

# Texte

Texte

**47  
04**

ISSN  
0722-186X

## Emissionen von Pflanzenschutzmitteln aus Gebäuden - Validierung eines Verflüchtigungsmodells für den Nahbereich

Umwelt  
Bundes  
Amt



Für Mensch und Umwelt

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES  
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,  
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 360 03 026  
UBA-FB 000735



**Emissionen von  
Pflanzenschutzmitteln aus  
Gebäuden -  
Validierung eines  
Verflüchtigungsmodells für  
den Nahbereich**

von

**Gregor Tintrup gen. Suntrup  
Dr. Gunnar Fent  
PD Dr. Roland Kubiak**

DLR-Rheinpfalz-  
Abteilung Agrarökologie

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter  
<http://www.umweltbundesamt.de>  
verfügbar.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr  
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und  
Vollständigkeit der Angaben sowie für  
die Beachtung privater Rechte Dritter.  
Die in dem Bericht geäußerten Ansichten  
und Meinungen müssen nicht mit denen des  
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt  
Postfach 33 00 22  
14191 Berlin  
Tel.: 030/8903-0  
Telex: 183 756  
Telefax: 030/8903 2285  
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet IV 2.2  
Gabriele Holdt

Berlin, Dezember 2004

# Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB	2.	3.
4. Titel des Berichts Emissionen von Pflanzenschutzmitteln aus Gebäuden - Validierung eines Verflüchtigungsmodells für den Nahbereich		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Tintrup gen. Suntrup, Gregor Fent, Gunnar Kubiak, Roland	8. Abschlußdatum 13. August 2004	9. Veröffentlichungsdatum
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift)  DLR-Rheinpfalz- Abteilung Agrarökologie Breitenweg 71 67435 Neustadt Wstr. Deutschland	10. UfoPLAN-Nr. FKZ 360 03 026	11. Seitenzahl 96
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift)  Umweltbundesamt, Postfach 33 00 22, D-14191 Berlin	12. Literaturangaben 5	13. Tabellen und Diagramme 31 Anhänge
15. Zusätzliche Angaben	14. Abbildungen 46	
16. Kurzfassung  Die vorliegende Arbeit sollte durch statistische Analysen klären, welche Einflussfaktoren Verflüchtigung, Transport und Deposition von in Gewächshäusern und Vorratslagerhallen eingesetzten Pflanzenschutzmitteln (PSM) bestimmen. Ein weiteres Ziel war die Entwicklung und Validierung von Bewertungskonzepten für deponierte PSM im Nahbereich. Bei den Gewächshausversuchen konnten Beziehungen zwischen Dampfdruck und Verflüchtigung sowie emittierter und deponierter Menge (5 m Distanz) anhand von Regressionsgleichungen beschreiben werden. Ebenso konnte die Beziehung zwischen deponierter Menge und Entfernung zur Emissionsquelle über eine Gleichung erfasst werden. Durch Kombination dieser Funktionen und ihre weitere Modifikation war es möglich, ein Werkzeug zur Abschätzung von deponierten Wirkstoffmengen in Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck aufzubauen. Somit steht ein wirkstoffübergreifendes Konzept zur quantitativen Bewertung von PSM-Depositionen im Nahbereich von Gewächshäusern zur Verfügung. Bei der Anwendung von PSM in Lagerhallen konnte für Substanzen mit einem Dampfdruck > 1 Pa bei 20 °C ein empirisches Schätzwerkzeug auf Basis der experimentellen Daten generiert werden. Es basiert auf dem 90sten Percentil der Depositionsmengen von Dichlorvos in 5 m Abstand von Lagerhallen. Die Abnahme der Depositionsmengen als Funktion „Entfernung von der Emissionsquelle“ wird durch eine Exponentialfunktion beschrieben, die aus den experimentellen Daten der 4 Versuche mit Dichlorvos abgeleitet wurde. Bei Vergleichen zwischen den gemessenen und geschätzten Depositionsmengen nach Verflüchtigung aus Gebäuden zeigten sich befriedigende Übereinstimmungen.		
17. Schlagwörter Pflanzenschutzmittel, Vorratschutzmittel, Verflüchtigung, Emission, Nahtransport, Deposition, Gewächshäuser, Vorratslagerhallen, Nichtzielflächen		
18. Preis	19.	20.

## Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB	2.	3.
4. Report Title Emission of Pesticides from buildings- Validation of an volatilisation model for the short range deposition		
5. Autor(s), Family Name(s), First Name(s) Tinstrup gen. Suntrup, Gregor Fent, Gunnar Kubiak, Roland		
6. Performing Organisation (Name, Address)  DLR-Rheinpfalz- Department Agrarian Ecology Breitenweg 71 67435 Neustadt Wstr. Germany		
7. Sponsoring Agency (Name, Address)  Umweltbundesamt, Postfach 33 00 22, D-14191 Berlin		
8. Report Date August 13, 2004		
9. Publication Date		
10. UFOPLAN-Ref. No. FKZ 360 03 026		
11. No. of Pages 96		
12. No. of Reference 5		
13. No. of Tables, Diagrams 31 Attach.		
14. No. of Figures 46		
15. Supplementary Notes		
16. Abstract  The objective of this work is to clarify, by means of statistical analyses, which factors determine the volatilisation, the transport and the deposition of pesticides used in greenhouses and depots. The purpose was to develop and validate an assessment scheme to estimate quantities of pesticides deposited in the close distance to buildings. In case of the greenhouses, interrelations between vapour pressure and volatilisation on the one hand, and emitted emitted and deposited quantities (at a 5m distance) on the other, can be described using regression equations. In the same way, an equation captures the relationship between the deposited quantity and the distance from the source of emission. By combining these functions and by modifying them further it was possible to set up a tool to estimate quantities of deposited pesticides in dependence on their vapour pressure. Thus, a concept for the quantitative evaluation of pesticide depositions in the close range of greenhouses is available for any pesticide. For depots an empirical estimation tool based on experimental data could at least be generated for pesticides with a vapour pressure of >1 Pa at 20°C. It is based on the 90th percentile of the deposited quantities of dichlorvos at a 5 m distance from depots. The decrease in the quantities of deposition as a function "distance from the source of emission" is described by an exponential function derived from the experimental data from the 4 experiments with dichlorvos. Comparisons between observed and estimated depositions amounts after volatilisation from buildings indicated a satisfying accordance.		
17. Keywords Pesticides, storage, volatilisation, emission, transport, deposition, greenhouse, depot, non-target		
18. Price	19.	20.

Gutachten:  
Pflanzenschutzmittelemissionen aus Gebäuden -  
**Validierung eines Verflüchtigungsmodells für den Nahbereich**  
Projekt des Umweltbundesamtes FKZ 360 03 026

**Teil 1:**

**Einflussfaktoren auf das Verflüchtigungs- und Depositionsverhalten von Pflanzenschutzmitteln in Gewächshäusern – Statistische Datenanalyse**

**Teil 2:**

**Einflussfaktoren auf das Verflüchtigungs- und Depositionsverhalten von Pflanzenschutzmitteln in Vorratslagern – Statistische Datenanalyse**

**Teil 3:**

**Bewertungskonzept zur Abschätzung der Deposition von verflüchtigten Pflanzenschutzmitteln aus Gewächshäusern – Schrittweise Erläuterungen**

**Teil 4:**

**Bewertungskonzept zur Abschätzung der Deposition von verflüchtigten Pflanzenschutzmitteln aus Vorratslägern – Schrittweise Erläuterungen**

von

**Gregor Tintrup gen. Suntrup  
Dr. Gunnar Fent  
PD Dr. Roland Kubiak**

DLR-Rheinpfalz-  
Abteilung Agrarökologie

Gutachten:

Pflanzenschutzmittelemissionen aus Gebäuden -  
**Validierung eines Verflüchtigungsmodells für den Nahbereich**  
Projekt des Umweltbundesamtes FKZ 360 03 026

## **Einflussfaktoren auf das Verflüchtigungs- und Depositionsverhalten von Pflanzenschutzmitteln in Gewächshäusern – Statistische Datenanalyse**

von

**Gregor Tintrup gen. Suntrup**  
**Dr. Gunnar Fent**  
**PD Dr. Roland Kubiak**

DLR-Rheinpfalz-  
Abteilung Agrarökologie

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung/Summary .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>5</b>
2.1	Messintervalle	6
2.2	Unterschiede zwischen den Versuchen	6
2.3	Lindan als Leitsubstanz	8
2.4	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	8
2.5	Unterschiede zwischen den Messsträngen	9
<b>3</b>	<b>Emission .....</b>	<b>11</b>
3.1	Luftaustauschraten	11
3.2	Emissionsmengen aus geschätzter Luftaustauschrate	12
3.3	Emission aus berechneter Luftaustauschrate	12
<b>4</b>	<b>Zusammenhang zwischen Verflüchtigung/ Emission, Transport und Deposition .....</b>	<b>13</b>
4.1	Verflüchtigung/ Emission und Transport	13
4.1.1	Vergleich der Zeitreihen innen – außen	13
4.1.2	Vergleich der 24 h- Mittel	15
4.2	Verflüchtigung/ Emission und Deposition	16
4.3	Transport und Deposition	17
<b>5</b>	<b>Einfluss der Witterungsfaktoren auf die Verflüchtigung .....</b>	<b>18</b>
5.1	Vergleich der zeitlichen Verläufe der Wirkstoffkonzentrationen in der Gewächshausluft mit denen der Umweltparameter	18
5.2	Vergleich der 24 h-Mittelwerte der Wirkstoffkonzentrationen in der Gewächshausluft mit denen der Umweltparameter	19
<b>6</b>	<b>Einfluss der stoffspezifischen Parameter auf die Verflüchtigung .....</b>	<b>22</b>
<b>7</b>	<b>Einfluss der Witterungsfaktoren auf die Deposition .....</b>	<b>24</b>
<b>8</b>	<b>Einfluss der Witterungsfaktoren auf den Transport.....</b>	<b>27</b>
<b>9</b>	<b>Einfluss der stoffspezifischen Parameter auf die Deposition .....</b>	<b>28</b>
<b>10</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>29</b>
<b>ANHANG</b>		

## **1 Zusammenfassung**

Die vorliegende Arbeit sollte durch statistische Analysen klären, welche Einflussfaktoren die Verflüchtigung, den Transport und die Deposition von in Gewächshäusern eingesetzten Pflanzenschutzmitteln (PSM) bestimmen. Ziel ist dabei die Entwicklung eines Bewertungskonzepts zur Abschätzung deponierter Wirkstoffmengen im Nahbereich.

Hierzu stehen die Daten einer Versuchsreihe von acht Versuchen zur Verfügung, in denen die Wirkstoffkonzentrationen der Wirkstoffe Lindan, Parathion, Pirimicarb, Procymidon und Tebufenpyrad in der Luft (innen – außen) und im Wasser von Modellgewässern nach ihrer Applikation erfasst wurden. Als Referenzsubstanz diente Lindan, das in allen Versuchen appliziert wurde. Es lieferte, im Gegensatz zu den weniger flüchtigen Wirkstoffen, im Außenbereich (Transport, Deposition) ausreichend belastbare Werte, die eine Beschreibung bzw. Analyse auch dort ermöglichen.

Die Versuche fanden an zwei Standorten bzw. in zwei verschiedenen Gewächshäusern statt. Aus den unterschiedlichen Standortbedingungen folgten unterschiedliche, so nicht vergleichbare Messergebnisse, die jedoch, wo dies notwendig war, standardisiert werden konnten. Durch Tests wurde ggf. geprüft, ob sich die Datensätze der beiden Standorte signifikant unterschieden. Dadurch konnten z.B. die Daten zur Verflüchtigung (Messpunkt Gewächshausmitte) beider Standorte zusammengefasst werden. So stand hier eine breitere Datenbasis zur Entwicklung des Emissionsmoduls zur Verfügung.

In einem ersten Schritt konnten deutliche Beziehungen zwischen emittierten, transportierten und deponierten Wirkstoffmengen gefunden werden. Sowohl die zeitlichen Veränderungen in der Wirkstoffkonzentration von Innen- und Außenluft, als auch der Vergleich der 24 h-Mittelwerte von Emission, Transport und Deposition zeigten signifikante Korrelationen. Die im Außenbereich deponierten Wirkstoffmengen spiegeln also die verflüchtigten bzw. emittierten Wirkstoffmengen wider.

Einflüsse der Faktoren Umwelt/ Witterung lassen sich nur fallweise nachweisen. Hier finden sich signifikante Zusammenhänge zwischen der Windrichtung und den transportierten/deponierten Wirkstoffmengen. Für die übrigen Faktoren Temperatur, Luftfeuchte und Windgeschwindigkeit lassen sich nur tendenzielle Aussagen machen. Ein Einfluss der Temperatur auf die verflüchtigten Wirkstoffmengen wäre beispielsweise zu erwarten, tritt jedoch nicht signifikant auf.

Durch den Einsatz von fünf Wirkstoffen war es möglich, den Einfluss ausgewählter (zulassungsrelevanter) stoffspezifischer Parameter auf Verflüchtigung und Deposition zu testen. Es stellte sich heraus, dass der Dampfdruck vor den anderen Stoffeigenschaften maßgeblichen Einfluss auf die verflüchtigte und deponierte Wirkstoffmenge besitzt. Die Ergebnisse der durchgeföhrten Korrelationsanalyse ergaben für Dampfdruck und Henry-Konstante signifikante Zusammenhänge, für die Wasserlöslichkeit ließ sich weder ein signifikanter noch ein tendenzieller Einfluss erkennen.

Die Zusammenhänge zwischen Dampfdruck und Verflüchtigung sowie emittierter und deponierter Menge (5 m Distanz) ließen sich anhand von Regressionsgleichungen beschreiben. Ebenso konnte die Beziehung zwischen deponierter Menge und Entfernung zur Emissionsquelle über eine Gleichung erfasst werden. Durch Kombination dieser Funktionen und ihre weitere Modifikation war es möglich, ein Werkzeug zur Abschätzung von deponierten Wirkstoffmengen in Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck aufzubauen. Somit steht ein wirkstoffübergreifendes Konzept zur quantitativen Bewertung von PSM-Depositionen im Nahbereich von Gewächshäusern zur Verfügung.

## **Summary**

The objective of this work is to clarify, by means of statistical analyses, which factors determine the volatilisation, the transport and the deposition of pesticides used in greenhouses. The purpose is to develop an evaluation concept to estimate quantities of active ingredients deposited in the close range.

For this we have made use of data from a series of eight experiments, in which the concentrations of the active ingredients lindane, parathion, pirimicarb, procymidone and tebufenpyrad in the air (inside and outside) and in the water of model bodies of water were recorded following their application. The reference substance was lindane, which was applied in all experiments. Unlike less volatile active ingredients, it provided sufficient stable measurements in the external area (transport, deposition), thus enabling a description or analysis to be made in that area, too.

The experiments took place at two different sites and at two different greenhouses. The different site conditions gave rise to different, incomparable measured results which could, however, be standardised when necessary.

By carrying out tests it was able to check, if necessary, whether there were significant differences between the data records from the two sites. Thus, for example, it was possible to combine the data regarding volatilisation (measuring point: the centre of the greenhouse) at both sites. This meant that a wider data base for the development of the emission module was available.

Clear connections could be established between the emitted, transported and deposited quantities of active ingredients at the first stage. There were also significant correlations between the temporal changes in the concentrations of the active ingredient in the inside and outside air, as well as the comparison of the 24-h mean values for emission, transport and deposition. Thus, the quantities of active ingredient deposited in the external area reflect the volatilised and emitted quantities of the active ingredient, respectively.

The influence of various factors such as the environment and meteorological conditions could only be proved from case to case. Significant correlations can be found between the wind direction and the quantities of the transported/deposited active ingredient. As far as the remaining factors, temperature, humidity and wind speed, are concerned only general statements can be made. The temperature could, for instance, exert a certain influence on the quantities of the volatilised active ingredient but this does not, however, occur to a significant extent.

By using five active ingredients, it was possible to test the influence of selected substance-specific parameters (those relevant to approval) for volatilisation and deposition. It emerged that the vapour pressure exerts a decisive influence on the quantities of the volatilised and deposited active ingredients, an influence greater than that of the other substance characteristics. The findings of the implemented correlation analysis showed significant interrelations for vapour pressure and the Henry constant, whereas no significant influence nor any tendency in this direction could be found for water solubility.

The interrelations between vapour pressure and volatilisation on the one hand, and emitted and deposited quantities (at a 5m distance) on the other, can be described using regression equations. In the same way, an equation captures the relationship between the deposited quantity and the distance from the source of emission. By combining these functions and by modifying them further it was possible to set up a tool to estimate quantities of deposited active ingredients in dependence on their vapour pressure. Thus, a concept for the quantitative evaluation of pesticide depositions in the close range of greenhouses is available for any substance.

## 2 Einleitung

Die acht Versuche zu „Pflanzenschutzmittelemissionen aus Gebäuden“ Teil 1-2: Gewächshäuser fanden an zwei Versuchsstandorten (Braunschweig und Berlin-Dahlem) über einen Zeitraum von gut einem Jahr statt. Die Ergebnisse bildeten die Grundlage für die statistische Auswertung (Siebers, J. et al., 2003, UBA Texte 63/03, Forschungsbericht 20067407, UFA-FB 000458/1, ISSN 0722-186X). Die Versuchsorte waren zwei Glasgewächshäuser mit First- und Stehwandzahnstangenlüftung. An jedem Standort fanden je vier Versuche statt. Versuchsgegenstände waren die Wirkstoffe Parathion, Pirimicarb, Procymidon, Tebufenpyrad und Lindan. Letzteres wurde als Referenzsubstanz in allen Versuchen appliziert. Die übrigen Wirkstoffe wurde je zweimal an jedem Standort getestet.

Braunschweig	Berlin-Dahlem
4 Versuche	4 Versuche
A - D	I - L
A - D	Lindan
A, B	{ Parathion Pirimicarb }
C, D	{ Procymidon Tebufenpyrad }
	I - L
	I, J
	K, L

Abb. 1: Wirkstoffe und Versuche zur Reihe „Pflanzenschutzmittelemissionen aus Gebäuden: Gewächshäuser“ (eigene Darst.)

Die Wirkstoffe wurden mit Hilfe von Rückenspritzen in einem 2 – 2,5 m hohen Tomatenbestand appliziert. In den Versuchen A und B bestand die behandelte Kultur zur Hälfte aus Auberginen und Paprika, was eine verminderte Aufwandmenge in diesen Versuchen zur Folge hatte.

Ziel der Versuche war es, durch Messungen von Wirkstoffkonzentrationen der Innen- und Außenluft des Gewächshauses, sowie Depositionsmessungen im Außenbereich, eine Datengrundlage für ein Bewertungskonzept für die Deposition von aus Gewächshäusern verflüchtigten Pflanzenschutzmitteln (PSM) zu schaffen.

Die Messungen der Luftkonzentration erfolgten im Innenbereich jeweils in der Gewächshausmitte in 1,6 m Höhe und an der oberen und unteren Lüftungsklappe (4 m bzw. 1,20 m). Im Außenbereich waren Messstellen in drei Linien (Messsträngen) im Lee des jeweiligen Gewächshauses angeordnet, die in unterschiedlichen Winkeln zum Gebäude standen. Entlang jedes Messstranges befanden sich in 5, 10, und 20 m Entfernung (Versuche A, B, I, und J) und 50 m (Versuche C, D, K und L) Meßpunkte zur Luftprobennahme (Pumpen mit angeschlossenen Tenax-Röhrchen in 1,6 und teilweise auch 0,1 m Höhe). Die folgende Auswertung konzentriert sich auf die

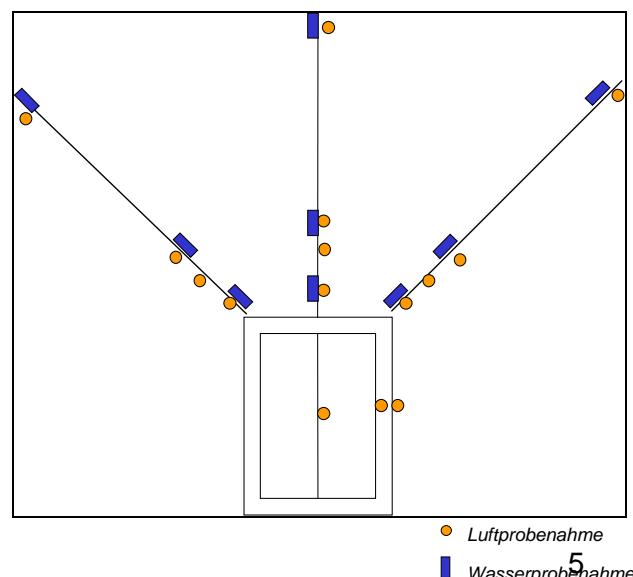


Abb. 2: Schematischer Versuchsaufbau (Quelle: BBA 2003)

Messungen in 1,6 m Höhe, da diese in allen Versuchen durchgängig vorhanden waren. Ebenfalls entlang der Messstränge waren in den Abständen 5 m, 20 m (Versuche A, B, I, und J) und 50 m Entfernung (Versuche C, D, K, und L) mit 30 l Leitungswasser befüllte Edelstahlwannen zur Messung der Deposition aufgestellt.

Parallel zu den Wirkstoffkonzentrationen in der Luft und den deponierten Wirkstoffmengen in den Modellgewässern wurden mit Hilfe einer Wetterstation die Wetterdaten Temperatur (innen und außen), Luftfeuchte (innen und außen), Windgeschwindigkeit und Windrichtung erfasst.

## 2.1 Messintervalle

Die Messungen der Wirkstoffkonzentration in der Luft erfolgte in allen Versuchen in Intervallen von 2 Stunden Messdauer über 24 Stunden. Durch unterschiedlich lange Nachtintervalle (Versuch D) und Auslassung des Messintervalls während der Applikation (Versuche I – L) kommen unterschiedliche Anzahlen der Intervalle zustande. Der Messwert für die Gewächshausluft des ersten Messintervalls in den Versuchen I – L ging nicht in die Auswertung mit ein, da hier neben verflüchtigten Wirkstoffmengen solche aus der Abdrift erfasst würden.

Probenahmen zur Wirkstoffkonzentration im Modellgewässer fanden nach 1 und 24 Stunden statt. Den verfügbaren Datentabellen zu Folge, war der Probenahmezeitraum in Versuch B um eine Stunde verkürzt und in Versuch C um eine Stunde verlängert. Der zur Kontrolle durchgeföhrte Mann-Whitney-Test zeigt zwischen den Daten mit unterschiedlich langen Probenahmezeiträumen keine signifikanten Unterschiede (Abb. 3).

Versuche A und B, U-Test			
	Lindan [% der m <sup>2</sup> -AWM]	Parathion [% der m <sup>2</sup> -AWM]	Pirimicarb [% der m <sup>2</sup> -AWM]
Mann-Whitney-U	11,000	11,000	15,000
Wilcoxon-W	32,000	32,000	36,000
Z	-1,121	-1,129	-0,487
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	0,262	0,259	0,626
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.-)]	0,310	0,310	0,699
Versuche C und D, U-Test			
	Lindan [% der m <sup>2</sup> -AWM]	Procymidon [% der m <sup>2</sup> -AWM]	Tebufenpyrad [% der m <sup>2</sup> -AWM]
Mann-Whitney-U	33,000	40,000	18,000
Wilcoxon-W	78,000	85,000	63,000
Z	-0,662	-0,081	-2,514
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	0,508	0,936	0,012
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.-)]	0,546	1,000	0,050

Abb. 3: Tests auf signifikante Unterschiede in den Depositionswerten von Versuchen mit unterschiedlicher Probenahmedauer, grau hinterlegt die Werte für die exakte Signifikanz (eigene Darst.)

In den folgenden Analysen werden ausschließlich die Depositionswerte nach 24 Stunden genutzt.

## 2.2 Unterschiede zwischen den Versuchen

Wie oben schon erwähnt, unterscheiden sich die Versuche A und B von den übrigen, durch die unterschiedliche Aufwandmenge. Das bedingt, dass die gemessenen Luftkonzentrationen nicht mehr ohne weiteres miteinander vergleichbar sind. Diese werden deshalb in Anteilen an der Aufwandmenge pro Gewächshaus ausgedrückt (% der AWM pro Gew. oder % der AWM<sub>absolut</sub>), wobei die Bezugsgröße die tatsächlich im jeweiligen Gewächshaus applizierte Wirkstoffmenge ist. Ähnlich wurde bei den Depositionsmengen verfahren, wobei hier die Bezugsgröße die Aufwandmenge pro Quadratmeter ist. Nach diesem Schritt sind die Versuche eines Standortes miteinander vergleichbar.

Die Gewächshäuser der beiden Standorte unterscheiden sich erheblich in ihrer Größe, d.h. in ihrer Grundfläche sowie ihrem Volumen. In diesem Fall wird die initiale Wirkstoffkonzentration in der Luft aus dem jeweiligen Gewächshausvolumen und der tatsächlich aufgewendeten Wirkstoffmenge errechnet.

Um die Depositionsdaten beider Standorte vergleichbar zu machen, wurde, wenn nötig, auch hier die deponierte Menge in eine auf die tatsächlich applizierte Wirkstoffmenge bezogene Angabe umgerechnet (% der AWMGew./ m<sup>2</sup>).

#### Applizierte Wirkstoffmengen (AWM<sub>absolut</sub> bzw. AWM pro Gew.)

18,625 g (Braunschweig A und B)

22,350 g (Braunschweig C und D)

14,175 g (Berlin-Dahlem)

Die Korrelationsanalysen zur Abhängigkeit der Verflüchtigung von den Stoffeigenschaften sollte mit den zu einem Datensatz zusammengefassten Luftkonzentrationen beider Standorte durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurden nach der oben beschriebenen Standardisierung der Messwerte Tests auf signifikante Unterschiede zwischen den Standorten durchgeführt.

Ränge					Häufigkeiten		
	STANDORT	N	Mittlerer Rang	Rangsumme		STANDORT	N
Gewächshausgehalt	Braunschweig	12	12,00	144,00		Braunschweig	12
	Berlin-Dahlem	11	12,00	132,00		Berlin-Dahlem	11
	Gesamt	23				Gesamt	23

Statistik für Test(b)		
	Wirkstoffmenge [% d. AWM pro GEW:]	Wirkstoffmenge [% d. AWM pro Gew.]
Mann-Whitney-U	66,000	0,250
Wilcoxon-W	132,000	0,250
Z	0,000	-0,250
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	1,000	0,599
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	1,000	0,866

b. Gruppenvariable: STANDORT

Statistik für Test(a)		
	Absolut	Positiv
Extremste Differenzen	0,250	0,250
	Positiv	0,250
	Negativ	-0,250
Kolmogorov-Smirnov-Z		0,599
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)		0,866

a. Gruppenvariable: STANDORT

Abb. 4: Mann-Whitney-Test und Kolmogorov-Smirnov-Z-Test auf signifikante Unterschiede zwischen den Daten zu Wirkstoffmengen in der Gewächshausluft an den Standorten Braunschweig und Berlin-Dahlem (eigene Darst.)

Sowohl der U-Test nach Mann-Whitney und der Kolmogorov-Smirnov-Z-Test ergeben keine signifikanten Unterschiede zwischen den Datensätzen, so dass sie gemeinsam zu weiteren Analysen zur Verfügung stehen.

## **2.3 Lindan als Leitsubstanz**

Neben den Wirkstoffen Parathion, Pirimicarb, Procymidon und Tebufenpyrad wurde in allen Versuchen Lindan als Referenzsubstanz verwendet. Es besitzt eine hohe Verflüchtigungsneigung und Persistenz. Aufgrund seiner Eigenschaften wird es für die Auswertung in dieser Arbeit als Leitsubstanz verwendet, um Einflussfaktoren auf das Verhalten von Pflanzenschutzmitteln (PSM) zu bestimmen, besonders dort, wo keine belastbaren Messwerte der anderen Substanzen mehr vorhanden sind.

Insbesondere in Bezug auf die Einflüsse von Klima und Witterung auf das Transport- und Depositionsverhalten von PSM kann davon ausgegangen werden, dass Lindan als beispielhaft für andere Substanzen betrachtet werden kann. Die spätere Analyse wird zeigen, dass vor allen anderen Parametern die Windrichtung einen nachvollziehbaren, signifikanten Einfluss auf die Transport- und Depositionsmengen hat.

## **2.4 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen**

In Absprache mit dem Umweltbundesamt werden für Messwerte unterhalb der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze wie folgt Ersatzwerte eingesetzt:

Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze erhalten den Wert der Nachweisgrenze.

Werte unterhalb der Nachweisgrenze erhalten den Wert der Hälfte der Nachweisgrenze.

Die jeweiligen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind den Tabellen in Anhang 1 zu entnehmen.

## 2.5 Unterschiede zwischen den Messsträngen

Der Versuchsaufbau sieht drei Messlinien oder Messstränge vor, entlang denen die Wannen für die Depositionsmessung und die Pumpen zur Messung der Wirkstoffkonzentration in der Außenluft aufgestellt waren. Ziel war es, so den Bereich der während des Versuchszeitraums auftretenden Windrichtungen zu erfassen. Es wurden Tests durchgeführt, die eine Entscheidungsgrundlage liefern sollten, wie mit den Daten der Messstränge weiter verfahren werden musste. Als Optionen bestanden die Mittelung der Messstränge (bei nur geringen Unterschieden zwischen den Messsträngen) und die Auswahl eines geeigneten Messstranges (bei signifikanten Unterschieden).

Um bestimmte Muster in der räumlichen Verteilung der Messwerte erkennen zu können, wurde (in der Software SPSS 10.0) eine hierarchische Clusteranalyse unter Verwendung der Depositionsmengen durchgeführt. Dazu wurden jeweils die zwei Versuche eines Standortes mit der gleichen Wirkstoffauswahl zusammengefasst. Es wurden die Daten der Messpunkte miteinander verglichen und ähnliche Messpunkte in Gruppen (Clustern) zusammengestellt (geclustert). Als Ähnlichkeitsmaß wurde hier die (quadrierte) euklidische Distanz verwendet. Sie bezieht, im Gegensatz zu z.B. verschiedenen Korrelationskoeffizienten, die Höhe der Werte als Einflussfaktor mit ein.

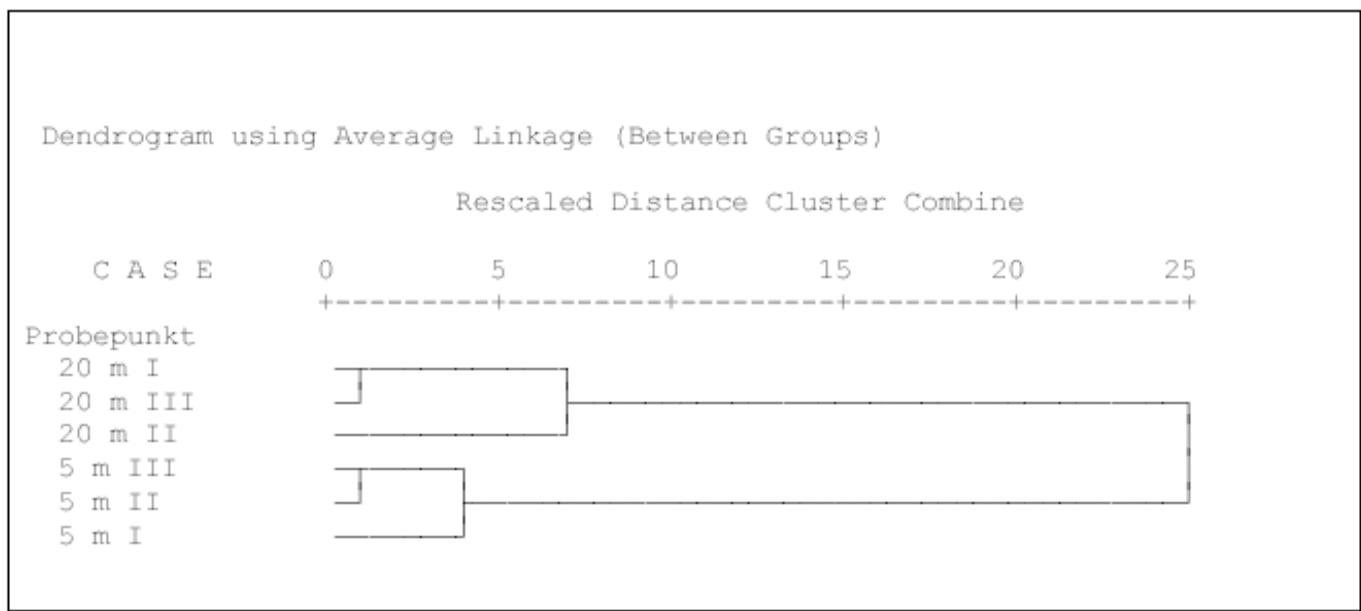


Abb. 5: Modellgewässer, Hierarchische Clusteranalyse der Probepunkte Versuch A und B (eigene Darst.)

Stellvertretend ist in Abb. 5 die für die Probepunkte der Versuche A und B durchgeführte Clusteranalyse in einem Baumdiagramm dargestellt. Von links nach rechts betrachtet ist der Unterschied zwischen zwei Punkten oder Clustern umso größer, je „später“ eine Verbindung zwischen ihnen auftritt. Man erkennt hier eine Clusterbildung zwischen den Punkten gleicher Entfernung. Die Messstränge treten nicht als Cluster bildender Faktor auf. Ähnliche, wenn auch nicht so deutliche Ergebnisse erzielten die mit den übrigen Punkten durchgeführten Clusteranalysen (Anhang 2).

Die Clusteranalyse bietet nur die Möglichkeit, Hinweise auf bestimmte Verteilungsmuster zu erkennen. Signifikante Unterschiede zwischen den Messsträngen lassen sich mit anderen Tests erkennen. Der Kolmogorov-Smirnov-Z-Test prüft für zwei unabhängige Stichproben, ob sie aus der gleichen Grundgesamtheit stammen. Ist das der Fall, sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Dieser Test ist auch auf nicht normal verteilte Daten mit kleinen Stichprobenumfängen anwendbar.

<b>Versuche A - D, Braunschweig</b>		Lindan [% der AWM] Messstränge 1 und 2	Lindan [% der AWM] Messstränge 1 und 3	Lindan [% der AWM] Messstränge 2 und 3
Extremste Differenzen	Absolut	0,300	0,500	0,500
	Positiv	0,300	0,200	0,200
	Negativ	-0,100	-0,500	-0,500
Kolmogorov-Smirnov-Z		0,671	1,118	1,118
Asymptotische Signifikanz (2- seitig)		0,759	0,164	0,164
a. Gruppenvariable: Messstrang				

<b>Versuche I - L, Berlin - Dahlem</b>		Lindan [% der AWM] Messstränge 1 und 2	Lindan [% der AWM] Messstränge 1 und 3	Lindan [% der AWM] Messstränge 2 und 3
Extremste Differenzen	Absolut	0,200	0,300	0,200
	Positiv	0,200	0,300	0,200
	Negativ	-0,200	-0,200	-0,200
Kolmogorov-Smirnov-Z		0,447	0,671	0,447
Asymptotische Signifikanz (2- seitig)		0,988	0,759	0,988
a. Gruppenvariable: Messstrang				

Abb. 6: Unterschiede zwischen den Daten (Lindan) der Messstränge 1, 2 und 3, Kolmogorov-Smirnov-Z-Test (eigene Darst.)

Für den Test wurden jeweils die Lindan-Werte aller Versuche eines Standortes den Messsträngen entsprechend zusammengefasst. Dadurch konnte ein Stichprobenumfang von N=10 erreicht werden. Ein Nachteil dieser Vorgehensweise ist, dass die Versuche eines Standortes nicht einzeln verglichen werden. Durch die gesammelte Betrachtung könnten mögliche signifikante Unterschiede zwischen den Messsträngen in einem einzelnen Versuch durch die Ergebnisse der Tests mit anderen Versuchen „überdeckt“ werden.

In den Tabellen der Abbildung 6 ist in den Angaben zur asymptotischen Signifikanz kein Wert zu erkennen, der das Signifikanzniveau von 0,05 erreicht bzw. unterschreitet. Mit Hilfe dieses Tests sind also keine signifikanten Unterschiede festzustellen.

Es kann davon ausgegangen werden, dass Unterschiede in den Depositionsmengen der Messstränge durch die Windrichtung bestimmt werden. Fällt die Richtung eines Messstranges mit der vorherrschenden Windrichtung während des Versuchszeitraumes zusammen, müssten dort auch höhere Konzentrationen im Wasser der Modellgewässer gemessen werden.

Wie die Analysen in Kap. 7 zeigen, findet sich diese Annahme, zumindest fallweise bei eher freistehenden Gebäuden, bestätigt. Aus den Ergebnissen der Auswertung ergibt sich eine Veränderung in Bezug auf die Art und Weise der Auswahl der Daten. Die Windrichtung hat entscheidenden Einfluss auf die Depositionsmenge. Es werden deshalb für die Auswertung und die Erstellung des Bewertungskonzepts weder einzelne Messstränge ausgewählt, noch die Werte aus allen Messsträngen gemittelt. Vielmehr werden die Messpunkte mit den jeweils höchsten Messwerten ausgewählt.

### 3 Emission

Zur Berechnung der Emissionsmenge wurden die Messwerte für die Wirkstoffkonzentration in der Luft des Messpunktes Gewächshausmitte (24 h-Mittel) verwendet. Überlegungen, die Messwerte der Messstellen „Luke oben“ und „Luke unten“ einzubeziehen wurden verworfen. Es wird davon ausgegangen, dass der Messpunkt in der Gewächshausmitte eine „durchschnittliche Wirkstoffkonzentration im Gewächshaus“ am besten wiedergibt. Die Messwerte an den Luken können schon durch äußere Bedingungen beeinflusst sein (z.B. Verdünnungseffekte).

#### 3.1 Luftaustauschraten

Maßgeblichen Einfluss auf die Emissionsmenge besitzt die Luftaustauschrate. Die Luftaustauschrate wurde von der BBA für jeden Versuch nach Angabe des Herstellers geschätzt (Abb. 7). Zusätzlich zur von der BBA vorgenommenen Schätzung wurde für die Versuche A – D die Luftaustauschrate unter Einbeziehung von Windgeschwindigkeit, Temperaturdifferenz innen / außen und der Öffnungsfläche der Lüftungsklappen berechnet. Die hier verwendete Formel wurde 1986 von BAYTORUN entwickelt, der das Lüftungsverhalten von Gewächshäusern für verschiedene Situationen untersuchte. Der von ihm beobachtete Gewächshhaustyp ist mit dem vergleichbar, der in den Versuchen A – D (Braunschweig) verwendet wurde. Für die Versuche I – L konnten die erforderlichen Angaben nicht ermittelt werden.

Die von BAYTORUN verwendete Formel lautet:

$$V_A = 33,88 + 24,43 * v_w + 3,00 * \Delta T - 34,12 + v_w + e^{(-0,114 * F_D)} + 2,18 * v_w + F_S$$

$V_A$ : Luftaustauschzahl, m<sup>2</sup>-bezogene Luftaustauschrate

$v_w$ : Windgeschwindigkeit in m/s

$\Delta T$ : Temperaturdifferenz innen/ außen

$F_D$ : Verhältnis Dachöffnungsfläche/ Grundfläche Gewächshaus (%)

$F_S$ : Verhältnis Stehwandöffnungsfläche/ Grundfläche Gewächshaus (%)

Versuch	Luftaustauschrate geschätzt, 24 h- Mittel [h <sup>-1</sup> ]	Luftaustauschrate errechnet, 24 h- Mittel [h <sup>-1</sup> ]	ΔT innen/ außen, 24 h- Mittel [°C]	Windgeschw. Mittel [m/s]
A	30	24,81	2,30	0,9
B	30	24,16	3,60	2,4
C	31	27,90	2,50	1,4
D	27	14,03	1,00	0,29
I	34	-	3,40	1,4
J	22	-	1,50	0,9
K	49	-	2,60	2
L	17	-	2,40	0,7

Abb 7: Geschätzte und errechnete Luftaustauschraten in den Versuchen A – L (eigene Darst.)

Aus Abb. 7 ist zu ersehen, dass die errechneten Luftaustauschraten in den Versuchen A bis C noch im vergleichbaren Bereich liegen. In Versuch D weicht der Wert um fast 50% ab. Hier macht sich ein geringer Temperaturunterschied des Innenraums zur Umgebung und eine niedrige Windgeschwindigkeit bemerkbar.

### 3.2 Emissionsmengen aus geschätzter Luftaustauschrate

Bei der Betrachtung von Anhang 3 fallen die relativ hohen Emissionswerte für Lindan im Vergleich zu den anderen Wirkstoffen auf. Die Wirkstoffe sind hier ihrem Dampfdruck nach geordnet aufgelistet. Die Emissionsmengen nehmen sowohl in den Versuchen A – D als auch I – L von oben nach unten ab. Es findet sich hier ein erster Hinweis auf den Dampfdruck als Einflussfaktor bei der Verflüchtigung.

Die Emissionsmengen der beiden Versuchsstandorte bewegen sich in vergleichbaren Bereichen. Am Standort Braunschweig liegen die Emissionsmengen für Lindan zwischen 18,03 und 27,77 % der Aufwandmenge pro Gewächshaus. Am Standort Berlin-Dahlem sind sie mit 9,71 bis 20,06 % etwas niedriger angesiedelt. Hier ausgenommen ist der Wert in Versuch K, der für diesen Versuch eine emittierte Menge von 92,74 % der Aufwandmenge angibt. Dieser Wert bewegt sich außerhalb des Bereichs  $\bar{x} \pm 4s$  und muss deshalb möglicherweise als Ausreißer angesprochen und aus der weiteren Betrachtung genommen werden. Eine plausible Erklärung für diesen hohen Wert konnte nicht gefunden werden.

### 3.3 Emission aus berechneter Luftaustauschrate

Wie schon erwähnt konnten die Luftaustauschraten für die Versuche I – L nicht berechnet werden, da die dafür notwendigen Angaben über das Gewächshaus nicht verfügbar waren.

Der Vergleich der beiden Wertegruppen zeigt die erwarteten Unterschiede. Nachdem die berechneten Luftaustauschraten durchweg etwas geringer ausfielen als die geschätzten, fallen die mit der berechneten Luftaustauschrate ermittelten Emissionsmengen ( $Emission_{LB}$ ) im Mittel 2,17 % hinter den Emissionswerten aus der geschätzten Luftaustauschrate ( $Emission_{LG}$ ) zurück. Hier wirkt sich vor allem die niedrige Luftaustauschrate (berechnet) in Versuch D aus. Der gegen Extremwerte unempfindliche Median der prozentualen Differenzen zwischen  $Emission_{LB}$  und  $Emission_{LG}$  liegt bei 0,54 %.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die verwendete Gleichung zur Errechnung der Emissionsmengen eignet. Durch die Möglichkeit, Umwelteinflüsse in die Berechnung einzubeziehen, dürften diese Werte die realen Verhältnisse besser abbilden als eine Schätzung.

## 4 Zusammenhang zwischen Verflüchtigung/ Emission, Transport und Deposition

Der folgende Teil der Arbeit soll klären, inwieweit die Messwerte für die Luftkonzentration in der Außenluft und die Deposition die Werte für die Luftkonzentration im Innenraum widerspiegeln. Dazu werden sowohl die Messreihen als auch die 24 h- Mittelwerte der Versuche miteinander verglichen.

### 4.1 Verflüchtigung/ Emission und Transport

Der Vergleich der Transportdaten mit der Verflüchtigung und, in einem späteren Teil, der Deposition stützt sich in seiner Betrachtung auf die Werte für Lindan. Die anderen Wirkstoffe wurden in der Außenluft nicht in ausreichendem Maße nachgewiesen.

#### 4.1.1 Vergleich der Zeitreihen innen – außen

Im Folgenden wird betrachtet, ob der zeitliche Verlauf der Wirkstoffkonzentration im Innenraum des Gewächshauses mit derjenigen im Außenbereich übereinstimmt. Neben die Korrelationsanalyse tritt hier ein visuelle Beurteilung mit Hilfe von Säulen- und Streudiagrammen für ausgewählte Messpunkte (5 m Distanz). Der als Achsenbeschriftung auftauchende Begriff „Zeitintervall“ beschreibt die zweistündigen Messperioden der Luftkonzentrationsmessungen, die hier von 1 – 8 durch nummeriert wurden.

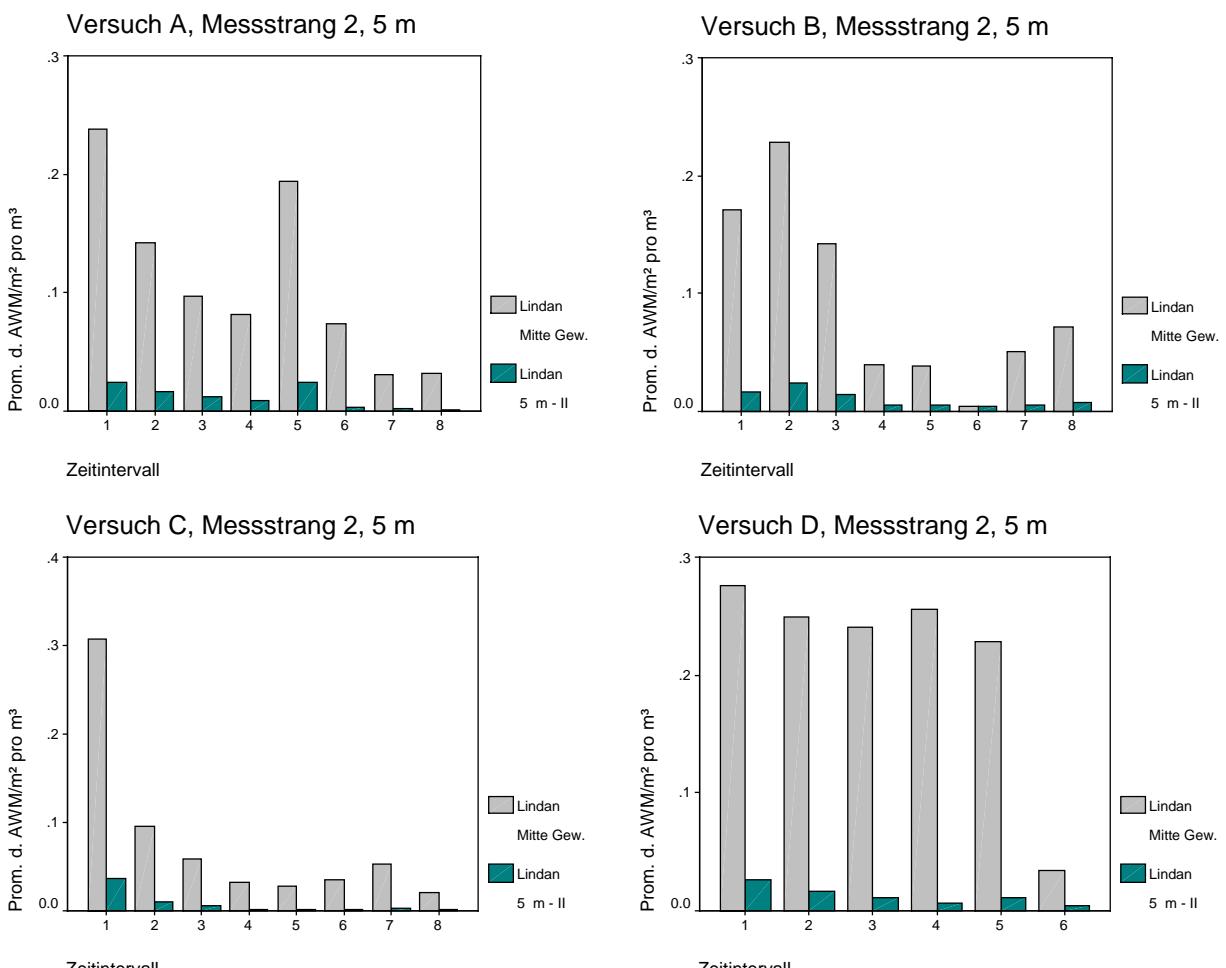


Abb. 8: Zeitliche Verläufe der Lindankonzentrationen in Innen- und Außenluft, Versuche A – D 5m, ausgewählte Messstränge (eigene Darst.).

Für die Versuche A – D kann gesagt werden, dass die Verläufe der Luftkonzentrationen innen und außen gut miteinander korrespondieren. Selbst in 50 m Entfernung folgt der Verlauf der Konzentration in der Außenluft, zumindest in einigen Fällen, dem der Konzentration im Innenraum (Versuch C, Messstränge I und II, Anhang 4 a und b). In 5 m Entfernung ist das Ergebnis noch eindeutiger, wie den Säulendiagrammen in Abb. 8 und den Scatterplots in Anhang 5 a zu entnehmen ist.

Auch in den Versuchen I – L lassen sich Übereinstimmungen im Verlauf der Wirkstoffkonzentrationen feststellen. Jedoch sind sie hier nicht so ausgeprägt wie in den Versuchen A – D.

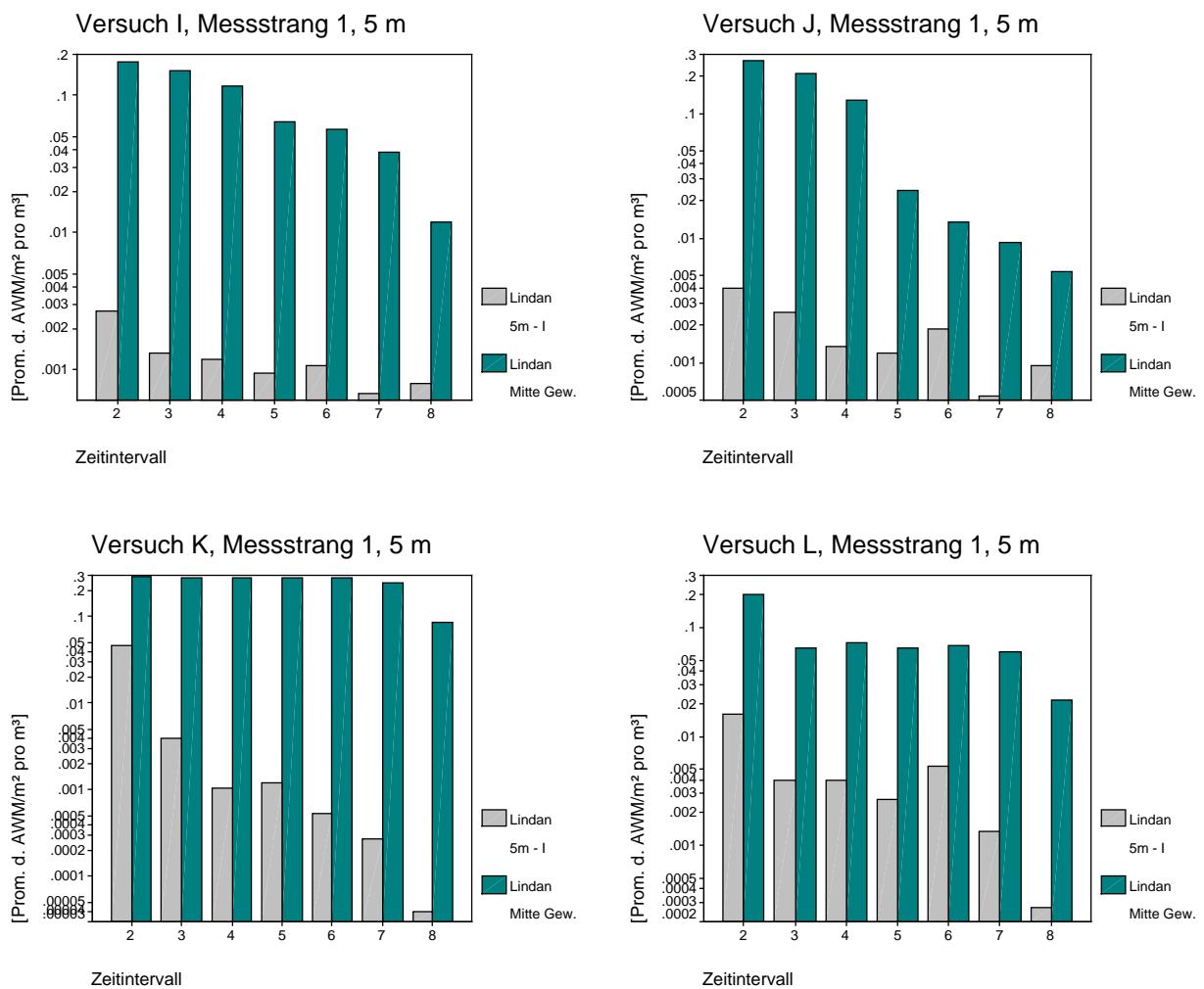


Abb. 9: Zeitliche Verläufe der Lindankonzentrationen in Innen- und Außenluft, Versuche I – L 5m, ausgewählte Messstränge (eigene Darst.)

Schon in 5 m Entfernung sind klare Übereinstimmungen nur für die Versuche I und J zu erkennen (Streudiagramme Anhang 5 b). Versuch K weist einen sehr markanten Verlauf der Konzentration im Innenraum auf. Diese bleibt fast über den gesamten Versuchszeitraum konstant hoch und findet auch außen keine Entsprechung. Schon bei der Berechnung der Emission in Kapitel 3.2 wurde festgestellt, dass die in Versuch K gemessenen Werte der Lindankonzentration in der Innenraumluft fehlerhaft sein könnten.

In 10 m Entfernung finden sich noch in Versuch I und L Übereinstimmungen, in 20 m gibt es Ähnlichkeiten in den Versuchen I und J. In 50 m Entfernung sind keine Entsprechungen mehr vorhanden (Anhang 4 c und d, Anhang 5 b).

#### 4.1.2 Vergleich der 24 h- Mittel

Für den Vergleich der 24 h-Mittelwerte wurden die Daten der beiden Versuchsstandorte Braunschweig und Berlin-Dahlem zusammen ausgewertet. In das Mittel gehen die Messwerte der Messintervalle ein, wobei das Nachtintervall seiner längeren Dauer entsprechend mehrfach in die Rechnung einging. Die unterschiedlichen Gebäudegrößen wurden durch die Umrechnung der Konzentration pro Kubikmeter in eine Mengenangabe standardisiert, die die durchschnittlich über 24 Stunden in der Gewächshausluft enthaltene Wirkstoffmenge, bezogen auf die Aufwandmenge des jeweiligen Gewächshauses, angibt. Der Versuch K (Berlin-Dahlem) wurde aus genannten Gründen (siehe Emission) nicht in die Auswertung mit einbezogen.

Der Vergleich der Mittelwerte zeigt Korrelationen in nur einem Fall, und zwar zwischen der aus der geschätzten Luftaustauschrate berechneten Emission und dem Transport in 20 m Entfernung. In allen anderen Fällen finden sich keine Übereinstimmungen (Abb. 10).

Korrelationen					
Variablen	Statistik	Emission [% der AWM pro Gew.] <b>geschätzte</b> Luftaustauschrate	Emission [% der AWM pro Gew.] <b>berechnete</b> Luftaustauschrate	Über 24 h in d. Gewächshausluft enth. Wirkstoffmenge [% d. AWM pro Gew.]	
Max-Wert 5 m absAWM	Korrelation nach Pearson	0,311	-0,264	0,230	
	Signifikanz (2-seitig)	0,497	0,736	0,620	
	N	7	4	7	
Max-Wert 10 m absAWM	Korrelation nach Pearson	0,690	-0,806	0,668	
	Signifikanz (2-seitig)	0,086	0,194	0,101	
	N	7	4	7	
Max-Wert 20 m absAWM	Korrelation nach Pearson	0,900	-0,039	0,728	
	Signifikanz (2-seitig)	0,006	0,961	0,064	
	N	7	4	7	
Max-Wert 50 m absAWM	Korrelation nach Pearson	0,701	1,000	0,312	
	Signifikanz (2-seitig)	0,506		0,798	
	N	3	2	3	
graues Feld: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.					

Abb. 10: Korrelationen der Wirkstoffgehalte (24 h-Mittelwert) in der Außenluft mit Emission und Verflüchtigung, Lindan, Versuche A – L (eigene Darst.)

Der Grund für diese auffällige Beobachtung ist möglicherweise die ausschließliche Betrachtung der Lindanwerte. Es ergeben sich je nach Versuch unterschiedliche Verflüchtigungs- bzw. Emissionsmengen. Vermutlich sind diese Unterschiede jedoch nicht groß genug um sich auch nach dem Einwirken weiterer Einflüsse (z.B. Windverhältnisse) in den Konzentrationen der Außenluft niederzuschlagen.

Der Vergleich der verflüchtigten bzw. emittierten mit den transportierten Lindanmengen hat vor allem Unterschiede zwischen den Versuchsstandorten deutlich gemacht. Die Ergebnisse lassen die Vermutung zu, dass der Außenbereich des Versuchsstandortes Braunschweig weniger stark durch äußere Faktoren beeinflusst ist als der des Standortes Berlin-Dahlem.

Zudem scheint sich anzudeuten, dass die Beschreibung des Zusammenhangs Verflüchtigung – Transport (- Deposition) nur schwer anhand der Daten eines einzigen Stoffes (bei gleicher Aufwandmenge) vorgenommen werden kann. Aufgrund der geringen Unterschiede in den Emission- bzw. Transportmengen sind die Daten zu empfindlich in Bezug auf andere äußere Einflüsse.

## 4.2 Verflüchtigung/ Emission und Deposition

Der Vergleich der Verflüchtigungs- bzw. Depositionsmengen erfolgte getrennt nach Versuchsstandorten. Die Messwerte für die Wirkstoffkonzentration in der Gewächshausluft in der Gewächshausmitte wurden über 24 Stunden gemittelt. In diesen Vergleich gehen nicht nur die Messwerte für Lindan, sondern auch die aller anderen Wirkstoffe ein. Es muss bemerkt werden, dass für die Wirkstoffe Procymidon und Tebufenpyrad keine Depositionsmengen über der Nachweisgrenze gefunden wurden. Diese Werte wurden entsprechend ersetzt und gehen in die Auswertung mit ein.

Für beide Versuchsstandorte wurden die Depositionsmengen mit den Emissionsmengen verglichen, die aus den geschätzten Luftaustauschraten errechnet wurden. Für den Versuchsstandort Braunschweig wurde dieser Vergleich auch mit Emissionsmengen durchgeführt, die mit nach BAYTURUN ermittelten Luftaustauschraten berechnet wurde. Wie oben schon erwähnt, war dies für den Standort Berlin-Dahlem nicht durchführbar.

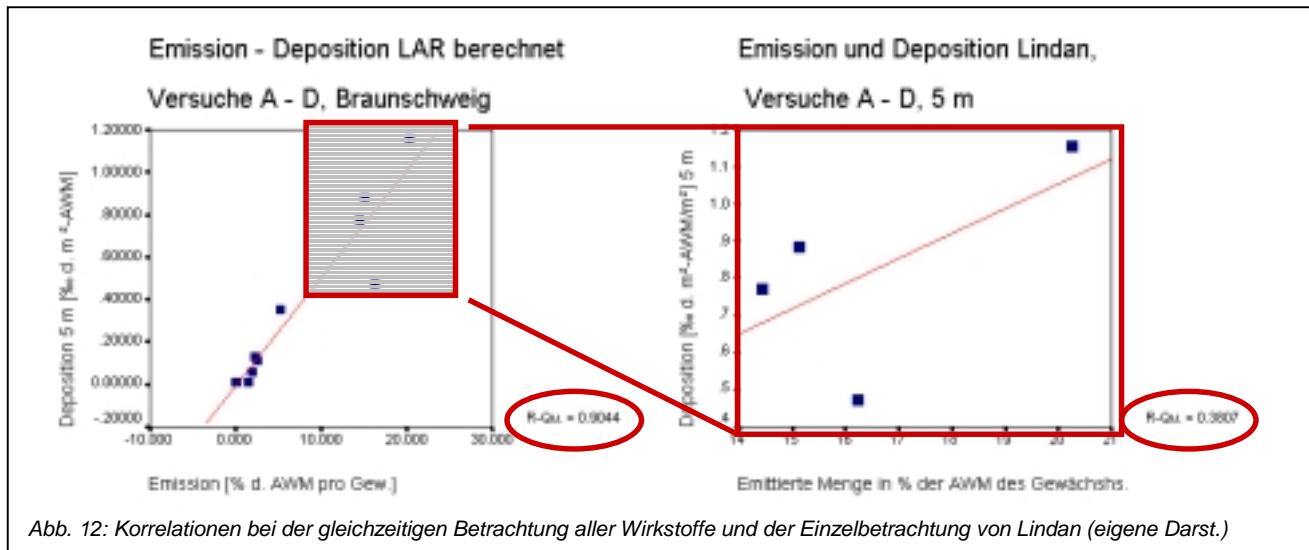
Korrelationen						
		Braunschweig A - D			B.-Dahlem I - L	
		Emission [% der AWM pro Gew.] <b>geschätzte</b> Luftaustausch- rate	Emission [% der AWM pro Gew.] <b>berechnete</b> Luftaustausch- rate	Gewächshaus- mitte Luft %o d. AWM pro Gew.]	Emission [% der AWM pro Gew.] <b>geschätzte</b> Luftaustausch- rate	Gewächshaus- mitte Luft %o d. AWM pro Gew.]
Deposition [%o d. AWM pro Gew.] 5 m	Korrelation nach Pearson	0,936	0,951	0,920	0,879	0,872
	Signifikanz (2-seitig)	0,00001	0,00000	0,00002	0,00036	0,00046
	N	12	12	12	11	11
Deposition [%o d. AWM pro Gew.] 20 m	Korrelation nach Pearson	0,936	0,957	0,918	0,927	0,775
	Signifikanz (2-seitig)	0,00001	0,00000	0,00002	0,00004	0,00507
	N	12	12	12	11	11
Deposition [%o d. AWM pro Gew.] 50 m	Korrelation nach Pearson	0,997	0,923	0,999	0,525	0,614
	Signifikanz (2-seitig)	0,00001	0,00867	0,00000	0,36321	0,27024
	N	6	6	6	5	5

graues Feld: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

Abb. 11: Zusammenhang zwischen emittierten und deponierten Wirkstoffmengen an den Standorten Braunschweig und Berlin-Dahlem (eigene Darst.)

Sowohl am Standort Braunschweig als auch am Standort B.-Dahlem fallen die sehr deutlichen Zusammenhänge zwischen Deposition und Verflüchtigung einerseits und Deposition und Emission andererseits auf. Um so mehr, als bei der Einzelbetrachtung von Lindan in der Außenluft keine Korrelationen zwischen Verflüchtigung/ Emission und Transport gefunden wurde. Die gesammelte Betrachtung aller Wirkstoffe macht den Einfluss eines stoffspezifischen

Parameters deutlich, der die Verflüchtigung maßgeblich steuert, d.h. zu erheblichen Unterschieden in den verflüchtigten Wirkstoffmengen führt. Diese Unterschiede drücken sich auch in den deponierten Mengen aus, obwohl innerhalb der Werte eines für sich betrachteten Stoffes keine oder nur schwache Korrelationen bestehen (Abb. 12).



In der Tabelle der Abb. 11 sind die Ergebnisse der Korrelationsanalyse für zwei auf verschiedene Weise berechnete Emissionsraten aufgeführt. Die eine stützt sich auf geschätzte Luftaustauschraten (LAR), die andere auf berechnete. Es fällt auf, dass die aus der berechneten LAR ermittelten Emissionsmengen im Bereich bis 20 m besser mit den Depositionsmengen korrelieren, als die mit der geschätzten LAR ermittelten. Das spricht für die Verwendung berechneter Luftaustauschraten.

Es fällt zudem auf, dass die Korrelationen zwischen Emissions- und Depositionswerten am Versuchsstandort Braunschweig deutlicher sind. Dieses deutet, neben oben angegebenen Gründen, auf eine bessere Eignung der Daten des Standortes Braunschweig bei der Erstellung eines Schätzwerkzeuges für die Deposition.

### 4.3 Transport und Deposition

Die Ermittlung der Zusammenhänge zwischen Transport- und Depositionswerten erfolgte getrennt nach Versuchsstandorten. Gegenstand waren die Messwerte für Lindan. Es wurden die 24 h-Mittel sämtlicher Messpunkte aller Versuche eines Standortes miteinander verglichen. Zusätzlich wurden die Versuche noch einzeln betrachtet.

Korrelationen			
		Transport A - D, Lindan [Prom d. AWM/m <sup>2</sup> pro m <sup>3</sup> ]	Transport I - L Lindan [Prom d. AWM/m <sup>2</sup> pro m <sup>3</sup> ]
Deposition Lindan [Prom d. AWM/m <sup>2</sup> ]	Korrelation nach Pearson	0,815	0,713
	Signifikanz (2-seitig)	0,000	0,000
	N	30	30

graues Feld: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

**Abb. 13 a:** Korrelationen der Transportwerte eines Standortes mit den entsprechenden Depositionsmengen (eigene Darst.)

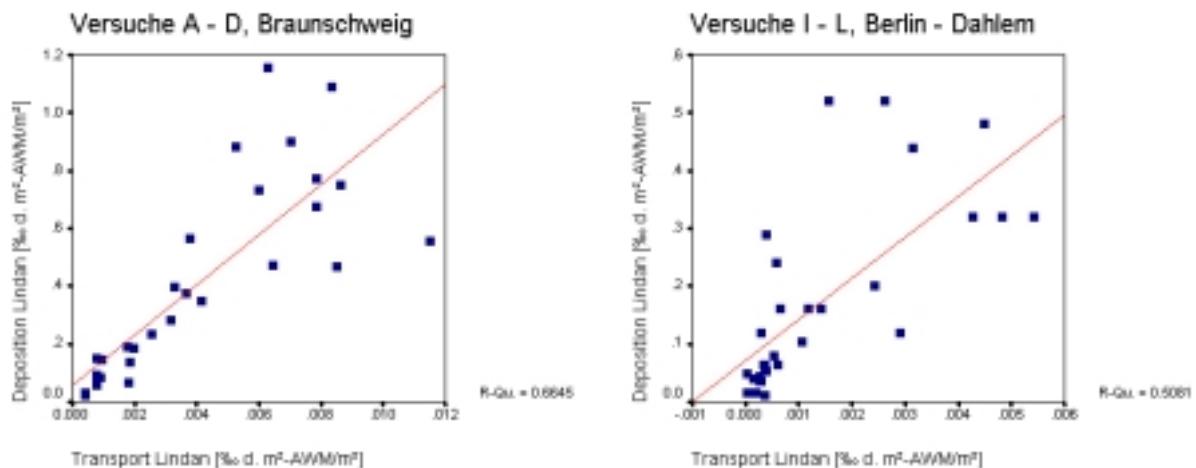


Abb. 13 b: Korrelationen der Transportwerte eines Standortes mit den entsprechenden Depositionsmengen (eigene Darst.)

Abb. 13 a zeigt sowohl für den Standort Braunschweig als auch für den Standort Berlin-Dahlem einen signifikanten Zusammenhang zwischen Transport und Deposition. Auch die Streudiagramme in Abb. 13 b zeigen Zusammenhänge zwischen der Wirkstoffkonzentration in der Außenluft und den entsprechenden Depositionsmengen. Auffällig ist wiederum die bessere Übereinstimmung am Standort Braunschweig. Dieser Eindruck bestätigt sich, wenn die Versuche einzeln betrachtet werden (Anhang 6 a und 6 b).

Die Daten für den Wirkstofftransport wiesen nur für Lindan ausreichend belastbare Werte auf. Aus diesem Grund werden sie zur Erstellung eines Schätzwerkzeugs nicht verwendet.

## 5 Einfluss der Witterungsfaktoren auf die Verflüchtigung

Um den Einfluss der Umweltbedingungen auf die Verflüchtigung zu ermitteln, wurden die Messwerte aus der Gewächshausmitte verwendet. Die Messpunkte an der oberen und unteren Lüftungsklappe wurden nicht einbezogen. Diese Messstellen befinden sich im Grenzbereich zum Außenbereich des Gewächshauses und sind möglicherweise schon zu sehr durch äußere Einflüsse verändert. Um eine „durchschnittliche Gewächshauskonzentration“ zu ermitteln, ist der Wert aus der Gewächshausmitte am geeignetsten, da er den geringsten äußeren Einflüssen unterliegt.

Die Messungen erfolgten über 24 Stunden in Intervallen zu je 2 Stunden (Ausnahme: Nachtintervall). Es ist also möglich, die zeitlichen Veränderungen der Wirkstoffkonzentration zu verfolgen und die Verläufe mit denen der Umweltparameter (Luftfeuchte, Windgeschwindigkeit, Temperatur) zu vergleichen. Zudem können die 24 h-Mittelwerte miteinander in Beziehung gesetzt werden.

Durch die Umrechnung der Konzentrationsangabe ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) in eine volumen- und aufwandmengenbezogene Wirkstoffmenge (% der AWM pro Gewächshaus) können die Messergebnisse beider Versuchsstandorte gemeinsam betrachtet werden.

### 5.1 Vergleich der zeitlichen Verläufe der Wirkstoffkonzentrationen in der Gewächshausluft mit denen der Umweltparameter

Der Vergleich der zeitlichen Verläufe wurde für jeden Versuch und jeden Wirkstoff einzeln durchgeführt.

Signifikante Korrelationen ergeben sich nur in sehr wenigen Fällen, weshalb die Betrachtung hier für alle umweltbedingten Einflussgrößen gemeinsam erfolgt.

Die Luftfeuchte tritt bei Lindan in Versuch I als signifikanter Einfluss auf. Für die Windgeschwindigkeit ergeben sich signifikante Zusammenhänge bei Lindan und Parathion in Versuch J und bei Procymidon in Versuch L. Der am häufigsten in Erscheinung tretende Parameter ist die Temperatur. Für sie ergeben sich signifikante Zusammenhänge bei allen Wirkstoffen in Versuch B (Lindan, Parathion, Pirimicarb) sowie in den Versuchen I und K, ebenfalls bei Lindan (Anhang 7 a und b).

## 5.2 Vergleich der 24 h-Mittelwerte der Wirkstoffkonzentrationen in der Gewächshausluft mit denen der Umweltparameter

Ergänzend zum Vergleich der zeitlichen Verläufe erfolgte eine Korrelationsanalyse auf Basis der 24 h-Mittelwerte. Die Daten der Versuchstandorte Braunschweig und Berlin-Dahlem wurden gemeinsam ausgewertet. Die Analyse für Lindan erfolgte einmal unter Einbeziehung und einmal unter Auslassung des Wertes aus Versuch K.

		Windgeschwindigkeit (6 m) [m/s]	rel. Feuchte [%]	Temperatur [°C]
In Gewächshausluft enthaltene Menge [% der AWM pro Gew.] <b>Lindan ohne Versuch K</b>	Korrelation Pearson	-0,640	0,335	-0,327
	Signifikanz (2-seitig)	0,122	0,463	0,474
	N	7	7	7
In Gewächshausluft enthaltene Menge [% der AWM pro Gew.] <b>Lindan</b>	Korrelation Pearson	0,492	0,062	-0,111
	Signifikanz (2-seitig)	0,216	0,884	0,794
	N	8	8	8
In Gewächshausluft enthaltene Menge [% der AWM pro Gew.] <b>Pirimicarb</b>	Korrelation Pearson	0,145	-0,852	0,207
	Signifikanz (2-seitig)	0,855	0,148	0,793
	N	4	4	4
In Gewächshausluft enthaltene Menge [% der AWM pro Gew.] <b>Parathion</b>	Korrelation Pearson	-0,230	-0,710	0,879
	Signifikanz (2-seitig)	0,770	0,290	0,121
	N	4	4	4
In Gewächshausluft enthaltene Menge [% der AWM pro Gew.] <b>Procymidon</b>	Korrelation Pearson	0,883	-0,359	0,507
	Signifikanz (2-seitig)	0,117	0,641	0,493
	N	4	4	4
In Gewächshausluft enthaltene Menge [% der AWM pro Gew.] <b>Tebufenpyrad</b>	Korrelation Pearson	0,697	0,250	-0,116
	Signifikanz (2-seitig)	0,303	0,750	0,884
	N	4	4	4
graues Feld: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.				

Abb. 14: Korrelationen der 24 h-Mittelwerte der Wirkstoffkonzentrationen in der Gewächshausluft mit denen der Umweltparameter, Versuche A – L (eigene Darst.)

Für keinen der untersuchten Wirkstoffe konnten Korrelationen mit den Witterungsparametern festgestellt werden. In den 24 h-Mitteln zeichnen sich keine signifikanten Zusammenhänge zwischen der Wirkstoffkonzentration in der Innenraumluft und den Umweltparametern Luftfeuchte, Windgeschwindigkeit und Temperatur ab (Abb. 14).

Eine Sonderstellung nimmt in diesem Zusammenhang die Windrichtung ein. Ihr Einfluss kann nicht einfach über eine Korrelation bestimmt werden. Über die Betrachtung von Streudiagrammen muss nach Mustern gesucht werden, die Hinweise liefern, welchen Effekt Wind aus bestimmten Richtungen auf die Wirkstoffkonzentrationen hat. Im Inneren des Gewächshauses hier auf Effekte zu stoßen ist dann wahrscheinlich, wenn Wind aus einer bestimmten Anblasrichtung beispielsweise zu erhöhten Turbulenzen/ Windgeschwindigkeiten innerhalb des Gewächshauses führen würde. Diese könnten zu erhöhter Verflüchtigung führen. Untersuchungen von BAYTORUN (1986) zum Einfluss des Anblaswinkels auf die Austauschverhältnisse eines Normgewächshauses brachten keine signifikanten Zusammenhänge zum Vorschein. Das deutet darauf hin, dass die Windrichtung keinen oder nur sehr geringen Einfluss auf den Innenraum von Gewächshäusern hat. Die Betrachtung der 24 h-Mittelwerte von Lindan und den gemittelten Windrichtungen liefert erkennbare Muster für Procymidon und Tebufenpyrad (Abb. 15 a und b).

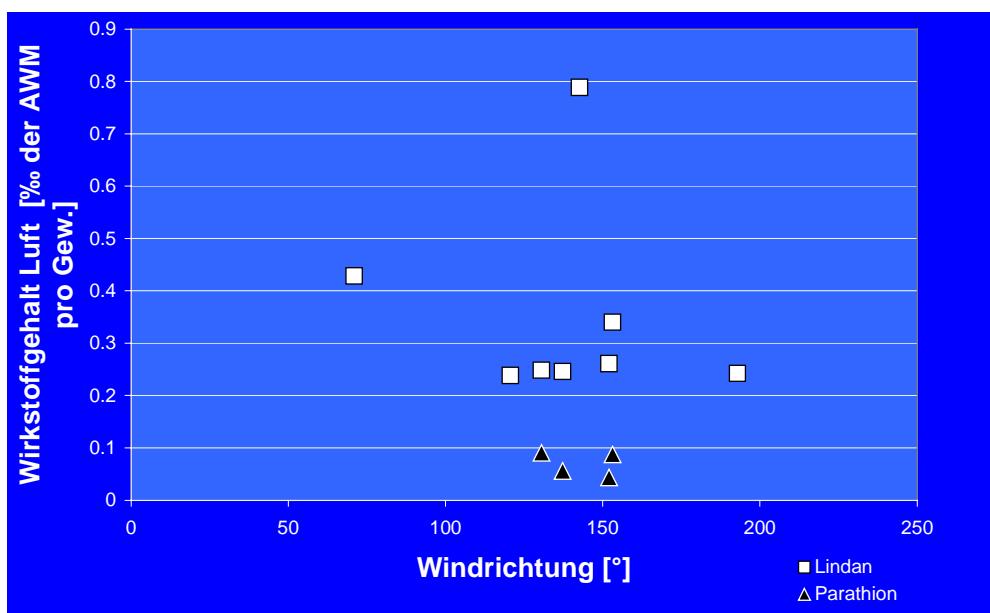


Abb. 15 a: Windrichtung und Wirkstoffgehalte in der Gewächshausluft Versuch A – L (eigene Darst.)

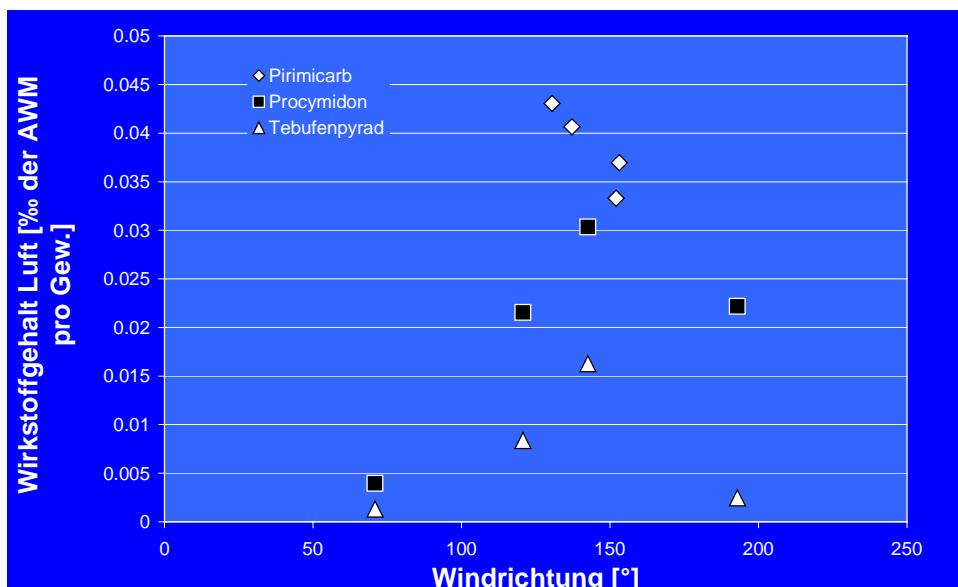


Abb. 15 b: Windrichtung und Wirkstoffgehalte in der Gewächshausluft Versuch A – L (eigene Darst.)

Hier erscheinen die höchsten Wirkstoffkonzentrationen bei Windrichtungen um 150°. Für Parathion und Pirimicarb kann keine dahingehende Aussage gemacht werden, da sich die Windrichtungen immer in diesem Bereich bewegten. Bei Lindan lässt sich ein solches Muster nicht erkennen. Zwar geht auch hier die höchste Wirkstoffkonzentration mit einer Windrichtung von ca. 150 ° einher, jedoch handelt es sich dabei um den unsicheren Messwert aus Versuch K. Wird er außer Acht gelassen, findet sich die höchste Wirkstoffkonzentration bei einer Windrichtung von ca. 65°.

Luftfeuchte, Windgeschwindigkeit und Temperatur treten in der Korrelationsanalyse in einigen Fällen als Einflussfaktoren auf die Verflüchtigung auf. Besonders ein Einfluss der Temperatur wäre hier nicht überraschend, da sie über den Dampfdruck eines Stoffes direkt auf die Verflüchtigung einwirken kann. Die signifikanten Korrelationen in Versuch B scheinen darauf hin zu deuten. Hierzu ist jedoch Abb. 16 zu beachten. Es sind stellvertretend die Verläufe der Wirkstoffkonzentration von Lindan dargestellt. Der Konzentrationsverlauf in Versuch B stimmt mit dem der Versuche A und C recht gut überein. Hohe Wirkstoffkonzentrationen im ersten bzw. zweiten Messintervall nehmen über die Zeit ab, um sich dann auf ein niedriges Niveau ab Intervall 4 einzustellen (dem Peak in Intervall 5 des Versuches A kann keine klare Ursache zugeordnet werden). Versuch B unterscheidet sich hier nicht wesentlich von Versuch A und C.

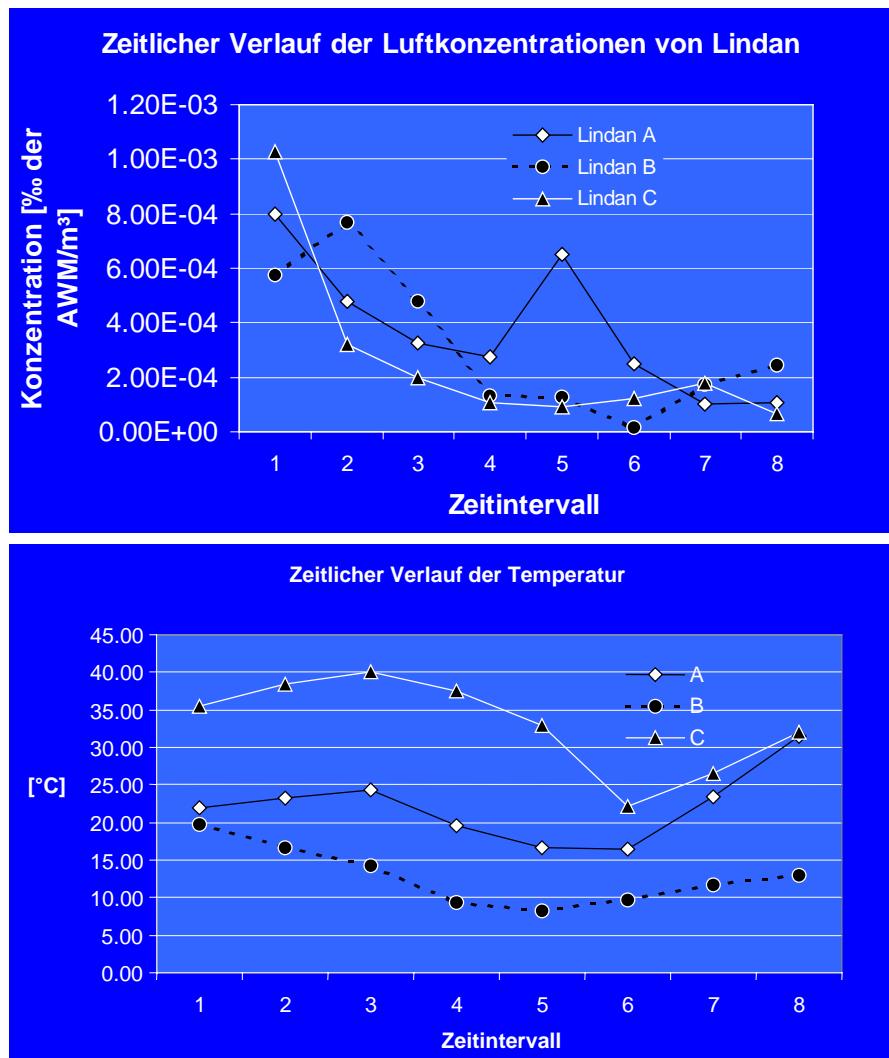


Abb. 16: Verlauf der Lindankonzentration in der Gewächshausluft, Braunschweig Versuche A – C, Temperaturverlauf Versuche A – C (eigene Darst.)

Der Temperaturverlauf in Versuch B unterscheidet sich bei genauerer Betrachtung von dem der Versuche A und C. Hier nimmt die Temperatur vom ersten Messintervall an stetig ab, wohingegen in den Versuchen A und C bis Intervall 3 ein Anstieg zu verzeichnen ist. Der Grund dafür liegt im Versuchszeitraum. Im Unterschied zu allen anderen Versuchen startete Versuch B am Nachmittag und nicht am Morgen. Die Übereinstimmung von Temperatur- und Konzentrationskurve dürfte auf einer zufälligen Überlagerung des Tagesganges der Temperatur und der Verflüchtigungskinetik des Wirkstoffes beruhen. Auch der in der Korrelationsanalyse auftretende signifikante Einfluss der Temperatur könnte auf einer derartigen Überlagerung beruhen, denn auch hier findet sich in den ersten Messintervallen ein Temperaturabfall anstatt eines Anstieges. Zu Versuch K muss auch in diesem Zusammenhang noch einmal betont werden, dass die Messwerte sich außerhalb der Plausibilität bewegen und deshalb nicht weiter berücksichtigt werden sollten.

Weiterhin zeigen die Kurven, dass in den Versuchen auch massiv höhere Temperaturen nicht zwingend zu höheren Wirkstoffkonzentrationen in der Gewächshausluft führen (vgl. Versuch C). Hier wird das Ergebnis der Korrelationsanalyse auf Basis der 24h-Mittelwerte bestätigt, in der keine signifikanten Zusammenhänge zwischen der Temperatur und der Wirkstoffkonzentration in der Luft festgestellt wurden.

Insgesamt muss zum Einfluss der Witterungs- bzw. Umweltparameter gesagt werden, dass er zwar, zumindest bei der Temperatur, wahrscheinlich ist, sich jedoch nicht in einem Maß und einer Regelmäßigkeit niederschlägt, die eine Beschreibung oder Erfassung über ein empirisches Modell zulässt.

## 6 Einfluss der stoffspezifischen Parameter auf die Verflüchtigung

Der Versuchsaufbau in Braunschweig und Berlin-Dahlem sieht insgesamt fünf Wirkstoffe als Versuchsgegenstände vor. Diese unterscheiden sich in ihren Eigenschaften und schaffen somit die Voraussetzung, deren Einfluss auf das Verhalten von Pflanzenschutzmitteln zu untersuchen. Im folgenden Abschnitt der Arbeit werden in diesem Zusammenhang die Parameter Dampfdruck, Henry-Konstante und Wasserlöslichkeit untersucht. Auf der Basis der 24 h-Mittelwerte des Wirkstoffgehaltes in der Gewächshausluft werden Korrelationsanalysen durchgeführt. Der Lindanwert aus Versuch K geht nicht in die Untersuchung mit ein. Es ist anzumerken, dass für die Korrelationen der jeweilige Dampfdruck bei 20° C verwendet wurde. Es wurde auf eine Anpassung der Dampfdruckwerte an die jeweilige Temperatur verzichtet, da sich eine Temperaturabhängigkeit der Verflüchtigung innerhalb dieser Daten nicht nachweisen ließ.

		Wasserlöslichkeit UBA/ BBA [mg/l]	Henry-Koeff UBA	Dampfdruck (Pa 20°)
In Gewächshausluft enthaltene Menge [% der AWM pro Gew.] <b>Versuche A - D, Braunschweig</b>	Korrelation nach Pearson	-0,278	0,950	0,951
	Signifikanz (2-seitig)	0,382	0,000	0,000
	N	12	12	12
In Gewächshausluft enthaltene Menge [% der AWM pro Gew.] <b>Versuche I - L, Berlin-Dahlem</b>	Korrelation nach Pearson	-0,262	0,991	0,995
	Signifikanz (2-seitig)	0,436	0,000	0,000
	N	11	11	11

graues Feld: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

Abb. 17: Korrelationen zwischen stoffspezifischen Parametern und den Wirkstoffgehalten in der Gewächshausluft (eigene Darst.)

Wie die Tabelle in Abb. 17 zeigt, werden zwischen der Wasserlöslichkeit und den Wirkstoffgehalten in der Gewächshausluft keinerlei Abhängigkeiten deutlich (siehe auch Anhang 8). Es bestehen jedoch in den Daten beider Standorte signifikante Zusammenhänge zwischen den Wirkstoffgehalten und dem Dampfdruck sowie der Henry-Konstante. Die Werte für die Pearson-Korrelation liegen zwischen 0,95 und 0,995. Die Korrelationen sind jeweils auf dem Niveau von 0,05 und 0,01 signifikant. Die stärksten Korrelationen fanden sich beim Dampfdruck, der damit zum wichtigsten stoffinhärenten Einflussfaktor auf die Verflüchtigung wird. In Anhang 8 sind die Zusammenhänge noch einmal graphisch in Form von Streudiagrammen nach Standorten getrennt dargestellt. Abb. 18 zeigt den Dampfdruck als Einflussfaktor, diesmal jedoch sind die Daten der beiden Standorte zusammengefasst.

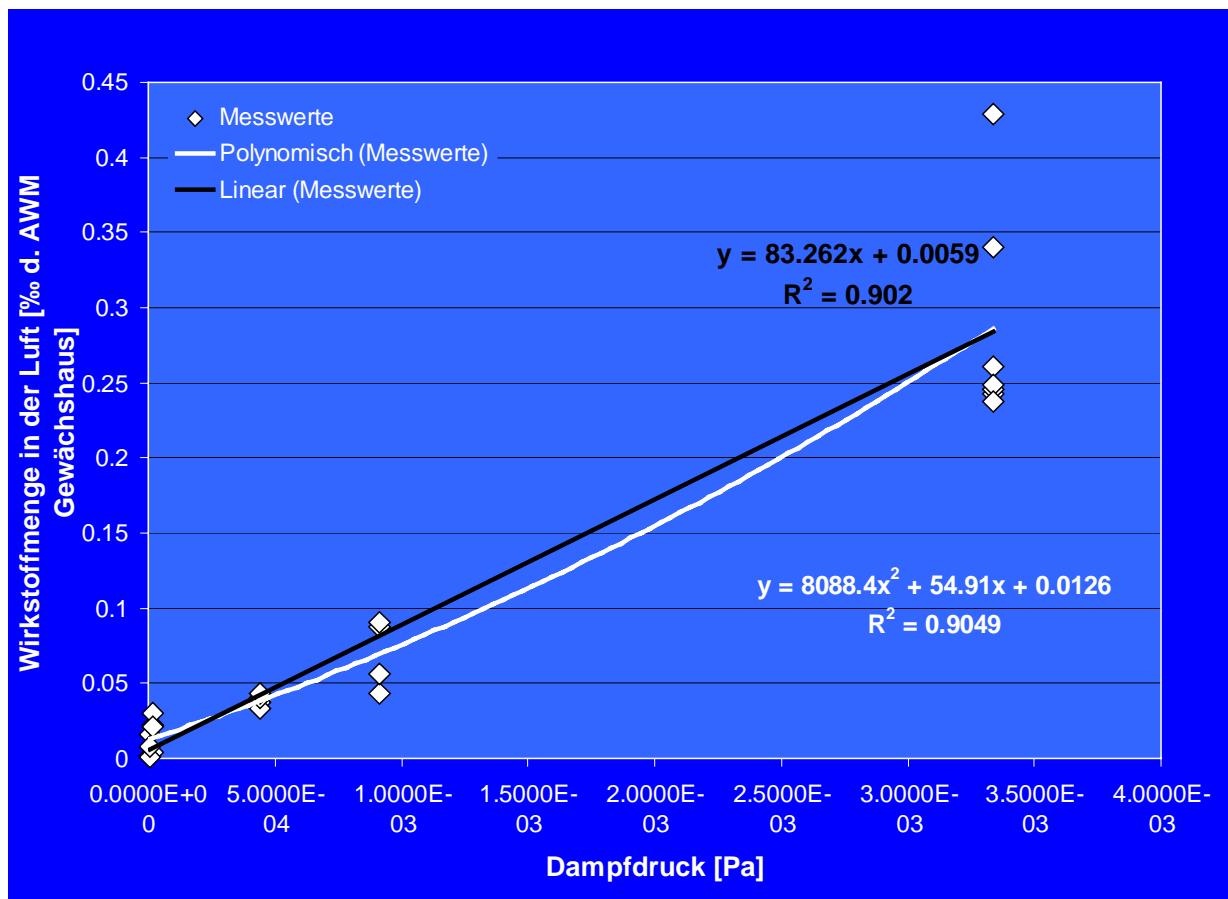


Abb. 18: Korrelation zwischen den Wirkstoffgehalten in der Gewächshausluft und dem Dampfdruck, Versuche A - L (eigene Darst.)

Wie die Abbildung zeigt, kann die Punktwolke, an die zuerst eine lineare Regression angepasst wurde, noch besser durch ein Polynom zweiter Ordnung beschrieben werden. Schon vom optischen Eindruck her entspricht die Kurve eher dem Verlauf eines (gedachten) Anstiegs des Wirkstoffgehaltes mit dem Dampfdruck. Dieser Eindruck wird von einem leicht verbesserten  $R^2$  bestätigt.

Maßgeblichen Einfluss auf die Verflüchtigung von Pflanzenschutzmitteln haben also die stoffspezifischen Parameter, hier besonders der Dampfdruck. Der Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Wirkstoffgehalt in der Luft kann anhand der vorliegenden Daten über eine quadratische Gleichung beschrieben werden. Diese kann, in veränderter Form, zur Erstellung eines Moduls zur Abschätzung der Verflüchtigung genutzt werden.

## 7 Einfluss der Witterungsfaktoren auf die Deposition

Im Folgenden soll geklärt werden, welchen Einfluss die Witterungsparameter wie Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Temperatur und Luftfeuchte auf die Depositionsmengen haben. Dazu werden die Lindankonzentrationen in den Modellgewässern nach 24 Stunden genutzt. Für die Korrelationsanalysen, die im Zusammenhang mit den Parametern Temperatur, Luftfeuchte und Windgeschwindigkeit angewandt werden, wird aus den drei Werten (3 Messstränge) einer Messdistanz jeweils der höchste ausgewählt. Die Messwerte einer Messdistanz wurden gesondert behandelt, um die Distanz als Einflussfaktor auszuschalten. Zudem wurden die Versuchsstandorte einmal jeder für sich und einmal gemeinsam betrachtet. Um Einflüsse der Windrichtung auf das Depositionsverhalten zu ermitteln, wurde für jeden Messstrang die jeweilige Abweichung von der Hauptwindrichtung des Versuches errechnet. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine starke Abweichung über 24 Stunden zu einer verminderten Deposition führt. Deshalb ist zu erwarten, dass die Depositionsmengen negativ mit der Abweichung der Windrichtung von der Messstrangrichtung korreliert.

Korrelationen Versuche A - L, Standorte einzeln		Windgeschw. [m/s] (6m)	Temperatur (Wetterstation, 2 m) [°C]	rel. Luftfeuchte (Wetterstation, 2 m) [%]
Deposition 5 m [% d. AWMabsolut] <b>Versuche A - D, Braunschweig</b>	Korrelation nach Pearson	-0,356	-0,501	0,691
	Signifikanz (2-seitig)	0,644	0,499	0,309
	N	4	4	4
Deposition 20 m [% d. AWMabsolut] <b>Versuche A - D, Braunschweig</b>	Korrelation nach Pearson	-0,298	-0,330	0,564
	Signifikanz (2-seitig)	0,702	0,670	0,436
	N	4	4	4
Deposition 5 m [% d. AWMabsolut] <b>Versuche I - L, Berlin - Dahlem</b>	Korrelation nach Pearson	0,504	-0,110	0,549
	Signifikanz (2-seitig)	0,496	0,890	0,451
	N	4	4	4
Deposition 20 m [% d. AWMabsolut] <b>Versuche I - L, Berlin - Dahlem</b>	Korrelation nach Pearson	-0,016	-0,624	0,678
	Signifikanz (2-seitig)	0,984	0,376	0,322
	N	4	4	4

graues Feld: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

Korrelationen Versuche A - L, Standorte gemeinsam		Temperatur (Wetterstation, 2 m) [°C]	rel. Luftfeuchte (Wetterstation, 2 m) [%]	Windgeschw. [m/s]] (6m)
Deposition 5 m [% d. AWMabsolut]	Korrelation nach Pearson	-0,292	0,769	-0,176
	Signifikanz (2-seitig)	0,483	0,026	0,677
	N	8	8	8
Deposition 20 m [% d. AWMabsolut]	Korrelation nach Pearson	-0,232	0,796	-0,369
	Signifikanz (2-seitig)	0,580	0,018	0,369
	N	8	8	8
Deposition 50m [% d. AWMabsolut]	Korrelation nach Pearson	-0,425	0,886	-0,581
	Signifikanz (2-seitig)	0,575	0,114	0,419
	N	4	4	4

graues Feld: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

Abb. 19: Einfluss der Witterungsfaktoren auf die Deposition (eigene Darst.)

Die Ergebnisse in Abb. 19 zeigen weder in der nach Versuchsstandorten gesonderten, noch in der gemeinsamen Betrachtung, Zusammenhänge zwischen den deponierten Lindanmengen und Temperatur, Luftfeuchte und Windgeschwindigkeit. Diese Parameter haben keinen hier feststellbaren Einfluss auf die Deposition.

Im Gegensatz dazu findet sich, zumindest in bestimmten Fällen, ein recht deutlicher Zusammenhang zwischen der Windrichtung und den deponierten Lindanmengen. Wie oben schon angedeutet finden sich am Standort Braunschweig in den Distanzen 20 m und 50 m signifikante negative Korrelationen zwischen den Depositionsmengen und der Abweichung der Windrichtung vom Messstrang. In 5 m Entfernung und am gesamten Versuchsstandort Berlin-Dahlem fanden sich jedoch keine Zusammenhänge (Abb. 20, Anhang 9 a und b)

Korrelationen Versuche A - D, Braunschweig		
		Differenz mittl. Windr./ Richtung Messstrang
Deposition Lindan 5 m [% der m <sup>2</sup> -AWM]	Korrelation nach Pearson	-0,001
	Signifikanz (2-seitig)	0,998
	N	12
Deposition Lindan 20 m [% der m <sup>2</sup> -AWM]	Korrelation nach Pearson	-0,882
	Signifikanz (2-seitig)	0,000
	N	12
Deposition Lindan 50 m [% der m <sup>2</sup> -AWM]	Korrelation nach Pearson	-0,910
	Signifikanz (2-seitig)	0,012
	N	6
graues Feld: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.		

Korrelationen Versuche I - L, Berlin-Dahlem		
		Differenz mittl. Windr./ Richtung Messstrang
Deposition Lindan 5 m [% der m <sup>2</sup> -AWM]	Korrelation nach Pearson	0,360
	Signifikanz (2-seitig)	0,250
	N	12
Deposition Lindan 20 m [% der m <sup>2</sup> -AWM]	Korrelation nach Pearson	-0,101
	Signifikanz (2-seitig)	0,755
	N	12
Deposition Lindan 50 m [% der m <sup>2</sup> -AWM]	Korrelation nach Pearson	0,625
	Signifikanz (2-seitig)	0,185
	N	6

Abb. 20: Einfluss der Windrichtung auf die Deposition – Korrelationen der Abweichungen der Windrichtung von der Richtung der Messstränge mit den Lindankonzentrationen in Modellgewässern (eigene Darst.)

Trotzdem kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Korrelationen nicht um Zufallsbeobachtungen handelt. Die Gründe dafür liegen im Versuchsaufbau und den unterschiedlichen Umgebungen der Gewächshäuser in Braunschweig und Berlin-Dahlem (Abb. 21).

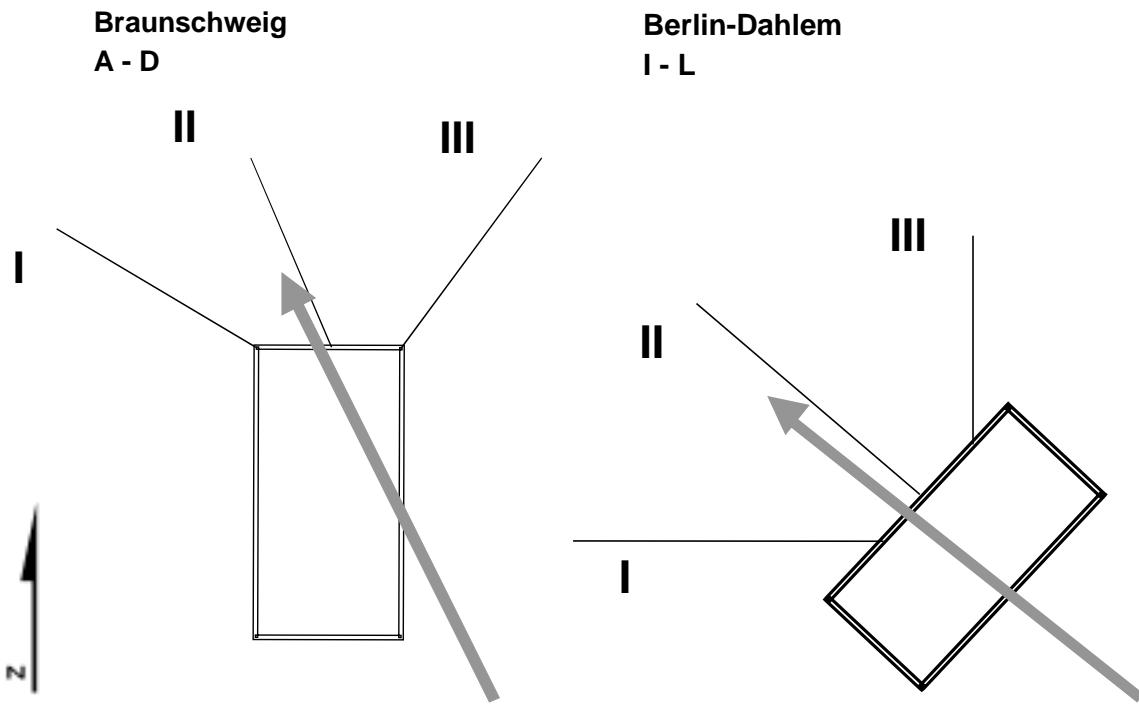


Abb. 21: Schematische Versuchsaufbauten und Hauptwindrichtungen (24 h-Mittel) der Versuchsstandorte Braunschweig und Berlin-Dahlem (eigene Darst.)

Die Gründe für die fehlenden Korrelationen am Standort Berlin-Dahlem sind zum einen in der Gebäudestellung zu finden. Das Gewächshaus steht hier quer (fast 90°) zur Windrichtung, wogegen es in Braunschweig stärker in Längsrichtung versetzt ist. Es ist möglich, dass die Messstränge dort ungestörter vom Wind überströmt werden können. Zum anderen befinden sich am Standort Dahlem einige benachbarte Gebäude (BBA mündl.), die zusätzlich für Turbulenzen sorgen.

Im Bereich von 5 m Distanz sind sowohl in Braunschweig als auch in Berlin-Dahlem keine Zusammenhänge zu erkennen. Es ist anzunehmen, dass in diesem Bereich jeweils vom Gebäude verursachte Turbulenzen die Deposition beeinflussen (vgl. Abb. 22).

Die Ergebnisse zeigen, dass bei weitgehend frei exponierter Gebäudestellung und besonders bei geringem Einfluss benachbarter Gebäude die Windrichtung einen entscheidenden Einfluss auf die Deposition von verflüchtigten PSM hat. Wie in Kap. 2

schon angedeutet haben diese Ergebnisse Einfluss auf die Auswahl der Daten, die für Analysen und die Erstellung des Schätzwerkzeugs genutzt werden. Es werden aus den Messpunkten einer Messdistanz diejenigen Punkte mit dem jeweils höchsten Messwert ausgewählt. Es ist davon auszugehen, dass diese Werte am ehesten denjenigen entsprechen, die man bei der Messung in einer ungestörten Umgebung, bei konstanter Windrichtung und maximaler Übereinstimmung von Windrichtung und Messtrangrichtung erhalten hätte.

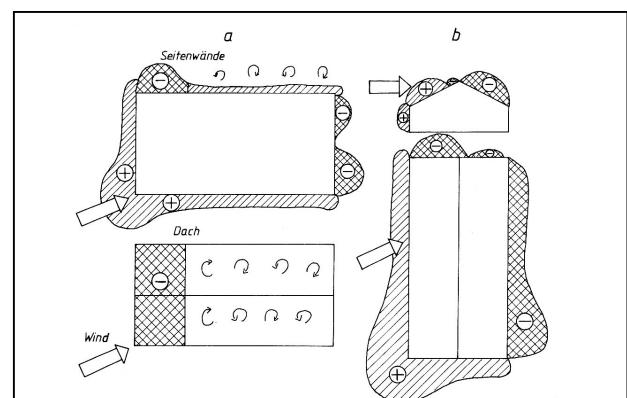


Abb. 22: Druck- und Sogzonen an Gewächshäusern bei unterschiedlichen Anblaswinkeln (aus ZABELTITZ (1986): Gewächshäuser, Planung und Bau, Stuttgart)

## 8 Einfluss der Witterungsfaktoren auf den Transport

Von den Witterungs- und Klimafaktoren wird hier die Wirkung der Windrichtung auf den Transport untersucht. Von den übrigen Parametern wird eine Wirkung vorwiegend auf die Verflüchtigung bzw. die Deposition erwartet. Eine Wirkung auf den Transport findet hier dann indirekt statt. Ein direkter Einfluss auf die Wirkstoffkonzentrationen in der Außenluft wäre eventuell über einen Verdünnungseffekt bei hohen Windgeschwindigkeiten denkbar.

Zur Analyse werden, wie bei der Deposition, die 24 h-Mittel herangezogen.

Korrelationen Versuche A - D, Braunschweig		
		Differenz Windr. - Messstrang
Wirkstoffkonzentration in der Außenluft Lindan 5 m [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ]	Korrelation nach Pearson	-0,054
	Signifikanz (2-seitig)	0,866
	N	12
Wirkstoffkonzentration in der Außenluft Lindan 10 m [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ]	Korrelation nach Pearson	0,036
	Signifikanz (2-seitig)	0,911
	N	12
Wirkstoffkonzentration in der Außenluft Lindan 20 m [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ]	Korrelation nach Pearson	-0,764
	Signifikanz (2-seitig)	0,004
	N	12
Wirkstoffkonzentration in der Außenluft Lindan 50m [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ]	Korrelation nach Pearson	-0,176
	Signifikanz (2-seitig)	0,739
	N	6

graues Feld: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

Korrelation Versuche I – L, Berlin-Dahlem		
		Differenz Windr.- Messstrang
Wirkstoffkonzentration in der Außenluft Lindan 5 m [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ]	Korrelation nach Pearson	0,150
	Signifikanz (2-seitig)	0,642
	N	12
Wirkstoffkonzentration in der Außenluft Lindan 10 m [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ]	Korrelation nach Pearson	-0,196
	Signifikanz (2-seitig)	0,541
	N	12
Wirkstoffkonzentration in der Außenluft Lindan 20 m [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ]	Korrelation nach Pearson	-0,208
	Signifikanz (2-seitig)	0,516
	N	12
Wirkstoffkonzentration in der Außenluft Lindan 50 m [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ]	Korrelation nach Pearson	-0,395
	Signifikanz (2-seitig)	0,439
	N	6

Abb. 23: Einfluss der Windrichtung auf den Transport – Korrelationen der Abweichungen der Windrichtung von der Richtung der Messstränge mit den Lindankonzentrationen in der Außenluft (eigene Darst.)

Wie in Abb. 23 zu erkennen, sind hier die Zusammenhänge schwächer ausgeprägt. Nur in 20 m Distanz am Standort Braunschweig sind signifikante Zusammenhänge der Windrichtung mit dem Transport erkennbar. Auch hier kann davon ausgegangen werden, dass es sich nicht um eine Zufallsbeobachtung handelt. Vermutlich sind die Messungen der Luft noch stärker durch Turbulenzen beeinflusst als die Depositionsmessungen.

Die oben geäußerte Vermutung, erhöhte Windgeschwindigkeiten könnten zu Verdünnungseffekten in der Außenluft führen, kann durch die in Abb. 24 dargestellten Ergebnisse der Korrelationsanalyse bedingt erhärtet werden. In den vorliegenden Daten ergeben sich keine signifikanten Zusammenhänge zwischen der Windgeschwindigkeiten und den gemessenen Lindankonzentrationen in der Außenluft des Gewächshauses. Jedoch sind am Standort Braunschweig in 10 m und 20 m Entfernung recht hohe negative Korrelationskoeffizienten erkennbar, die auf einen möglichen Einfluss hindeuten.

Zur Analyse wurden die 24 h-Mittel der Luftkonzentration verwendet. Auch hier wurden die Konzentrationen auf die Aufwandmenge pro Gewächshaus bezogen, um die Gewächshausgröße als Einflussfaktor auszuschließen.

Korrelationen			
		Versuche A - D Braunschweig Windgeschwindigkeit (6 m) [m/s]	Versuche I - L B.- Dahlem Windgeschwindigkeit (6 m) [m/s]
Transport 5 m [% der AWM pro Gew.]	Korrelation nach Pearson	0,204	0,499
	Signifikanz (2-seitig)	0,796	0,501
	N	4	4
Transport 10 m [% der AWM pro Gew.]	Korrelation nach Pearson	-0,898	0,449
	Signifikanz (2-seitig)	0,102	0,551
	N	4	4
Transport 20 m [% der AWM pro Gew.]	Korrelation nach Pearson	-0,811	-0,107
	Signifikanz (2-seitig)	0,189	0,893
	N	4	4
Transport 50 m [% der AWM pro Gew.]	Korrelation nach Pearson	1,000	1,000
	Signifikanz (2-seitig)	.	.
	N	2	2

Abb. 24: Einfluss der Windgeschwindigkeit auf die Wirkstoffkonzentrationen in der Außenluft (eigene Darst.)

## 9 Einfluss der stoffspezifischen Parameter auf die Deposition

Zur Ermittlung zwischen den deponierten Wirkstoffmengen und den Stoffeigenschaften werden die 24 h-Depositionswerte aller Wirkstoffe mit den entsprechenden Werten für Dampfdruck, Henry-Konstante und Wasserlöslichkeit in Beziehung gesetzt. Der Vergleich konzentriert sich auf den Bereich bis 5 m Entfernung, da in den größeren Messdistanzen der Anteil an belastbaren Werten der schwächer flüchtigen Wirkstoffe nur gering ist.

Korrelationen		Versuche A - D Deposition 5 m [% d. AWMabsolut]	Versuche I - L Deposition 5 m [% d. AWMabsolut]
Dampfdruck (TGD, 20°)	Korrelation nach Pearson	0,920	0,904
	Signifikanz (2-seitig)	0,000	0,000
	N	12	12
Wasserlöslichk. UBA/ BBA[mg/l]	Korrelation nach Pearson	-0,274	-0,272
	Signifikanz (2-seitig)	0,389	0,393
	N	12	12
Henry-Koeff UBA	Korrelation nach Pearson	0,915	0,912
	Signifikanz (2-seitig)	0,000	0,000
	N	12	12

graues Feld: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

Abb. 25: Einfluss stoffspezifischer Parameter auf die Deposition (eigene Darst.)

Sowohl am Standort Braunschweig als auch am Standort Berlin-Dahlem sind signifikante Zusammenhänge zwischen den deponierten Wirkstoffmengen und dem Dampfdruck sowie der Henry-Konstante erkennbar. Für die Wasserlöslichkeit ergeben sich keine Zusammenhänge. Der Zusammenhang von Dampfdruck und Henry-Konstante dürfte in diesem Zusammenhang vorwiegend indirekt über die Verflüchtigung wirken. Ein direkter Einfluss wäre für die Wasserlöslichkeit denkbar, die als Depositionswiderstand wirken könnte. Ein solcher Einfluss ist hier jedoch nicht festzustellen.

## 10 Ausblick

Diese Arbeit hat die Einflussfaktoren, die auf Verflüchtigung, Transport und Deposition von Pflanzenschutzmitteln aus Gewächshäusern einwirken durch Korrelationsanalysen erarbeitet und über Tabellen und Diagramme dargestellt. Als die Verflüchtigung bestimmender Faktor wurde der Dampfdruck erkannt, dessen Einfluss anhand der vorliegenden Daten mit Hilfe eines Polynoms zweiter Ordnung beschrieben werden konnte. Mit Hilfe von Luftaustauschraten und Wirkstoffkonzentrationen in der Luft des Gewächshauses konnten auf verschiedene Weise Emissionsmengen berechnet werden. Wie die Arbeit zeigt, stehen diese errechneten Emissionsmengen in enger Beziehung zu den deponierten Wirkstoffmengen, so dass auch hier eine Funktion gefunden wurde, die diese Beziehung beschreibt. Die in dieser Arbeit erarbeiteten Funktion bilden die Grundlage für die Entwicklung eines Schätzwerkzeugs zur quantitativen Bewertung von PSM-Emissionen aus Gewächshäusern.

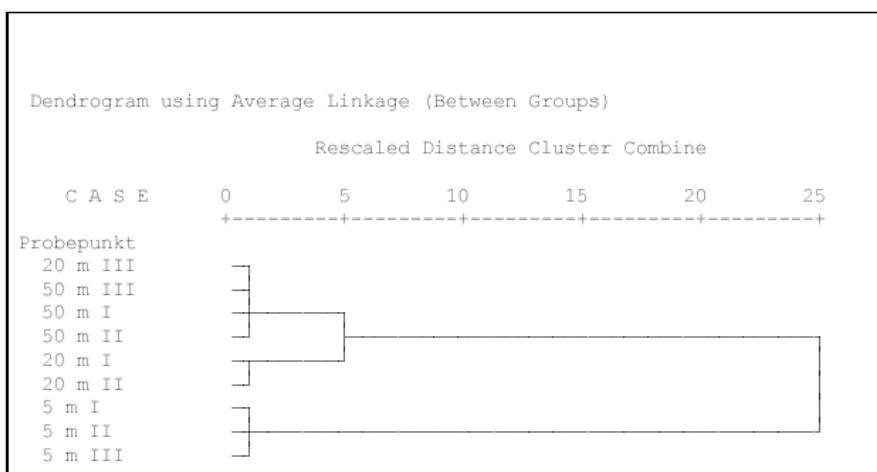


**Anhang Teil 1  
Gewächshäuser**

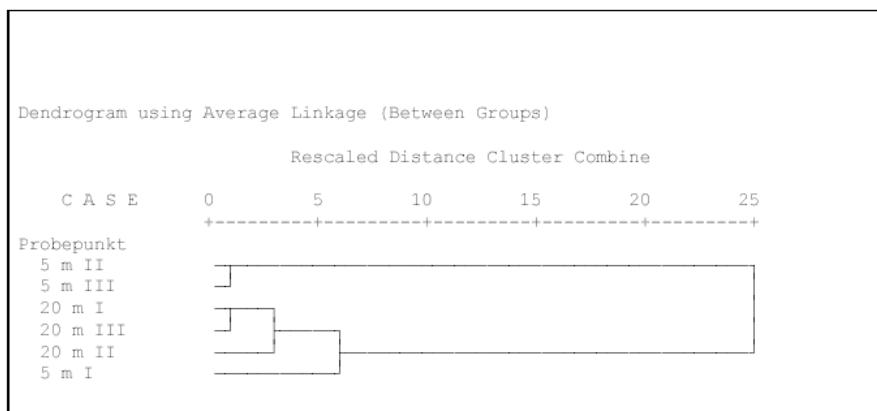
Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der Wirkstoffkonzentration in der Luft							
Wirkstoff	Versuch	BG [µg/m³]	NG [µg/m³]	Versuch	BG [µg/m³]	NG [µg/m³]	
Lindan	A	0.1	0.06	I	0.01	0.005	
Pirimicarb		0.06	0.04		0.03	0.01	
Parathion		0.06	0.04		0.03	0.01	
Lindan	B	0.1	0.06	J	0.01	0.006	
Pirimicarb		0.06	0.04		0.03	0.02	
Parathion		0.06	0.04		0.03	0.02	
Lindan	C	0.1	0.06	K	0.01	0.006	
Procymidon		0.03	0.03		0.03	0.02	
Tebufenpyrad		0.03	0.03		0.03	0.02	
Lindan	D	0.1	0.06	L	0.01	0.006	
Procymidon		0.03	0.03		0.03	0.01	
Tebufenpyrad		0.03	0.03		0.03	0.01	

Bestimmungsgrenzen Wirkstoffkonzentration in Modellgewässern							
Wirkstoff	Versuch	B.G. [µg/l]	N.G. [µg/l]	Versuch	B.G. [µg/l]	N.G. [µg/l]	
Lindan	A	0.05	0.05	I	0.01	0.005	
Pirimicarb		0.05	0.02		0.05	0.03	
Parathion		0.05	0.02		0.05	0.02	
Lindan	B	0.05	0.05	J	0.05	0.02	
Pirimicarb		0.05	0.02		0.05	0.03	
Parathion		0.05	0.02		0.05	0.02	
Lindan	C	0.05	0.05	K	0.05	0.02	
Procymidon		0.02	0.02		0.02	0.01	
Tebufenpyrad		0.02	0.02		0.02	0.01	
Lindan	D	0.05	0.05	L	0.05	0.02	
Procymidon		0.02	0.02		0.02	0.01	
Tebufenpyrad		0.02	0.02		0.02	0.01	

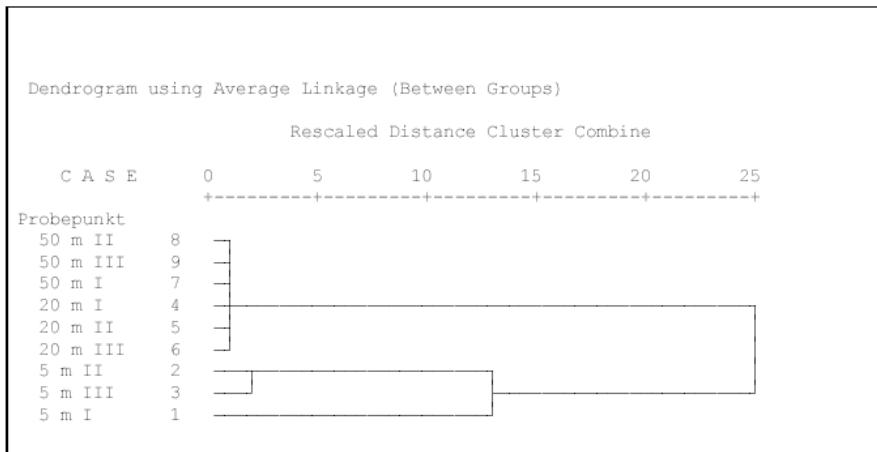
#### Anhang 1: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen



a)



b)



c)

## Anhang 2: Modellgewässer, hierarchische Clusteranalyse der Versuche C und D (a), I und J (b), K und L (c) (eigene Darst.)

Wirkstoff	Versuch	Emission in 24 h LAR [g]	Emission [% der geschätzt AWM pro Gew.]	Emittierte Menge berechnet[g ]	Emittierte Menge in % der AWM pro Gew.	Differenz [g] zw. Emission (LAR geschätzt und Emission LAR berechnet)	Differenz [%] zw. Emission (LAR geschätzt und Emission LAR berechnet)
Lindan	A	4.56	24.48	3.77	20.25	0.789	4.24
Lindan	B	3.50	18.79	2.82	15.13	0.681	3.66
Lindan	C	4.03	18.03	3.63	16.23	0.403	1.80
Lindan	D	6.21	27.77	3.23	14.43	2.981	13.34
Parathion	A	1.17	6.30	0.97	5.21	0.203	1.09
Parathion	B	0.59	3.14	0.47	2.53	0.114	0.61
Pirimicarb	A	0.50	2.66	0.41	2.20	0.086	0.46
Pirimicarb	B	0.45	2.40	0.36	1.93	0.087	0.47
Procymidon	C	0.37	1.65	0.33	1.48	0.037	0.16
Procymidon	D	0.06	0.26	0.03	0.13	0.028	0.12
Tebufenpyrad	C	0.04	0.18	0.04	0.16	0.004	0.02
Tebufenpyrad	D	0.02	0.09	0.01	0.04	0.009	0.04

#### Versuche A - D

Wirkstoff	Versuch	Emission in 24 h LAR [g]	Emission [% der geschätzt AWM pro Gew.]
Lindan	I	2.84	20.06
Lindan	J	1.86	13.11
Lindan	K	13.15	92.74
Lindan	L	1.38	9.71
Parathion	I	0.65	4.58
Parathion	J	0.68	4.78
Pirimicarb	I	0.47	3.32
Pirimicarb	J	0.32	2.27
Procymidon	K	0.51	3.57
Procymidon	L	0.12	0.88
Tebufenpyrad	K	0.27	1.91
Tebufenpyrad	L	0.05	0.34

#### Versuche I - L

Mittlere Differenz [%] zw. Emission (LAR geschätzt und Emission LAR berechnet)	Median der Differenzen [%] zw. Emission (LAR geschätzt und Emission LAR berechnet)
2.17	0.54

#### Versuche A – D

**Anhang 3: Emissionsmengen aus geschätzten und berechneten Luftaustauschraten – Unterschiede (eigene Darst.)**

#### Probepunkte in 5 m Entfernung

		Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch A	Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch B	Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch C	Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch D
Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] 5 m - I	Korrelation nach Pearson	0.673	0.759	0.491	0.861
	Signifikanz (2-seitig)	0.068	0.029	0.217	0.027
	N	8	8	8	6
Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] 5 m - II	Korrelation nach Pearson	0.973	0.985	0.998	0.597
	Signifikanz (2-seitig)	0.000	0.000	0.000	0.211
	N	8	8	8	6
Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] 5 m - III	Korrelation nach Pearson	0.778	0.939	0.914	-0.387
	Signifikanz (2-seitig)	0.023	0.001	0.001	0.449
	N	8	8	8	6

grauer Kasten: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

#### Probepunkte in 10 m Entfernung

		Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch A	Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch B	Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch C	Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch D
Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] 10 m - I	Korrelation nach Pearson	0.757	0.886	0.982	0.340
	Signifikanz (2-seitig)	0.030	0.003	0.000	0.510
	N	8	8	8	6
Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] 10 m - II	Korrelation nach Pearson	0.942	0.863	0.997	0.863
	Signifikanz (2-seitig)	0.000	0.006	0.000	0.027
	N	8	8	8	6
Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] 10 m - III	Korrelation nach Pearson	0.685	0.884	0.764	-0.105
	Signifikanz (2-seitig)	0.061	0.004	0.027	0.843
	N	8	8	8	6

grauer Kasten: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

#### Anhang 4 a: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Wirkstoffkonzentration von Innen- und Außenluft, Versuche A bis D, Korrelationen (eigene Darst.)

Versuch A - Probepunkte in 20 m Entfernung		Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch A	Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch B	Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch C	Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch D
Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] 20 m - I	Korrelation nach Pearson	0.860	0.811	0.988	0.920
	Signifikanz (2-seitig)	0.006	0.015	0.000	0.009
	N	8	8	8	6
Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] 20 m - II	Korrelation nach Pearson	0.992	0.937	0.999	0.656
	Signifikanz (2-seitig)	0.000	0.001	0.000	0.158
	N	8	8	8	6
Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] 20 m - III	Korrelation nach Pearson	0.466	0.790	0.871	-0.779
	Signifikanz (2-seitig)	0.245	0.020	0.005	0.068
	N	8	8	8	6

grauer Kasten: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

Probepunkte in 50 m Entfernung		Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch C	Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch D
Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] 50 m - I	Korrelation nach Pearson	0.981	0.665
	Signifikanz (2-seitig)	0.000	0.150
	N	8	6
Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] 50 m - II	Korrelation nach Pearson	0.991	0.644
	Signifikanz (2-seitig)	0.000	0.168
	N	8	6
Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] 50 m - III	Korrelation nach Pearson	-0.182	(a)
	Signifikanz (2-seitig)	0.666	.
	N	8	6

grauer Kasten: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant.

#### Anhang 4 b: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Wirkstoffkonzentration von Innen- und Außenluft, Versuche A bis D, Korrelationen (eigene Darst.)

Probepunkte in 5 m Entfernung					
		Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch I	Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch J	Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch K	Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch L
Lindan [Prom. d. AWM/m <sup>2</sup> ] 5m - I	Korrelation nach Pearson	0.839	0.872	0.256	0.979
	Signifikanz (2-seitig)	0.018	0.010	0.580	0.000
	N	7	7	7	7
Lindan [Prom. d. AWM/m <sup>2</sup> ] 5m - II	Korrelation nach Pearson	0.877	0.754	0.242	0.926
	Signifikanz (2-seitig)	0.010	0.050	0.600	0.003
	N	7	7	7	7
Lindan [Prom. d. AWM/m <sup>2</sup> ] 5m - III	Korrelation nach Pearson	0.842	0.763	0.251	0.887
	Signifikanz (2-seitig)	0.017	0.046	0.587	0.008
	N	7	7	7	7

Grauer Kasten: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

Probepunkte in 10 m Entfernung					
		Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch I	Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch J	Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch K	Lindan [% d. AWM/m <sup>2</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch L
Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] 10m - I	Korrelation nach Pearson	0.329	(a)	0.237	0.955
	Signifikanz (2-seitig)	0.471	.	0.608	0.001
	N	7	0	7	7
Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] 10m - II	Korrelation nach Pearson	0.571	0.869	0.241	0.288
	Signifikanz (2-seitig)	0.180	0.011	0.602	0.531
	N	7	7	7	7
Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] 10m - III	Korrelation nach Pearson	0.898	(a)	0.298	0.902
	Signifikanz (2-seitig)	0.006	.	0.516	0.005
	N	7	7	7	7

grauer Kasten: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05(2-seitig) signifikant.

#### Anhang 4 c: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Wirkstoffkonzentration von Innen- und Außenluft, Versuche I bis L, Korrelationen (eigene Darst.)

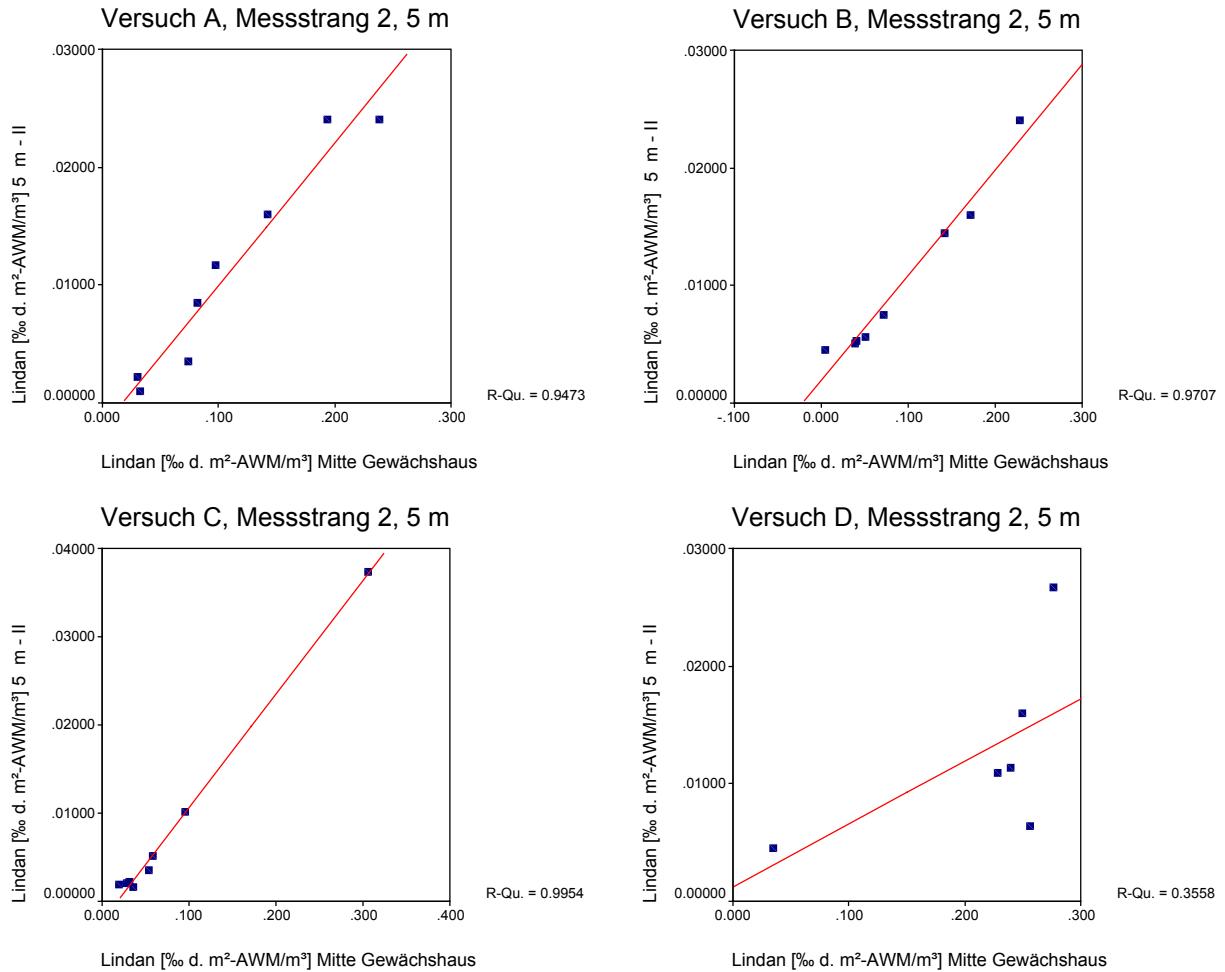
Probepunkte in 20 m Entfernung					
		Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch I	Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch J	Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch K	Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch L
Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] 20m - I	Korrelation nach Pearson	0.962	0.880	0.254	-0.323
	Signifikanz (2-seitig)	0.001	0.009	0.583	0.479
	N	7	7	7	7
Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] 20m - II	Korrelation nach Pearson	0.820	0.801	0.242	0.265
	Signifikanz (2-seitig)	0.024	0.030	0.601	0.566
	N	7	7	7	7
Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] 20m - III	Korrelation nach Pearson	0.904	0.636	0.097	0.779
	Signifikanz (2-seitig)	0.005	0.125	0.836	0.039
	N	7	7	7	7

grauer Kasten: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

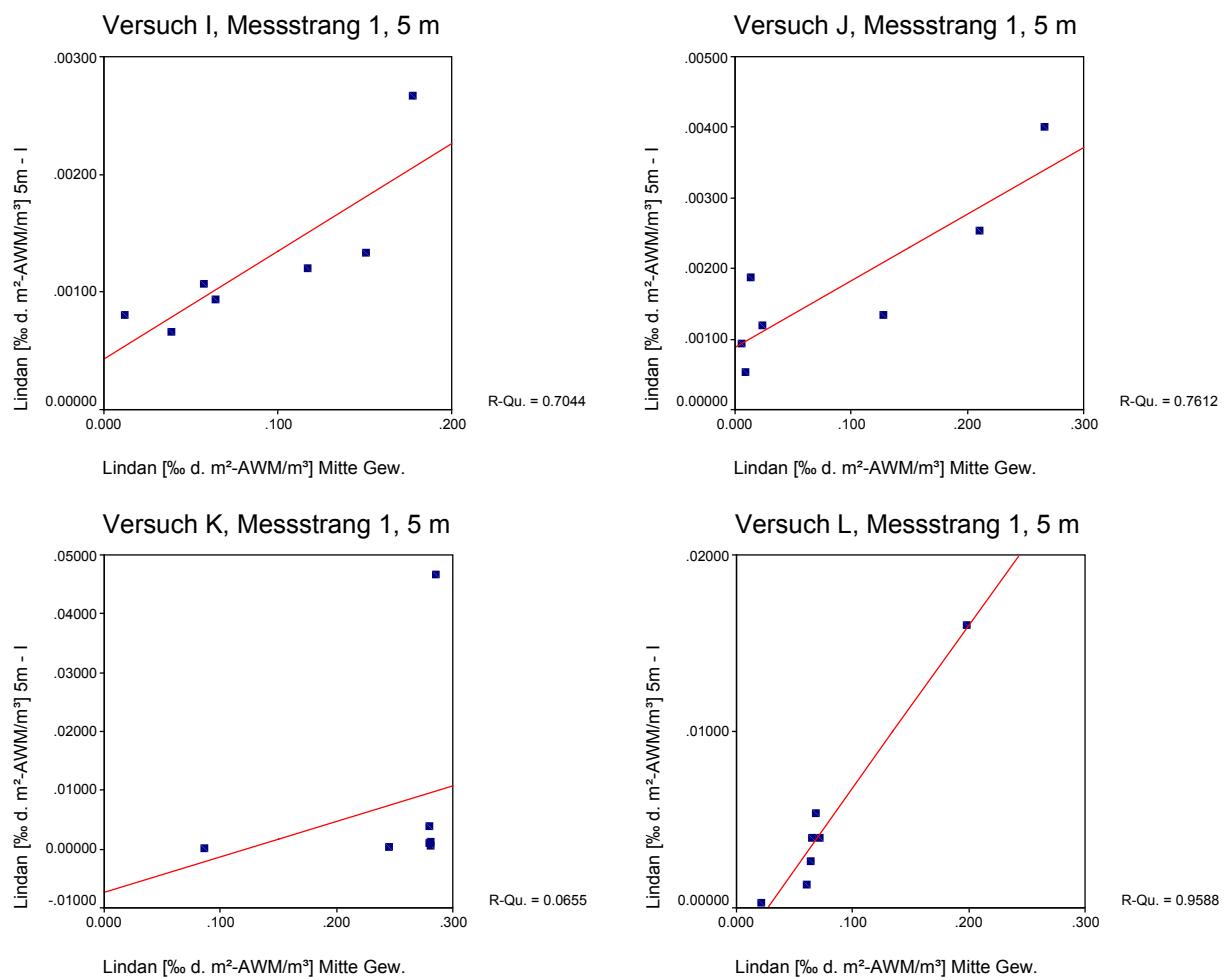
Probepunkte in 50 m Entfernung			
		Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch K	Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] Mitte Gewächshaus Versuch L
Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] 50 m - I	Korrelation nach Pearson	0.382	-0.256
	Signifikanz (2-seitig)	0.398	0.579
	N	7	7
Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] 50 m - II	Korrelation nach Pearson	0.306	0.526
	Signifikanz (2-seitig)	0.505	0.225
	N	7	7
Lindan [% d. m <sup>2</sup> -AWM/m <sup>3</sup> ] 50 m - III	Korrelation nach Pearson	0.368	0.557
	Signifikanz (2-seitig)	0.417	0.194
	N	7	7

grauer Kasten: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

#### Anhang 4 d: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Wirkstoffkonzentration von Innen- und Außenluft, Versuche I bis L, Korrelationen (eigene Darst.)



### Anhang 5 a: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Wirkstoffkonzentration von Innen- und Außenluft, Versuche A bis D, Korrelationen (eigene Darst.)



## Anhang 5 b: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Wirkstoffkonzentration von Innen- und Außenluft, Versuche I bis L, Korrelationen (eigene Darst.)

		Versuch A, Deposition, [Prom. d. AWM/m <sup>2</sup> ]	Versuch B, Deposition, [Prom. d. AWM/m <sup>2</sup> ]
Versuch A, Transport, Lindan [Prom d. AWM/m <sup>2</sup> ]	Korrelation nach Pearson	0.946	0.897
	Signifikanz (2-seitig)	0.004	0.015
	N	6	6
Versuch B, Transport, Lindan [Prom. d. AWM/m <sup>2</sup> ]	Korrelation nach Pearson	0.763	0.665
	Signifikanz (2-seitig)	0.078	0.150
	N	6	6

grauer Kasten: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

		Versuch C, Deposition, [Prom. d. AWM/m <sup>2</sup> ]	Versuch D, Deposition, [Prom. d. AWM/m <sup>2</sup> ]
Versuch C, Transport, Lindan [Prom d. AWM/m <sup>2</sup> ]	Korrelation nach Pearson	0.923	
	Signifikanz (2-seitig)	0.000	
	N	9	
Versuch D, Transport, Lindan [Prom d. AWM/m <sup>2</sup> ]	Korrelation nach Pearson		0.973
	Signifikanz (2-seitig)		0.000
	N		9

grauer Kasten: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

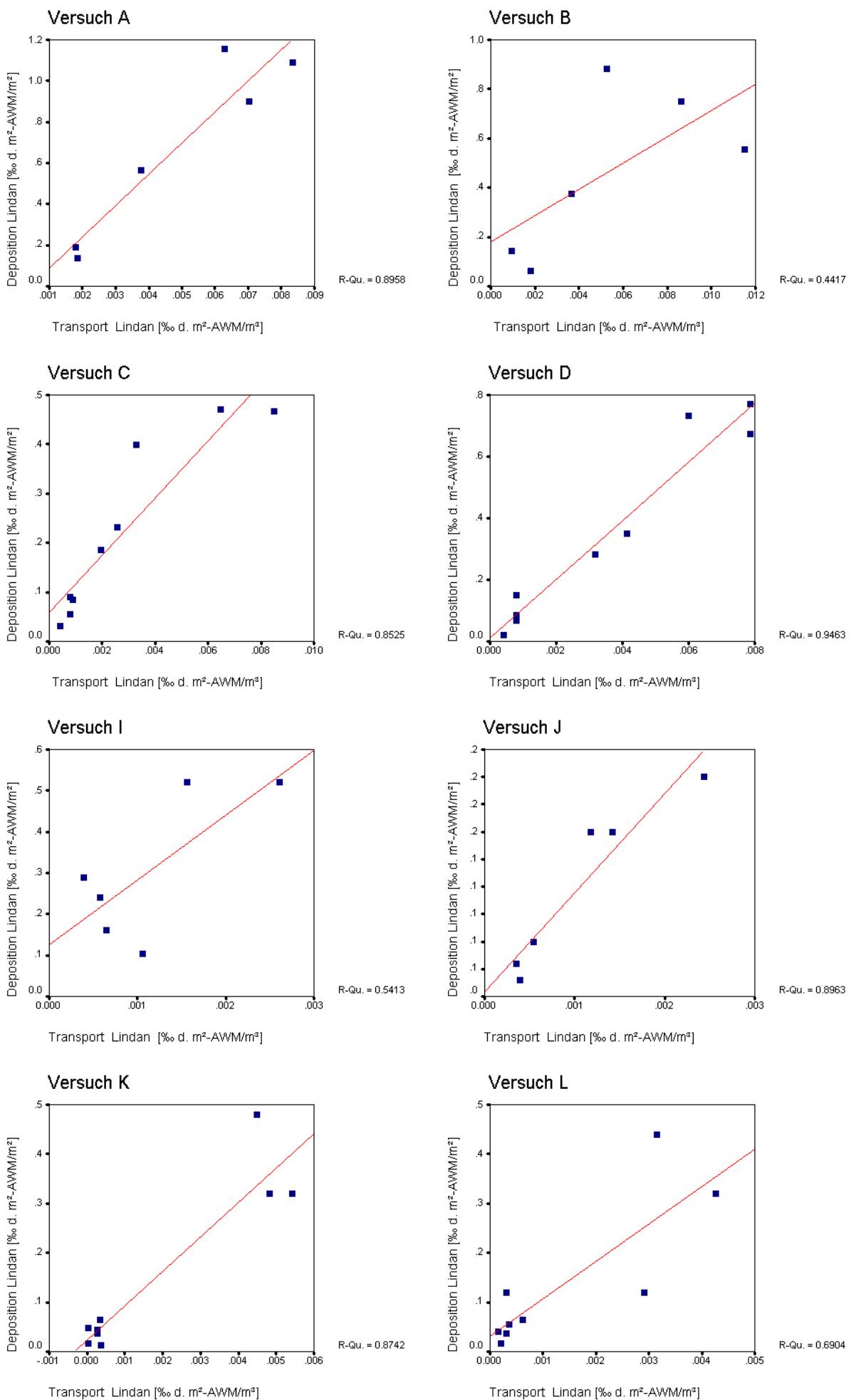
		Versuch I, Deposition, [Prom. d. AWM/m <sup>2</sup> ]	Versuch J, Deposition, [Prom. d. AWM/m <sup>2</sup> ]
Versuch I, Transport, Lindan [Prom d. AWM/m <sup>2</sup> ]	Korrelation nach Pearson	0.736	
	Signifikanz (2-seitig)	0.096	
	N	6	
Versuch J, Transport, Lindan [Prom d. AWM/m <sup>2</sup> ]	Korrelation nach Pearson		0.947
	Signifikanz (2-seitig)		0.004
	N		6

grauer Kasten: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

		Versuch K, Deposition, [Prom. d. AWM/m <sup>2</sup> ]	Versuch L, Deposition, [Prom. d. AWM/m <sup>2</sup> ]
Versuch K, Transport, Lindan [Prom d. AWM/m <sup>2</sup> ]	Korrelation nach Pearson	0.935	
	Signifikanz (2-seitig)	0.000	
	N	9	
Versuch L, Transport, Lindan [Prom d. AWM/m <sup>2</sup> ]	Korrelation nach Pearson		0.831
	Signifikanz (2-seitig)		0.006
	N		9

grauer Kasten: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

## Anhang 6 a: Korrelationen zwischen Transport- und Depositionsmengen von Lindan, Versuche einzeln betrachtet (eigene Darst.)



**Anhang 6 b: Korrelationen zwischen Transport- und Depositionsmengen von Lindan, Versuche einzeln betrachtet (eigene Darst.)**

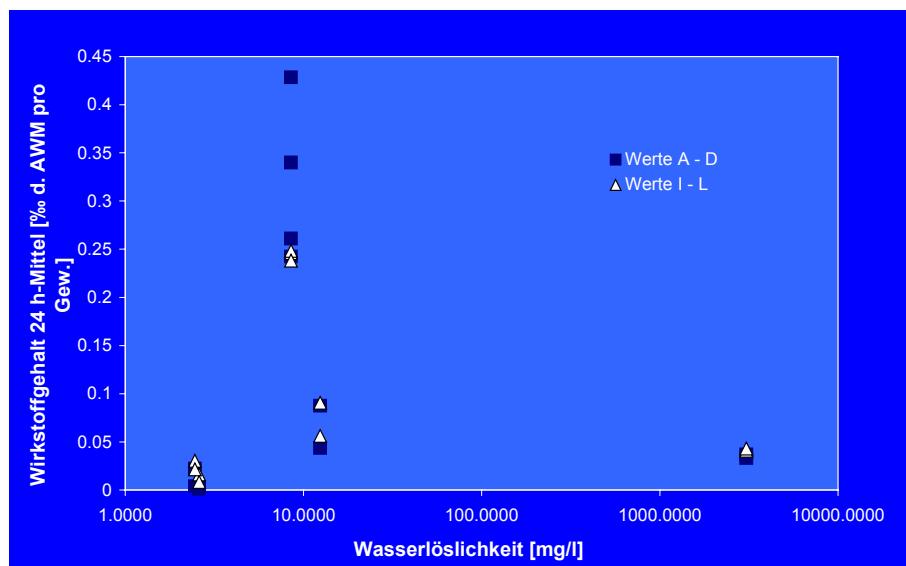
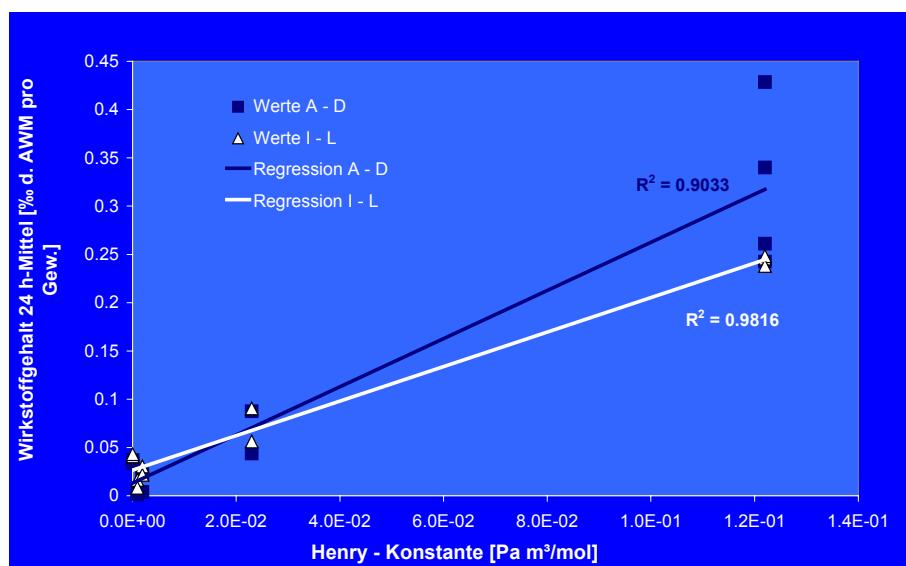
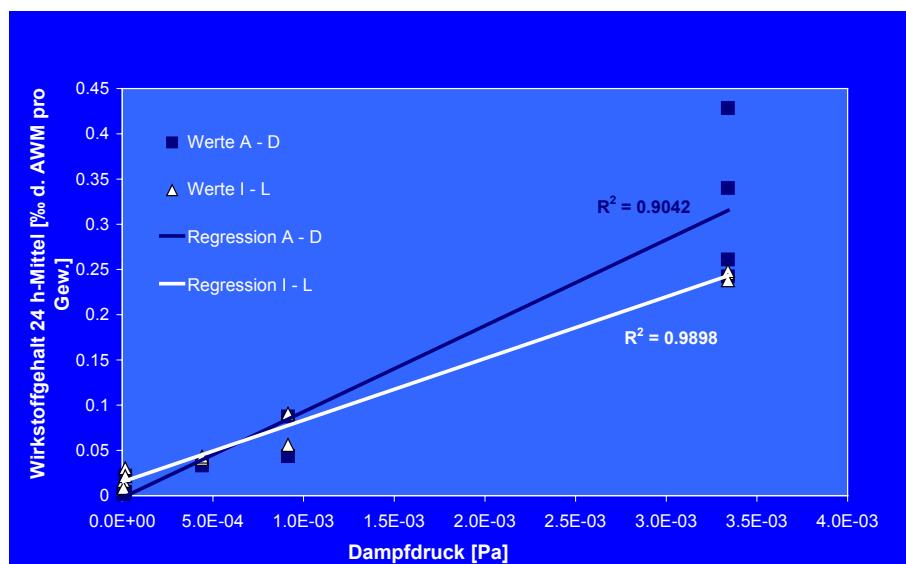
			rel. Feuchte [%]	Temperatur* [°C]	Windgeschwindigkeit (6 m) [m/s]
Lindan [% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson	A	0.473	-0.399	0.344
	Signifikanz (2-seitig)		0.236	0.328	0.404
	N		8	8	8
	Korrelation nach Pearson		0.699	-0.604	-0.072
	Signifikanz (2-seitig)		0.054	0.112	0.866
	N		8	8	8
	Korrelation nach Pearson		0.318	-0.232	0.596
	Signifikanz (2-seitig)		0.442	0.580	0.119
	N		8	8	8
Parathion [% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson	B	0.266	0.878	-0.649
	Signifikanz (2-seitig)		0.524	0.004	0.082
	N		8	8	8
	Korrelation nach Pearson		0.113	0.836	-0.469
	Signifikanz (2-seitig)		0.790	0.010	0.241
	N		8	8	8
	Korrelation nach Pearson		0.339	0.854	-0.608
	Signifikanz (2-seitig)		0.411	0.007	0.110
	N		8	8	8
Pirimicarb [% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson	C	0.382	0.244	-0.106
	Signifikanz (2-seitig)		0.351	0.561	0.802
	N		8	8	8
	Korrelation nach Pearson		-0.192	-0.241	-0.282
	Signifikanz (2-seitig)		0.649	0.566	0.499
	N		8	8	8
	Korrelation nach Pearson		-0.256	0.033	-0.100
	Signifikanz (2-seitig)		0.540	0.939	0.813
	N		8	8	8
Lindan [% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson	D	-0.587	0.739	0.268
	Signifikanz (2-seitig)		0.221	0.094	0.608
	N		6	6	6
	Korrelation nach Pearson		0.122	0.016	-0.282
	Signifikanz (2-seitig)		0.818	0.976	0.588
	N		6	6	6
	Korrelation nach Pearson		0.506	-0.309	-0.650
	Signifikanz (2-seitig)		0.306	0.552	0.163
	N		6	6	6
grauer Kasten: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.					

**Anhang 7 a: Korrelationen zwischen den zeitlichen Verläufen der Messwerte der Umweltparameter und der Wirkstoffkonzentrationen in der Gewächshausluft Braunschweig, Versuche A – D (eigene Darst.)**

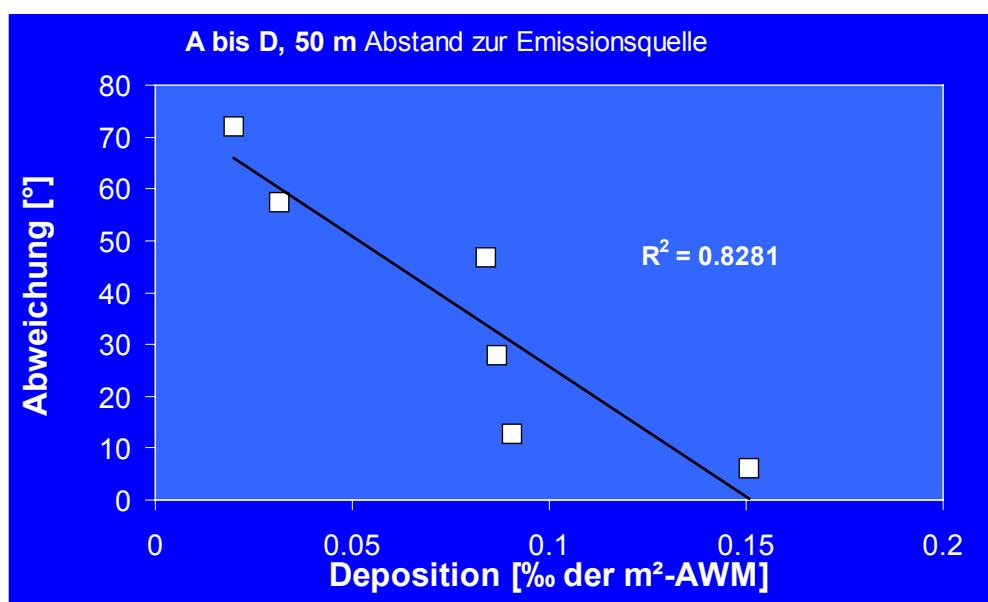
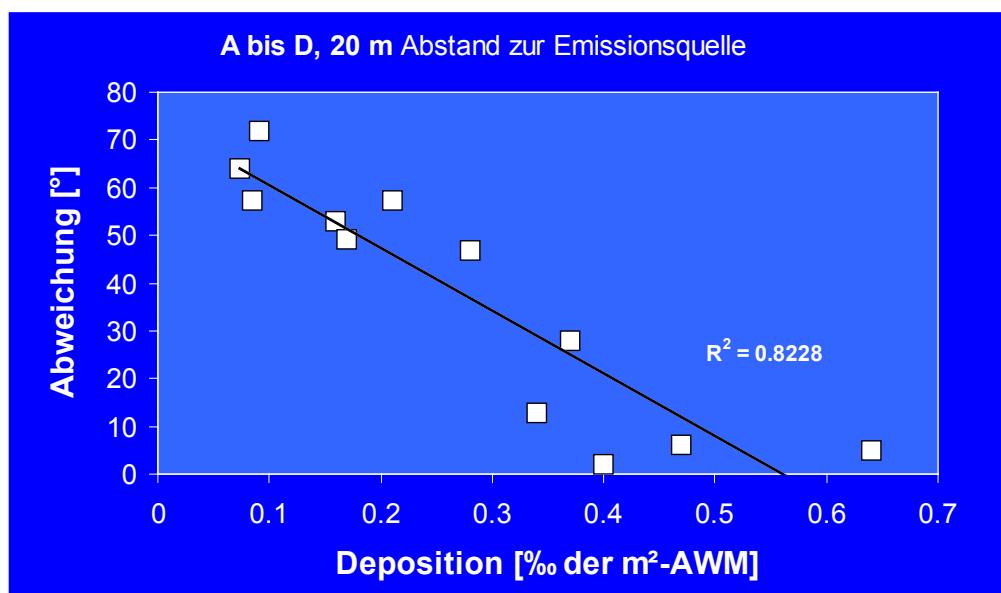
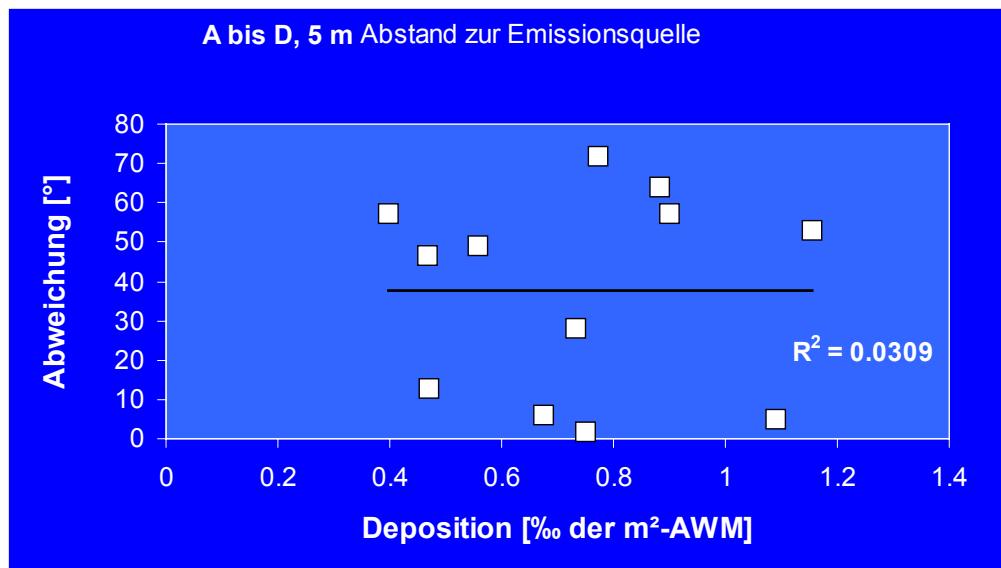
			rel. Feuchte [%]	Temperatur* [°C]	Windgeschwindigkeit (6 m) [m/s]
Lindan [% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson	I	0.954	0.920	0.349
	Signifikanz (2-seitig)		0.001	0.003	0.443
	N		7	7	7
Parathion ([% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson		0.661	0.680	0.078
	Signifikanz (2-seitig)		0.106	0.093	0.869
	N		7	7	7
Pirimicarb [% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson		0.632	0.639	-0.046
	Signifikanz (2-seitig)		0.128	0.123	0.921
	N		7	7	7
Lindan [% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson	J	0.523	0.369	0.851
	Signifikanz (2-seitig)		0.228	0.415	0.015
	N		7	7	7
Parathion [% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson		0.551	0.235	0.786
	Signifikanz (2-seitig)		0.200	0.612	0.036
	N		7	7	7
Pirimicarb [% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson		0.370	0.144	0.515
	Signifikanz (2-seitig)		0.414	0.759	0.237
	N		7	7	7
Lindan [% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson	K	-0.577	0.897	0.309
	Signifikanz (2-seitig)		0.175	0.006	0.500
	N		7	7	7
Procymidone [% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson		0.459	0.342	-0.583
	Signifikanz (2-seitig)		0.301	0.452	0.170
	N		7	7	7
Tebufenpyrad [% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson		0.547	0.162	-0.616
	Signifikanz (2-seitig)		0.204	0.728	0.141
	N		7	7	7
Lindan [% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson	L	0.623	0.244	0.574
	Signifikanz (2-seitig)		0.135	0.598	0.178
	N		7	7	7
Procymidone [% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson		0.600	0.502	0.882
	Signifikanz (2-seitig)		0.154	0.251	0.009
	N		7	7	7
Tebufenpyrad [% d. AWM Gew.]	Korrelation nach Pearson		0.811	0.023	0.499
	Signifikanz (2-seitig)		0.027	0.962	0.255
	N		7	7	7

grauer Kasten: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

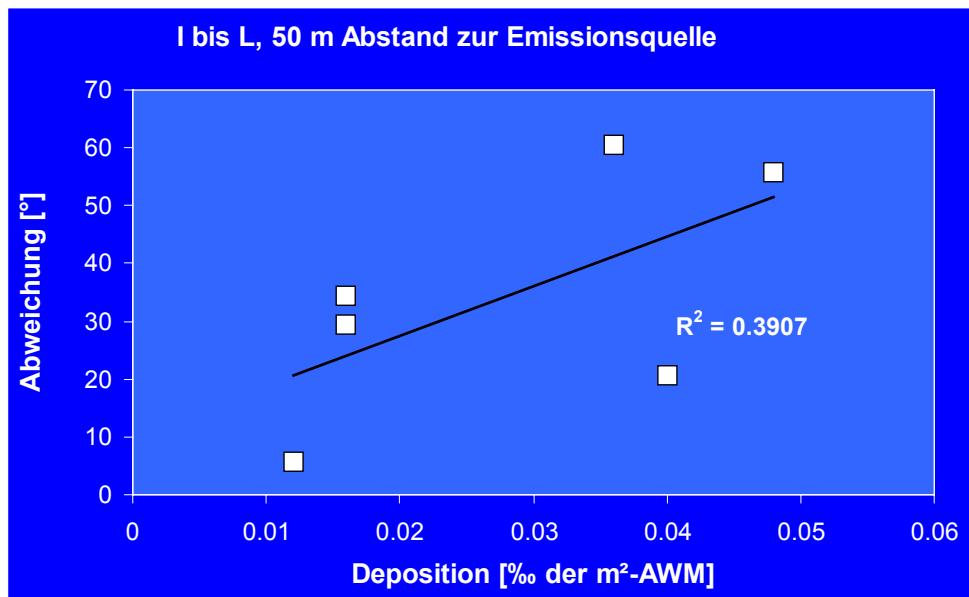
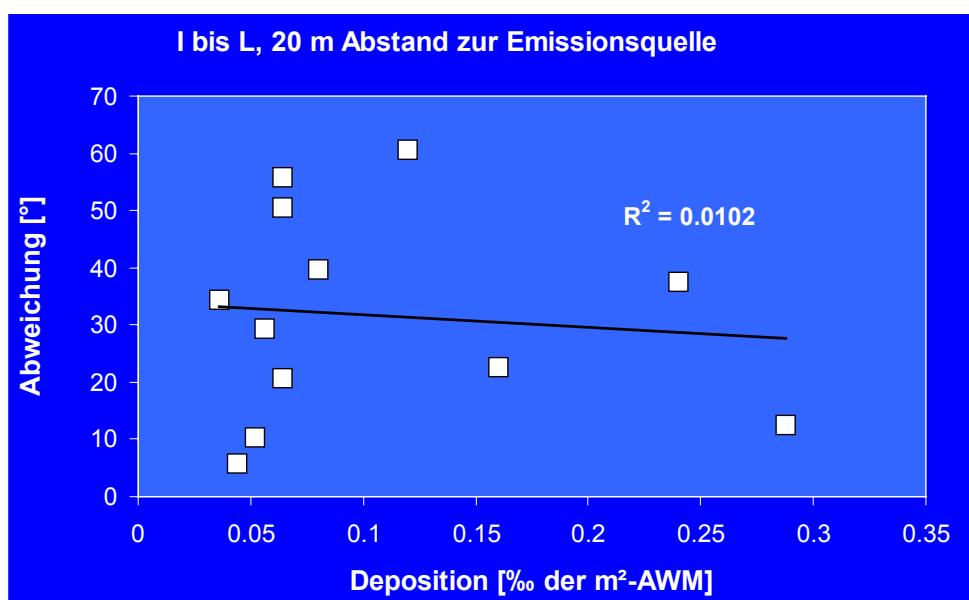
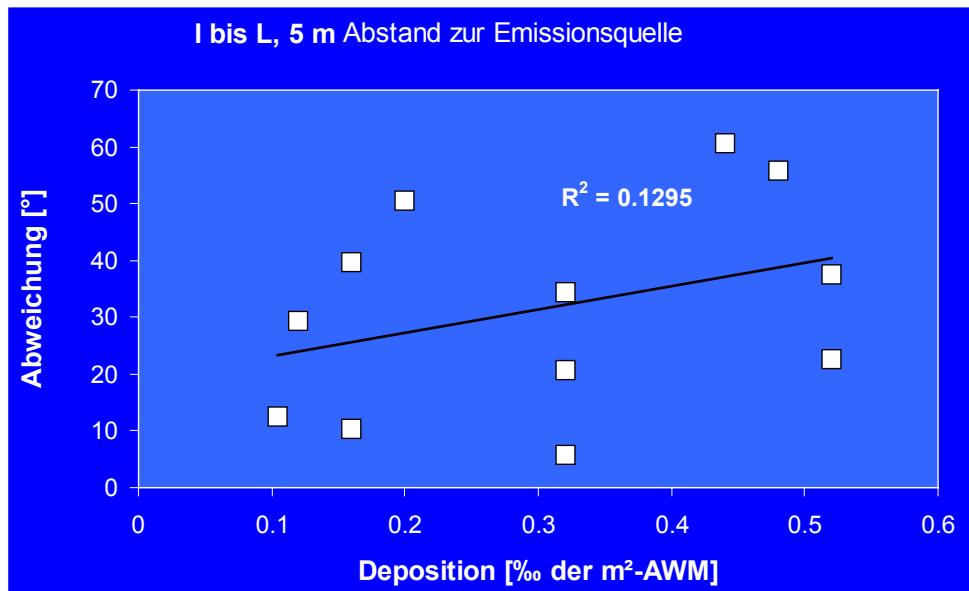
## Anhang 7 b: Korrelationen zwischen den zeitlichen Verläufen der Messwerte der Umweltparameter und der Wirkstoffkonzentrationen in der Gewächshausluft Berlin – Dahlem, Versuch I - L (eigene Darst.)



**Anhang 8: Wirkstoffgehalte in der Gewächshausluft in Abhängigkeit verschiedener Stoffeigenschaften (eigene Darst.)**



**Anhang 9 a: Einfluss der Windrichtung auf die Deposition Versuche A – D, Braunschweig (eigene Darst.)**



Anhang 9 b: Einfluss der Windrichtung auf die Deposition  
Versuche I - L, Berlin-Dahlem (eigene Darst.)

Gutachten:  
Pflanzenschutzmittelemissionen aus Gebäuden -  
**Validierung eines Verflüchtigungsmodells für den Nahbereich**  
Projekt des Umweltbundesamtes FKZ 360 03 026

## **Einflussfaktoren auf das Verflüchtigungs- und Depositionsverhalten von Pflanzenschutzmitteln in Vorratslagern – Statistische Datenanalyse**

von  
**Gregor Tintrup gen. Suntrup**  
**Dr. Gunnar Fent**  
**PD Dr. Roland Kubiak**

DLR-Rheinpfalz-  
Abteilung Agrarökologie

## **INHALT**

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung/Summary .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>5</b>
2.1	Messintervalle .....	5
2.2	Unterschiedliche Aufwandmengen und Gebäudegrößen .....	6
2.3	Unterschiede im Datenmaterial der Versuche .....	8
2.4	Unterschiede zwischen den Messsträngen.....	8
<b>3</b>	<b>Emission .....</b>	<b>9</b>
<b>4</b>	<b>Zusammenhänge zwischen Emission, Transport und Deposition .....</b>	<b>10</b>
4.1	24 h Mittelwerte .....	11
4.2	Zeitliche Verläufe der Wirkstoffkonzentration innen und außen .....	11
<b>5</b>	<b>Einfluss der Witterungsfaktoren auf die Verflüchtigung .....</b>	<b>12</b>
5.1	Vergleich der zeitlichen Verläufe .....	13
5.2	Vergleich der 24 h-Messwerte .....	14
<b>6</b>	<b>Einfluss der Witterung auf die Deposition .....</b>	<b>14</b>
6.1	Einfluss der Windrichtung auf die Deposition und die Wirkstoffkonzentration in der Außenluft .....	16
<b>7</b>	<b>Einfluss des Gebäudes: Hallengröße/ Aufwandmenge .....</b>	<b>18</b>
<b>8</b>	<b>Einfluss der stoffspezifischen Parameter auf Verflüchtigung und Deposition.....</b>	<b>19</b>

## **Anhang**

## 1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit sollte durch statistische Analysen klären, welche Einflüsse insbesondere auf Verflüchtigung und Deposition von Pflanzenschutzmitteln (PSM), hier die Wirkstoffe Dichlorvos und Pirimiphos-methyl, im Vorratsschutz einwirken. Die zur Verfügung stehenden Daten entstammen einer Versuchsreihe mit sehr heterogenen Bedingungen. Sechs Versuche fanden an vier Standorten statt bei denen Probenahmeintervalle, Applikationstechnik (Kaltnebel bzw. sprühen) und Aufwandmengen variierten. An einigen Messpunkten fanden aus technischen Gründen keine Messungen statt, oder die Messergebnisse enthielten zu wenige belastbare Werte, so dass die betreffenden Versuche für bestimmte Fragestellungen keine ausreichende Datengrundlage lieferten. Insbesondere die Versuche FV 7 und 8 konnten kaum zur Auswertung herangezogen werden. Der hier applizierte Wirkstoff Pirimiphos-methyl konnte weder in der Außenluft noch im Wasser der Modellgewässer in einer ausreichenden Anzahl der Proben nachgewiesen werden.

Der Großteil der Analysen wurde deshalb mit den Versuchen FV 3 bis 6 durchgeführt.

Bedenken, die unterschiedlichen Standortbedingungen der Versuche könnten zu Unterschieden in den Ergebnissen geführt haben, so dass sie nicht als gleichwertige Wiederholungen zusammen hätten weiterverarbeitet werden können, konnten durch Tests widerlegt werden. Die Messwerte weisen einen signifikanten Zusammenhang zwischen Emission (Luft innen), Transport (Luft außen) und Deposition (Wasser) auf. Das heißt, unterschiedlich hohe Mengen an emittierten PSM im Vorratslager spiegeln sich in den deponierten Mengen wieder. Ähnlich wie in den Versuchen an Gewächshäusern sind die Ergebnisse der Korrelationsanalyse zum Einfluss der Witterung nicht sehr deutlich und teilweise widersprüchlich. Der einzige Witterungsfaktor mit einem fallweise erkennbaren Einfluss auf die Depositionsmengen ist die Windrichtung. Das heißt, die vorherrschende Windrichtung in einem Experiment ist maßgeblich dafür, in welchem Messstrang die höchste Deposition gemessen wird. Ein Einfluss der Witterungs-/ Klimafaktoren auf die Verflüchtigung ließ sich tendenziell, aber nicht signifikant, für die Temperatur erkennen.

Ein Einfluß der Gebäudegröße ist besonders bei Dichlorvos aufgrund der Applikationsweise (volumenbezogene Aufwandmenge, Vernebelung) wahrscheinlich. Es ergaben sich signifikante Zusammenhänge zwischen der Hallengröße und der deponierten Wirkstoffmenge.

Im Gegensatz zu den Versuchen an Gewächshäusern wurde pro Versuch nur eine einzige Testsubstanz eingesetzt, so dass ein Ranking von Stoffen mit verschiedenen Dampfdrücken unter gleichen experimentellen Randbedingungen nicht durchgeführt wurde. Somit entfällt ein Vergleich der Verflüchtigungs- bzw. Depositionsmengen mit den Stoffeigenschaften. Ein Vergleich beider Substanzen hinsichtlich ihres Depositionsverhaltens ist auch aufgrund der unterschiedlichen Applikationsverfahren und der Instabilität des Pirimiphos-methyl (<5 % Wiederfindung) während des Versuchszeitraums wenig sinnvoll.

Die Abnahme der Depositionsmenge als Funktion zum Abstand von der Emissionsquelle variierte bei den Experimenten mit Dichlorvos um den Faktor 10 bis 30. Die Variation resultiert aus der Faktorkombination Gebäudeausrichtung und -geometrie in Verbindung mit jeweils unterschiedlichen meteorologischen Randbedingungen.

Aufgrund der bisher vorliegenden Ergebnisse aus Freilandversuchen, Windtunnelversuchen und Gewächshäusern kann erwartet werden, dass der Dampfdruck vor allen anderen substanzspezifischen Faktoren den größten Einfluss auf die Verflüchtigung und damit auf die Depositionsmenge nimmt. Auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse aus Lagerhallen ist es aber zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, einen Zusammenhang zwischen den (zulassungsrelevanten) Stoffeigenschaften und der Depositionsmenge herzustellen und somit eine Übertragbarkeit auf andere Wirkstoffe zu schaffen. Die vorliegenden Daten alleine sind also für die Erstellung eines Bewertungskonzepts noch nicht ausreichend.

Zumindest für Substanzen mit einem Dampfdruck in der Größenordnung von > 1 Pa bei 20 °C (Dichlorvos 1,6 Pa bei 20°C) konnte aber ein empirisches Schätzwerkzeug auf Basis der experimentellen Daten generiert werden. Es basiert auf dem 90sten Percentil der Depositionsmengen von Dichlorvos in 5 m Abstand von Lagerhallen. Die Abnahme der Depositionsmengen als Funktion „Entfernung von der Emissionsquelle“ wird durch eine

Exponentialfunktion beschrieben, die aus den experimentellen Daten der 4 Versuche mit Dichlorvos abgeleitet wurde.

## Summary

The objective of this paper is to clarify, by means of statistical analyses, which factors influence in particular the volatilisation and deposition of pesticides, in this case the active ingredients dichlorvos and pirimiphos-methyl, in depots. The available data originate from a series of experiments under extremely heterogeneous conditions. Six experiments were carried out at four sites where the sampling intervals, the application technique (cold mist or spraying) and the applied quantities varied. There were certain measuring points where no measurements took place, due to technical reasons, or where the measured results contained too few stable data so that the relevant experiments for various issues were not able to provide a sufficient data basis. In particular, experiments FV 7 and 8 were of little use to the evaluation. It was not possible to prove the occurrence of the active ingredient applied here, pirimiphos-methyl, either in the outside air or in the water of the model body of water in a sufficient number of samples. The majority of the analyses were therefore carried out using experiments FV 3 to 6.

Anxieties that the different experimental site conditions could have led to differences in the results, so that they could not have been processed together as equal repeats, could be placated by tests. The measured values indicate a significant correlation between emission (air inside), transport (air outside) and deposition (water). This means that different amounts of emitted pesticides in the depot are reflected in the deposited quantities. As with the experiments on greenhouses, the results of the correlation analysis on the influence of the meteorological conditions are not very clear and in some cases contradictory. The wind direction is the only meteorological factor with a recognisable case-wise influence on the quantities of deposition. In other words, the predominant wind direction in an experiment is decisive in establishing the measuring line in which the highest deposition is measured. It was recognisable that volatilisation tends to be influenced by temperature, as a meteorological/climatic factor, but this influence is not significant.

The size of the building probably exerts an influence, especially as far as dichlorvos is concerned, due to the application procedure (volume-dependent quantity applied, atomisation). Significant correlations resulted between the volume of the depot and the deposited quantities of the active ingredients. Unlike the experiments on the greenhouses, only one test substance was used per experiment so that it was not possible to draw up a list of substances with different vapour pressures under the same experimental boundary conditions. Thus a comparison between the volatilised and deposited quantities with the substance characteristics is not applicable. A comparison of both substances with regard to their deposition behaviour is of little significance for the experiment period, due to the different application procedures and the instability of the pirimiphos-methyl (<5% recovery).

The decrease of the quantity of deposition as a function to the distance from the source of emission varied in the experiments with dichlorvos by a factor of 10 to 30. The variation results from the combination of factors regarding building placement and geometry in relation with the respective meteorological boundary conditions.

Based on results available from outdoor tests, wind tunnel tests and greenhouses, it is to be expected that the vapour pressure exerts more influence than all other substance-specific factors on the volatilisation and hence on the quantity of deposition. Using the present results from depots, it does not seem possible at the moment to establish a connection between the substance characteristics (relevant to approval) and the quantity of deposition. It is therefore not possible to apply it to other active ingredients. The present data alone are therefore as yet insufficient for the generation of an evaluation concept.

Nonetheless, an empirical estimation tool based on experimental data could at least be generated for substances with a vapour pressure of >1 Pa at 20°C (dichlorvos 1.6 Pa at 20°C). It is based on the 90th percentile of the deposited quantities of dichlorvos at a 5 m distance from depots. The decrease in the quantities of deposition as a function "distance from the source of emission" is described by an exponential function derived from the experimental data from the 4 experiments with dichlorvos.

## **2 Einleitung**

Die sechs Versuche zu „Pflanzenschutzmitteln aus Gebäuden Teil 2/2 – Vorratslager“ fanden verteilt über einen Zeitraum von 2 Jahren von Oktober 2000 bis Oktober 2002 statt. Die Ergebnisse bildeten die Grundlage für die statistische Auswertung (Klementz, D., 2003, UBA Texte 63/03, Forschungsbericht 200 67 407, UFA-FB 000458/2, ISSN 0722-186X). Die Versuchsorte waren ausgewählte Lagerhallen Bingen (1 Versuch), Berlin-Dahlem (2 Versuche), Rhinow (2 Versuche) und Westhafen (1 Versuch). Ziel der Versuche war es, Informationen über das Ausmaß von Depositionen von aus Vorratslagern verflüchtigten Pflanzenschutzmitteln zu erhalten. Als Versuchsgegenstände wurden die Wirkstoffe Dichlorvos (Versuche FV 3 bis 6) und Pirimiphos-methyl (Versuche FV 7 und 8) in den Präparaten Detmolin F® und Actellic 50 ausgewählt. Detmolin F® wurde vernebelt, Actellic 50 auf Boden und Wände versprüht. Nähere Angaben über die Substanzen sind dem entsprechenden Bericht der BBA zu entnehmen (Texte 63/03, UBA-Forschungsbericht 200 67 407).

Im Außenbereich der jeweiligen Halle befanden sich im Lee drei Messlinien in unterschiedlichen Winkeln zum Gebäude, entlang denen im Abstand von 5, 10, 20, und 50 m Messpunkte angeordnet wurden. In bzw. an der Halle befanden sich Messpunkte in der Hallenmitte (1,6 und 4 m Höhe) und jeweils an der Luv- und Leeöffnung (1,6 oder 4 m Höhe). Versuchsaufbau und –skizzen sind Anhang 8 zu entnehmen.

Über an Pumpen angeschlossene Tenax-Röhrchen wurde an den Messpunkten Hallenmitte, Luv- und Leeöffnung und in 5, 10, 20 und 50 m die Wirkstoffkonzentration in der Luft erfasst. An einigen Messpunkten der Messstränge wurden sowohl Proben in 1,6 m als auch in 0,1 m Höhe genommen. Die folgende Auswertung konzentriert sich auf die Werte in 1,6 m Höhe, da diese durchgängig verfügbar sind. An den Öffnungen musste teilweise auf Messwerte aus 4 m Höhe zurückgegriffen werden.

Ebenfalls entlang der Messstränge waren in 5, 20 und 50 m mit Wasser gefüllte Edelstahlwannen zur Erfassung der Depositionsmenge aufgestellt. Nach der Einwirkzeit von 4 (Pirimiphos-methyl) bzw. 6 Stunden (Dichlorvos) wurden Fenster bzw. Türen geöffnet. Der Zeitraum mit „ungehinderter“ Emission bzw. Deposition beträgt also 18/ 20 Stunden. Jedoch ist schon vor diesem Zeitraum Wirkstoff zur Deposition gelangt, wie Werte für Dichlorvos zwischen rund 1 und 10 µg/l zeigen.

Zusätzlich zu den Wirkstoffkonzentrationen in der Luft und den Modellgewässern wurden die Wetterdaten: Temperatur (innen / außen), rel. Luftfeuchte (innen / außen), Windrichtung und –geschwindigkeit und Globalstrahlung während des Versuchszeitraumes erfasst. Das geschah mit einer mobilen Wetterstation, die direkt am Gelände aufgestellt wurde. Wo das nicht möglich war, musste auf Daten des Deutschen Wetterdienstes oder nahe gelegener Wetterstationen (FV 3: Stromberg bei Bingen) zurückgegriffen werden. In diesem Fall waren keine Messwerte aus dem Inneren der Halle verfügbar.

### **2.1 Messintervalle**

Die Beprobung der Luft erfolgte im Halleninneren und an den Öffnungen über einen Zeitraum von 24 Stunden in Messintervallen je nach Versuch zwischen 30 Minuten und 2 Stunden. Im Außenbereich wurden die Messungen je nach dem Zeitpunkt der Öffnung der Türen/ Fenster über 18 bis 20 Stunden, aufgeteilt in Messintervalle von je 2 Stunden, durchgeführt. Die Zeitspanne bis zur Öffnung von Fenstern bzw. Türen richtete sich nach der Einwirkzeit der verwendeten Präparate.

Um die Messungen im Innen-/ Öffnungsbereich mit denen an den Messsträngen zeitlich abzustimmen, wurden die Werte der kürzeren Messintervalle auf 2-Stunden-Werte gemittelt. Andernfalls hätte kein direkter Vergleich der zeitlichen Komponente stattfinden können. In den

im Folgenden gezeigten Diagrammen sind diese Mess- bzw. Zeitintervalle von 1 – 7 durchnummertiert.

Zudem wurden für alle Messpunkte die Mittelwerte für den Zeitraum nach Öffnung der Fenster/Türen errechnet. Für diesen Zeitraum existieren Messungen der Wirkstoffkonzentration im Außenbereich, und erst ab diesem Zeitpunkt kann nennenswerte Emission stattfinden.

## 2.2 Unterschiedliche Aufwandmengen und Gebäudegrößen

Um unterschiedliche Aufwandmengen und Gebäudegrößen zu normieren, wurden die Messergebnisse Luft von  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in Anteile an der  $\text{m}^3$ - (Pirimiphos:  $\text{m}^2$ ) bezogenen Aufwandmenge (AWM) der Wirkstoffe umgerechnet. Zum Beispiel wurden so aus  $0,59 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Dichlorvos 0,0028 % der  $\text{m}^3$ -AWM/ $\text{m}^3$ . Ähnlich wurde mit den Ergebnissen der Depositionsmessungen verfahren. Die Bezugsgröße ist hier jedoch Quadratmeter anstatt Kubikmeter.

Die folgenden Diagramme geben einen kurzen Eindruck der deponierten Wirkstoffmengen, vom zeitlichen Verlauf der verflüchtigten und transportierten Wirkstoffmengen, sowie von der Menge an deponiertem Wirkstoff in Abhängigkeit von der Distanz zum Emissionsort. Für den letzten Punkt sind hier stellvertretend die Ergebnisse des Versuches FV 4 dargestellt.

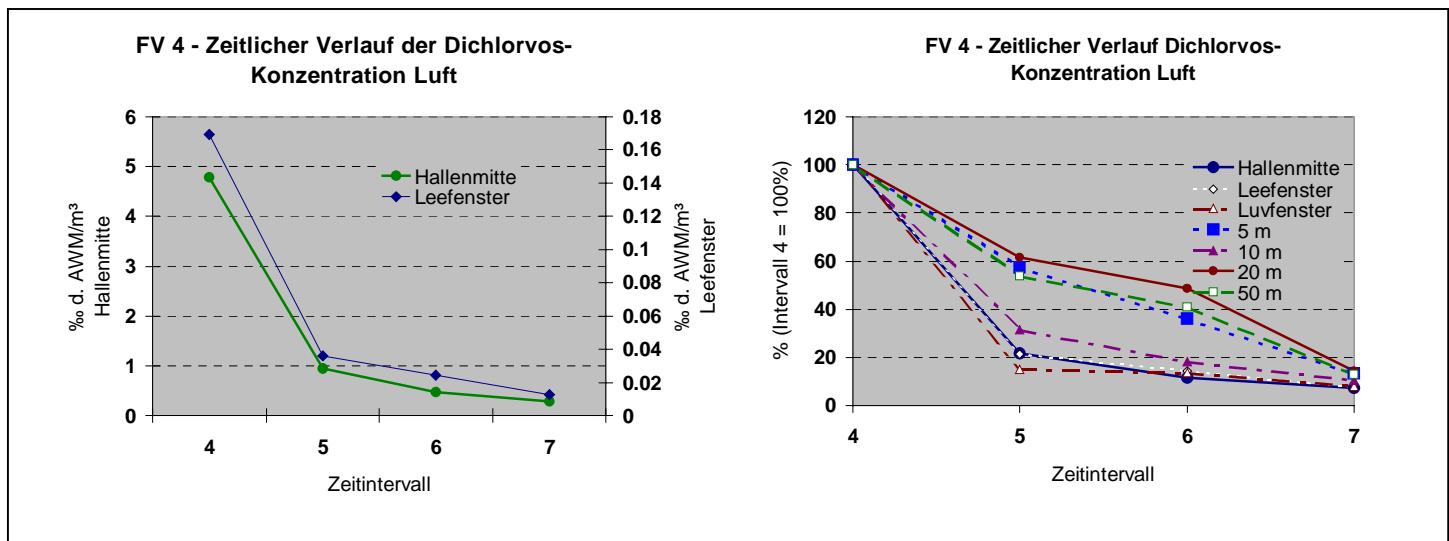


Abb. 1 a: Zeitlicher Verlauf der Wirkstoffkonzentration in der Luft, absoluter Wert (links) und zum besseren Vergleich normiert (rechts) (eigene Darst.)

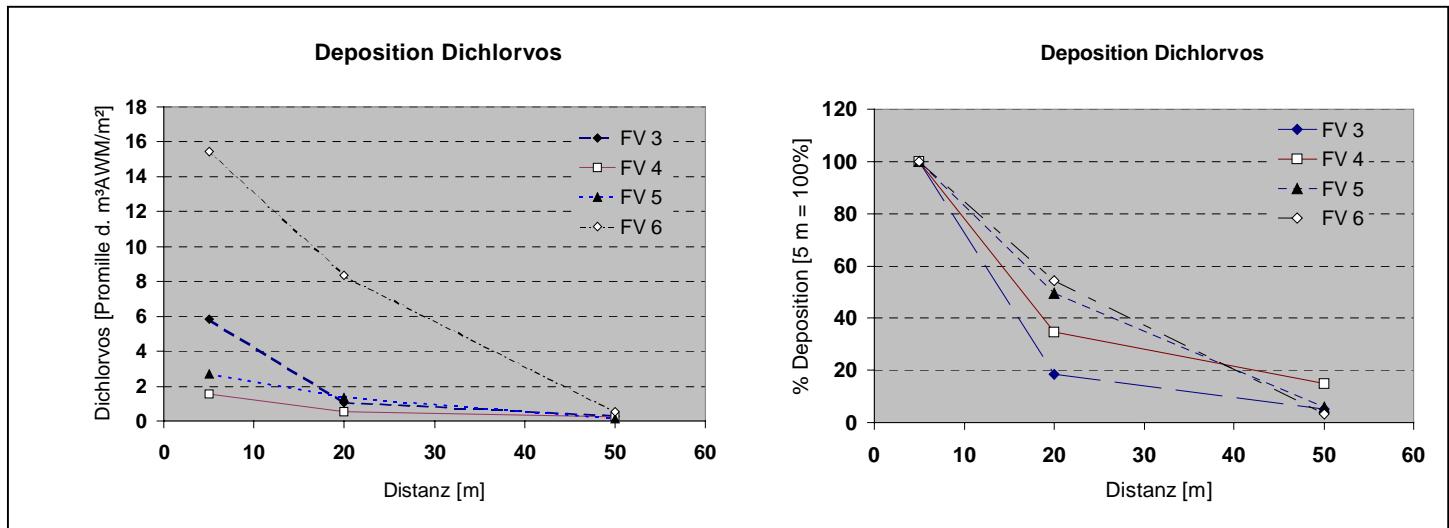
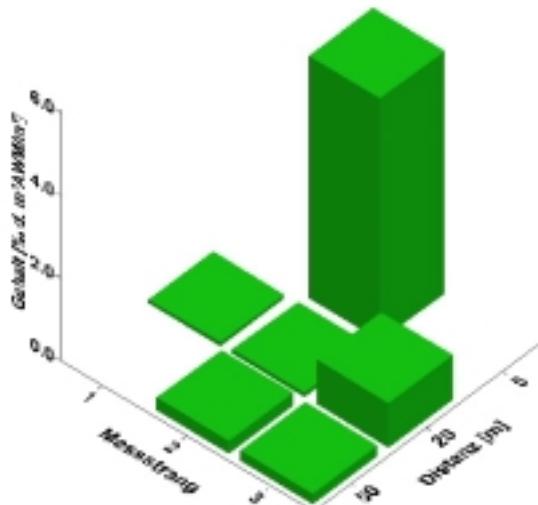
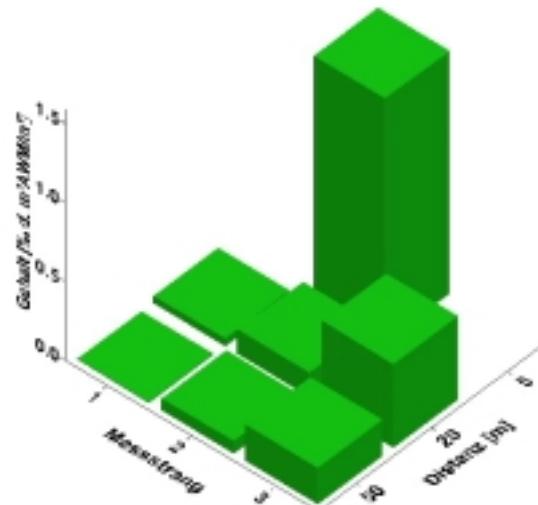


Abb. 1 b: Depositionsmenge in Abhängigkeit von der Entfernung zur Emissionsquelle, absoluter Wert (links) und zum besseren Vergleich normiert (rechts) (eigene Darst.)

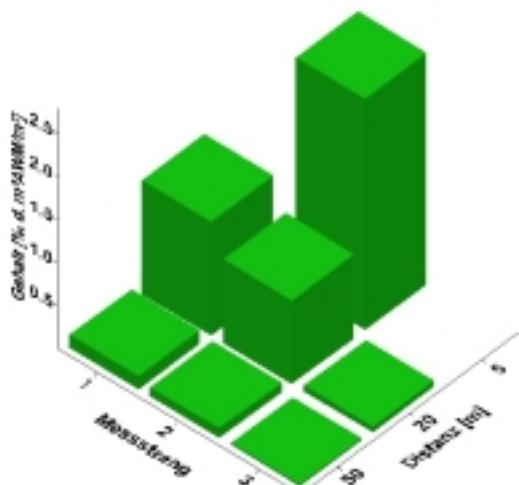
Bingen, FV 3



Berlin-Dahlem, FV 4



Berlin-Dahlem, FV 5



Rhinow, FV 6

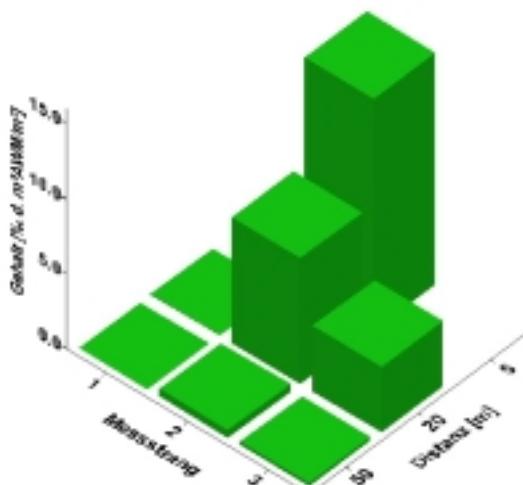


Abb. 2: Depositionsmengen von Dichlorvos in Modellgewässern, Versuche FV 3 bis 6 (eigene Darst.)

## 2.3 Unterschiede im Datenmaterial der Versuche

Die Versuchsreihe „Pflanzenschutzmittel aus Gebäuden, Teil 2/2: Vorratslager“ zeichnet sich durch eine Anzahl von Versuchen aus, die in ihrem Aufbau Unterschiede aufweisen. Um Aussagen über z.B. die Einflussfaktoren auf das Depositionsverhalten einer Substanz machen zu können, ist es notwendig, eine möglichst große Anzahl von Daten gleich oder ähnlich aufgebauter Versuche miteinander verarbeiten zu können.

Im vorliegenden Fall bilden sich aus den sechs Versuchen zwei Gruppen, deren Ergebnisse aufgrund verschiedener Untersuchungsgegenstände von vornherein als nicht vergleichbar angesehen werden können. In den Versuchen FV 3 bis FV 6 wurde das Pflanzenschutzmittel Detmolin F® mit dem Wirkstoff Dichlorvos untersucht. In den Versuchen FV 7 und FV 8 Actellic 50 mit dem Wirkstoff Pirimiphos-methyl.

Um herauszufinden, ob sich die Daten der vier Dichlorvos-Versuche zusammen auswerten lassen, wurden mit den Werten für die Wirkstoffkonzentration in Modellgewässern Tests auf signifikante Unterschiede der Datensätze durchgeführt, und zwar der Kolmogorov-Smirnov-Z-Test und der Mann-Whitney Test. Diese eignen sich für nicht normal verteilte Daten mit wenigen Wiederholungen (Anhang 1). Die Tests wurden im Statistik-Programm SPSS 10.0 ausgeführt.

Die Ergebnisse des Tests sagen aus, dass es zwischen den Versuchen FV 3 bis FV 6 keine signifikanten Unterschiede gibt (Abb. 3, Anhang 2). In allen Fällen liegt der Wert für die asymptotische bzw. exakte Signifikanz bei über 0,05.

	FV 3 und FV 4	FV 3 und FV 5	FV 3 und FV 6	FV 4 und FV 5	FV 4 und FV 6	FV 5 und FV 6
	Gehalt [Promille d m³AWM/m²]					
Mann-Whitney-U	7,000	13,000	19,000	20,000	17,000	20,000
Wilcoxon-W	35,000	41,000	47,000	48,000	45,000	48,000
Z	-2,000	-1,143	-0,286	-0,575	-0,963	-0,576
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	0,046	0,253	0,775	0,565	0,336	0,565
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.,)]	0,051	0,295	0,836	0,620	0,383	0,620

Abb. 3: Signifikante Unterschiede zwischen den Versuchen FV 3 bis FV 6, Ergebnisse des Mann-Whitney-U-Tests (eigene Darst.)

Die Daten dieser Versuche werden also gemeinsam für weitere Tests verwendet.

## 2.4 Unterschiede zwischen den Messsträngen

In den Versuchen zu PSM-Emissionen aus Gewächshäusern wurden Tests angestellt, die helfen sollten, signifikante Unterschiede zwischen den Daten der drei Messrichtungen herauszufinden. Dadurch sollte eine Entscheidungsgrundlage geschaffen werden, welche Depositionsdaten für die Auswertung herangezogen werden können. Im Zuge der Analyse zum Einfluss der Windrichtung auf das Depositionsverhalten stellte sich heraus, dass Windrichtung und Depositionsmenge durchaus miteinander korrelieren können. Deshalb erfolgt die Auswahl

der Daten nicht mehr nach Messsträngen, sondern nach den Messpunkten mit der jeweils höchsten Depositionsmenge (siehe Kapitel 5.1). Eine Analyse auf Unterschiede zwischen den Messsträngen ist deshalb nicht mehr notwendig.

### 3 Emission

Zur Berechnung der Emission wurde, ähnlich wie bei den Versuchen an Gewächshäusern, der Messpunkt Hallenmitte herangezogen (Abb. 4). Auch hier wurde davon ausgegangen, dass er die am wenigsten von äußeren Faktoren beeinflussten Werte liefert und so am ehesten eine durchschnittliche Wirkstoffkonzentration im Innenraum wiedergibt. Zum Vergleich wurde die Emission noch einmal unter zusätzlicher Einbeziehung der Messpunkte an der Luv- bzw. Leeöffnung des Gebäudes durchgeführt (Tabelle Abb. 4, „Alle Hallenwerte“). Die „durchschnittliche Wirkstoffkonzentration im Innenraum“ sinkt dadurch beträchtlich, ebenso die dazugehörigen Emissionswerte.

Versuch	Aufwandmenge pro Halle [g]	Hallenmitte Emission [g/Öffnungszeitraum]	Hallenmitte Emission [% d. Gebäude-AWM]	Alle Hallenwerte Emission [% d. Gebäude-AWM]	Alle Hallenwerte Emission [g/Öffnungszeitraum]
FV 3					
FV 4	88,83	81,78	92,06	47,45	42,15
FV 5	44,42	82,34	185,38	106,33	47,23
FV 6	468,3	205,16	43,81	32,57	152,54

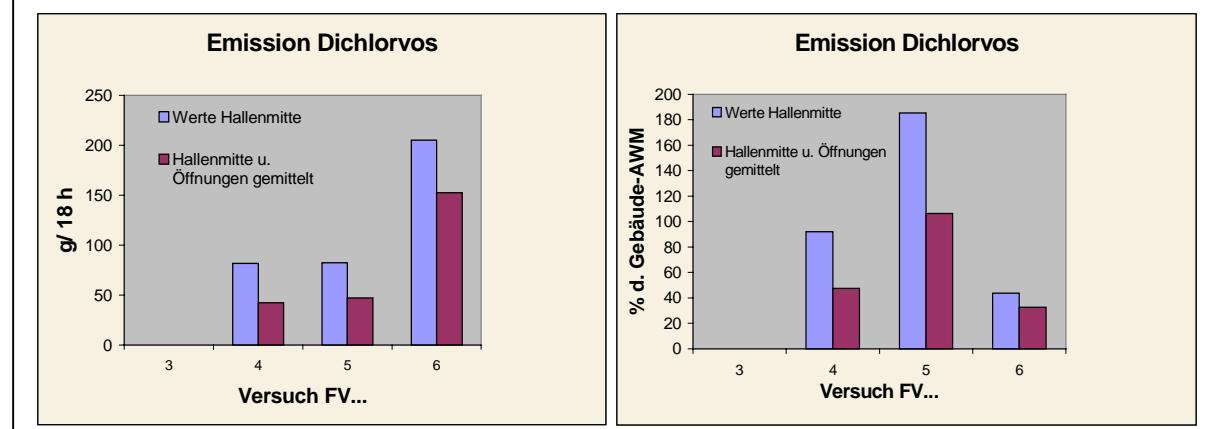


Abb. 4: Die Emission nach Öffnung der Fenster/ Türen während der Versuche FV 4 bis FV 6 absolut und im Verhältnis zur Aufwandmenge (eigene Darst.)

In die Berechnung des Emissionswertes gingen die Werte ab der Öffnung der Türen bzw. Fenster ein. Zum einen, weil es erst ab diesem Zeitpunkt zu nennenswerter Emission kommt, zum zweiten, weil die Innenraumwerte vor dem Öffnen so hoch sind, dass sie zu Emissionswerten führen, die die tatsächliche Aufwandmenge pro Vorratslager um ein Vielfaches übersteigen.

Als weitere Grundlage zur Berechnung der Emission dienten die von der BBA angegebenen Luftaustauschraten. Sie wurden mit Hilfe der Windgeschwindigkeit, der Größe der Öffnungen und eines Faktors bestimmt, der auf weitere Besonderheiten des Gebäudes eingeht (Undichtigkeiten, halb offene Fenster). Die Aussagekraft der Werte für die Emission hängt maßgeblich von der Genauigkeit der Angaben für die Luftaustauschrate ab. Die Werte für die Emission in Versuch FV 5 (Abb. 4, Spalten 4 und 5) mit 185 % bzw. 106 % der Aufwandmenge weisen darauf hin, dass die Luftaustauschraten zu hoch angesetzt sind. Die „mittlere Wirkstoffkonzentration im Innenraum“, die für die in Spalte 5 angegebenen Werte als Berechnungsgrundlage diente, enthält die an den Gebäudeöffnungen gemessenen Werte.

Diese Konzentration könnte man als „geringste anzunehmende Konzentration“ bezeichnen, da die an den Öffnungen gemessenen Werte als gleichwertig zu dem in der Hallenmitte gemessenen Wert in die Mittelung eingegangen sind. Trotzdem liegt der Wert für die Emission noch über 100 % der Aufwandmenge. Die Tabelle zeigt in Spalte 4 die Emission im Verhältnis zur aufgewendeten Wirkstoffmenge. In Spalte drei ist die über 24 (bzw. 18) Stunden emittierte Menge vermerkt. Es fallen große Schwankungen auf.

Versuch FV 4 und FV 5 fanden im selben Gebäude statt. In beiden Versuchen wird in etwa die gleiche Menge Wirkstoff emittiert, obwohl die Aufwandmenge in Versuch FV 5 um 50 % reduziert wurde. Zusätzlich war hier der Luftaustausch über 24 Stunden noch um die Hälfte verringert. Die durchschnittliche Wirkstoffkonzentration in der Luft war jedoch rund doppelt so hoch wie in FV 4. Ein Hinweis auf die Ursache dieser Beobachtung findet sich in den Korrelationen der 24 h-Mittelwerte (Kap. 4.2, S. 10) der Wirkstoffkonzentration in der Hallenmitte mit den Witterungs- bzw. Klimabedingungen. In Versuch FV 5 ist die Temperatur mit 26,3° C um ca. 12° C höher als in Versuch FV 4. Sie scheint hier für die erhöhte Konzentration verantwortlich zu sein. Auch in Versuch FV 6 verhält es sich dementsprechend. Hier beträgt der emittierte Anteil des Wirkstoffes an der aufgewendeten Menge nur rund 44 %, die Temperatur liegt bei ca. 8° C.

#### 4 Zusammenhänge zwischen Emission, Transport und Deposition

In den folgenden Tabellen und Diagrammen wird die Frage beantwortet, ob sich die in der Hallenmitte gemessenen Werte, bzw. die errechneten Emissionsmengen, in den außen gemessenen Werten für Transport (Wirkstoffkonzentration in der Außenluft) und Deposition widerspiegeln. Dazu wurden die 18 h-Mittel der Werte für Emission, Transport und die Deposition nach 24 Stunden in Beziehung gesetzt. Zudem wurden die zeitlichen Verläufe der Messungen zur Wirkstoffkonzentration in der Luft miteinander verglichen. Es wurden dabei die Zeiträume nach der Öffnung der Fenster und Türen betrachtet.

FV 3 - 6, 20 m				
		Emission [g/Zeiteinheit] nach Hallenmitte	Transport [% d. m³AWM/m³]	Deposition [% d m³AWM/m²]
Emission [g/Zeiteinheit] nach Hallenmitte	Korrelation nach Pearson	1	0,982	0,996
	Signifikanz (2-seitig)		0,119	0,057
	N	3	3	3
Transport [% d. m³AWM/m³]	Korrelation nach Pearson	0,982	1	0,738
	Signifikanz (2-seitig)	0,119		0,262
	N	3	4	4
Deposition [% d m³AWM/m²]	Korrelation nach Pearson	0,996	0,738	1
	Signifikanz (2-seitig)	0,057	0,262	
	N	3	4	4

Abb. 5: Zusammenhang zwischen den Mittelwerten für Emission, Transport und Deposition für Dichlorvos, Versuche FV 4 – 6 (eigene Darst.)

#### 4.1 24 h Mittelwerte

Aus Abb. 5 geht, stellvertretend mit Transport- und Depositionswerten im Abstand von 20 m, deutlich hervor, dass die Mittelwerte für Emission, Transport und Deposition Beziehungen untereinander aufweisen. Aufgrund des geringen N wird das Signifikanzniveau von 95% nicht erreicht. Die Tabellen in Anhang 5 a und 5 b kommen zu der gleichen Aussage.

Transport und Deposition wurden später noch einmal separat betrachtet. Hier wurden alle Werte für die Deposition nach 24 Stunden und alle 18 h-Mittel für den Transport in Beziehung gesetzt. Auch hier ergibt sich ein signifikanter Zusammenhang (Abb. 6). Sieht man sich das dazu gehörige Streudiagramm (Abb. 7) an, sieht die Beziehung nicht mehr so klar aus, und man erkennt Unterschiede besonders bei den jeweils hohen Werten.

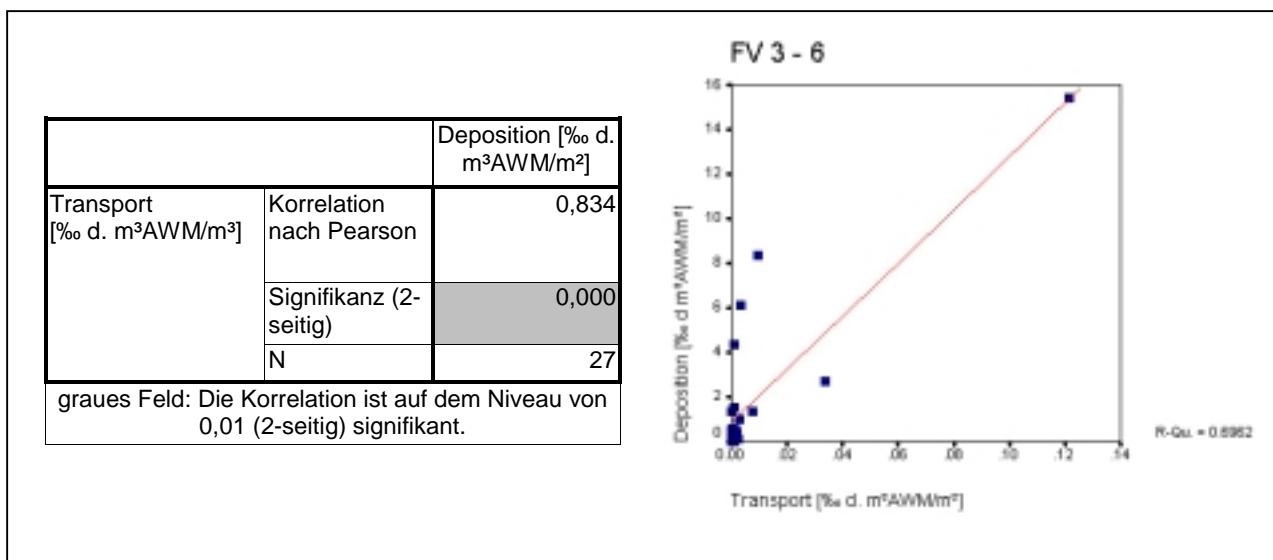


Abb. 6 und 7: Zusammenhang von Transport und Deposition in den Versuchen FV 3 – 6, Vergleich der 24 h- (18 h-) Werte (eigene Darst.)

#### 4.2 Zeitliche Verläufe der Wirkstoffkonzentration innen und außen

Die zeitlichen Verläufe der Wirkstoffkonzentration in der Luft zeigen in allen Versuchen Übereinstimmungen (Abb. 8 a und b; Anhang 3). Unterschiede finden sich vor allem in Versuch FV 3, bei dem stellvertretend für die fehlenden Messungen in der Hallenmitte die Werte vom Messpunkt Leeöffnung verwendet wurden.

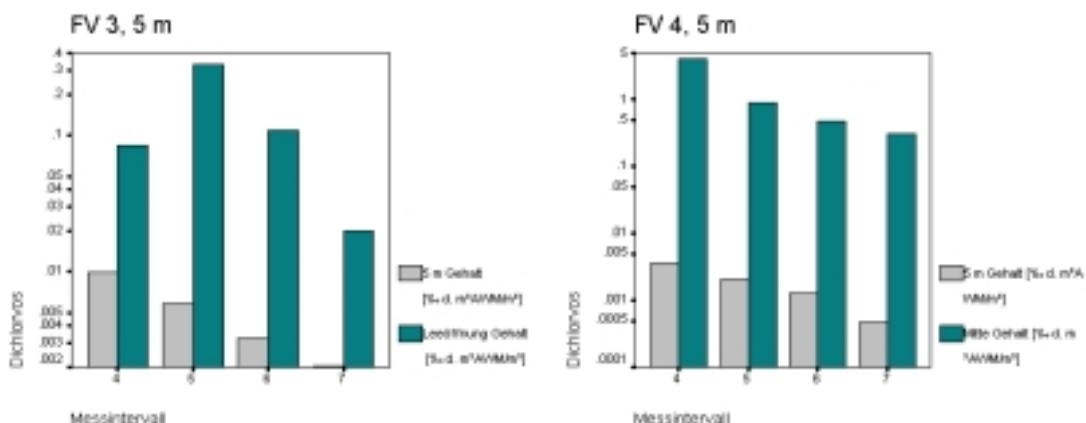


Abb. 8 a: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Wirkstoffkonzentration in der Luft innen und außen, Vorratslager Versuche FV 3 – 6. Im Diagramm Versuch FV 3 ist stellvertretend für die fehlenden Messungen in der Hallenmitte der Verlauf an der Leeöffnung angegeben (eigene Darst., siehe auch nächste Seite).

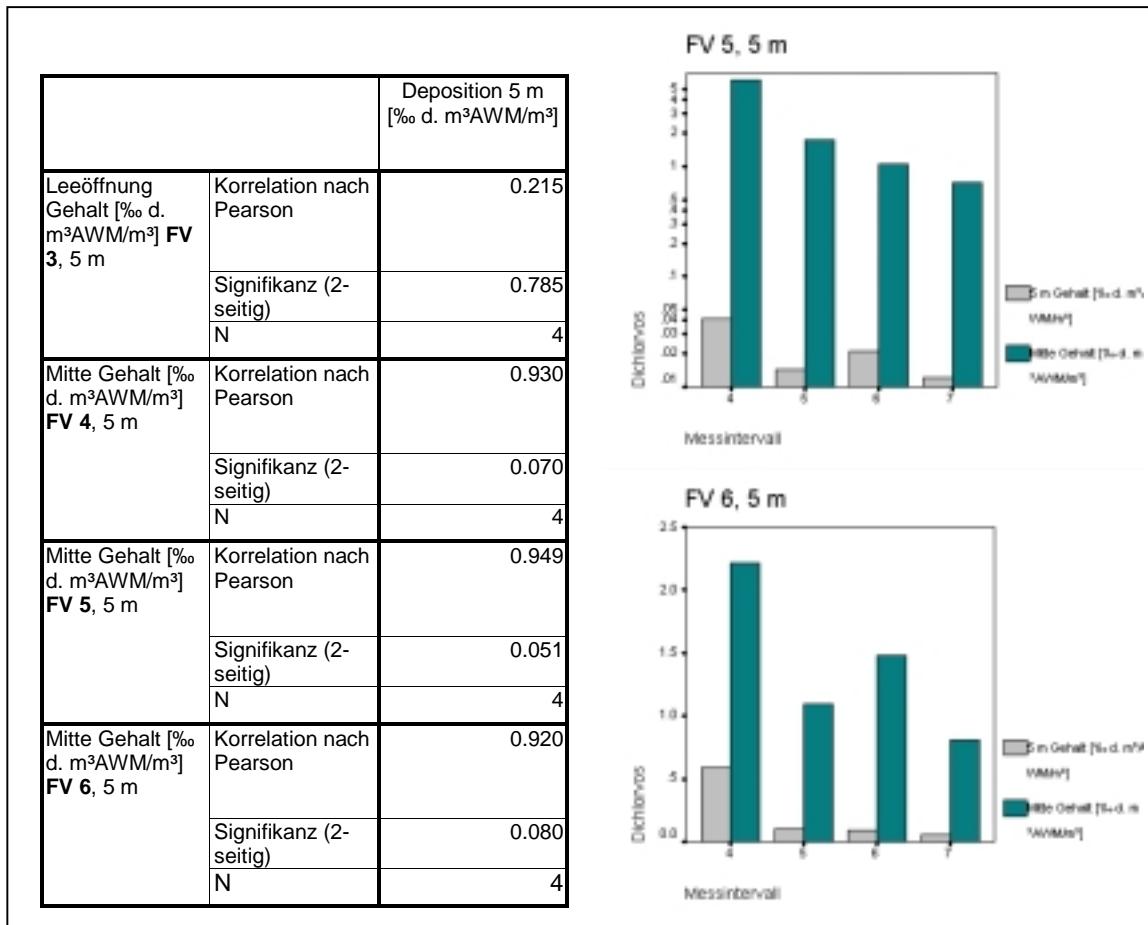


Abb. 8 b: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Wirkstoffkonzentration in der Luft innen und außen, Vorratslager Versuche FV 3 – 6. In Versuch FV 3 ist stellvertretend für die fehlenden Messungen in der Hallenmitte der Verlauf an der Leeöffnung angegeben (eigene Darst.).

## 5 Einfluss der Witterungsfaktoren auf die Verflüchtigung

Um Zusammenhänge zwischen Wetter- und Klimafaktoren und den Wirkstoffkonzentrationen in der Hallenluft zu ermitteln, wurden die Messpunkte in der Hallenmitte in 1,6 und 4 m Höhe herangezogen. Sie repräsentieren am besten die Verhältnisse im Innenraum der Hallen. Die Messpunkte an Türen und Fenstern werden stark durch die Verhältnisse im Außenbereich beeinflusst, was sich in einer großen Differenz zu den Werten in der Hallenmitte zeigt.

Diese Auswahl bedingt jedoch, dass zwei der insgesamt sechs Versuche nicht in die Auswertung mit eingehen können, da hier in der Hallenmitte keine Messungen stattgefunden haben. In die Auswertung einbezogen werden die Versuche FV 4 – 6 (Dichlorvos) und FV 7 (Pirimiphos-methyl).

In den Korrelationsanalysen werden zum einen die Messreihen direkt mit den Verläufen der Messwerte des jeweiligen Parameters verglichen. Zum anderen werden aus den Messreihen die 24 h-Mittelwerte gebildet und in Beziehung zu den Mittelwerten der Witterungsfaktoren gesetzt.

## 5.1 Vergleich der zeitlichen Verläufe

Die Analysen zeigen ähnliche Ergebnisse, wie sie in den Gewächshausversuchen beobachtet wurden (Abb. 9). In den Versuchen FV 4 und FV 5 korreliert der Temperaturverlauf signifikant mit dem Verlauf der Messwerte für Dichlorvos, jedoch ist die Korrelation in Versuch FV 4 positiv, wohingegen sie im Versuch FV 5 negativ ist (siehe Markierung Spalte „Temperatur“).

		Gehalt [% d. m <sup>3</sup> AWM/m <sup>3</sup> ]	Temperatur außen [°C]	rel. Luftfeuchte außen [%]	Windrichtung [°]	Windgeschwindigkeit [m/s]	Globalstrahlung [mWh/m <sup>2</sup> ]
Gehalt [% d. m <sup>3</sup> AWM/m <sup>3</sup> ] <b>Versuch FV4</b>	Korrelation nach Pearson	1	0,797	-0,756	-0,224	0,816	0,908
	Signifikanz (2-seitig)	.	0,032	0,050	0,628	0,025	0,005
	N	7	7	7	7	7	7
Gehalt [% d. m <sup>3</sup> AWM/m <sup>3</sup> ] <b>Versuch FV5</b>	Korrelation nach Pearson	1	-0,834	0,202	0,372	0,126	0,488
	Signifikanz (2-seitig)	.	0,020	0,664	0,412	0,788	0,267
	N	7	7	7	7	7	7
Gehalt [% d. m <sup>3</sup> AWM/m <sup>3</sup> ] <b>Versuch FV6</b>	Korrelation nach Pearson	1	0,421	-0,026	0,704	0,811	0,772
	Signifikanz (2-seitig)	.	0,347	0,956	0,077	0,027	0,042
	N	7	7	7	7	7	7
Gehalt [% d. m <sup>3</sup> AWM/m <sup>3</sup> ] <b>Versuch FV7</b>	Korrelation nach Pearson	1	0,300	-0,223	0,354	0,158	0,609
	Signifikanz (2-seitig)	.	0,624	0,718	0,559	0,799	0,275
	N	5	5	5	5	5	5

graues Feld: Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

Abb. 9: Vergleich der Wirkstoffkonzentration in der Hallenluft mit den Witterungs-/ Klimafaktoren, zeitliche Verläufe (eigene Abb.)

In Versuch FV 4 korreliert der Verlauf der Messwerte für Luftfeuchte negativ mit dem der Messwerte für Dichlorvos. Signifikante Korrelationen finden sich auch mit den Verläufen der Messwerte für Windgeschwindigkeit und Globalstrahlung in den Versuchen FV 4 und FV 6.

Die Ergebnisse zeigen keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen den Witterungsfaktoren und der Höhe der Messwerte. Nur bei zwei von vier Beobachtungen finden sich signifikante Zusammenhänge zwischen der Temperatur und den Dichlorvos-Konzentrationen in der Luft, wobei eine Aussage über diesen Zusammenhang aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen der Korrelation nicht möglich ist.

Die Luftfeuchte tritt nur in Versuch FV 4 als Einflussfaktor in Erscheinung, die Windgeschwindigkeit nur in Versuch FV 4 und FV 6, hier jedoch recht deutlich. Bei der Betrachtung der entsprechenden Streudiagramme (Anhang 4 a-d) fällt die Unterschiedlichkeit der Punktwolken auf. Sie lassen keine Rückschlüsse auf ein an den verschiedenen Faktoren

orientiertes Verhalten der Messwerte zu. Es handelt sich bei den Ergebnissen vielmehr um zufällige Korrelationen.

## 5.2 Vergleich der 24 h-Messwerte

Durch die Betrachtung der Mittelwerte reduziert sich die Anzahl der Wertepaare auf drei. Die hier gemachten Beobachtungen können deshalb nur mit Einschränkung Hinweise auf Zusammenhänge liefern.

Der Vergleich der 24 h-Mittel der Messwerte in der Hallenmitte zeigt nur für die Temperatur mögliche Zusammenhänge (Abb. 10). Der hohe Korrelationskoeffizient für die Globalstrahlung erklärt sich über die indirekte Wirkung der Globalstrahlung auf die Temperatur im Gewächshaus. Alle anderen Parameter treten nicht als Einflussfaktoren auf die Messwerthöhe auf.

		Temperatur innen [°C]	rel. Luftfeuchte innen [%]	Windgeschwindigkeit [m/s]	Globalstrahlung [mWh/m²]
Hallenmitte Konz. [% d. m³AWM/m³]	Korrelation nach Pearson	0,948	-0,108	-0,609	0,873
	Signifikanz (2-seitig)	0,207	0,931	0,583	0,324
	N	3	3	3	3

Abb. 10: Korrelation zwischen Witterung/ Klima und der Wirkstoffkonzentration in der Luft, Hallenmitte (eigene Darst.)

## 6 Einfluss der Witterung auf die Deposition

Die in Abb. 11 zusammengestellten Ergebnisse zeigen die Korrelationen der Depositionsmengen nach 24 Stunden mit den jeweiligen 24 h-Mitteln der Witterungsfaktoren. Die Messdistanzen wurden getrennt betrachtet. Aus den drei Messwerten pro Messdistanz wurde jeweils der höchste Wert ausgewählt (Ausnahme: 5 m).

	Messstation Huger Temperatur außen [°C]	rel. Luftfeuchte außen [%]	Windgeschwindigkeit [m/s]	Globalstrahlung [mWh/m²]
Höchstwerte 5 m [% d. m³AWM/m²]	Korrelation nach Pearson	-0,552	0,749	0,911
	Signifikanz (2-seitig)	0,448	0,251	0,089
	N	4	4	4
Höchstwerte 20 m [% d. m³AWM/m²]	Korrelation nach Pearson	-0,457	0,536	0,814
	Signifikanz (2-seitig)	0,543	0,464	0,186
	N	4	4	4
Höchstwerte 50 m [% d. m³AWM/m²]	Korrelation nach Pearson	0,965	-0,389	-0,691
	Signifikanz (2-seitig)	0,035	0,611	0,309
	N	4	4	4

Abb. 11: Zusammenhang zwischen der deponierten Menge Dichlorvos und der Witterung (eigene Darst.)

Es wurden die Versuche FV 3 bis 6 betrachtet. Die Versuche FV 7 und 8 wiesen zu wenige Messwerte über der Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze auf, um einen sinnvollen Vergleich anstellen zu können. Die Ergebnisse müssen unter dem Vorbehalt der geringen Anzahl von 4 Wiederholungen betrachtet werden, die durch die Anzahl der Versuche vorgegeben ist.

Aus den Ergebnissen stechen diejenigen für die Windgeschwindigkeit hervor. Sowohl in 5 m als auch in 20 m Entfernung korreliert die Windgeschwindigkeit mit der Messwerthöhe für Dichlorvos (Pearson-Korr.: 0,91 und 0,81; R<sup>2</sup>: 0,83 und 0,66, siehe Abb. 12 a und b). Auch bei der Luftfeuchte zeigt sich für die Werte in 5 m Entfernung ein Korrelationskoeffizient (Pearson) von 0,749. Weiterhin fällt ein Korrelationskoeffizient von 0,965 bei der Temperatur in 50 m Entfernung auf. Für die Globalstrahlung ergeben sich keine Zusammenhänge.

In den Streudiagrammen (Abb. 12 a und b) und den Angaben zum Signifikanzniveau (Abb. 11) macht sich die geringe Anzahl der Wiederholungen bemerkbar. In keinem Fall wird das Signifikanzniveau von 95 % erreicht. Die Streudiagramme können mit 4 Wertepaaren zwar eine Tendenz angeben, eindeutige Ergebnisse liefern sie aber nicht. Temperatur und Globalstrahlung scheiden nach den vorliegenden Ergebnissen als Einflussfaktoren auf die Depositionsmenge bei Dichlorvos aus. Der hohe Korrelationskoeffizient bei der Temperatur in 50 m Entfernung ist als Zufallswert zu betrachten. In 5 m bzw. 20 m Entfernung korreliert die Temperatur mit der Messwerthöhe sogar negativ. Die Globalstrahlung spielt laut den Ergebnissen keine Rolle, was aufgrund der Stabilitätsuntersuchungen im Zuge der Versuche und der Absorptionseigenschaften von Dichlorvos für Strahlung im Bereich > 270 nm auch nicht zu erwarten war. Hier findet durch Dichlorvos keine Absorption statt (Philip H. HOWARD (1991): Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Chelsea, Michigan).

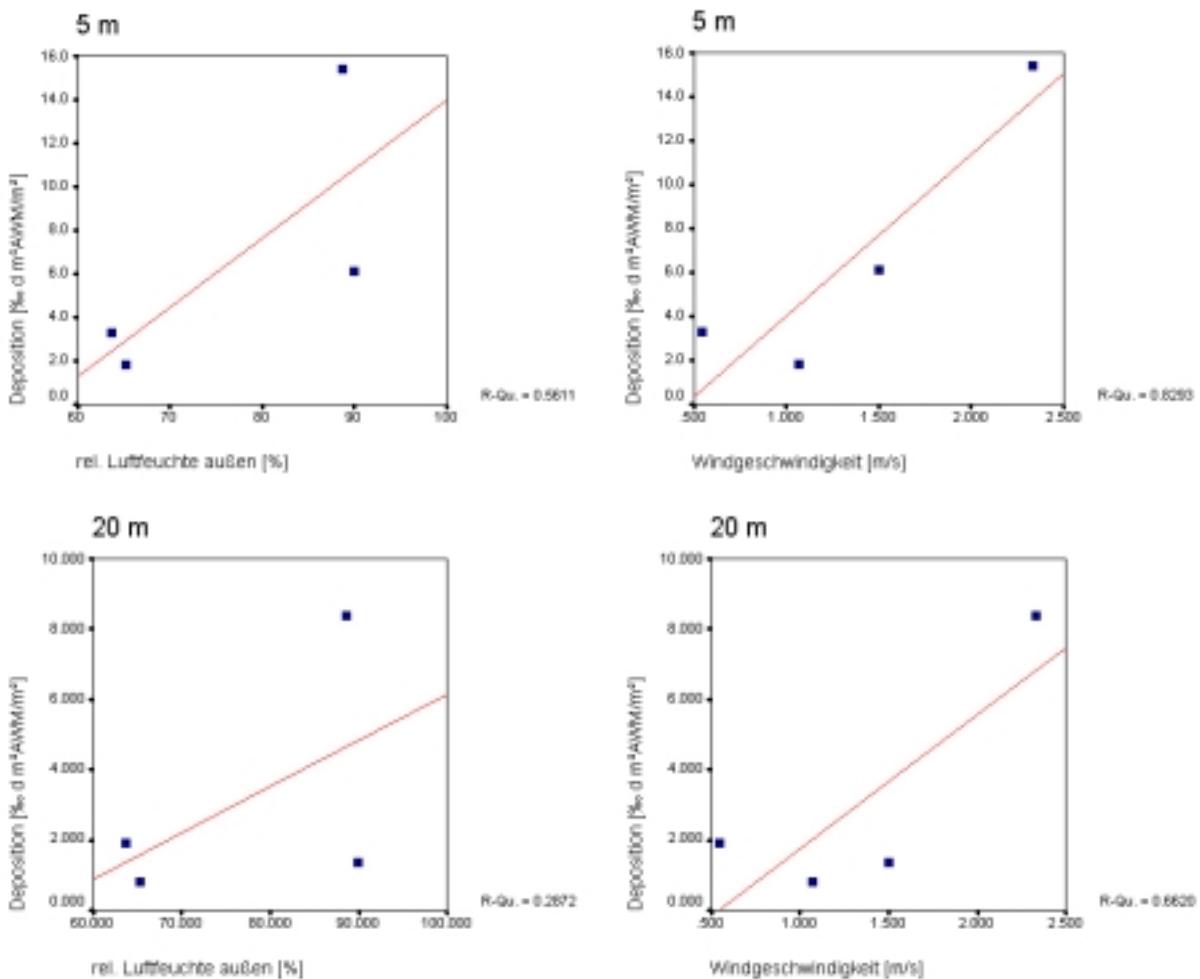


Abb. 12 a: Korrelation der Deposition von Dichlorvos in Modellgewässern (24-Stunden) mit den 24 h-Mitteln der rel. Luftfeuchte und der Windgeschwindigkeit (eigene Darst., siehe auch nächste Seite)

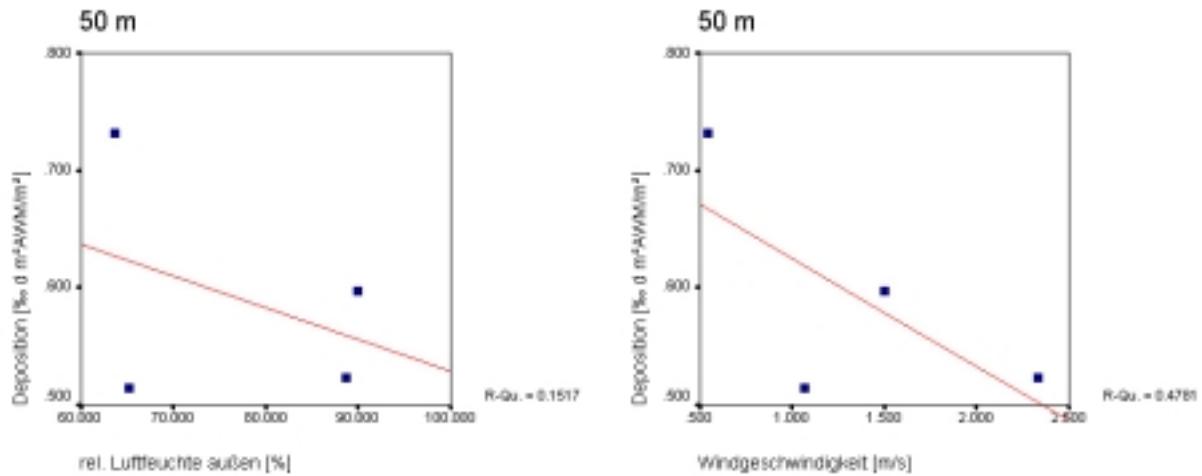


Abb. 12 b: Korrelation der Deposition von Dichlorvos in Modellgewässern (24-Stunden) mit den 24 h-Mitteln der rel. Luftfeuchte und der Windgeschwindigkeit (eigene Darst.)

## 6.1 Einfluss der Windrichtung auf die Deposition und die Wirkstoffkonzentration in der Außenluft

Zur Bestimmung des Einflusses der Windrichtung auf die Depositionsmengen wurde die Höhe der Messwerte (24 h) mit den dazugehörigen durchschnittlichen Windrichtungen verglichen. Die Probepunkte sind in Messlinien bzw. Messsträngen angeordnet, die eine bestimmte Abweichung zur Nordrichtung aufweisen. Die Windrichtung weicht während des Depositionszeitraumes mehr oder weniger stark von der Messstrangrichtung ab. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei starken Abweichungen die Depositionsmengen geringer sind als bei schwachen.

Für die Versuche FV 7 und 8 war diese Analyse nicht durchführbar, da nicht genügend Werte über der Nachweisgrenze vorhanden waren.

Die Versuche FV 3 – 6 wurden mit Hilfe von Korrelationsanalysen und Scatterplots sowohl gesammelt ( $N = 12$ ) als auch einzeln ( $N = 3$ ) betrachtet. Um die Analyse durch den Faktor „Distanz“ nicht zu verfälschen, wurden die Entfernungsklassen (Deposition: 20 m und 50 m; Außenluft: 10 m, 20 m, 50 m) getrennt betrachtet. Eine Betrachtung der Verhältnisse in 5 m Entfernung war aufgrund des Versuchsaufbaus nicht möglich. In 5 m Entfernung gab es nur einen einzigen Messpunkt. Die Messstränge A bis C teilten sich diesen Punkt jeweils als „Ursprung“.

Die gesammelte Betrachtung der Versuche FV 3 – 6 bringt zeigt keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen der Windrichtung und der Höhe der Messwerte. Der Grund dafür liegt in Standortunterschieden der Versuche und der Unterschiedlichkeit ihrer Ergebnisse (z.B. fehlende Korrelation zwischen Windrichtung und Depositionsmenge in Versuch FV 4).

Sinnvoll ist also aus diesem Grunde eine Einzelbetrachtung der Versuche (Abb. 13 a und b, Tabelle in Anhang 6), auch wenn sich dadurch das  $N$  pro Analyse auf 3 reduziert. Das Signifikanzniveau von 95% wird aufgrund des geringen  $N$  nirgends erreicht. Die vorangegangenen Erfahrungen aus den Gewächshaus-Versuchen erlauben es jedoch auszuschließen, dass es sich bei den Korrelationen um Zufallsbeobachtungen handelt. Die Depositionsmengen korrelieren je stärker mit den Windrichtungen, desto weniger der Wind

durch umstehende Gebäude beeinflusst wird. Außer im Versuch FV 4 (Berlin-Dahlem) treten in allen Versuchen deutliche Zusammenhänge zwischen der Abweichung der Windrichtung von der Messstrangrichtung und den Depositionsmengen auf. In Versuch FV 4 wird die Lagerhalle durch eine Anzahl von Nachbargebäuden flankiert, die Turbulenzen verursachen können. Zusätzlich zum Einfluss der Windrichtung auf die Depositionsmengen wurde der Einfluss der Windrichtung auf die in der Luft transportierte Wirkstoffmenge untersucht. Die Vorgehensweise war die gleiche, hier jedoch wurden die 24-Stunden-Mittel der Wirkstoffkonzentration in der Außenluft zum Vergleich herangezogen. Auch in der Außenluft lässt sich ein recht deutlicher Zusammenhang zwischen der Windrichtung und den gemessenen Konzentrationen herstellen. Allerdings treten die Korrelationen teilweise bei anderen Versuchen auf, als es bei der Deposition der Fall war. Die Ergebnisse im Einzelnen sind dem Anhang (Anhang 7) zu entnehmen.

Die Ergebnisse zeigen, dass (zumindest bei geringem Einfluss benachbarter Gebäude) die Windrichtung ganz entscheidenden Einfluss auf die Deposition hat. Deshalb ist es sinnvoll, aus den jeweiligen Messsträngen die jeweils höchsten Werte für eine *worst-case*-Abschätzung zu Grunde zu legen. Diese Werte entsprechen am ehesten denjenigen, die man bei konstanter Windrichtung und maximaler Übereinstimmung mit der Messlinie erhalten hätte.

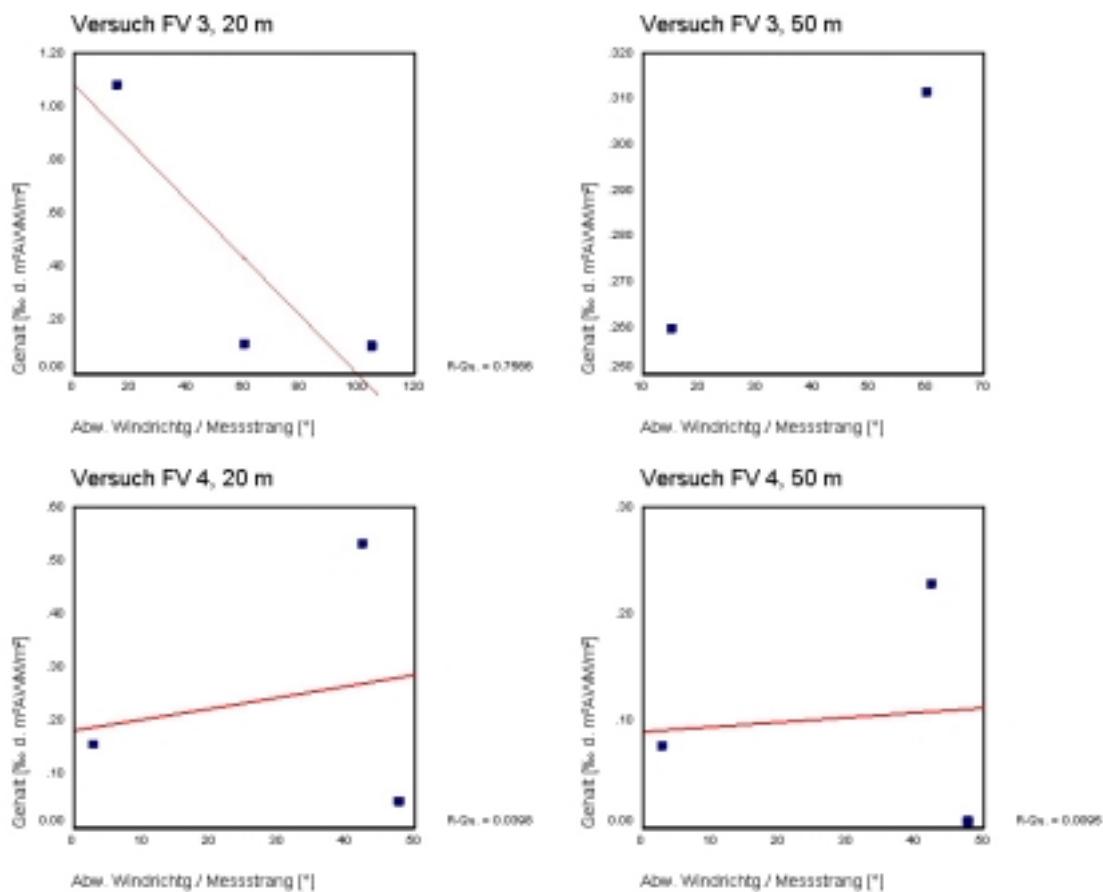


Abb. 13 a: Die Höhe der Messwerte in Abhängigkeit von der Windrichtung, Deposition Versuch FV 3 und 4 (eigene Darst.)

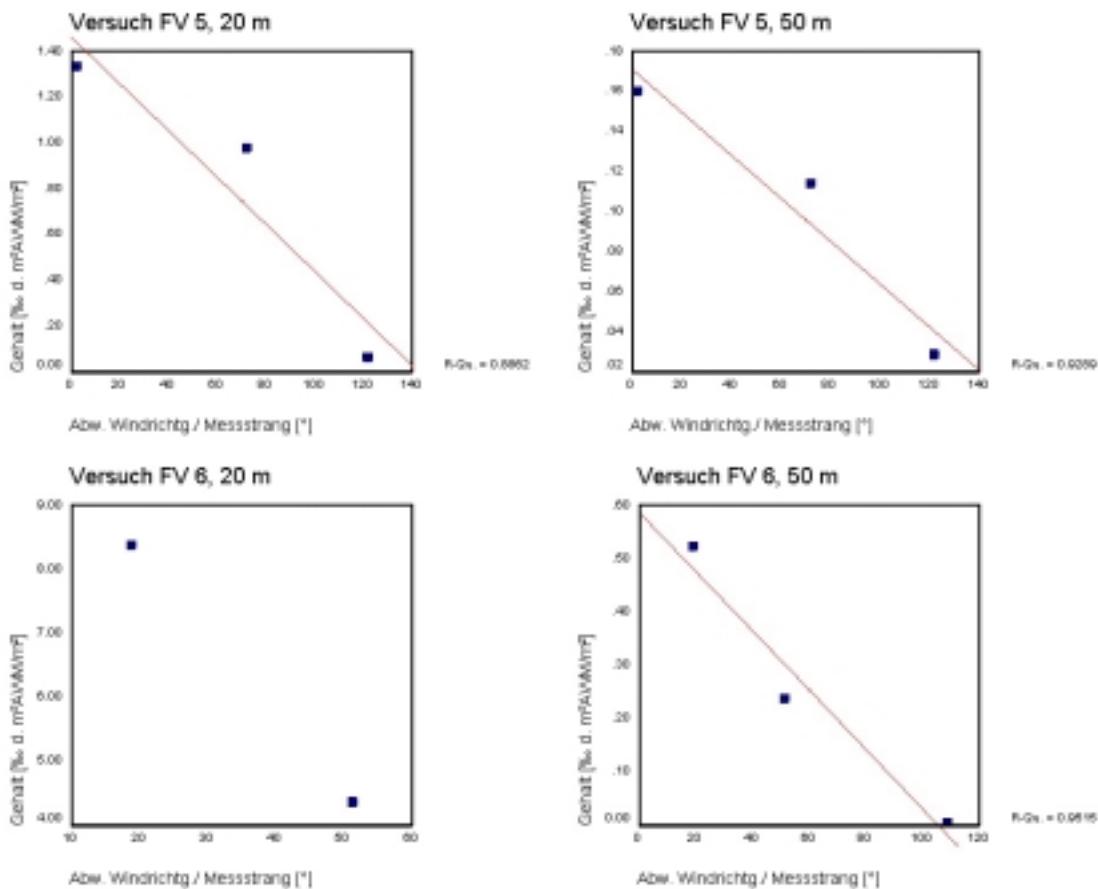


Abb. 13 b: Die Höhe der Messwerte in Abhängigkeit von der Windrichtung, Deposition FV 5 und 6 (eigene Darst.)

## 7 Einfluss des Gebäudes: Hallengröße/ Aufwandmenge

Der Wirkstoff Dichlorvos wird bei der Applikation vernebelt somit ist die Aufwandmenge volumenbezogen. Die Hallen der drei Versuchsstandorte, in denen Dichlorvos eingesetzt wurde, sind unterschiedlich groß. Die Vorratslager in Bingen und Berlin-Dahlem haben in etwa das gleiche Volumen von ca.  $400 \text{ m}^3$ , die Halle in Rhinow ist mit  $2230 \text{ m}^3$  mehr als fünf Mal so groß und die fünffache Menge wurde appliziert. Folgerichtig müsste sich die erhöhte Aufwandmenge auch in den gemessenen Depositionsmengen niederschlagen.

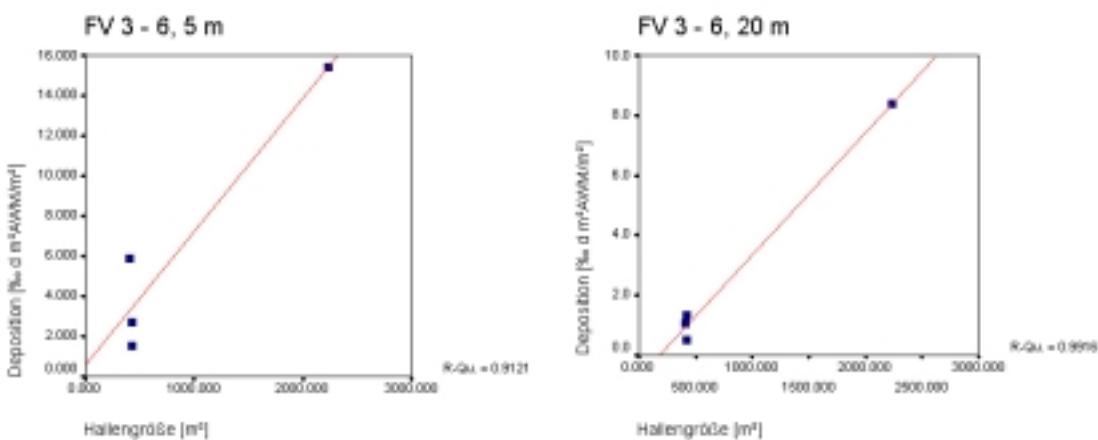
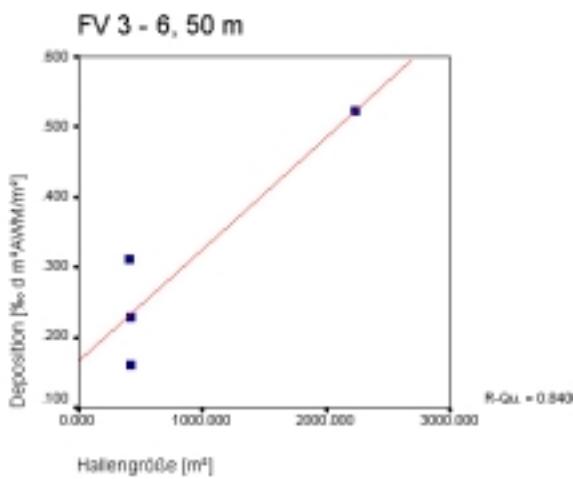


Abb. 14: Korrelation zwischen Hallengröße und der Depositionsmenge von Dichlorvos in verschiedenen Entferungen, Diagramme und Ergebnistabelle Statistik (eigene Darst., siehe auch nächste Seite)



Auch diese Gegenüberstellung basiert auf nur vier Wiederholungen, die aber den Zusammenhang trotzdem recht deutlich wiedergeben (siehe Pearson-Korrelation und Signifikanzniveau Abb. 15). Besonders in 20 m Entfernung sind die drei Hallen mit ca. 400 m<sup>3</sup> (FV 3 – 5) als Gruppe zu erkennen, während der Messwert aus Rhinow (FV 6) nach rechts oben „ausreißt“. Das ca. fünfmal so hohe Hallenvolumen geht einher mit einem bis zu zehn Mal so hohen Depositionswert für Dichlorvos im Modellgewässer. Dieses Verhältnis wiederholt sich, wenn auch nicht so deutlich, in den Diagrammen der anderen Messdistanzen. Die Hallengröße bzw. Aufwandmenge übt also auf die Depositionsmenge einen deutlichen Einfluss aus.

FV 3 - 6		
		Hallengröße [m <sup>3</sup> ]
Deposition 5 m [% d m³AWM/m²]	Korrelation nach Pearson	0,955*
	Signifikanz (2-seitig)	0,045
	N	4
Deposition 20 m [% d m³AWM/m²]	Korrelation nach Pearson	0,996*
	Signifikanz (2-seitig)	0,004
	N	4
Deposition 50 m [% d m³AWM/m²]	Korrelation nach Pearson	0,917*
	Signifikanz (2-seitig)	0,083
	N	4

\* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

Abb. 15: Korrelation zwischen Hallengröße und der Depositionsmenge von Dichlorvos in verschiedenen Entfernung, Diagramme und Ergebnistabelle Statistik (eigene Darst.)

## 8 Einfluss der stoffspezifischen Parameter auf Verflüchtigung und Deposition

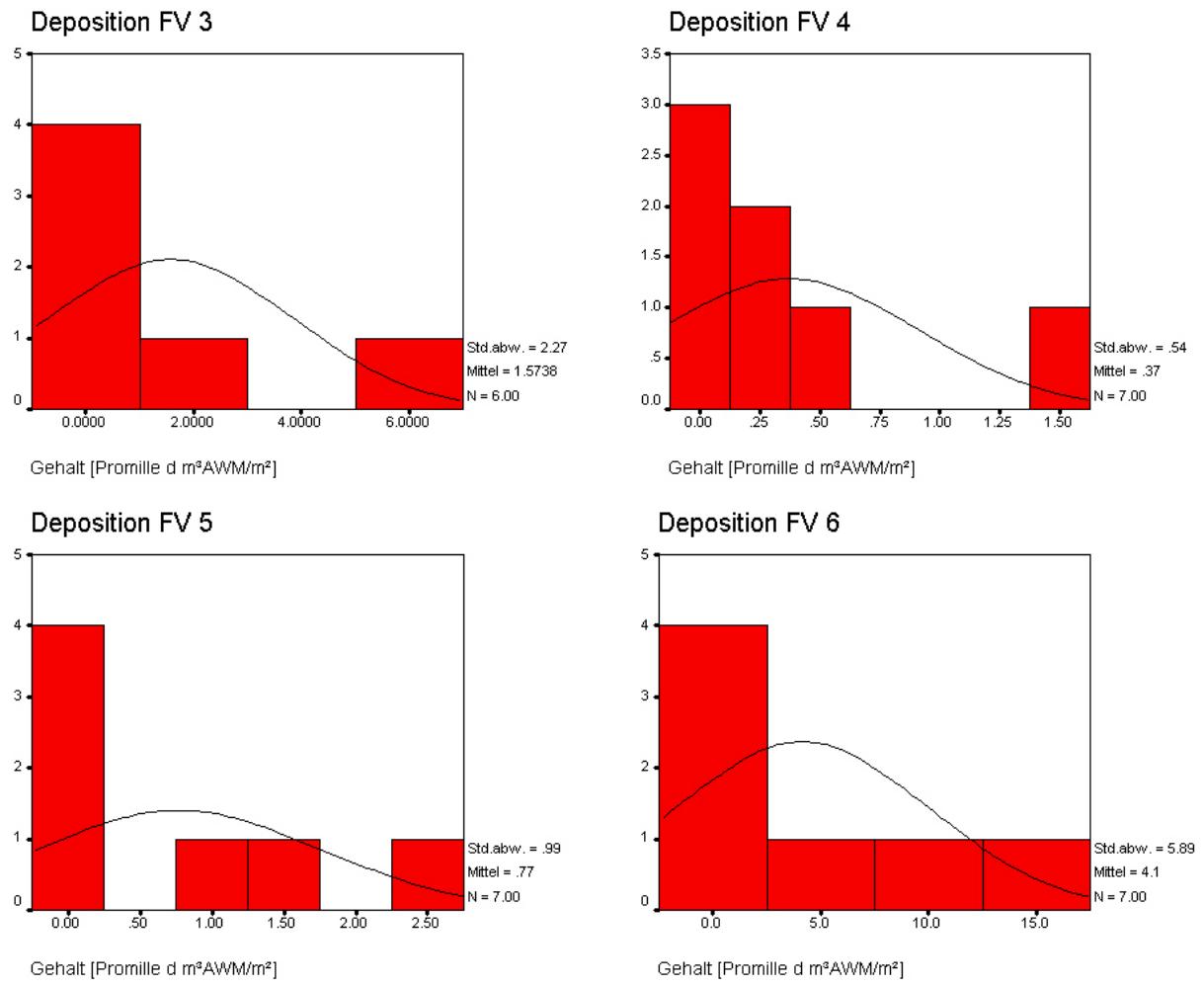
Der Einfluss der stoffspezifischen Parameter auf das Verhalten eines Stoffes wurde in den Gewächshausversuchen durch eine Gegenüberstellung der Beobachtungen Verflüchtigung/Deposition und der Stoffeigenschaften mehrerer Wirkstoffe durchgeführt. Durch lineare Regression konnte getestet werden, ob Beziehungen zwischen Ihnen und den Eigenschaften bestanden. So konnte der Dampfdruck als wichtigste Einflussgröße bei der Verflüchtigung ausgemacht werden.

Ein solches Verfahren setzt voraus, dass im Versuchsaufbau mehrere Stoffe parallel vorgesehen sind, d.h. entweder gleichzeitig oder zumindest unter gleichen Bedingungen getestet werden. In den vorliegenden Versuchen zu Vorratslagern ist dies nicht der Fall. Insgesamt wurden hier nur zwei Stoffe getestet. Ein Versuch beschränkte sich jeweils auf einen Wirkstoff. Die Versuche unterlagen auch jeweils anderen experimentellen Randbedingungen (unterschiedliche Applikationsverfahren, geringe Stabilität von Pirimiphos-methyl). Ein Vergleich der Verflüchtigungs- bzw. Depositionsmengen mit den Stoffeigenschaften konnte deshalb nicht angestellt werden.

Wie Versuche im Freiland, im Windtunnel und diejenigen an Gewächshäusern gezeigt haben, hat erwartungsgemäß der Dampfdruck den größten Einfluss auf die verflüchtigte Menge eines Stoffes. Eine Funktion, die die verflüchtigte Menge von Stoffen in Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck beschreibt, ist für die Erstellung des Werkzeuges für die Abschätzung der Verflüchtigungs- bzw. Depositionsmenge erforderlich. Durch das Fehlen von Testsubstanzen unterschiedlichen Dampfdrucks kann anhand der Versuche an Vorratslagern keine Aussage über dessen Einflussnahme gemacht werden, so dass diese Funktion nicht erstellt werden kann. Die vorliegenden Daten stellen somit zum jetzigen Zeitpunkt keine ausreichende Grundlage für die Entwicklung des oben genannten Modells dar. Um eine breitere Datenbasis für die Ableitung einer Beziehung Dampfdruck – Deposition zu schaffen, müssen, wie oben schon angedeutet, im weiteren Vorgehen Ergebnisse aus weiteren Versuchen mit den vorliegenden Daten verarbeitet werden.

Zumindest für Substanzen mit einem Dampfdruck in der Größenordnung von  $> 1 \text{ Pa}$  bei  $20^\circ$  (Dichlorvos 1,6 Pa bei  $20^\circ\text{C}$ ) konnte aber ein empirisches Schätzwerkzeug auf Basis der experimentellen Daten generiert werden. Es basiert auf dem 90sten Percentil der Depositionsmengen von Dichlorvos in 5 m Abstand von Lagerhallen. Die Abnahme der Depositionsmengen als Funktion "Entfernung von der Emissionsquelle" wird durch eine Exponentialfunktion beschrieben, die aus den experimentellen Daten der 4 Versuche mit Dichlorvos abgeleitet wurde.

**Anhang Teil 2  
Vorratslager**



**Anhang 1: Deposition Versuche FV 3 bis 6, Dichlorvos, Häufigkeiten**

VERSUCH		N
Gehalt	3	6
[Promille d	4	7
m³AWM/m²]	Gesamt	13
	<b>FV 3 und 4</b>	
	Gehalt [%o d	
	m³AWM/m²]	
Extremste Differenzen	Absolut	0.714
	Positiv	0.714
	Negativ	0.000
Kolmogorov-Smirnov-Z		1.284
Asymptotische Signifikanz (2-		0.074

a. Gruppenvariable: VERSUCH

VERSUCH		N
Gehalt	3	6
[Promille d	5	7
m³AWM/m²]	Gesamt	13
	<b>FV 3 und 5</b>	
	Gehalt [%o d	
	m³AWM/m²]	
Extremste Differenzen	Absolut	0.571
	Positiv	0.571
	Negativ	-0.095
Kolmogorov-Smirnov-Z		1.027
Asymptotische Signifikanz (2-		0.242

a. Gruppenvariable: VERSUCH

VERSUCH		N
Gehalt	3	6
[Promille d	6	7
m³AWM/m²]	Gesamt	13
	<b>FV 3 und 6</b>	
	Gehalt [%o d	
	m³AWM/m²]	
Extremste Differenzen	Absolut	0.429
	Positiv	0.429
	Negativ	-0.286
Kolmogorov-Smirnov-Z		0.770
Asymptotische Signifikanz (2-		0.593

a. Gruppenvariable: VERSUCH

VERSUCH		N
Gehalt	4	7
[Promille d	5	7
m³AWM/m²]	Gesamt	14
	<b>FV 3 und 6</b>	
	Gehalt [%o d	
	m³AWM/m²]	
Extremste Differenzen	Absolut	0.286
	Positiv	0.286
	Negativ	0.000
Kolmogorov-Smirnov-Z		0.535
Asymptotische Signifikanz (2-		0.938

a. Gruppenvariable: VERSUCH

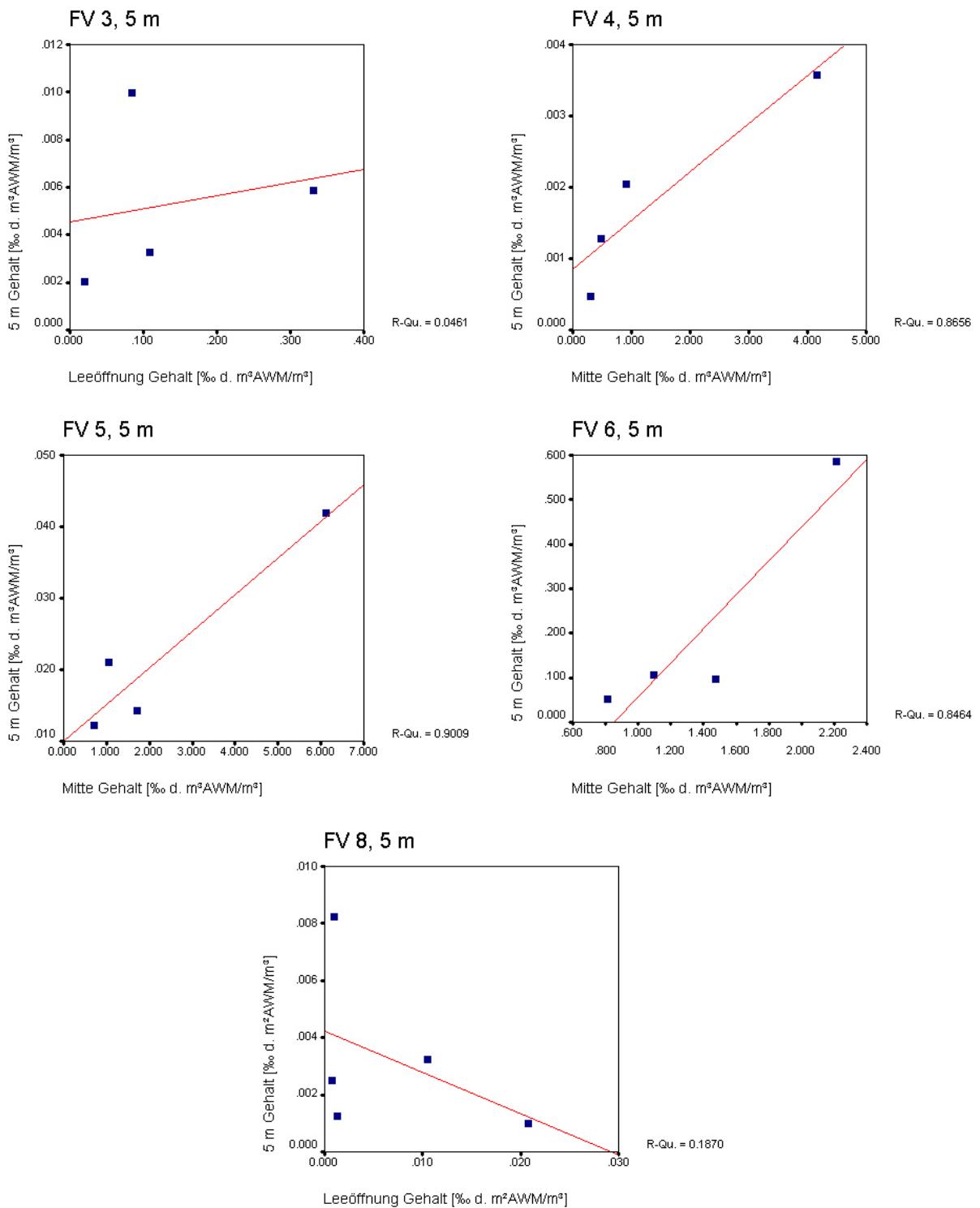
VERSUCH		N
Gehalt	4	7
[Promille d	6	7
m³AWM/m²]	Gesamt	14
	<b>FV 4 und 6</b>	
	Gehalt [%o d	
	m³AWM/m²]	
Extremste Differenzen	Absolut	0.429
	Positiv	0.429
	Negativ	-0.143
Kolmogorov-Smirnov-Z		0.802
Asymptotische Signifikanz (2-		0.541

a. Gruppenvariable: VERSUCH

VERSUCH		N
Gehalt	5	7
[Promille d	6	7
m³AWM/m²]	Gesamt	14
	<b>FV 5 und 6</b>	
	Gehalt [%o d	
	m³AWM/m²]	
Extremste Differenzen	Absolut	0.429
	Positiv	0.429
	Negativ	-0.286
Kolmogorov-Smirnov-Z		0.802
Asymptotische Signifikanz (2-		0.541

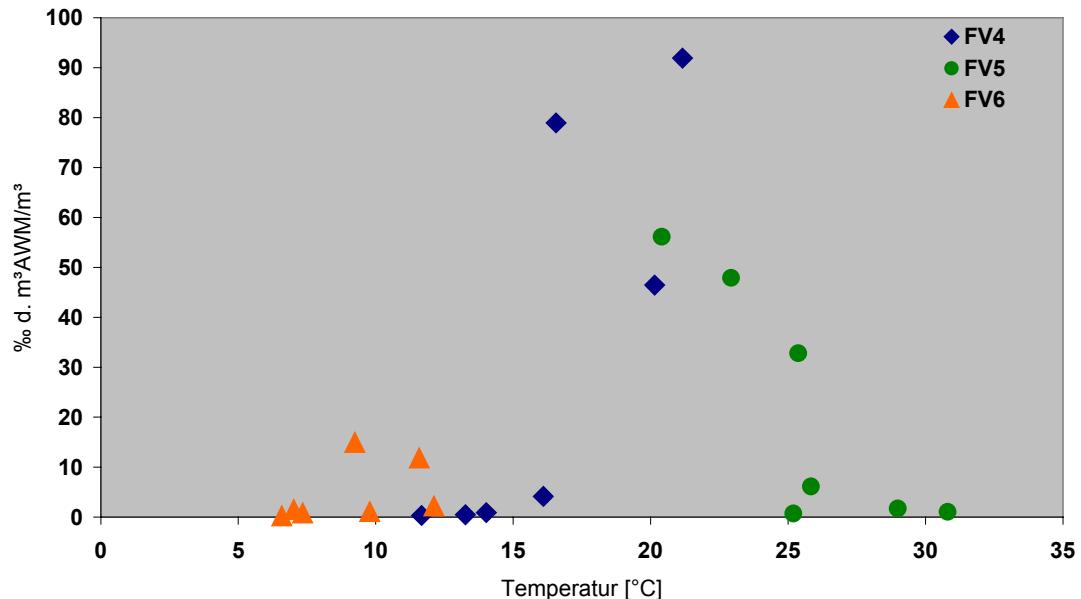
a. Gruppenvariable: VERSUCH

## Anhang 2: Unterschiede zwischen den Versuchen FV 3 bis 6, Kolmogorov-Smirnov-Z, Deposition

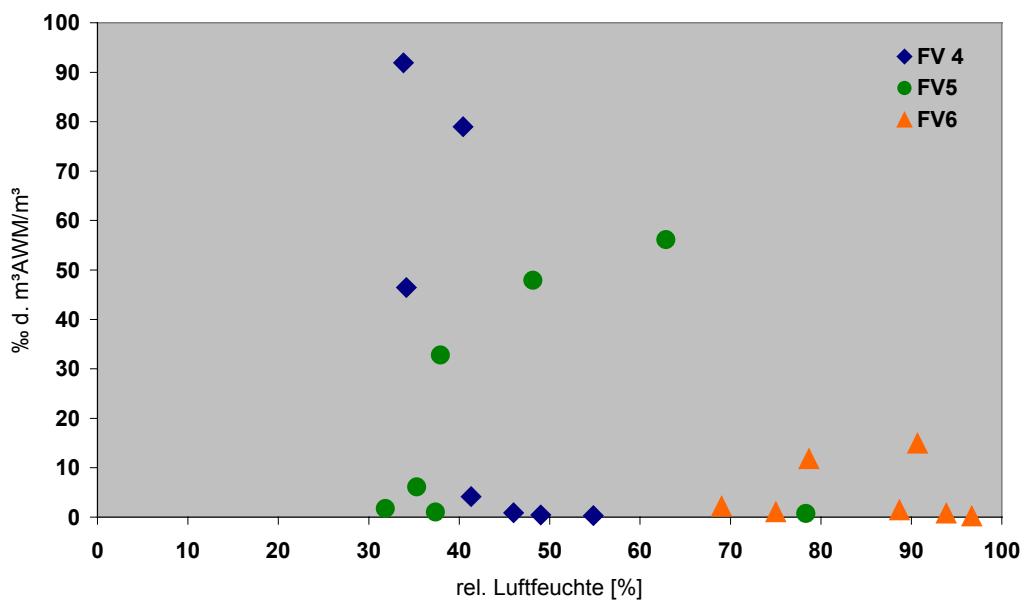


**Anhang 3: Korrelation der zeitlichen Verläufe der Wirkstoffgehalte in der Luft innen und außen, Versuche FV 3 – 6, FV 8 (eigene Darst.)**

### Dichlorvos Luft, Hallenmitte

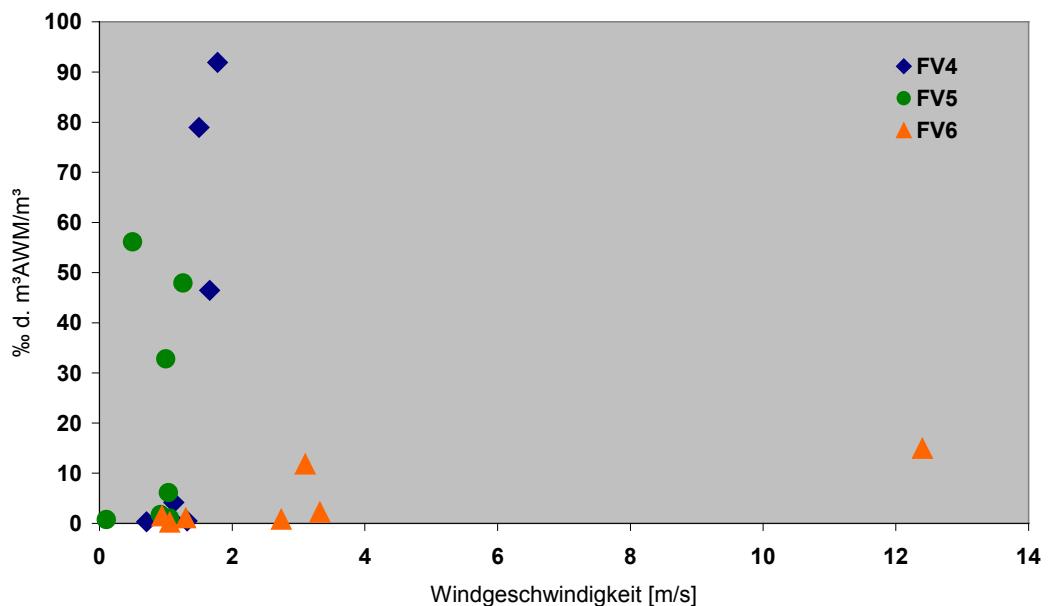


### Dichlorvos Luft, Hallenmitte

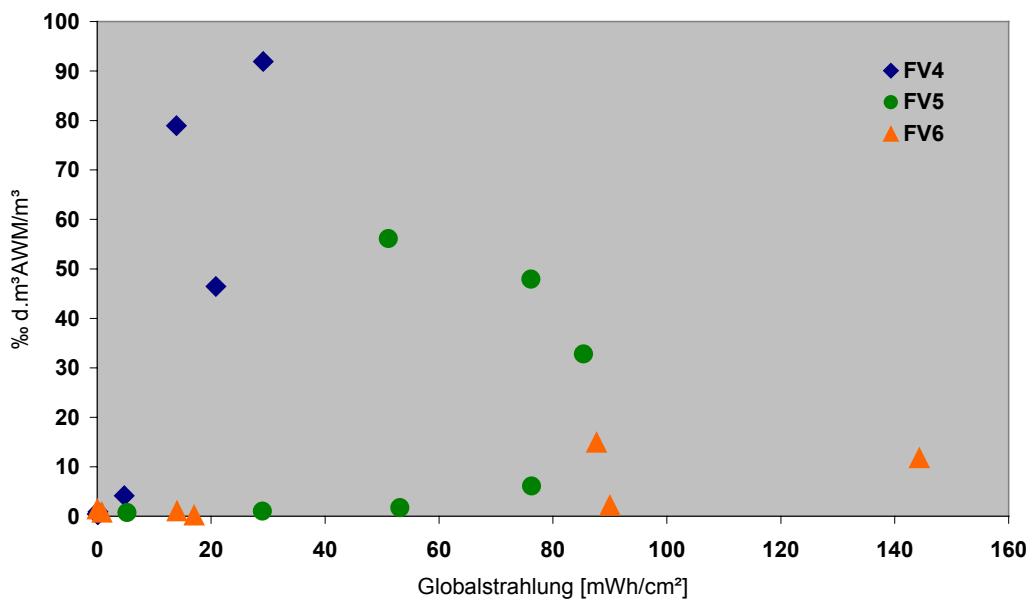


Anhang 4 a: Zusammenhang zwischen Klima/ Witterung und der Wirkstoffkonzentration in der Luft, Hallenmitte

### Dichlorvos Luft, Hallenmitte

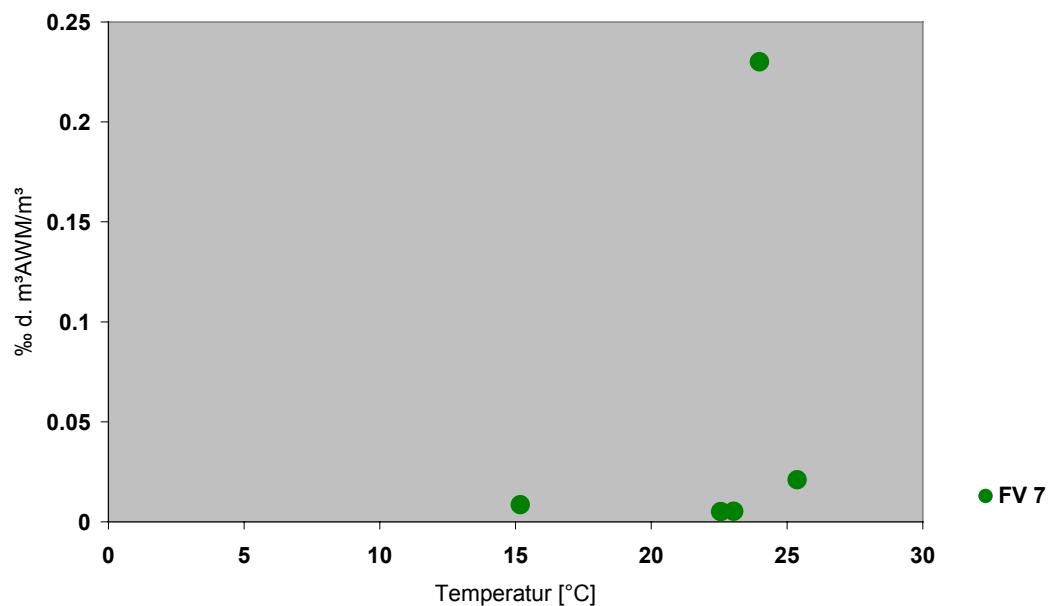


### Dichlorvos Luft, Hallenmitte

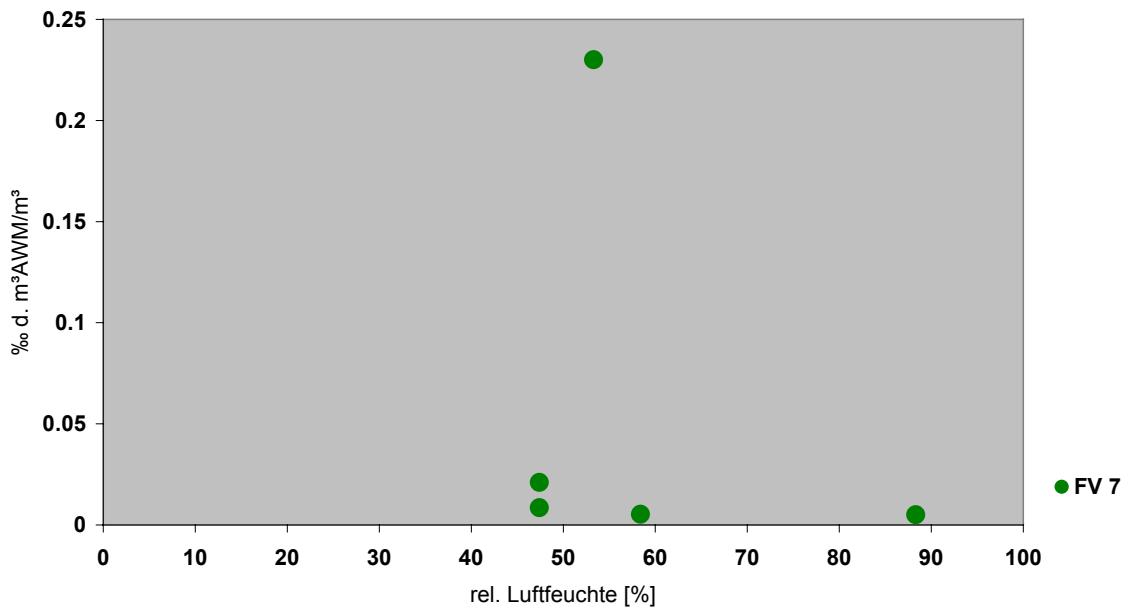


**Anhang 4 b: Zusammenhang zwischen Klima/ Witterung und der Wirkstoffkonzentration in der Luft, Hallenmitte**

**Pirimiphos-methyl Luft, Hallenmitte**

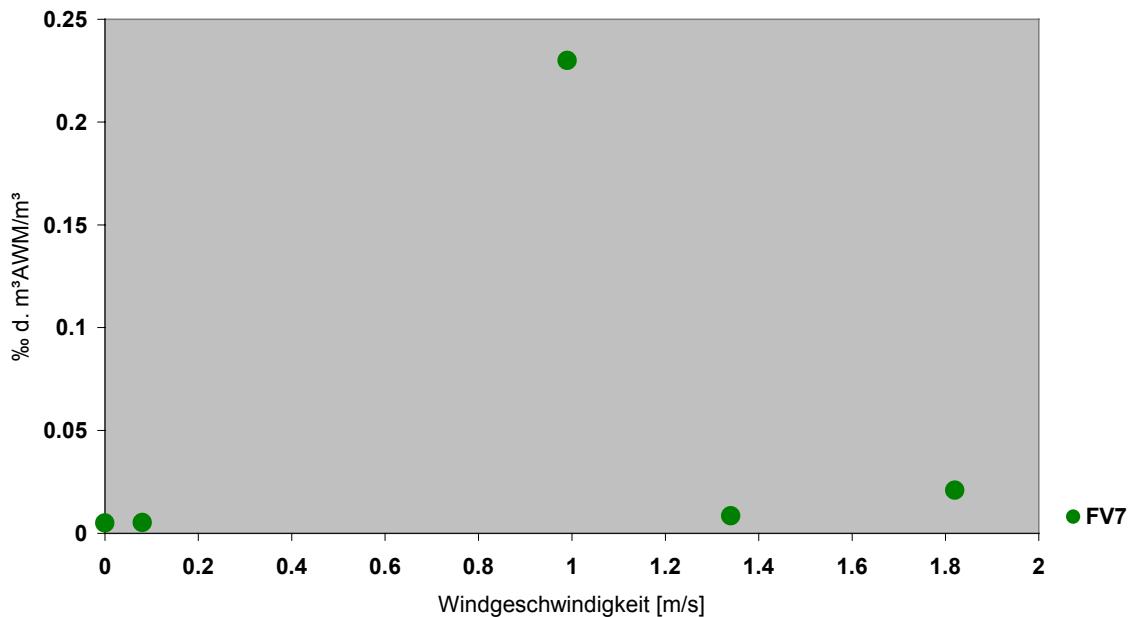


**Pirimiphos-methyl Luft, Hallenmitte**

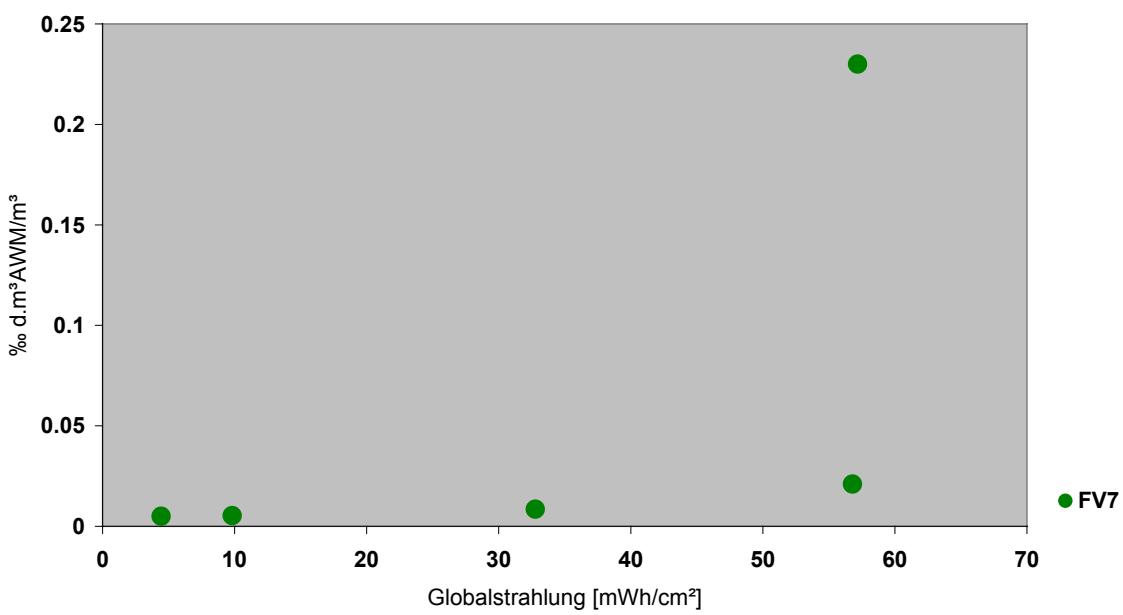


**Anhang 4 c: Zusammenhang zwischen Klima/ Witterung und der Wirkstoffkonzentration in der Luft, Hallenmitte**

#### Pirimiphos-methyl Luft, Hallenmitte



#### Pirimiphos-methyl Luft, Hallenmitte



Anhang 4 d: Zusammenhang zwischen Klima/ Witterung und der Wirkstoffkonzentration in der Luft, Hallenmitte

FV 3 - 6, 5 m

		Hallenmitte Konz. [% d. m³AWM/m³]	Emission [g/Zeiteinheit] nach Hallenmitte	Transport [% d. m³AWM/m³]	Deposition [% d m³AWM/m²]
Hallenmitte Konz. [% d. m³AWM/m³]	Korrelation nach Pearson	1	-0.420	-0.175	-0.355
	Signifikanz (2-seitig)	.	0.724	0.888	0.769
	N	3	3	3	3
Emission [g/Zeiteinheit] nach Hallenmitte	Korrelation nach Pearson	-0.420	1	0.967	0.997
	Signifikanz (2-seitig)	0.724	.	0.165	0.046
	N	3	3	3	3
Transport [% d. m³AWM/m³]	Korrelation nach Pearson	-0.175	0.967	1	0.909
	Signifikanz (2-seitig)	0.888	0.165	.	0.091
	N	3	3	4	4
Deposition [% d m³AWM/m²]	Korrelation nach Pearson	-0.355	0.997	0.909	1
	Signifikanz (2-seitig)	0.769	0.046	0.091	.
	N	3	3	4	4

\*. Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

FV 3 - 6, 10 m

		Hallenmitte Konz. [% d. m³AWM/m³]	Emission [g/Zeiteinheit] nach Hallenmitte	Transport [% d. m³AWM/m³]	Deposition [% d m³AWM/m²]
Hallenmitte Konz. [% d. m³AWM/m³]	Korrelation nach Pearson	1	-0.420	-0.411	(a)
	Signifikanz (2-seitig)	.	0.724	0.730	.
	N	3	3	3	0
Emission [g/Zeiteinheit] nach Hallenmitte	Korrelation nach Pearson	-0.420	1	1.000	(a)
	Signifikanz (2-seitig)	0.724	.	0.006	.
	N	3	3	3	0
Transport [% d. m³AWM/m³]	Korrelation nach Pearson	-0.411	1.000	1	(a)
	Signifikanz (2-seitig)	0.730	0.006	.	.
	N	3	3	4	0
Deposition [% d m³AWM/m²]	Korrelation nach Pearson	(a)	(a)	(a)	(a)
	Signifikanz (2-seitig)	.	.	.	.
	N	0	0	0	0

\*\*. Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant.

a. Kann nicht berechnet werden, da mindestens eine der Variablen konstant ist.

#### Anhang 5 a: Zusammenhänge zwischen Emission, Transport und Verflüchtigung, Versuche FV 3 - 6

**FV 3 - 6, 50 m**

		Hallenmitte Konz. [% d. m³AWM/m³]	Emission [g/Zeiteinheit] nach Hallenmitte	Transport [% d. m³AWM/m³]	Deposition [% d m³AWM/m²]
Hallenmitte Konz. [% d. m³AWM/m³]	Korrelation nach Pearson	1	-0.420	0.902	-0.578
	Signifikanz (2- seitig)		0.724	0.284	0.607
	N	3	3	3	3
Emission [g/Zeiteinheit]	Korrelation nach Pearson	-0.420	1	0.012	0.983
nach Hallenmitte	Signifikanz (2- seitig)	0.724		0.992	0.116
	N	3	3	3	3
Transport [% d. m³AWM/m³]	Korrelation nach Pearson	0.902	0.012	1	-0.160
	Signifikanz (2- seitig)	0.284	0.992		0.840
	N	3	3	4	4
Deposition [% d m³AWM/m²]	Korrelation nach Pearson	-0.578	0.983	-0.160	1
	Signifikanz (2- seitig)	0.607	0.116	0.840	
	N	3	3	4	4

**Anhang 5 b: Zusammenhänge zwischen Emission, Transport und  
Verflüchtigung, Versuche FV 3 - 6**

		Betrag Abw. Windrichtg./ Messstrang
Gehalt 20 m [% d. $m^3 AWM/m^2$ ]	Korrelation nach Pearson	-0.870
<b>FV 3</b>	Signifikanz (2-seitig)	0.328
N		3

		Betrag Abw. Windrichtg./ Messstrang
Gehalt 50 m [% d. $m^3 AWM/m^2$ ]	Korrelation nach Pearson	1.000
<b>FV 3</b>	Signifikanz (2-seitig)	.
N		2

		Betrag Abw. Windrichtg./ Messstrang
Gehalt 20 m [% d. $m^3 AWM/m^2$ ]	Korrelation nach Pearson	0.200
<b>FV 4</b>	Signifikanz (2-seitig)	0.872
N		3

		Betrag Abw. Windrichtg./ Messstrang
Gehalt 50 m [% d. $m^3 AWM/m^2$ ]	Korrelation nach Pearson	0.097
<b>FV 4</b>	Signifikanz (2-seitig)	0.938
N		3

		Betrag Abw. Windrichtg./ Messstrang
Gehalt 20 m [% d. $m^3 AWM/m^2$ ]	Korrelation nach Pearson	-0.941
<b>FV 5</b>	Signifikanz (2-seitig)	0.219
N		3

		Betrag Abw. Windrichtg./ Messstrang
Gehalt 50 m [% d. $m^3 AWM/m^2$ ]	Korrelation nach Pearson	-0.964
<b>FV 5</b>	Signifikanz (2-seitig)	0.172
N		3

		Betrag Abw. Windrichtg./ Messstrang
Gehalt 20 m [% d. $m^3 AWM/m^2$ ]	Korrelation nach Pearson	-1.000
<b>FV 6</b>	Signifikanz (2-seitig)	.
N		2

		Betrag Abw. Windrichtg./ Messstrang
Gehalt 50 m [% d. $m^3 AWM/m^2$ ]	Korrelation nach Pearson	-0.975
<b>FV 6</b>	Signifikanz (2-seitig)	0.141
N		3

**Anhang 6: Windrichtung und Deposition - Zusammenhang zwischen der Abweichung der Windrichtung von der Richtung des Messstranges und der Höhe der Messwerte, Versuche FV 3 - 6, Dichlorvos, Versuche einzeln betrachtet**



		Differenz Wind - Messtrang [°]
Dichlorvos [% d. m³AWM/m³] <b>FV 3</b> , 10 m	Korrelation nach Pearson	-0.853
	Signifikanz (2- seitig)	0.349
	N	3
Dichlorvos [% d. m³AWM/m³] <b>FV 4</b> , 10 m	Korrelation nach Pearson	**-1
	Signifikanz (2- seitig)	.
	N	2
Dichlorvos [% d. m³AWM/m³] <b>FV 5</b> , 10 m	Korrelation nach Pearson	-0.274
	Signifikanz (2- seitig)	0.824
	N	3
Dichlorvos [% d. m³AWM/m³] <b>FV 6</b> , 10 m	Korrelation nach Pearson	-0.843
	Signifikanz (2- seitig)	0.362
	N	3

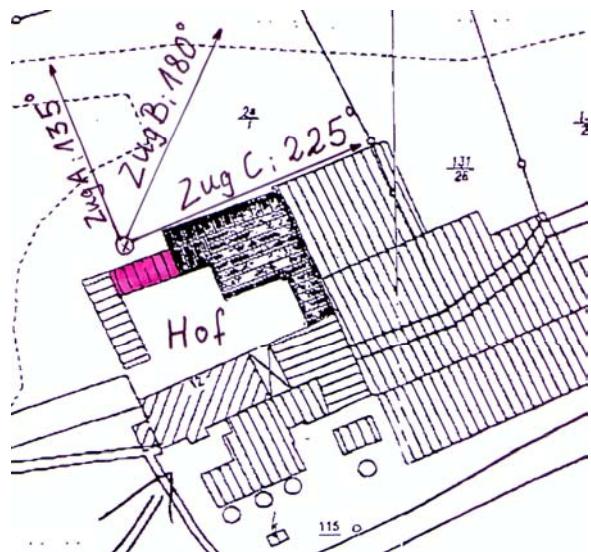
\*\*. Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant.

		Differenz Wind - Messtrang [°]
Dichlorvos [% d. m³AWM/m³] <b>FV 3</b> , 50 m	Korrelation nach Pearson	1.000
	Signifikanz (2- seitig)	.
	N	2
Dichlorvos [% d. m³AWM/m³] <b>FV 4</b> , 50 m	Korrelation nach Pearson	-0.991
	Signifikanz (2- seitig)	0.085
	N	3
Dichlorvos [% d. m³AWM/m³] <b>FV 5</b> , 50 m	Korrelation nach Pearson	-0.257
	Signifikanz (2- seitig)	0.835
	N	3
Dichlorvos [% d. m³AWM/m³] <b>FV 6</b> , 50 m	Korrelation nach Pearson	-0.828
	Signifikanz (2- seitig)	0.379
	N	3

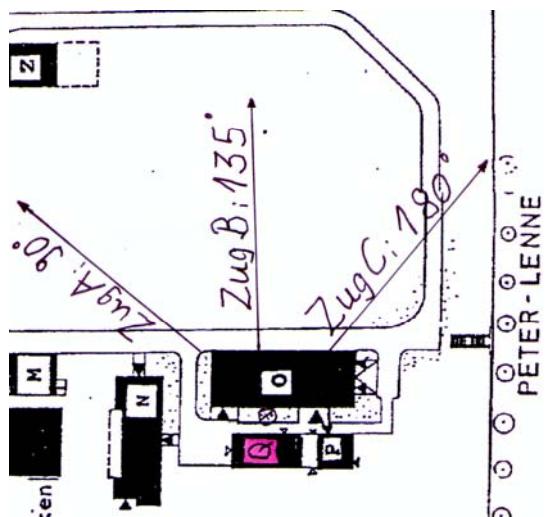
\*\*. Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant.

		Differenz Wind - Messtrang [°]
Dichlorvos [% d. m³AWM/m³] <b>FV 3</b> , 20m	Korrelation nach Pearson	-0.903
	Signifikanz (2-seitig)	0.283
	N	3
Dichlorvos [% d. m³AWM/m³] <b>FV 4</b> , 20m	Korrelation nach Pearson	-0.188
	Signifikanz (2-seitig)	0.880
	N	3
Dichlorvos [% d. m³AWM/m³] <b>FV 5</b> , 20m	Korrelation nach Pearson	0.358
	Signifikanz (2-seitig)	0.767
	N	3
Gehalt [% d. m³AWM/m³] <b>FV 6</b> , 20m	Korrelation nach Pearson	-0.840
	Signifikanz (2-seitig)	0.365
	N	3

## Anhang 7: Zusammenhang zwischen Windrichtung und Wirkstoffkonzentration in der Luft (außen) – Korrelation der Differenz Windrichtung-Messtrang mit der Höhe der Messwerte

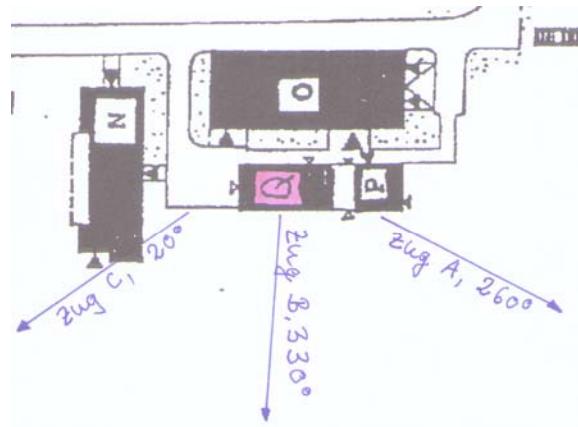


Skizze des privaten Mühlengeländes in Bingen (Versuch 3)

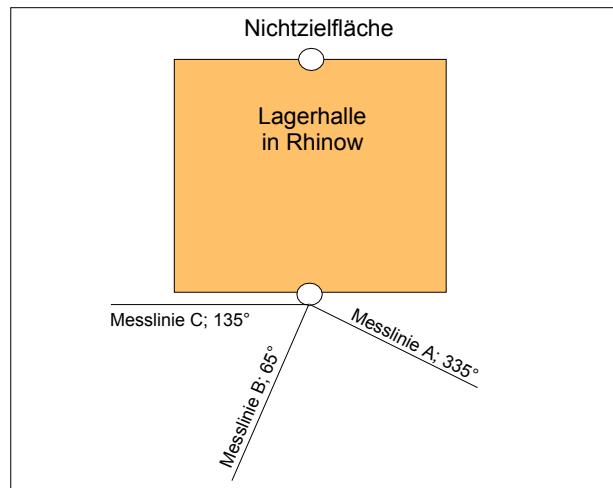


Skizze der Lagerhalle in Berlin-Dahlem (Versuch 4)

Anhang 8 a: Skizzen der Versuchsstandorte Vorratslager (Quelle:  
Forschungsbericht 200 67 407, UBA-FB)

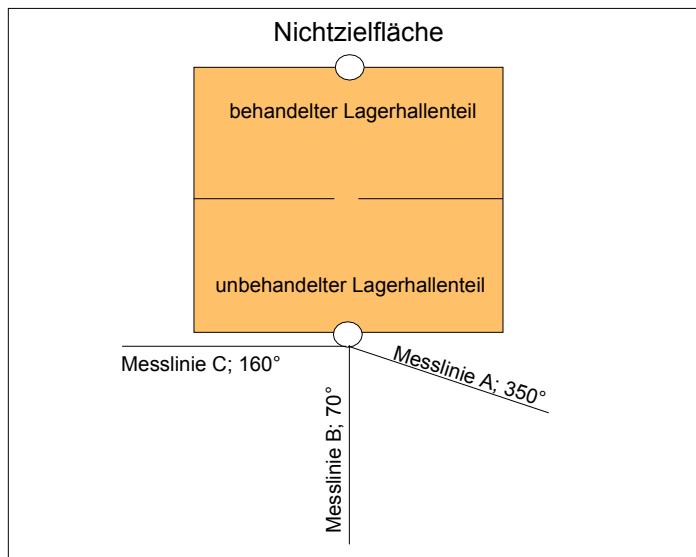


Skizze der Lagerhalle in Berlin-Dahlem (Versuch 5)

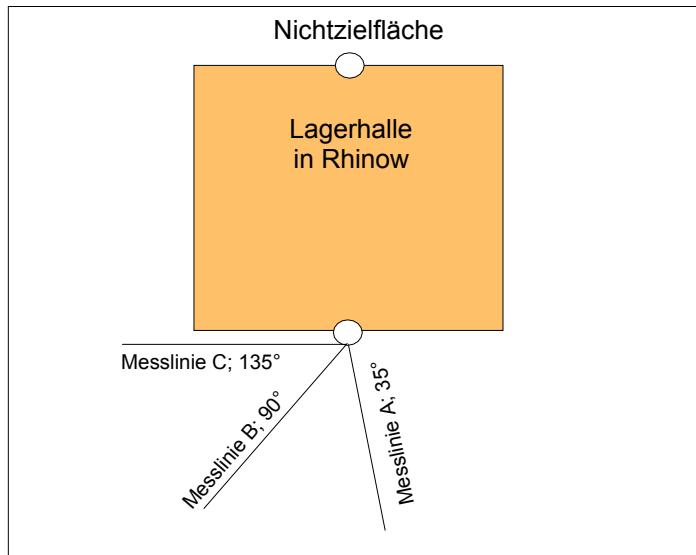


Skizze der Lagerhalle in Rhinow (Versuch 6)

**Anhang 8 b: Skizzen der Versuchsstandorte Vorratslager (Quelle:  
Forschungsbericht 200 67 407, UBA-FB**

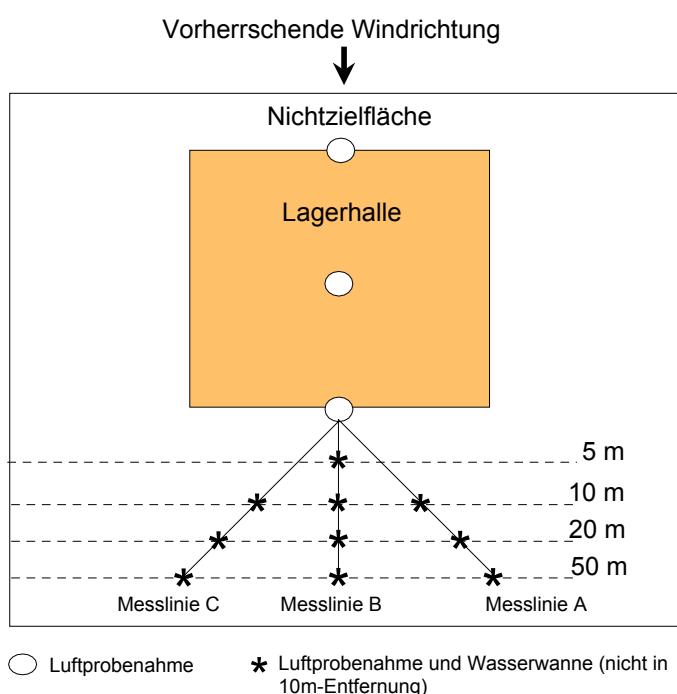


Skizze der Lagerhalle in Berlin-Westhafen (Versuch 7)



Skizze der Lagerhalle in Rhinow (Versuch 8)

**Anhang 8 c: Skizzen der Versuchsstandorte Vorratslager (Quelle: Forschungsbericht 200 67 407, UBA-FB 000458/2)**



**Anhang 8 d: Vorratslager - Allgemeine Skizze des Versuchsaufbaus (Quelle: Forschungsbericht 200 67 407, UBA-FB 000458/2)**

**Evaluation Concept for the Estimation of the  
Deposition of Pesticides Volatilised from  
Greenhouses – Step-by-Step Explanations**

## Working steps of the evaluation concept for pesticide emissions from buildings (greenhouses)

The Excel sheet elaborated as a tool contains a concept made up of several modules for the estimation of emitted and deposited quantities of pesticides that have volatilised from greenhouses. Based on measured data, it was possible, using quantitative methods, to find and describe interrelations between the process structure volatilisation – emission – transport – deposition. These interrelations allow the conservative estimation of gradually emitted and close-range deposited quantities of active ingredients, taking the vapour pressure of an active ingredient as the decisive factor. These steps are described in further detail in the following.

### Step 1: Estimation of the quantity of an active ingredient existing in the air of a greenhouse on average for over 24 hours

The statistical analysis indicates a clear interrelation between the vapour pressure of a substance and its concentration in the air of the greenhouse at both experimental sites. In order to be able to compare all experiments and experimental sites (different quantities applied and greenhouse sizes), a quantity of the active ingredient was calculated from the concentration of active ingredient in the air, the volume of the greenhouse, the applied quantity (expressed in % of the quantity applied per greenhouse), which existed on average in the air of the respective greenhouse. The ratio between this quantity and the vapour pressure can be best comprehended through a second-order polynomial.

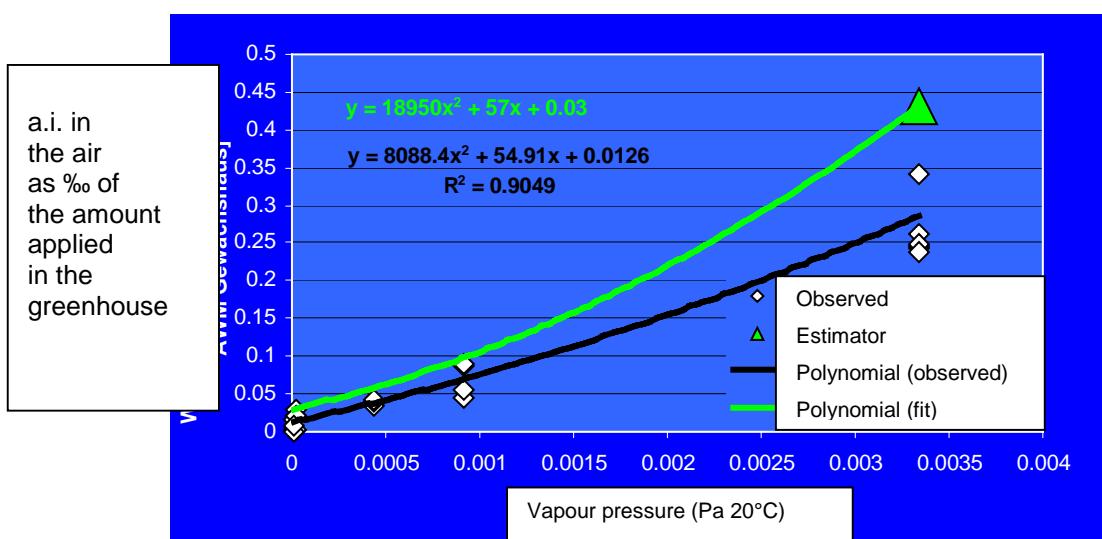


Fig. 1

The corresponding equation was modified in such a way that its course is oriented towards the highest measured values. If a vapour pressure value for x is used, we obtain an (estimated) value of the quantity of the active ingredient contained in the air of the greenhouse for an average of over 24 hours.

This value is indicated in the output section of the Excel sheet in the "volatilisation" box. The concentration of the active ingredient is also given here in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

## Step 2: Calculation of the quantity emitted over 24 hours

The quantity emitted is calculated from the value determined in Step 1, the air exchange rate ( $\text{h}^{-1}$ ) and the duration of emission (24 h). The quantity emitted is given as the % of the quantity applied per greenhouse.

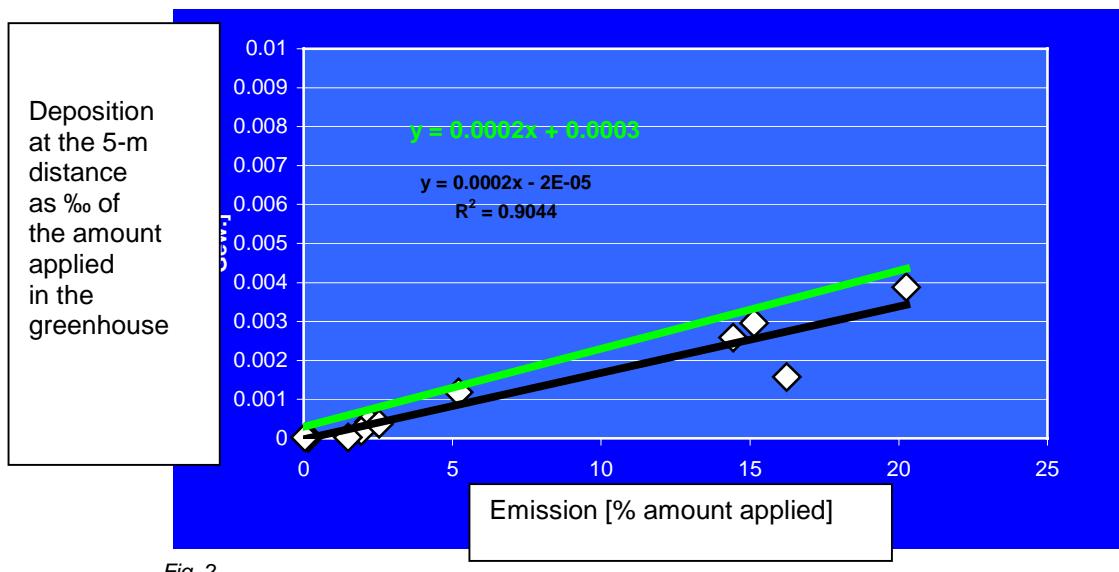
Up to this step, the 24-hour averages of the concentration of the active ingredient (at the centre of the greenhouse) of *all* active ingredients and *all* experiments have been used as the basis of the data.

The output of the emission values is indicated in the "emission" box in grams and in % of the quantity applied per greenhouse. The quantity of the active ingredient that can be emitted at an unlimited rate in 24 hours, as provided by the model, is indicated in the background in grey script.

The maximum emitted quantity is limited to 80% of the quantity applied. It is assumed that 20% of the active ingredient is not available for volatilisation, and therefore not for emission, due to competitive processes such as photolytic degradation, plant absorption, transformation or sorption to plants and/or soil.

## Step 3: Estimation of the quantity of deposition at a 5 m distance

The statistical analysis shows a linear correlation between the quantity emitted and the measured values for the deposition at a 5 m distance, which allows the assumption of the quantity of a deposited active ingredient from its emitted quantity (see Fig. 2). The regression line (black), adjusted to the cluster of points, was altered to such an extent that its course is oriented towards the highest measured values (green) in order to avoid an underestimation.



By introducing the emitted quantity calculated in step 2 (% of the quantity applied per greenhouse) for x, the value deposited at a distance of 5 m can be calculated.

This value can be found in the top-right "deposition" box in the output field. It is given as % of the quantity applied per greenhouse and in  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ .

The basis of this estimation is given by the emission and deposition values for all active ingredients involved in experiments A – D in Brunswick. Unlike the Berlin-Dahlem experimental site, there are fewer neighbouring buildings in the outlying area of the experimental site at Brunswick. It can be assumed that the data recorded here are affected to a lesser extent by turbulence. This is also suggested by the analyses of the interrelation of wind direction and deposited quantity. Thus it would be advisable, as far as the estimation of deposition is concerned, to limit oneself to the values provided by this experimental site.

#### **Step 4: Estimation of the decrease of deposited quantities in dependence on the distance from the source of emission**

The deposited quantities decrease through dispersion during transport with increasing distance from the source of emission. Based on the deposited quantities for Lindane experiments A – D, this decrease can be described using an exponential function. In the present case, the curve is adjusted to the values obtained in experiment C, which indicates the smallest decrease of the quantities deposited at a distance of 50 m. In this way, an underestimation of the values (especially at relatively great distances) can be avoided.

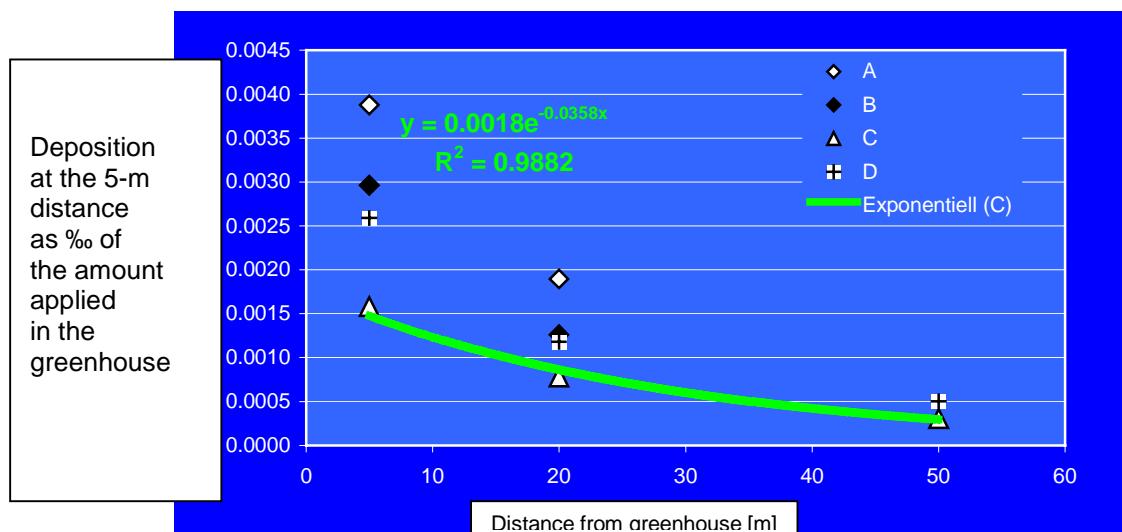


Fig. 3: Deposition Lindane, Experiment A - D

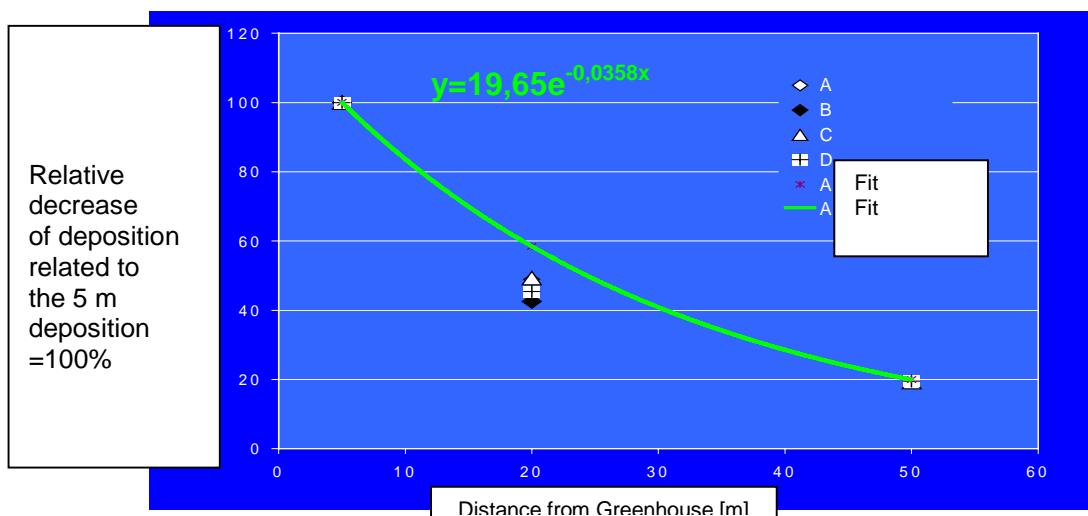


Fig. 4: Deposition Lindane, Experiment A – D, related to 5 m = 100%

The final part of the equation in Fig. 4 ( $e^{-0.0358x}$ ) describes the course of the decrease function in dependence on the distance. The result for  $x$  m divided by the result for 5 m multiplied by 100 results in a percentage of the quantity deposited at a 5 m distance for the deposition at a distance of  $x$  m.

The present equation is therefore used for the determination of the percentage decrease of the deposited quantity with regard to the deposition value at a 5 m distance.

### **Step 5: Estimation of the deposited quantity at a distance of $x$**

In step 3 the deposited quantity of an active ingredient at a 5 m distance was calculated. With the aid of this value and the connection between deposition and distance established in step 4, a quantity of deposition can be calculated for any distance to the source of emission. The corresponding data have to be entered into the following equation:

$$\frac{\text{Deposition at 5 m}}{100} * \left( \frac{e^{-0.0358*x}}{e^{-0.0358*5}} * 100 \right) = \text{Deposition at } x \text{ m}$$

The unit for the deposited quantities in the calculation is % of the quantity applied per greenhouse. In this way, differences in the quantities applied in the experiments can be balanced out.

The values of the estimated deposition are shown in a table in the "deposition" box in the output section. The values in the column "distance" can be changed. The corresponding value is then calculated immediately each time. The result is indicated as the % of the quantity applied per greenhouse and in  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ . A column containing the data in  $\mu\text{g}/\text{l}$  is also added. This refers to a water body with a depth of 30 cm.

### **Comparison of the estimated and the measured values**

In the table sheet "Deposition estimated – measured" the measured values are presented in tabular form in comparison with the estimated values generated under the same conditions (air exchange rate, quantity applied). There are estimated values for Lindane, Parathion and Pirimicarb. Furthermore, the mean and smallest differences between the estimated and the measured values are listed each time for the above-mentioned active ingredients. The results are also given in diagrams.

It can generally be said that the model overestimates the measured values in all cases. For Lindane, the smallest overestimation of the measured value is 26.7% of the measured value (which corresponds to a factor of 1.267 \* of the measured value). We are dealing here with the highest measured value at a distance of 50 m (experiment D). The mean overestimation, however, is higher. For Lindane it amounts to 132% (factor 2.32) at a 5 m distance, 157% (factor 2.52) at 20 m and 162% (factor 2.62) at 50 m.

The smallest overestimation for Parathion is found at a distance of 5 m (experiment A) with 23.5% (factor 1.235). The mean overestimation at a distance of 5 m is 152% (factor 2.52) and 192% (factor 2.92) at 20 m. No measured values exist for parathion at a distance of 50 m.

The situation is different as far as Pirimicarb is concerned. Here, the smallest difference is 129% (factor 2.29; 5 m; experiment A). The mean overestimation at this distance, which is 165% (factor 2.65), is similar to that of Lindane and parathion. However, at a distance of 20 m it amounts to 797.6% (factor 8.98). It cannot be clearly explained why such a high overestimation occurs at this particular point. It could be that the low stability of the active ingredient is responsible for this.

The evaluation concept presented here overestimates the measured values of experiments A – D by an average of approximately 2.5 times. The highest measured values are overestimated by at least 23%. As a conclusion, it can be said that the deposition quantities of volatilised pesticides freely exposed to standard greenhouses can be estimated with adequate precision with the aid of the present tool on an empirical basis.

It can also be applied to other active ingredients, as far as the available data allow an estimation to be made.

**Evaluation Concept for the Estimation of the  
Deposition of Pesticides Volatilised from Depots –  
Step-by-Step Explanations**

## **Working steps for the evaluation concept for pesticide emissions from buildings (depots)**

The Excel sheet elaborated as a tool contains a concept made up of two modules for the estimation of deposited quantities of pesticides volatilised from depots. Using the deposition data of the experiments with dichlorvos (F3, F4, F5 and F6), a direct correlation between the quantities of dichlorvos applied in the depots and those deposited could be established. The modification of the deposited quantities as a function "distance from the source of emission" is described by an exponential function derived from the experimental data of the 4 experiments with dichlorvos.

These steps are described in further detail in the following.

### **Step 1: Conversion of the dichlorvos concentrations in the model water bodies from µg/l to % of the applied quantities of dichlorvos/depots and calculation of the 90th percentile at a 5 m distance from the depot.**

The following raw data (24 h values) from the report were used:

<i>Distance from the Depot [m]</i>	<i>Test F3</i>	<i>Test F4</i>	<i>Test F5</i>	<i>Test F6</i>
[m]			[µg/l]	
5	20.5	5.37	4.72	54
20	3.78	1.86	2.33	29.3
50	1.09	0.8	0.28	1.83

Taking the water level in the model water body into consideration (6 cm over a 0.5 m<sup>2</sup> surface), the following area-related deposited quantities can be calculated:

<i>Distance from the Depot [m]</i>	<i>Test F3</i>	<i>Test F4</i>	<i>Test F5</i>	<i>Test F6</i>
[m]			[µg/m <sup>2</sup> ]	
5	1230	322.2	283.2	3240
20	226.8	111.6	139.8	1758
50	65.4	48	16.8	109.8

Compared with the applied quantities of dichlorvos (0.21 g/m<sup>3</sup> each for F3, F4 and F6, 0.105 g/m<sup>3</sup> for F5) the following quantities were deposited:

<i>Distance from the Depot [m]</i>	<i>Test F3</i>	<i>Test F4</i>	<i>Test F5</i>	<i>Test F6</i>
[m]			[% m <sup>2</sup> of the applied quantity g/m <sup>3</sup> ]	
5	0.586	0.153	0.270	1.543
20	0.108	0.053	0.133	0.837
50	0.031	0.023	0.016	0.052

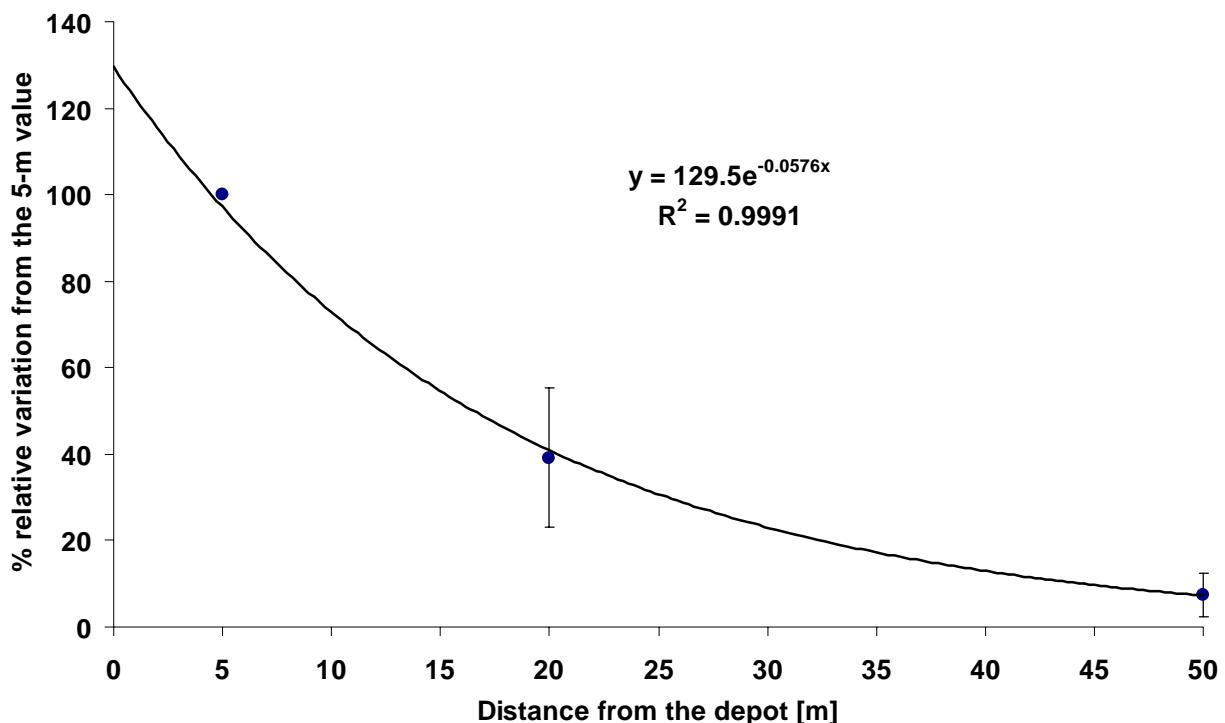
The 90th percentile is calculated from the 5 m values (using Excel 97/SR2; function *Quantile* with *Alpha* 0.9). It amounts to 1.256 %/m<sup>2</sup> of the applied quantity (g/m<sup>3</sup>) at a 5 m distance from the depots.

## Step 2: Estimation of the decrease in deposited quantities in dependence on the distance from the source of emission

The relative decrease was calculated from the 5 m values in order to obtain a decrease function in relation to the distance from the source of emission:

<i>Distance from the Depot</i>	<i>Test F3</i>	<i>Test F4</i>	<i>Test F5</i>	<i>Test F6</i>	<i>Mean</i>	<i>SDev</i>
[m]			%			
5	100	100	100	100	100	0
20	18.4	34.6	49.4	54.3	39.2	16.1
50	5.3	14.9	5.9	3.4	7.4	5.1

A graphic presentation shows the relative decrease from the 5 m value and the standard deviation:



An exponential function with a  $r^2$  of 0.9991 can be fitted to the measured values:

$$y = 129.5^{-0.0576x}$$

In order to determine the relative y-intercept at 0 m for the 90th percentile, we have to extrapolate from 5 m to 0 m:

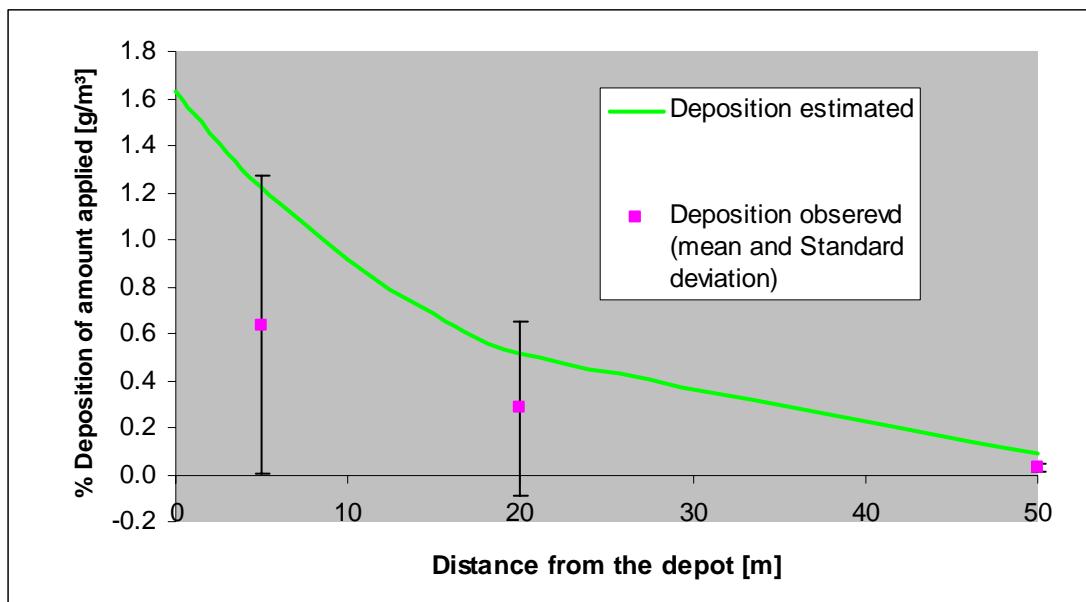
$$1.256/100 * 129.5 = 1.626\% \text{ deposition at } 0 \text{ m distance from the source of emission}$$

A deposition value  $y$  for every distance  $x$  can now be determined from the initial value at 0 m and the decrease function ( $y = 1.63^{-0.0576x}$ ) :

<i>Distance from the Depot [m]</i>	<i>Deposition [% of the Applied Quantity g/m<sup>3</sup>]</i>
0	1.63
1	1.53
3	1.37
5	1.22
10	0.91
15	0.69
20	0.51
50	0.09

### Comparison of the estimated values with the measured values

The graphic comparison of the estimation function with the measured values and the standard deviation is presented in the following:



The variability of the experimental boundary conditions (meteorological conditions, building geometry, building exposure and applied quantities) results in a fluctuation of the measured values (see standard deviation), which is covered conservatively by the estimation function.

### Validity range of the estimation function:

The amount of pesticide used in the depot is related to an area or a volume (g/m<sup>2</sup> or g/m<sup>3</sup>). The estimation function needs as input the amount used per depot. Therefore it is necessary to define a standard depot volume/area (in the experiments the volume was about 400 and 2200 m<sup>3</sup>). If data about typical volumes for depots are available, the 90<sup>th</sup> percentile of the volume can be calculated and be used as standard input parameter.

The estimation function was generated on the basis of 4 experiments with dichlorvos (vapour pressure 1.6 Pa at 20°C). As long as there are no further results of substances with vapour pressure < 1 Pa, applicability to substances with a considerably deviating vapour pressure is only possible to a limited extent.