35, Fa. MTC, Müllheim) gesaugt. Im Adsorptionsröhrchen (Länge 7 cm, Außendurchmesser 6 mm) sind zwei durch Polyurethanschaum getrennte Tenax-Adsorptionsschichten (Poly [2,6-diphenyl-p-phenylenoxid]) von 30 mg und 15 mg eingeschmolzen. Die zweite Schicht dient zur Kontrolle des Wirkstoffdurchbruchs. Die abgeschmolzenen Glasrohrenden wurden unmittelbar vor der Messung abgebrochen. Zur Messung in zwei Höhen waren die Röhrchen über ein Verzweigungsstück mit Butylschlauch an die Pumpe angeschlossen. Der Durchfluß wurde unmittelbar

vor und nach jeder Messung neu bestimmt (unten: 369–420 ml/min, oben: 465–523 ml/min) und daraus das Sammelvolumen berechnet. Nach der Messung wurden die Adsorptionsröhrchen mit Kappen verschlossen, zunächst gekühlt aufbewahrt und nach dem Transport ins Labor bis zur Analyse bei  $-18^{\circ}\text{C}$  gelagert. Die erste Messung begann 10 Minuten nach Ende der Applikation. Die weiteren 17 Messungen begannen jeweils 30 Minuten nach dem Ende der vorhergehenden Messung.

### Boden und Zuckerrübenblätter

Die Bodenprobenahme, bestehend aus 20 Einstichen von 6 cm Durchmesser, erfolgte x-förmig verteilt über die gesamte Parzele, mit Ausnahme eines 0,5 m breiten Randstreifens.

Die Proben wurden jeweils aus einer Tiefe von 0–5 cm zu den in Tabelle 1 angegebenen Terminen entnommen. Bezugszeit ist jeweils die Mitte des etwa drei Minuten dauernden Probenehmens. Jede Probe (ca. 3,5 kg) wurde gemischt. 50 g wurden unter Mischen portionsweise entnommen und sofort analysiert, der Rest wurde tiefgefroren ( $-18^{\circ}\text{C}$ ). Die Probenahme von Zuckerrübenblättern (ohne Stiele) wurde analog durchgeführt. Sie bestand aus 40 Blättern ohne Stiele (ca. 0,5 kg je Probe). Die Proben wurden in geschlossenen Behältern zum Labor transportiert (Transportzeit etwa 5 Minuten) und dort mit einer Schere zerkleinert. Aus der so vorbereiteten Feldprobe wurden 50 g portionsweise von verschiedenen Stellen entnommen. Zu jedem Zeitpunkt wurden gleichzeitig von zwei Personen Proben entnommen, die getrennt aufgearbeitet wurden.

## 2.4 Analytik

### 2.4.1 Extraktion und Reinigung

#### Luft

Zur Extraktion des Adsorptionsmaterials wurden die Glaswolle und die Verschußklammer mit einem geeigneten Werkzeug (z. B. Supelco, Cat.No. 2-2406, Glaswool puller) entfernt und die beiden Tenax-Schichten einzeln in zwei verschließbare Schraubdeckelgläschen gegeben. Nach Zugabe von jeweils 2 ml n-Hexan wurden die Gläschen 5 min geschüttelt. Anschließend wurde über einen gereinigten Faltenfilter in ein Spitzröhrchen filtriert und mit etwas n-Hexan nachgewaschen. Als interner Standard wurde  $\alpha$ -HCH zugegeben und die Lösung im Stickstoffstrom bei  $35^{\circ}\text{C}$  vorsichtig eingeeengt und auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

#### Boden

50 g der Probe wurden mit 150 ml Aceton (Riedel-de Haen, p.a.): Wasser 2 + 1 (Wassergehalt des Bodens wurde mitberücksichtigt) 20 Stunden geschüttelt. Nach 20 min Zentrifugation bei 3000 U/min wurde die überstehende Lösung in einen Scheidetrichter überführt, mit 8 g NaCl (Merck, p.a.) versetzt und dreimal mit je 50 ml n-Hexan (Riedel-de Haen, p.a.) geschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach 30 min Trocknung über Natriumsulfat (Merck, p.a.) eingeeengt und mit n-Hexan auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

#### Zuckerrübenblätter

50 g der Probe wurden mit 200 ml Aceton mit einem Ultraturax homogenisiert. Bei der ersten Probenahme wurden Eimer und Schere sorgfältig mit 200 ml Wasser gespült. Ein Aliquot (Verhältnis Analysenprobe zu Feldprobe) des durchmischten Wassers wurde vor dem Homogenisieren zur Analysenprobe gegeben. Das Homogenat wurde durch eine Filternutsche mit angefeuchtetem Rundfilter abgesaugt. Nach Nachspülen mit Aceton wurden  $\frac{1}{3}$  des durchmischten Filtrats in einen Scheidetrichter mit 250 ml Wasser und 25 ml gesättigter NaCl-



Lösung versetzt und zweimal mit je 50 ml Dichlormethan (Riedel-de Haen, p.a.) jeweils 2 min kräftig geschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach Trocknung über Natriumsulfat eingengt. Die weitere Reinigung erfolgte nach DFG-Methode S8 (DFG, 1991).

#### 2.4.2 Messung

Die Messung der in n-Hexan gelösten Extrakte und Standards erfolgte an einem HP-5890A-Gaschromatographen mit Elektroneneinfangdetektor. Säule 25 m HP1 (Fa. Hewlett-Packard), i.D. 0,32 mm, Schichtdicke 0,17 µm. Trägergas: Helium 3 ml/min, Spülgas: Stickstoff 60 ml/min, Injektion: 1 µl, splitless, 0,6 min mit Autosampler HP 7573A und Kaltaufgabesystem KAS2 (Fa. Gerstel). Temperaturprogramm des KAS2: 70 °C, mit 12 °C/s auf 220 °C, 3 min halten. Temperaturprogramm für die Säule: 110 °C, mit 15 °C/min auf 200 °C, 0,9 min halten, mit 30 °C auf 250 °C, 2 min halten, Detektortemperatur 300 °C, Integrator: HP 3996A (Fa. Hewlett-Packard), Retentionszeit für Lindan: 5,32 min. Die Auswertung erfolgte qualitativ durch Vergleich mit unbehandelten Kontrollproben und quantitativ durch die Methode des externen (Boden, Zuckerrübenblätter) oder internen (Luft) Standards.

#### 2.4.3 Validierung

Zur Validierung der Methoden wurden Zusatzversuche im Bereich von 1–2 mg/kg für Boden, 0,2–70 mg/kg für Zuckerrübenblätter und 0,04–16,8 µg/m<sup>3</sup> für Luft (Aufgabe auf Adsorptionsröhrchen, anschließend definierter Luftdurchfluß bei verschiedenen Bedingungen) durchgeführt. Die mittleren Wiederfindungsraten lagen bei 94 % (Variationskoeffizient  $V = 7,5$ ;  $n = 5$ ) für Boden, 96 % für Zuckerrübenblätter ( $V = 3,5$ ;  $n = 4$ ) und 97 % für Luft ( $V = 12$ ,  $n = 13$ ). Die Desorptionsausbeute von Tenax betrug 101 % ( $V = 13$ ,  $n = 18$ ) bei Aufgabe von 1–500 ng Lindan. Die Methode für Luft wurde zusätzlich durch aufgestockte Luftproben nach der U-Rohr-Methode (Bundesanstalt für Arbeitsschutz, 1988, GOTTSCHILD, 1991) durchgeführt. Bei 80 °C Badtemperatur lag die Wiederfindungsrate bei Vorlage von 5–10 µg im Mittel bei 84 % ( $V = 15$ ,  $n = 11$ ). Bei Aufgabe von 1 µg Lindan auf das Adsorptionsröhrchen befanden sich nach Durchfluß von 60 l weniger als 2 % in der zweiten Schicht, die zur Kontrolle des Durchbruchs dient, bzw. der Polyurethantrennschicht.

### 2.5 Auswerteverfahren

#### 2.5.1 Direkte Methode

##### 2.5.1.1 Aerodynamische Methode als Standardmethode

Bei idealerweise horizontal unendlich ausgedehnten Applikationsflächen (in der Praxis: horizontale Erstreckung  $> 100 \times$  oberste Meßhöhe) sind horizontale Gradienten der Wirkstoffkonzentration und damit horizontale Transportprozesse gegenüber dem turbulenten Vertikaltransport vernachlässigbar. Für jedes zeitliche Mittelungsintervall läßt sich dann der vertikale Massenfluß  $F$  bzw. die durchschnittliche Verflüchtigungsrate, d. h. der vertikale Wirkstoff-Massenstrom zwischen unterem ( $z_1$ ) und oberem Meßniveau ( $z_2$ ) aus der Differenz der Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  in beiden Höhen und einem atmosphärischen Transportwiderstand  $r$  in Analogie zum Ohmschen Gesetz der Elektrotechnik wie folgt bestimmen:

$$F = (c_1 - c_2)/r$$

Der Transportwiderstand  $r$  beschreibt die turbulenten vertikalen Austauschigenschaften der bodennahen Luftschicht. Er ist eine Funktion der beiden Meßhöhen, der Rauigkeit der Applikationsoberfläche und der Vertikalgradienten von Windgeschwindigkeit und Temperatur. Die obige Gleichung

als Definitionsgleichung interpretiert, erlaubt unter der Annahme, daß der Wirkstoff als passive Luftbeimengung in gleicher Weise wie Wärmeenergie transportiert wird, die Herleitung von  $r$  aus den z. B. bei HAENEL (1993) beschriebenen Fluß-Gradientbeziehungen.

##### 2.5.1.2 Spezialfall „kleine Applikationsfläche“

Für die kleinen Applikationsflächen, auf denen die Versuche für die vorliegende Studie stattfanden, müssen wegen der relativ direkten Nachbarschaft von nicht belasteter Luft horizontale Wirkstofftransporte prinzipiell berücksichtigt werden.

Ein von DENMEAD et al. (1977) verwendetes Massenbilanzverfahren erfordert einen immer an der windabgewandten Feldseite positionierten Meßmast. Diese Anforderung ist allein aus technischen Gründen nur schwer erfüllbar. Darüber hinaus sind Messungen in einer großen Anzahl von Höhen erforderlich (mindestens 5).

Ein geeigneteres Verfahren wird von WILSON et al. (1982) angegeben. Es beruht auf der numerischen Simulation der Wirkstoffausbreitung in die bodennahe Luftschicht. Daraus abgeleitet erlaubt ein Diagramm die Bestimmung des gesuchten vertikalen Massenflusses  $F$ , wozu die Messung von Windgeschwindigkeit und Konzentration in nur einer Höhe erforderlich ist. Dem direkten Einsatz dieses Verfahrens in der Praxis steht entgegen, daß für jede neue Applikationsflächengröße zunächst erst wieder numerische Simulationen zur Ableitung des Bestimmungsdiagramms erforderlich sind.

MCINNES et al. (1985) gehen einen anderen Weg: sie messen Windgeschwindigkeit und Konzentration in einer größeren Anzahl von Höhen und passen diese Vertikalprofile an eine analytische Lösung des Vertikal/Horizontaltransport-Problems (PHILIP, 1959) an. Mit Hilfe der bei dieser Anpassung gewonnenen Parameter erlaubt die analytische Lösung die sofortige Angabe des von der Applikationsfläche ausgehenden vertikalen Massenstromes, d. h. der Verflüchtigung. Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode liegt in der großen Anzahl der benötigten Meßhöhen (mindestens 5).

Prinzipiell läßt der Ansatz von PHILIP (1959) sogar eine Verflüchtigungsbestimmung mit nur einer Konzentrationsmeßhöhe zu (HAENEL, 1992). Trotz akzeptabler Ergebnisse (SIEBERS et al., 1992) wird wegen systematisch bedingter Fehlermöglichkeiten aber dem folgenden Vorgehen der Vorzug gegeben. Es wird der weiter oben für große Applikationsflächen angegebene Ansatz für  $F$  verwendet, der zweier Konzentrationsmeßniveaus bedarf. Zur Berücksichtigung des mit der geringeren Feldgröße verbundenen Horizontaltransportes wird anstelle von  $r$  ein modifizierter (verkleinerter) Transportwiderstand  $r' = a_r \cdot r$  eingesetzt, wobei der Korrekturfaktor  $a_r$  aus der erwähnten Arbeit von PHILIP (1959) abgeleitet wird (HAENEL und SIEBERS, 1993).

##### 2.5.2 Indirekte Methode

In Tabelle 1 sind die Konzentrationen von Lindan in Boden und Zuckerrüben in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Aus diesen Daten kann die relative kumulative Verflüchtigung nach der Gleichung errechnet werden

$$V = \frac{R_0 - R_t}{R_0} \times 100$$

$V$  = relative kumulative Verflüchtigung (in %) zur Zeit  $t$  nach der Applikation

$R_0$  = Rückstand unmittelbar nach der Applikation (in mg/kg)

$R_t$  = Rückstand zur Zeit  $t$  nach der Applikation (in mg/kg)

Voraussetzung für die Anwendung der o. g. Gleichung ist die Annahme, daß die Menge an untersuchtem Wirkstoff innerhalb der Zeit  $t$  nur durch Verflüchtigung abnimmt. Für Lindan trifft diese Annahme innerhalb des Zeitraums von 48

Stunden zu (BOEHNCKE et al., 1990). Die Rückstandswerte im Boden zeigen eine probenahmebedingte Streuung, so daß für die Berechnung nicht die gemessenen Werte, sondern der lineare zeitliche Trend herangezogen wurde.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Meßergebnisse

Die Meßergebnisse von Lufttemperatur, Windgeschwindigkeit und Lindankonzentration sind in Abbildung 1a–d dargestellt. Erwartungsgemäß zeigte sich, daß der zeitliche Verlauf der Lindan-Konzentration in der bodennahen Luft sehr stark durch das turbulente Austauschverhalten dieser Luftschicht beeinflußt wird. So führen windschwache Verhältnisse insbesondere nachts zu einer deutlichen Zunahme der Lindankonzentration, da der horizontale Abtransport in diesem Fall erheblich vermindert ist. Eine Anreicherung konnte allerdings auch während der Mittagsstunden beobachtet werden. Dies läßt sich u. a. darauf zurückführen, daß erhöhte Temperaturen der Applikationsoberfläche eine verstärkte Freisetzung des Lindans bewirken.

Die Rückstandsdaten sind in Tabelle 1 angegeben. Auf den Zuckerrübenblättern ist im Gegensatz zum Boden eine deutliche zeitliche Konzentrationsabnahme festzustellen.

#### 3.2 Relative kumulative Verflüchtigung

Die relative kumulative Verflüchtigung (RKV) wurde aus den Rückstandsdaten (indirekte Methode) sowie aus den Meßwerten von Lufttemperatur, Windgeschwindigkeit und Lindan-Konzentration in der Luft (direkte Methode) ermittelt.

Bei der direkten Methode mußte der vertikale Massenfluß  $F$  während der Datenlücken geschätzt werden. Für Zeiten fehlender Winddaten – ausschließlich mit stabiler atmosphärischer Schichtung verbunden – gilt, daß  $F$  sich zum Wärmefluß  $F_h$  wie die vertikale Konzentrationsdifferenz zur vertikalen Temperaturdifferenz verhält (GRÜNHAGE et al., 1992).  $F_h$  wurde nach ROTH (1979) berechnet aus der Rauigkeit des Untergrundes und der Windgeschwindigkeit (in einer einzigen Höhe), die für das obere Meßniveau mit 0,4 m/s, der Anlaufgeschwindigkeit des Anemometers, angesetzt wurde. Abschließend wurde  $F$  noch gemäß Abschnitt 2.5.1.2 korrigiert. Da  $F$  bei stabiler Schichtung ohnehin sehr klein ist, sind Fehler der beschriebenen Abschätzung im RKV-Gesamtergebnis weitgehend vernachlässigbar. Lücken in den Konzentrationsdaten ließen sich nur durch lineare Interpolation von  $F$  überbrücken. Der damit verbundene Fehler ist um so kleiner, je mehr bereits verflüchtigt und/oder je geringer die aktuelle Desorption ist.

#### 3.3 Methodenvergleich

Bei den Zuckerrübenversuchen ist eine gute Übereinstimmung von direkter und indirekter Methode zu verzeichnen

(Abb. 2). Dabei ist auch die in Rückstandsversuchen nicht zu vernachlässigende probenahmebedingte Streuung (FREHSE et al., 1980) zu berücksichtigen, die bei den Versuchen vom 29. Mai und 3. September 1991 in der Größenordnung der gemessenen Verdunstungsraten lag. Bei den Bodenversuchen ist wegen der stärkeren Adsorption im Vergleich zu Pflanzenblättern eine geringere Verflüchtigung zu beobachten, so daß sich Schwankungen bei den Bodenrückstandsergebnissen viel deutlicher bemerkbar machen als bei den Zuckerrübenversuchen. Aus diesem Grunde wird in Abbildung 2 für die Bodenversuche lediglich der lineare Trend der Verflüchtigung wiedergegeben. Der Vergleich mit den Ergebnissen der direkten Methode zeigt, daß die Größenordnung der Verflüchtigung innerhalb der ersten 24 Stunden gut getroffen wird, wenn auch für den Versuch vom 28. Mai 1991 eine gewisse Überschätzung durch die direkte Methode zu verzeichnen ist.

Die beim Bodenversuch vom 3. September 1991 zu beobachtende Unterschätzung durch die direkte Methode zum Ende des Meßzeitraumes wird darauf zurückgeführt, daß die oben erwähnte zeitliche Fluß-Interpolation aufgrund von Datenlücken die tatsächlichen vertikalen Massenflüsse nicht erreicht. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse des Simulationsmodelles gestützt (s. 3.3).

Bei einer generellen Bewertung der beiden unterschiedlichen Ansätze liegt der Vorteil der indirekten Methode im vergleichsweise geringen Aufwand. Ihre Nachteile sind die durch die Probenahme bedingte Streuung, die bei geringer Verflüchtigung (RKV < 20 %) eine zuverlässige Auswertung nur mit erheblichen Einschränkungen zuläßt, und die bei manchen Wirkstoffen ins Gewicht fallenden Abbau- und Verlagerungsvorgänge während des Versuchs. Diese Nachteile werden bei der direkten Methode vermieden, allerdings ist sie anfälliger gegenüber Meßlücken.

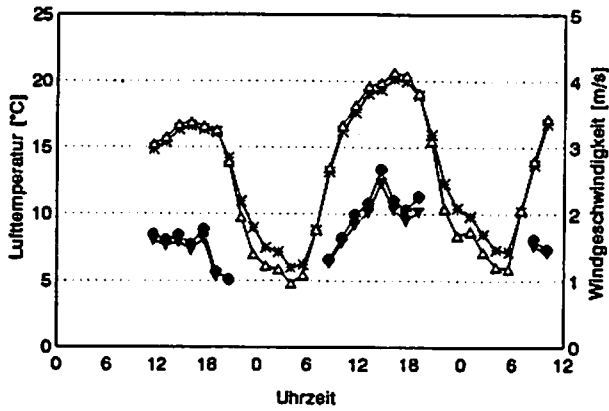
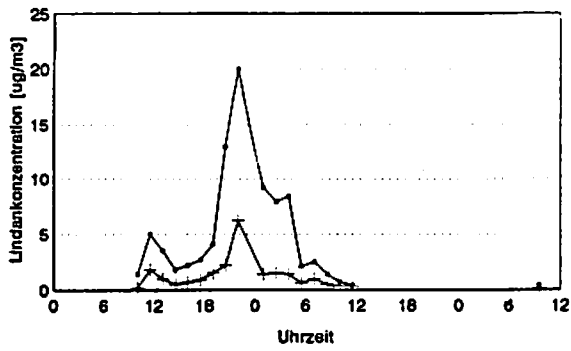
#### 3.3 Simulationsmodell

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Simulationsmodell für die Verflüchtigung entwickelt (HAENEL, 1992) und getestet (HAENEL und SIEBERS, 1993). Danach muß eine Simulation der Verflüchtigung von kleinen Flächen aus (vgl. Abschnitt 2.5.1.2) den Horizontaltransport in Windrichtung ( $x$ -Achse) sowie den turbulenten Vertikaltransport ( $z$ -Achse) berücksichtigen. In einer gedachten, über die Applikationsfläche (Rauigkeitslänge  $z_0$ ) gestülpten Box der Länge  $L$  und der semiempirisch begründbaren Höhe  $H = 0,35 \cdot z_0 \cdot (L/z_0)^{0,8}$  wird vereinfachend von Mittelwerten der Konzentration ( $c_B$ ), der Windgeschwindigkeit ( $u_B$ ) und der Temperatur ( $T_B$ ) ausgegangen. Da es sich um einen zweidimensionalen Ansatz handelt, wird die Boxlänge  $L$  der Einfachheit halber als Radius desjenigen Kreises bestimmt, dessen Fläche gleich der gegebenen Feldfläche ist. An der Applikationsoberfläche herrscht die flächenbezogene Wirkstoffkonzentration  $C_S$ , in der Luft direkt

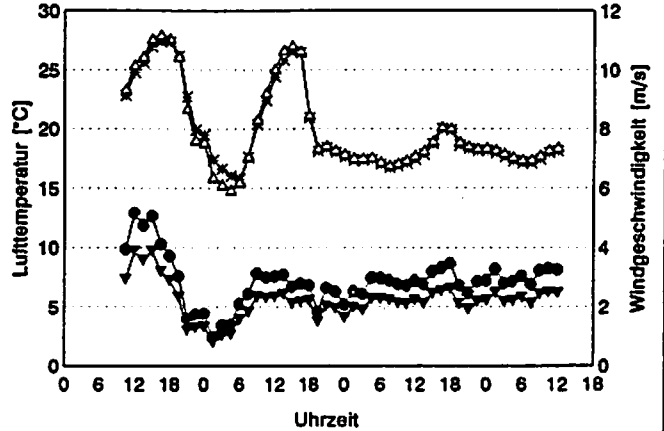
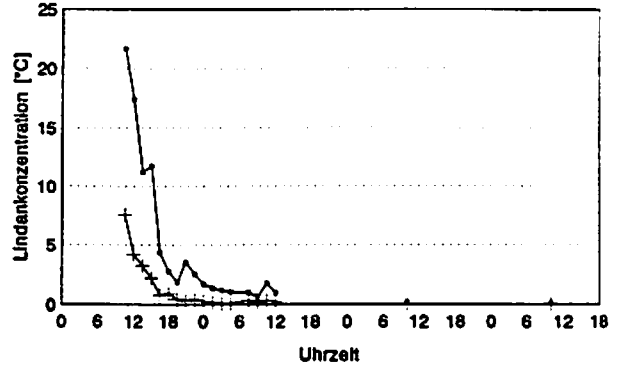
Tab. 1. Rückstände von Lindan (in mg/kg) nach Applikation von 0,70 bis 1,08 kg/ha *Nexit stark* (Ergebnisse von zwei unabhängigen Probenahmen, s. auch 2.1 und 2.3)

Stunde nach Applikation (h)	Boden 28. 5. 1991		Boden 3. 9. 1991		Zuckerrübenblätter 28. 5. 1991		Zuckerrübenblätter 13. 8. 1991	
unbehandelt	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05	0,24	0,17
0,02	1,1	1,1	1,4	1,6	86	88	63	74
0,62	1,3	1,2	1,3	1,4	59	80	62	62
2,13	1,3	1,1	1,5	1,5	44	47	52	72
3,62	1,1	1,2	1,4	1,6	38	38	52	80
5,12	1,2	1,2	1,6	1,4	24	21	46	54
24,62	0,95	0,87	1,4	1,2	7,8	10,1	21	23
26,12	1,3	1,1	1,1	1,2	7,1	9,8	21	29
48,30	–	–	0,78	0,87	3,6	4,4	14	12

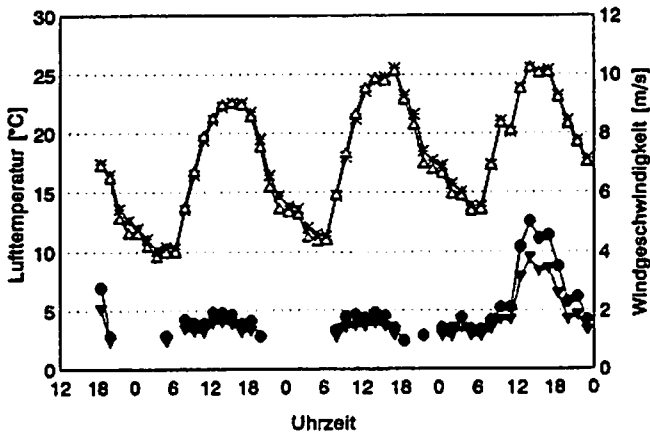
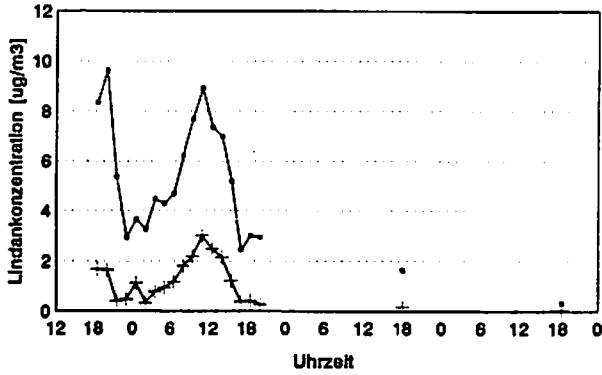
a) Boden, Applikation: 28.05.91



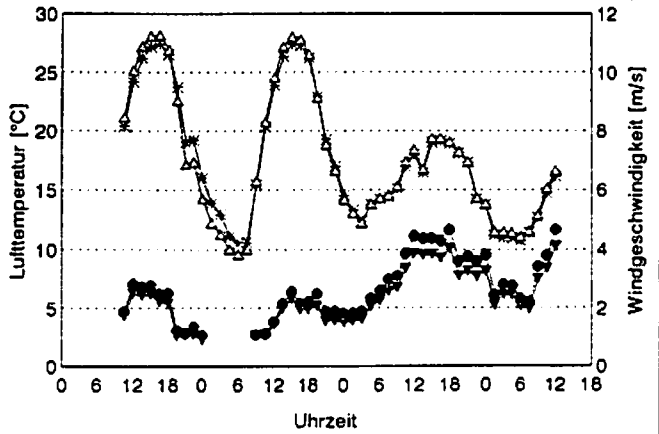
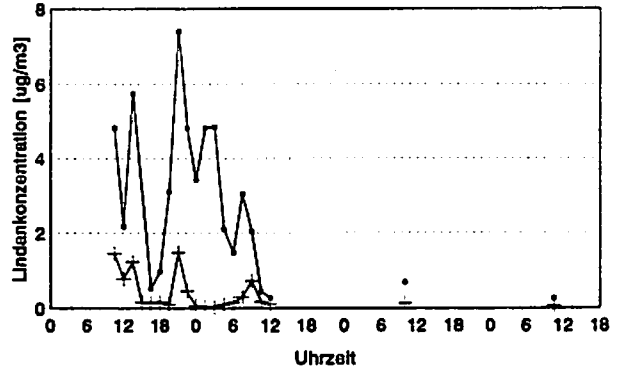
b) Zuckerrüben, Applikation: 30.07.91



c) Zuckerrüben, Applikation: 13.08.91



d) Boden, Applikation: 03.09.91



→ Konzentration Höhe 1 + Konzentration Höhe 2 ☆ Temperatur Höhe 1 \* Temperatur Höhe 2 ↖ Wind Höhe 1 ◆ Wind Höhe 2

Tab. 2. Relative kumulative Verflüchtigung (RKV) von Lindan nach 24 Stunden und zugehörige meteorologische Daten

Versuch	RKV (in %)			Windgeschwindigkeit* m/s	Lufttemperatur °C	relative Luftfeuchte* (%)
	direkte Methode	indirekte Methode	Simulations- modell**			
<i>Boden</i>						
28. 5. 1991	16	10	-	0,90 (<0,5-1,77)	11,9 (6,0-16,6)	81 (54-99)
3. 9. 1991	20	20	20	1,39 (<0,5-2,80)	19,0 (10,6-27,4)	61 (30-94)
<i>Zuckerrüben</i>						
30. 7. 1991	87	90	-	2,89 (0,94-5,16)	21,7 (15,8-27,4)	54 (30-83)
13. 8. 1991	58	65	56	1,22 (<0,5-2,78)	15,7 (10,1-22,6)	73 (38-98)

\* keine Resultate angegeben bei Versuchen, die zur Modellkalibrierung verwendet wurden

\*\* in Höhe 2 (siehe 2.2), 24-h-Mittelwert und 24-h-Bereich (in Klammern)

tung, daß die Verflüchtigung spürbar von den meteorologischen Verhältnissen beeinflusst wird, so daß auch der Tageszeit der Applikation eine nicht unerhebliche Bedeutung zukommen kann. Während auf eine Applikation am Morgen im allgemeinen eine Phase sich verstärkenden Vertikalaustausches und damit verstärkter Verflüchtigung folgt, wird nach einer abendlichen Spritzung durch den bei normalen meteorologischen Verhältnissen folgenden Übergang zur nächtlich stabilen Schichtung der vertikale Austausch merklich gedämpft. Letzteres verzögert die Verflüchtigung, die sonst in den ersten Stunden nach der Applikation am ausgeprägtesten ist, so daß wirkstoffspezifische Abbau- und Verlagerungsprozesse im Boden bzw. auf/in Pflanzen mehr an Bedeutung gewinnen können.

### Danksagung

Die Autoren danken allen Mitarbeitern, die an den Untersuchungen mitgewirkt haben, insbesondere Frau N. DEMIRBAS, Frau M. ECK, Herrn K. GOLDMANN, Frau M. GRABAU, Frau K. SONSALLA und Frau G. WEITEMEIER.

### Literatur

- ANDERSON, A., 1986: It's raining pesticides in Hokkaido. *Nature* 320, 478.
- ATLAS, E. und C. S. GJAM, 1981: Global Transport of Organic Pollutants: Ambient Concentrations in the Remote Marine Atmosphere. *Science* 211, 163-165.
- BOEHNCKE, A., J. SIEBERS und H.-G. NOLTING, 1990: Investigations of the evaporation of selected pesticides from natural and model surfaces in field and laboratory. *Chemosphere* 21, 1109-1124.
- Bundesanstalt für Arbeitsschutz, 1988: GA 20: Arbeitsplatzmessungen, 2. Auflage. Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven. ISBN 3-88314-452-5.
- CLIAITH, M. M., W. F. SPENCER, W. J. FARMER, T. D. SHOUP und R. GROVER, 1980: Volatilization of s-ethyl n,n, di-propylthiocarbamate from water and wet soil during and after flood irrigation of an alfalfa field. *J. Agric. food Chem.* 28, 610-613.
- COHEN, J. M. und C. PUNKERTON, 1966: Widespread Translocation of Pesticides by Air Transport and Rain-out. *Advances in Chemistry. Ser.* 60, 163-176.
- DENMEAD, O. T., J. R. SIMPSON und J. R. FRENEY, 1977: A direct field measurement of ammonia emission after injection of anhydrous ammonia. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 1001-1004.
- DFG, 1991: Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, 1.-11. Lieferung. VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- FREHSE, H. und G. TIMME, 1980: Quantitative residues analytical reliability: Beatitude through application of latitude. *Res. Rev.* 73, 27-47.
- GLOTFELTY, D. E., 1981: Atmospheric dispersion of pesticides from treated fields. Ph.D. diss. Univ. of Maryland, College Park.
- GLOTFELTY, D. E., A. W. TAYLOR, B. C. TURNER und W. H. ZOLLER, 1984: Volatilization of surface-applied pesticides from fallow soil. *J. Agric. Food Chem.* 32, 638-643.
- GLOTFELTY, D. E., M. M. LEECH, J. JERSEY und A. W. TAYLOR, 1989: Volatilization and wind erosion of soil-surface applied atrazine, simazine, alachlor and toxaphene. *J. Agric. Food Chem.* 37, 546-555.
- GOTTSCHILD, D., 1991: Messung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in Luft, Interner Arbeitsbericht der Biologischen Bundesanstalt, Fachgruppe Chemische Mittelprüfung.
- GRÜNHAGE, L., U. DAMMGEN, H.-D. HAENEL und H.-J. JÄGER, 1992: Vertikale Flüsse von Spurengasen in der bodennahen Atmosphäre. In: JÄGER, H.-J. und L. GRÜNHAGE (Hrsg.): Auswirkungen luftgetragener Stoffe auf ein Grünlandökosystem - Ökosystemforschung - Teil I. Landbauforschung Völknerode. Sonderheft 128, 201-245.
- HAENEL, H.-D., 1992: Untersuchung zur Verflüchtigung von Pflanzenschutzmitteln unter Freilandbedingungen - Bestimmung aus Konzentrationsmessungen in Luft und numerische Simulation (Gutachten für die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, unveröffentlicht). Sonderforschungsbereich 179 „Wasser- und Stoffdynamik in Agrar-Ökosystemen“, Teilprojekt A4. Technische Universität Braunschweig.
- HAENEL, H.-D. und J. SIEBERS, 1993: in Vorbereitung.
- HAENEL, H.-D., 1993: Surface layer profile evaluation using a generalization of Robinson's method for the determination of  $d$  and  $z_0$ . *Boundary-Layer Meteorology* (im Druck).
- MCINNES, K. J., D. E. KISSEL und E. T. KANEMASU, 1985: Estimating ammonia flux: a comparison between the integrated horizontal flux method and theoretical solutions of the diffusion profile. *Agronomy Journal* 77, 884-889.
- NOLTING, H.-G., J. SIEBERS, W. STORZER und A. WILKENING, 1990: Prüfung des Verflüchtigungsverhaltens und des Verbleibs von Pflanzenschutzmitteln in der Luft, Richtlinie IV, 6-1 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Saphir Verlag, Ribbesbüttel.
- PATTON, G. W., D. A. HINCKLEY, M. D. WALLA und T. F. BIDLEMAN, 1989: Airborne organochlorines in the Canadian High Arctic. *Tellus* 41B, 243-255.
- PHILIP, J. R., 1959: The theory of local advection: I. *Journal of Meteorology* 16, 535-547.
- ROTH, R., 1979: Das Maximum des Stroms fühlbarer Wärme bei stabiler Schichtung. *Meteorologische Rundschau* 32, 33-34.
- SIEBERS, J., H.-D. HAENEL und D. GOTTSCHILD, 1992: Vergleich verschiedener Meßmethoden für die Verflüchtigung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen unter Freilandbedingungen. *Mitt. Biol. Bundesanst. Land- u. Forstwirtsch., Berlin-Dahlem* 283, 117.
- TAYLOR, A. W., D. E. GLOTFELTY, B. C. TURNER, R. E. SILVER, H. P. FREEMAN und A. WEISS, 1977: Volatilization of dieldrin and heptachlor residues from field vegetation. *J. Agric. Food Chem.* 25, 542-548.
- TAYLOR, A. W. und W. F. SPENCER, 1990: Volatilization and Vapor Transport Processes. In: H. H. CHENG (Hrsg.): *Pesticides in the Soil Environment - SSSA Book Series*, No. 2.
- VILLENEUVE, J.-P. und C. CATTINI, 1986: Input of chlorinated hydrocarbons through dry and wet deposition to the western Mediterranean. *Chemosphere* 15, 115-120.
- WILLIS, G. H., J. F. PARR und S. SMITH, 1971: Volatilization of soil-applied DDT and DDD from flooded and nonflooded plots. *Pestic. Monit. J.* 4, 204-208.
- WILLIS, G. H., L. LO. McDOWELL, S. SMITH, L. M. SOUTHWICK und E. R. LEMON, 1980: Toxaphene volatilization from a mature cotton canopy. *Agron. J.* 72, 627-631.
- WILSON, J. D., G. W. THURTELL, G. E. KIDD und E. G. BEAUCHAMP, 1982: Estimation of the rate of gaseous mass transfer from a surface source plot to the atmosphere. *Atmospheric Environment* 16, 1861-1867.