Bauforschung

Abgabe von Holzschutzwirkstoffen aus chemisch geschützten Bauhölzern

T 814

Fraunhofer IRB Verlag

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprotechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprotechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

Vervielfältigung, auch auszugsweise, nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

#### Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69 70504 Stuttgart

Nobelstraße 12 70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00 Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.baufachinformation.de

T 814: Abgabe von Holzschutzwirkstoffen aus chemisch geschützten Bauhölzern Forschungsvorhaben: Abgabe von Holzschutzwirkstoffen aus

chemisch geschützten Bauhölzern

Forschende Stelle: Bundesanstalt für Materialprüfung

Fachgruppe "Biologische Materialprüfung"

Unter den Eichen 87

1000 Berlin 45

Berichterstatter: Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

Datum: 15. Juli 1981

Schlußbericht

#### 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Erteilung eines Prüfzeichens für ein Holzschutzmittel durch das Institut für Bautechnik, Berlin, ist nicht nur vom Nachweis der biologischen Wirksamkeit sondern auch von einer toxikologischen Beurteilung abhängig. In diesem Zusammenhang interessiert die Frage, ob aus behandelten Hölzern Holzschutzmittel-Wirkstoffe an die Umgebung abgegeben werden und welche Mengen gegebenenfalls in der Raumluft enthalten sind. Die Verwendung von bestimmten Wirkstoff-haltigen Holzschutz-Lasuren aus vornehmlich dekorativen Gründen in bewohnten Innenräumen hat diesem Problem besondere Aktualität verliehen. Aus diesem Grunde stellte sich die Aufgabe, Grundlagen für ein allgemein anwendbares Prüfverfahren zur Bestimmung der Wirkstoffmenge in der Raumluft zu schaffen.

Im Rahmen des IfBt-Werkvertrages ist den experimentellen Versuchen eine Literaturstudie vorausgegangen, die Aufschluß über bereits veröffentlichte Ergebnisse zu dieser Fragestellung geben sollte. Daran schlossen sich Untersuchungen an mit dem Ziel, eine möglichst einfache Prüfeinrichtung zu entwickeln, die es gestattet, die aus behandeltem Bauholz an die Luft abgegebene Wirkstoffmenge nach verschiedenen Versuchszeiten zu bestimmen. Weiterhin sah der Werkvertrag im einzelnen vor, die Abhängigkeit der Wirkstoff-Abgabe von

- der Temperatur,
- der Luftfeuchtigkeit,
- der Tiefenverteilung des Wirkstoffes und
- der Anwesenheit von Alkydharz

zu untersuchen sowie bei den Versuchen die Wirkstoffe

- Pentachlorphenol
- Fungamin
- Hexachlorcyclohexan
- Tributylzinnoxid
- Endosulfan und
- Dichlofluanid

in Modell-Lösungen bzw. Holzschutzmitteln zu berücksichtigen. Von den anorganischen Wirkstoffen sollten mit Fluoriden Versuche durchgeführt werden.

#### 2. Ergebnisse der Literaturstudie

Tm Rahmen der Literaturstudie sind zunächst etwa 1500 Publikationen der letzten 30 Jahre erfaßt worden, die sich mit der Analytik der Wirkstoffe Pentachlorphenol (PCP), x-Hexachlorcyclohexan (x-HCH), Dichlcfluanid, Endosulfan und Tributylzinnoxid (TBTO) beschäftigen. Dazu kamen noch eine Vielzahl weiterer Arbeiten über toxikologische und anwendungstechnische Fragen. Gemessen an der Gesamtzahl der Publikationen beschäftigen sich nur wenige mit der Analyse der genannten Wirkstoffe in der Luft. Über die Analyse von Dichlofluanid und Endosulfan in der Raumlfut sind bisher keine Publikationen bekannt geworden. Häufiger dagegen wird neben Veröffentlichungen zur analytischen Methodik über Wirkstoff-Bestimmungen in pflanzlichem und tierischem Material in Lebensmitteln, in verschiedenen Wasser- sowie in Boden-Proben berichtet, die hier aber nicht näher aufgeführt werden sollen.

### 2.1 Pentachlorphenol

In direktem Zusammenhang mit dem Verdunstungsverhalten öliger Holzschutzmittel aus damit behandeltem Holz stehen Untersuchungen von DETERS (1962), auf die später noch mehrfach eingegangen wird, da sie, ausgehend von Rückstandsanalysen, die Abgabe von PCP und  $\gamma$ -HCH aus dem Holz an die Raumluft behandeln. Gleiches gilt auch für Untersuchungen von MORGAN und PURSLOW (1973), die PCP- und x-HCH-Verluste aus behandelten Holzproben nach Beanspruchung im Luftstrom bestimmten. Daneben wird in einer Reihe weiterer Veröffentlichungen über die PCP-Bestimmung in Luft berichtet. Dabei werden die Analysen auf spektrophotometrischem Wege (T. Akisada 1965, K. Bencze 1976) oder mit Hilfe der Chromatographie (E.F. Malygina, V.A. Tsendrovskaya 1974) ausgeführt. Nach Angaben von GROMIEC (1976) können noch 0,033 mg PCP/m³ Luft kolorimetrisch erfaßt werden. Direkten Bezug auf die Raumluft-Belastung mit PCP nehmen die Arbeiten von Böttcher und Kossatz (1978), Gebefügi und Parlar (1978), Aurand (1979), Krause und Englert (1980) sowie die Arbeiten

von Dahms und Metzner (1979) und Huber (1980). Die beiden zuletzt genannten Publikationen können als maßgeblich für die Analyse des PCP nach Adsorption aus der Raumluft angesehen werden. Es konnte noch 1 μg/m³ Luft erfaßt werden. Neueste Arbeiten aus den USA berichten über die PCP-Abgabe aus behandeltem Holz unter Berücksichtigung des Lösungsmittelseinflusses (L.L. Ingram, G.D. McGinnis, G. Jasperse, L.R. Gjovik 1981), wobei sich herausstellte, daß bestimmte Lösungsmittel oder Lösungsmittel-Gemische die Wirkstoff-Abgabe verstärken aber auch verringern können.

### 2.2 &-Hexachlorcyclohexan

Abgesehen von den bereits im Abschnitt über das PCP genannten Arbeiten von Deters sowie Morgan und Purslow behandeln auch die Ausführungen von Kühne (1966) und von Petrowitz (1966) die Verluste von F-HCH (Lindan) aus behandeltem Holz. Dabei ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen biologisch und chemisch ermittelten Wirkstoff-Mengen.

Daneben sind wiederum eine Reihe von Publikationen anzuführen, die Verfahren zur Analyse von &-HCH in der Luft beschreiben. So bestimmten Hornstein und Sullivan (1953) sowie später I. Grigorescu und L. Bengeanu (1967) Lindan auf kolorimetrischem Wege. Auch die in diesem Zusammenhang weniger empfindliche Methode einer Chlor-Bestimmung mit Silbernitrat wird beschrieben (M.D. Babina, 1954). Neben der Infrarot-Spektroskopie (P.E. Braid u. J. Le Boeuf 1957) werden besonders auch chromatographische Analysen des Lindan-Gehaltes in der Luft beschrieben. Dabei setzt Voronkina (1968) die Papier-Chromatographie gekoppelt mit nephelometrischen Messungen ein, während Klisenko und Yurkova (1968) sowie Uporova (1969) die Dünnschicht-Chromatographie anwenden. Messungen mit Hilfe der Gaschromatographie führten Abbott und Mitarbeiter (1966) sowie Sherma und Shafik (1975) durch. Nach gaschromatographischer Trennung lassen sich mit einem Elektronen-Einfang-Detektor noch 2 ng/m³ Luft erfassen.

#### 2.3 Tributylzinnoxid (TBTO)

Die Bestimmung kleiner Mengen von TBTO in der Luft erfordert einen hohen apparativen Aufwand. Jeltes (1969) beschreibt ein Verfahren, bei dem das TBTO entweder nach Extraktion aus einem Filter mittels Atomabsorptions-Spektroskopie oder mit Hilfe der Pyrolyse-Gas-Chromatographie bestimmt wird. Mit diesen Verfahren lassen sich 0,1 mg TBTO/m³ Luft erfassen. Wesentlich empfindlicher ist eine von Zimmerli und Zimmermann (1980) beschriebene Methode, bei der n-Butylzinn-Verbindungen an Chromosorb 102 adsorbiert, mit HCl-haltigem Diethylether desorbiert und nach gaschromatographischer Trennung mit einem zinnspezifischen flammenphotometrischen Detektor bestimmt worden. Wird 1 m³ Luft durch die Adsorptionsvorrichtung gesaugt, so lassen sich noch Konzentrationen von 0,05  $\mu \rm g/m^3$  n-Butylzinn-Verbindungen (Tetra-, Tri-, Di-) bestimmen.

### 3. Durchführung der Untersuchungen

#### 3.1 Kennzeichnung möglicher Versuchsmethoden

Zur Ermittlung der Wirkstoff-Abgabe aus behandeltem Holz sind verschiedene Wege denkbar, indem entweder ein der Praxis entsprechender Versuchsraum, welcher eine behandelte Holzfläche bestimmter Abmessung enthält, zur Messung der an die Raumluft abgegebenen Wirkstoffe dient, oder aber es wird anhand von Modellversuchen eine Wirkstoffmenge aus der Luft oder aus dem Rückstand im Holz als Richtwert für eine praxisgerechte Beurteilung ermittelt. Bei derartigen Modellversuchen können wiederum zwei Wege beschritten werden: Im ersten Fall wird eine bestimmte Menge behandelten Holzes einem genau definierten Luftstrom ausgesetzt, die dabei aus dem Holz abgegebenen Wirkstoffe aufgefangen und analysiert. Im anderen Fall wird die im Holz verbleibende Wirkstoffmenge in festgelegten Zeitabschnitten bestimmt und so der als Differenzbetrag auftretende Wirkstoff-Verlust an die Raumluft ermittelt. Zu diesem Verfahren liegen im Hinblick auf die im Holz verbleibenden Wirkstoffmengen einzelne Angaben in der Literatur vor, weil die Frage der Beständigkeit von Wirkstoffen im Holz von allgemeiner Bedeutung für den Holzschutz ist (Petrowitz 1967).

Das zuerst genannte Verfahren, bei dem Messungen in Versuchsräumen vorgenommen werden, verbietet sich weger des großen Raumbedarfs für systematische Reihenuntersuchungen und kann nur für gezielte Einzelversuche herangezogen werden. Es sind allerdings Pentachlorphenol-Konzentrationen in der Luft bewohnter Räume ermittelt worden (Aurand 1979, Dahms u. Metzner 1979), die zunächst als Richtwerte dienen können. Einschränkend muß aber auch festgestellt werden, daß ein Vergleich von Messungen der Raumluftbelastung durch Holzschutzmittel-Wirkstoffe erhebliche Differenzen der ermittelten Konzentrationswerte aufzeigt (Böttcher u. Kossatz 1978, Gebefügi u. Parlar 1978).

Für eine allgemeine Beurteilung sollten besser Untersuchungen in Versuchsapparaturen kleiner Abmessungen vorgenommen werden, wie sie z.B. von mehreren Autoren unter Benutzung eines Systems mit durchströmender Luft, das als dynamisches System bezeichnet werden kann, beschrieben worden sind (Morgan u. Purslow, 1973; Huber 1980). Es kann aber auch ein System ohne Luftdurchsatz, d.h. ein statisches System Anwendung finden, wie es bereits Deters (1962) für Studien über das Verdunstungsverhalten öliger Holzschutzmittel und Becker und Berghoff (1963, 1966, 1968) für die Fluorwasserstoff-Abgabe aus behandeltem Holz eingesetzt haben. Dabei ist jeweils nach verschiedenen Zeiten die im Holz verbliebene Wirkstoff-Menge analytisch bestimmt worden. Ebenfalls auf derartige Rückstandsanalysen stützten sich vergleichende biologische und chemische Untersuchungen zum quantitativen Nachweis von Kontaktinsektiziden in öligen Holzschutzmitteln, die zu gut übereinstimmenden Ergebnissen führten (Kühne 1966; Petrowitz 1966).

Die guten Ergebnisse und die Erfahrungen bei der entsprechenden Versuchsdurchführung ließen es zweckmäßig erscheinen, ein rationelles und kostengünstiges Verfahren basierend auf Analysen der verbliebenen Wirkstoff-Menge im Holz zu entwickeln. Außerdem war zum Zeitpunkt der Versuchsplanung kein geeignetes Verfahren zur quantitativen und reproduzierbaren Adsorption von verschiedenen Kontaktinsektiziden aus
der Reihe der chlorierten Kohlenwasserstoffe, wie Hexachlorcyclohexan oder Dichlofluanid bekannt. Vorversuche mit
Aktivkohle und bestimmten Kieselgelen verliefen unbefriedigend, weil entweder die Wirkstoffe nur unvollständig aus der
Luft adsorbiert werden konnten oder weil die Desorption
nicht quantitativ verlief.

### 3.2 Beschreibung der Versuchsdurchführung

Die experimentelle Durchführung erfolgte in Glasgefäßen ohne Luftumwälzung mit einem Volumen von 0,025 m³, die in klimatisierten Räumen aufgestellt waren. Zur Regulierung der relativen Luftfeuchtigkeit in den geschlossenen Systemen dienten gesättigte wässerige Lösungen mit viel Bodenkörper der Salze Natriumcarbonat (93 % rel. Luftfeuchtigkeit), Ammoniumnitrat (65 % rel. Luftfeuchtigkeit) und Calciumehlorid (35 % rel. Luftfeuchtigkeit).

Die für die Versuche eingesetzten Holzproben bestanden aus Kiefern-Splintholz (Pinus silvestris) bzw. aus Fichtenholz (Picea abies) und hatten die Abmessungen 10 cm x 5 cm x 2 cm. Sie entsprachen damit den Probebrettchen gemäß DIN 52 162 "Prüfung des Eindringvermögens von Holzschutzmitteln". Nach dieser Norm sind auch die Anstriche mit dem jeweiligen Präparat vorgenommen worden, wobei das Aufbringen mit einem Pinsel möglichst gleichmäßig erfolgte und dabei darauf geachtet wurde, daß keine Flüssigkeit über die Kanten ablief, was allerdings nicht immer, besonders bei Fichtenholz, vermeidbar war.

Als Modell-Holzschutzmittel dienten Lösungen von Pentachlor-phenol, Fungamin, Endosulfan und y-Hexachlorcyclohexan in einem Mineralöl (Shellsol AB), das auch bei der industriellen Produktion von Holzschutzmitteln Bedeutung besitzt.

Die Probennahme für die Wirkstoff-Bestimmungen erfolgte aus den Holzbrettchen an den in Bild 1 durch Strichelung gekenn-

zeichneten Stellen, wobei die Proben mit den Nummern 1 bis 5 versehen wurden. Diese Proben sind in allen Fällen entnommen worden, doch einige Male sind deren Verbrennungen nach Schöniger unvollständig gewesen, so daß in den Tabellen nicht immer die gleiche Anzahl von Analysen-Werten enthalten ist. Jeweils die Mittelwerte einer Tabelle ergeben einen Kurvenpunkt. Wegen der sich daraus ergebenden Vielzahl von Analysen mußten die Kurven mit einer begrenzten Zahl von Kurvenpunkten gezeichnet werden.

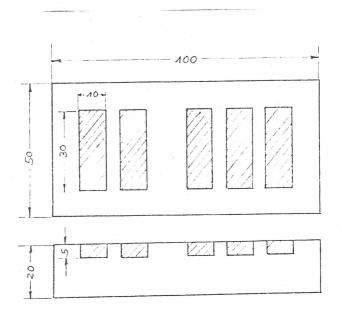


Bild 1 Lage und Abmessungen der Analysenproben

Durch Analysen von unbehandeltem Holz wurde sichergestellt, daß kein Chlor in den Holzbrettchen enthalten war. Ebenso wurde bei den behandelten Fichtenhölzern kein Wirkstoff tiefer als 5 mm unter der Anstrichfläche nachgewiesen. Lediglich beim Kiefernholz wurden die Proben 10 mm tief entnommen, um den Wirkstoff quantitativ zu erfassen.

Die Proben wurden zur Chlor-Bestimmung zunächst nach Schöniger in einem mit Sauerstoff gefüllten Kolben verbrannt, der außerdem eine Alkalihydroxyd-Lösung als Absorptionsflüssigkeit enthielt. Anschließend wurde mit eingestellter Silbernitrat-Lösung potentiometrisch titriert.

Bezogen auf die in handelsüblichen Präparaten enthaltenen Dichlofluanid-Mengen erwies sich das Analysen-Verfahren als nicht empfindlich genug. Bei den Versuchsreihen zur Bestimmung der Temperatur-Abhängigkeit sind dann auch behandelte Proben der Abmessungen 2 cm x 5 cm x 2 cm aus den Normbrett-chen herausgeschnitten worden und in 12 Einzelverbrennungen für die Analyse aufgearbeitet worden.

### 4. Ergebrisse der Untersuchungen

Wie bereits eingangs gesagt, war es das Ziel der Untersuchungen, die Menge an Wirkstoffen, die aus Holzschutzmittel-behandelten Hölzern an die Raumluft abgegeben wird, zu ermitteln. Daneben war es aber ebenso wichtig, den Einfluß verschiedener, diesen Vorgang beeinflussender Faktoren näher zu erfassen. Dazu zählen besonders die Holzart, die Temperatur, die relative Luftfeuchtigkeit und bestimmte Holzschutzmittel-Bestandteile wie beispielsweise Alkyd-Harze. Im Rahmen der Untersuchungen mit Pentachlorphenol sind diese Faktoren als Parameter berücksichtigt worden. Die Mehrzahl der Untersuchungen ist mit Fichtenholz durchgeführt worden, das bekanntlich im Vergleich zu Kiefernsplintholz schwer tränkbar ist, andererseits aber häufig eingesetzt wird.

Die im einzelnen ermittelten Analysenwerte sind in den Tabellen 1 a - 7 b zusammengefaßt. Die Differenzen in der Spalte "Chlor-Menge (mg)-aufgebracht" ergeben sich aus geringfügigen Abweichungen der Probenabmessungen bei der Probenentnahme. Bei der Berechnung der aufgebrachten Menge ist gleichmäßige Wirkstoff-Verteilung zugrunde gelegt worden.

# 4.1 Pentachlorphenol

In einer Reihe von öligen Holzschutzmitteln ist Pentachlorphenol (PCP) als Fungizid enthalten. Solche Präparate dürfen neuerdings nicht mehr in Innenräumen, die zum dauernden Aufenthalt von Menschen bestimmt sind, angewandt werden.

Pentachlorphenol

Nach Messungen von Zimmerli (Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern) beträgt die Sättigungsdampfdichte von PCP bei

20° C 216 ± 29 μg/m³ Luft

und bei

33° C 1270  $\pm$  110  $\mu$ g/m³ Luft

Als MAK-Wert für PCP werden 500  $\mu g/m^3$  Luft (DFG 1978) angegeben.

#### 4.1.1 PCP-Abgabe in Abhängigkeit von der Tiefen-Verteilung

Für diese Untersuchungen wurden Fichtenholz- bzw. Kiefernsplintholz-Brettchen, deren unterschiedliche Tränkbarkeit
sich mittelbar auf die Tiefen-Verteilung auswirkt, mit
Abmessungen gemäß Bild 1 jeweils mit einer 150 g/m² entsprechenden Menge der als Holzschutzmittel bezeichneten
Wirkstofflösung angestrichen, die 5 % PCP enthielt. Nach
verschiedenen Zeiten ist dann die Abgabe von PCP durch
Rückstandsanalysen bestimmt worden (Tabellen 2 a/b u. 6 a/b).
Die Ergebnisse sind in Bild 2 graphisch dargestellt und
führten erwartungsgemäß zu beachtlichen Unterschieden.

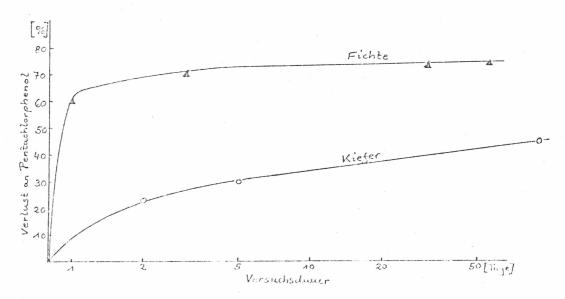


Bild 2 PCP-Verluste in Abhängigkeit von der durch die Holzart bedingten Tiefen-Verteilung

Infolge des guten Eindringvermögens des Holzschutzmittels und einer dadurch bedingten besseren Wirkstoff-Verteilung in Kiefernsplintholz sind in der Anfangsphase die Verdunstungsverluste wesentlich geringer als bei Fichtenholz, so daß die Kurve einen flachen Verlauf nimmt. Das schlechte Eindringvermögen in Fichtenholz führt zur Wirkstoff-Anreicherungen im Oberflächenbereich, was bereits im Verlauf des ersten Tages zu einer schnellen Wirkstoff-Abgabe und damit zu einem steilen Kurvenanstieg führt. Als unwahrscheinlich hoch müssen allerdings die Wirkstoff-Verluste, die schon nach wenigen Tagen über 70 % betragen, angesehen werden. Immerhin stehen sie aber im Einklang mit den Ergebnissen von Deters, der die Verluste an PCP aus behandeltem Fichtenholz ebenfalls mittels Rückstandsanalyse bestimmte und mehrere handelsübliche Holzschutzmittel bei den Versuchen berücksichtige (Bild 3).

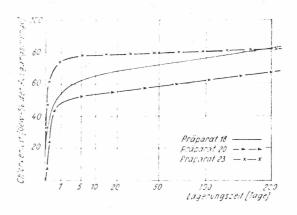


Bild 3 Chlorverluste mit mehreren Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemischen behandelter Fichtenholzproben bei Lagerung im Klimaraum (20° C/65 % rel. F.) (nach R. Deters)

Von dem im Holzschutzmittel "18" beispielsweise enthaltenen PCP waren im Holz nach dem 1. Tag noch 50 %, nach dem 5. Tag noch 40 % und nach einem halben Jahr nur noch 20 % der eingebrachten Menge verblieben.

Vergleicht man die PCP-Verluste aus Kiefernsplint- bzw. Fichtenholz, so zeigt sich, daß aus dem Kiefernholz nach 21 Tagen nur halb so viel PCP an die Raumluft wie aus Fichtenholz abgegeben wird.

# 4.1.2 PCP-Abgabe in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit

Der Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit ist mit der gleichen, unter 4.1.1 genannten Wirkstoff-Lösung und Fichtenholz untersucht worden (Tabellen 1 a - 3 b). Die Temperatur betrug bei den Versuchen 20° C, während die relative Luftfeuchtigkeit bei 35 %, 65 % und 93 % lag.

Die graphische Darstellung der Ergebnisse ergab dicht beieinander liegende Kurven (Bild 4), die, zumindest für Fichtenholz, keine große Abhängigkeit der Wirkstoff-Abgabe von der relativen Luftfeuchtigkeit erkennen lassen.

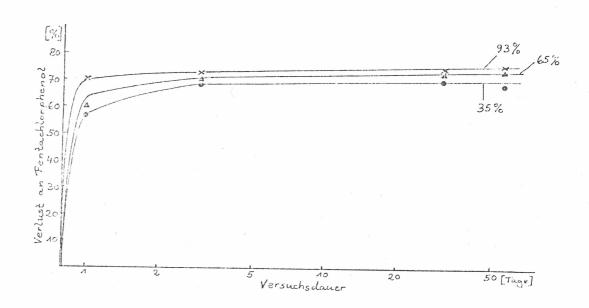
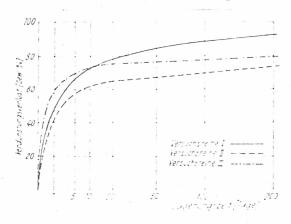


Bild 4 Abhängigkeit der PCP-Verluste von der rel. Luftfeuchtigkeit bei Fichtenholz

Auch dieses Ergebnis deckt sich mit den von Deters gemachten Erfahrungen, wie aus den Bildern 5 a und 5 b ersichtlich ist, wo die verschiedenen Versuchsreihen bei unterschied-lichen Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten durchgeführt wurden:

Versuchsreihe I: im Klimaraum bei 20° C und 65 % rel. Luftfeuchtigkeit Versuchsreihe II: in einem kleinen abgeschlossenen Raum bei ca. 90 % rel. Luftfeuchtigkeit. Die Temperatur betrug im Mittel 12° C.

Versuchsreihe III: unter dem Dach einer Holzbaracke, deren Temperatur und Luftfeuchtigkeit mit denen eines Dachbodens vergleichbar sind. Die mittleren Tagestemperaturen lagen zwischen 17° C und 0° C, die rel. Luftfeuchtigkeit betrug 80 ± 10 %.



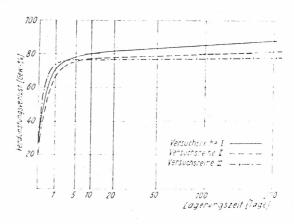


Bild 5 a und 5 b Verdunstungsverluste mit Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemischen behandelter Holzproben bei Lagerung unter
verschiedenen klimatischen Bedingungen (nach R. Deters)

Als Beispiele sind die in Bild 3 aufgeführten Präparate "18" (Bild 5 a) und "20" (Bild 5 b) ausgewählt worden.

### 4.1.3 PCP-Abgabe in Abhängigkeit von der Temperatur

Aufgrund bisheriger Erfahrungen war zu erwarten, daß sich der Einfluß der Temperatur auf die Wirkstoff-Abgabe, besonders auch auf die Abgabe von PCP aus behandeltem Holz, deutlich bemerkbar macht. In diesem Zusammenhang durchgeführte Versuchsreihen sind mit Probekörpern geänderter Abmessungen (5 cm x 2 cm x 2 cm) durchgeführt worden. Mit diesen Holzproben war eine Total-Chloranalyse durch Summierung von je 12 Einzelverbrennungen nach Schöniger möglich. Die dadurch entstehende große Zahl von Einzelbestimmungen zwang allerdings dazu, das Untersuchungsprogramm zu begrenzen.

Bei den Versuchen ergaben sich überraschenderweise Verluste an PCP aus Fichtenholz, die deutlich unter den Werten aus den Brettchenproben (s. Abschnitt 4.1.1) lagen (Bild 6) und sich folglich auch von den Werten von Deters unterschieden, dessen Probenahme besonders auch bezüglich der Lage der Proben mit der im Bild 1 dargestellten vergleichbar ist.

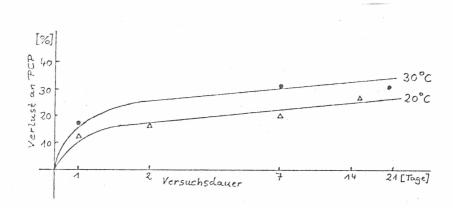


Bild 6 Abhängigkeit der PCP-Verluste von der Temperatur

Diese gefundenen Werte liegen jetzt im Bereich der von Morgan und Purslow bei grundverschiedener Versuchskonzeption erhaltenen Analysenergebnisse und stimmen weiterhin mit Erfahrungswerten der Industrie überein.

Erwartungsgemäß traten bei höherer Temperatur größere Wirkstoff-Verluste auf.

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse aus diesen Versuchsreihen mit einer Total-Chloranalyse und der Ergebnisse aus Mittelwerten der Analysen nach einer Probenahme entsprechend Bild 1 zeigt deutlich den Einfluß der Probenbeschaffenheit und -aufarbeitung. Allerdings wirken sich diese viel mehr auf die Größe der Wirkstoff-Verluste in der Anfangsphase aus und weniger auf die spätere Wirkstoff-Abgabe an die Raumluft, wie noch gezeigt werden soll. Weitere Versuche, besonders auch mit anderen Wirkstoffen, sind nach der ursprünglich gewählten Art und Weise der Probenahme (siehe Bild 1) ausgeführt worden, um bessere Vergleichsmöglichkeiten zu haben.

#### 4.1.4 Der Einfluß von Alkyd-Harzen auf die PCP-Abgabe

Eine Reihe von Holzschutzmitteln und Lasuren enthalten unterschiedliche Mengen an Alkyd-Harzen, die im Holz nach Abdunsten des Lösungsmittels mehr oder weniger aushärten. Sie wirken verdunstungshemmend auf die im Holzschutzmittel enthaltenen Wirkstoffe. Bei
unseren Versuchen haben wir mit einem Zusatz von 15 % Alkyd-Harz
neben 5 % PCP einen verhältnismäßig hohen Anteil von Alkyd-Harz im
Holzschutzmittel gewählt, um den zu erwartenden Effekt besser erkennen zu können. Die Versuche wurden wiederum bei 20° C und 65 %
rel. Luftfeuchtigkeit durchgeführt (Tabellen 5a u. 5b). Die graphische
Darstellung der Ergebnisse im Bild 7 zeigt deutlich eine niedrigere
Wirkstoff-Abgabe bei Anwesenheit von Alkyd-Harz.

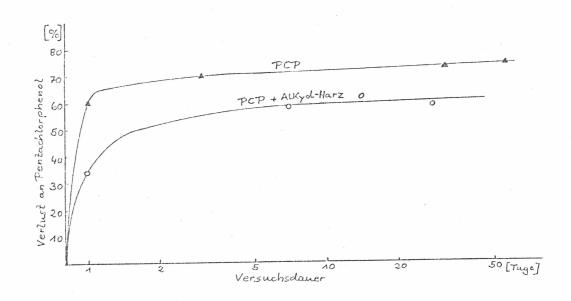


Bild 7 Der Einfluß von Alkyd-Harz auf die PCP-Verluste

Darüber hinaus ist die Tendenz erkennbar, daß bei dem hohen Anteil an Alkyd-Harz keine PCP-Abgabe aus dem behandelten Holz nach einer gewissen Versuchsdauer mehr nachweisbar ist. Bei vergleichbaren Versuchen fand Deters nach Zusatz von 8 % Alkyd-Harz zu einer Lösung von 4 % PCP in einem Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Tetralin (9 + 1) einen ähnlichen verdunstungshemmenden Effekt, jedoch war nach 200 Tagen Versuchsdauer die Wirkstoff-Abgabe noch nicht zum Stillstand gekommen. Das mag an der Wahl des Lösungsmittels und an dem um die Hälfte niedrigeren Anteil an Alkyd-Harz liegen (Bild 8).

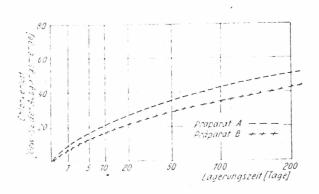


Bild 8 Wirkstoff-Verluste der Modellschutzmittel A und B aus behandeltem Holz
bei Lagerung im Klimaraum (20° C/65 %
rel. F.). Präparat B enthält 8 %
Alkyd-Harz (nach R. Deters)

An dieser Stelle sei bemerkt, daß bei zukünftigen Versuchen der Einfluß des Lösungsmittels auf die Wirkstoff-Verluste näher untersucht werden soll.

### 4.2 Fungamin

In neuerer Zeit wird ein unter der Handelsbezeichnung "Fungamin" bekanntes Produkt als Fungizid in öligen Holzschutzmitteln eingesetzt, das durch Umsetzung von PCP mit Dehydroabietylamin erhalten wird. Diese Umsetzung verläuft bei höherer Temperatur und das dabei entstehende Produkt ist nicht mehr kristallin wie PCP (Schmelzpunkt 191°C), sondern bildet mit dem viskosten Amin eine dem Bernstein vergleichbare spröde, harzartige Masse mit einem Erweichungspunkt von 104°C.

Dehydroabietylamin

Es besteht weiter die Möglichkeit, nach einem, von der Fa. Remmers-Chemie patentierten Verfahren, das PCP mit dem Amin und einem Alkyd-Harz gleichzeitig umzusetzen. Dieser Prozeß, der schon bei einer Temperatur von 60° C abläuft, liefert ein Addukt von ähnlicher Beschaffenheit wie das Fungamin. Von Vorteil ist die niedrigere Reaktionstemperatur, da neben einer Energieeinsparung vor allen Dingen PCP-Verluste vermieden werden, die wegen der mit steigender Temperatur zunehmenden Flüchtigkeit des PCP entstehen können.

Bei unseren Versuchen fanden wir, daß das Addukt in Lösung und im Holz in seine Bestandteile zerfällt, so daß beispielsweise bei der dünnschichtchromatographischen Analyse (Bild 9) wieder PCP nachweisbar ist.

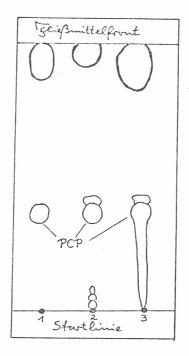


Bild 9 Dünnschichtchromatographie von Fungamin und PCP.

- 1. PCP in Mineralöl
- 2. Acetonextrakt von Fungamin aus Holz
- 3. Fungamin in Mineralöl

Die Dünnschichtchromatographie ist an Kieselgel mit dem Fließmittel Toluol durchgeführt worden. Zum Sichtbarmachen wurde das Chromatogramm mit 3,5,3',5'-Tetramethylbenzidin (0,2 % in Methanol) besprüht und 1 Stunde mit kurzwelligem UV-Licht bestrahlt.

Bei den Versuchen zur Ermittlung des Wirkstoff-Verlustes aus behandeltem Holz zeigte sich, daß die Verlust-Kurve von Fungamin der des PCP ähnelt, allerdings bei etwas niedrigeren Werten liegt (Tabellen 4a u. 4b). Im Laufe der Zeit wirkt dann das Alkyd-Harz verdunstungshemmend. Im Bild 10 sind die Verlust-Kurven graphisch dargestellt. Es ist bei den Versuchen mit einer 10 % Lösung von Fungamin in Shellsol AB gearbeitet worden.

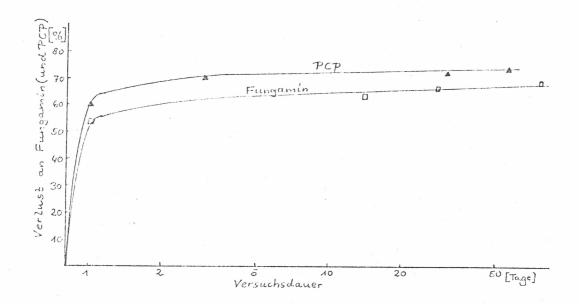


Bild 10 Verlust von Fungamin aus behandeltem Holz

Die zumindest in der Anfangsphase bestehende Ähnlichkeit der Verlust-Kurven wird erklärlich, wenn man an den dünnschichtchromatographisch nachgewiesenen Zerfall des Adduktes im Holz denkt.

## 4.3 Endosulfan

In den vergangenen Jahren hat Endosulfan als Insektizid in Holz-schutzmitteln zunehmend an Bedeutung gewonnen.

Das technische, in Holzschutzmitteln eingesetzte Produkt besteht zu 70 % aus  $\alpha$ -Endosulfan
und zu 30 % aus  $\beta$ -Endosulfan. Der
hohe Chlor-Gehalt im Molekül gestattet es, auch diese Verbindung
über die Schöniger-Verbrennung
analytisch zu bestimmen. Allerdings werden dabei die Isomeren
nicht getrennt, sondern als Summe
erfaßt.

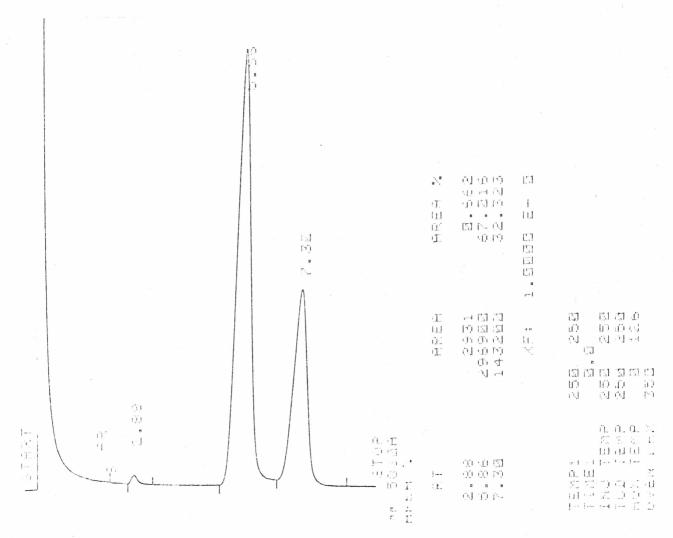


Bild 11 Gas-Chromatographie von Endosulfan

Die Abgabe von Endosulfan aus Fichtenholz-Brettchen ist wiederum bei 20° C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit untersucht worden.

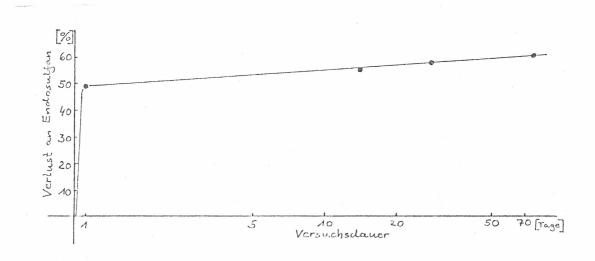


Bild 12 Endosulfan-Abgabe aus behandeltem Fichtenholz

Die in Bild 12 dargestellte Verlust-Kurve ähnelt der des PCPs, nur weist die Wirkstoff-Abgabe etwas niedrigere Werte auf. Bereits nach dem 1. Tag ist der größte Teil des aus dem behandelten Fichtenholzes entweichenden Endosulfans an die Raumluft abgegeben. Danach läuft die Kurve flach aus.

### 4.4 γ-Hexachlorcyclohexan

Anknüpfend an Versuche über Aufnahme, quantitative Verteilung und Verbleib von  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan ( $\gamma$ -HCH) in verschieden getrocknetem Kiefernholz (siehe Petrowitz, H.-J. u. G. Becker, Holz als Rohu. Werkstoff 32 (1974) S. 329-334) sind nachträglich die Analysen-Ergebnisse im Hinblick auf die

Wirkstoff-Abgabe aus dem behandelten Kiefernholz ausgewertet worden. Das Versuchsholz stammte von einer frisch gefällten Kiefer und war entweder kurz nach dem Fällen einer Kammertrocknung bei einer Temperatur von 110° C unterzogen worden oder aber war bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Hölzer wurden dann mit einer 0,1 %igen Lösung von Y-HCH in

γ-Hexachlorcyclohexan

Chloroform im Unterdruckverfahren nach DIN 52 165 getränkt. Sie wurden danach bei 20°C und 65 % rel. Luftfeuchtigkeit verschieden lange gelagert und anschließend analysiert.

Bild 13 zeigt die gefundenen  $\gamma\text{-HCH-Verluste}$ , die sich je nach Trocknungsart deutlich voneinander unterscheiden.

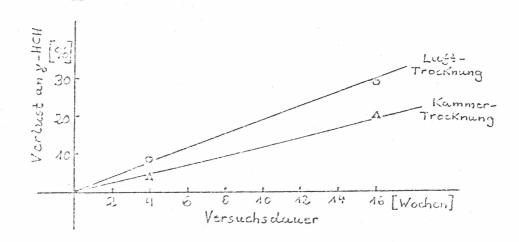


Bild 13 Verluste an  $\gamma$ -HCH aus behandeltem Kiefernsplintholz nach Lagerung bei 20° C und 65 % rel. Luftfeuchtigkeit

Vergleicht man diese graphische Darstellung mit Versuchsergebnissen von Morgan und Purslow (Bild 14), die den Verlust von  $\gamma$ -HCH aus Kiefernsplintholz mit Hilfe der von ihnen benutzten dynamischen Methode bestimmt haben, so lassen sich deutliche Unterschiede, die besonders in der Anfangsphase auftreten, feststellen.

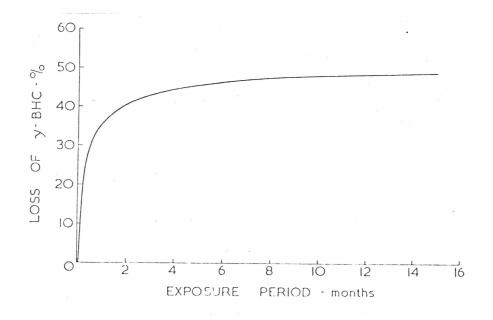


Bild 14 Verlust von  $\gamma$ -HCH aus behandeltem Kiefernsplintholz (nach Morgan und Purslow)

Das Holz war bei diesen Versuchen durch Tauchen mit einer 2,5 %igen Lösung von Y-HCH in Shellsol-E behandelt worden. Bei unseren Versuchen dagegen wurde der Wirkstoff in Chloroform gelöst (0,1 %) und im Unterdruck-Verfahren (nach DIN 52 165) in das Holz eingebracht. Bei vergleichenden Untersuchungen ist, wie diese Gegenüberstellung zeigt, das Einbringverfahren und das für den Wirkstoff verwendete Lösungsmittel konstant zu halten. Natürlich sollte auch das gewählte Verfahren zur Bestimmung der Wirkstoff-Verluste übereinstimmen.

# 5. Beurteilung der Ergebnisse

Bei der Betrachtung der Analysen-Ergebnisse in den Tabellen fallen die starken Streuungen der Einzelwerte auf, die nicht im gewählten Analysen-Verfahren begründet sind, sondern sich durch die ungleichmäßige Wirkstoff-Verteilung im Holz ergeben. Berechnet man die Standardabweichungen (S) und berücksichtigt, daß 90 % der Werte einer Meßreihe in einem Bereich liegen sollen, der  $\overline{\rm M}$  ± 2s entspricht, so ergibt sich allerdings ein etwas günstigeres Bild.

Weiterhin kann eine Beurteilung der Analysen-Ergebnisse aufgrund des "Variations-Koeffizienten" erfolgen. Diese Größe ist jedoch vom gefundenen Mittelwert abhängig. Chemische Analysenverfahren hoher Präzision haben Variations-koeffizienten von 0,1 - 1 %, Routineverfahren liegen zwischen 1 und 5 %, in Ausnahmefällen bei 10 %. Die Variations-koeffizienten der vorliegenden Bestimmungen, die sich auf die gesamte Versuchsdurchführung und nicht allein auf das Analysenverfahren beziehen, liegen vielfach über 10 %, so daß man das gesamte Verfahren als zu ungenau ansehen muß.

Es stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, warum die bei den hier beschriebenen Versuchen ermittelten PCP-Ver-luste so stark voneinander abweichen. Das gilt sowohl für die Streuungen innerhalb der in den Tabellen zusammenge-faßten Analysenwerte, als auch für den Vergleich der Ergebnisse, gewonnen aus Analysen nach einer Probenahme gemäß

Abbildung 1 und solchen nach Analysen eines zunächst in 12 Einzelproben aufgeteilten Brettchenabschnittes und anschließender Summierung der erhaltenen Einzelwerte zu einem Gesamtwert.

Es sei nochmals betont, daß die Streuungen nicht durch das gewählte Analysenverfahren bedingt sind. Vielmehr ist der Grund in Ungleichmäßigkeiten der Wirkstoff-Verteilung nach dem Anstrich der Holzbrettchen zu suchen, die sich bei Eindringtiefen-Bestimmungen des Trägeröles nicht bemerkbar machen, wohl aber zu differierenden Wirkstoff-Gehalten auch benachbarter Proben führen. Hinzu kommt noch, daß beim Anstrich etwas von dem Holzschutzmittel von der Anstrichfläche aus über die Holzkanten ablaufen kann, so daß an entsprechenden Stellen der Anstrichfläche eine Wirkstoff-Verarmung auftritt, während Außenbereiche tiefer liegender Schichten vom Wirkstoff erfaßt werden.

Diese Annahme findet ihre Bestätigung beim Betrachten von 12 Einzelwerten aus einem, 2 cm von der Hirnfläche entfernt entnommenen Fichtenholz-Probeabschnitt, der als Beispiel ausgewählt worden ist. Nach einer 14tägigen Lagerung bei 20° C enthielten die einzelnen Proben folgende PCP-Mengen:

0,70 mg 0,83 mg	0,53 mg	0,60 mg	Oberflächen- Schicht bis 6 mm tief
0,14 mg	0,07 mg	0,09 mg	Mittel-Schicht 7 - 13 mm tief
Spuren Spuren	Spuren	Spuren	Unter-Schicht 14 - 20 mm tief

Die mit einem Strich verbundenen Zahlenpaare gehören zu hintereinander (in Faserrichtung) liegenden Proben. Man erkennt deutlich die unterschiedlichen PCP-Mengen in den benachbarten Proben der behandelten Oberflächen-Schicht. Die PCP-Gehalte der Mittel-Schicht ergeben sich durch das Eindringen des Wirkstoffes über die jeweilige Außenkante, da PCP in Fichtenholz allgemein keine Eindringtiefen von 6 mm erreicht. Hier ist auch ein deutlicher Zusammenhang der benachbarten Proben aus der Oberflächen- und Mittel-Schicht erkennbar.

Aus diesem Beispiel kann man folgern, daß eine Probenahme entsprechend der Abbildung 1 zwangsläufig als Folge der kaum zu vermeidbaren unterschiedlichen Schutzmittel-Verteilung zu den beobachteten Streuungen führen muß. Auch die unwahrscheinlich hohen, bei 70 % liegenden Wirkstoff-Verluste müssen auf Verteilungsunterschiede zurückgeführt werden, die durch die Art der gewählten Probenahme nicht ausgleichbar sind. Demgegenüber deuten die in der Größenordnung von 30 % liegenden Wirkstoff-Verluste darauf hin, daß die vollständige Analyse einer 2 cm breiten Querschnittsprobe Verteilungs-Unterschiede ausgleicht. Andererseits verbietet aber der große Arbeitsaufwand der sich dabei ergebenden 12 Einzelbestimmungen für einen einzigen Meßpunkt den Einsatz dieses Vorgehens. Aus diesem Grunde muß im Rahmen der vorliegenden Aufgabenstellung von dem Verfahren der Rückstandsanalytik mit anschließender Umrechnung auf die Wirkstoff-Abgabe an die Raumluft Abstand gewonnen werden.

Die Auswertung der vorliegenden Analysenergebnisse auf graphischem Wege führte immerhin zu Ergebnissen, die mit Messungen aus der Praxis vergleichbar sind. Als Beispiel, wie man sich eine Auswertung denken könnte, soll der PCP-Verlust aus Fichtenholz bei 20°C und 65 % relativer Luft-feuchtigkeit dienen, der mit dem 3. Tag nach Versuchsanfang beginnend, im halblogarithmischen System mit linear aufgetragener %-Angabe des Wirkstoff-Verlustes zu zeichnen ist. Durch die Punkte läßt sich eine Gerade legen, an der als Differenzbeträge ( $\Delta$ ) die Wirkstoff-Verluste in bestimmten

Zeitabschnitten abgelesen werden können. Ausgehend von einer Aufbringmenge von 100 g Holzschutzmittel mit 5 g PCP je m² ergibt sich zwischen dem 10. und 20. Tag ein Verlust von 0,6 % PCP (5 g = 100 %) entsprechend 30 mg PCP in 10 Tagen. Das bedeutet, daß an einem Tag 3000  $\mu g$  je  $m^2$  Holzoberfläche an die Raumluft abgegeben werden. Bei 24maligem Luftwechsel pro Tag beträgt dann die stündliche Raumluftbelastung 125 µg PCP. (Ein stündlicher Luftwechsel wird als Erfahrungswert in Wohnräumen als Richtwert vorausgesetzt. Bei besonders dicht abgeschlossenen Räumen kann allerdings ein geringerer Luftwechsel auftreten.) Berücksichtigt man weiterhin bei dieser Berechnung das Verhältnis von behandelter Fläche zum umgebenden Raum und setzt für  $\frac{m^2}{m^3}$  = 1, so gilt als Wert 125 µg PCP/m³. Dieses Flächen/Raum-Verhältnis ist zu erwarten, wenn mehrere Wände eines Raumes mit behandeltem Holz verkleidet sind. Ein realistischeres Fläche/Raum-Verhältnis ist  $\frac{m^2}{m^3}$  = 0,5. Hierbei ergibt sich eine Wirkstoff-Konzentration von etwa 60  $\mu$ g PCP/m³ in der Raumluft.

Stellt man die gleiche Betrachtung für den Zeitabschnitt zwischen dem 40. und 50. Tag an, so ergibt sich ein Differenzbetrag  $\triangle = 0.2$ %. Das entspricht bei  $\frac{m^2}{m^3} = 1$  etwa 40 µg/m³ Raumluft oder bei  $\frac{m^2}{m^3} = 0.5$  von etwa 20 µg/m³ Raumluft. Diese Werte liegen in der Größenordnung, die beispielsweise auch in der Praxis einige Wochen nach der Behandlung des Holzes gemessen wurden.

Immerhin erfordert das soeben skizzierte Vorgehen eine Vielzahl von Analysen, die, nach den gesammelten Erfahrungen, stark streuen, so daß zukünftig besser eine Wirkstoff-Bestimmung aus der Luft erfolgen sollte. Das Verfahren der Rückstandsanalyse könnte jedoch mit einigen Verbesserungen bei Spezialfällen Anwendung finden.

Im Hinblick auf den Werkvertrag kann bezüglich der Literaturstudie festgestellt werden, daß zwar eine Reihe von Untersuchungen zur Frage der Analyse von Wirkstoffen in der Luft durchgeführt worden sind, aber noch kein allgemein anwendbares Prüf-Verfahren beschrieben worden ist. Wie in dem vorliegenden Bericht dargelegt, konnte dieses Ziel mit den eigenen Untersuchungen auch noch nicht erreicht werden. Dagegen konnten aber wichtige Erkenntnisse zu folgenden, im Werkvertrag aufgeführten Punkten gewonnen werden:

Abhängigkeit der Wirkstoff-Abgabe von

- der Temperatur
- der Luftfeuchtigkeit bei Fichtenholz
- der Tiefenverteilung des Wirkstoffes
- der Anwesenheit von Alkydharz

In Form von Modell-Holzschutzmitteln (Wirkstoff-Lösungen entsprechend handelsüblicher Produkte) sind dabei die Wirkstoffe

- Pentachlorphenol
- Fungamin
- Hexachlorcyclohexan und
- Endosulfan

berücksichtigt worden.

Bei zukünftigen Versuchsreihen zur Bestimmung der verbliebenen Wirkstoff-Menge wird allerdings die Gas-Chromatographie mit dem sehr empfindlichen Elektronen-Einfang-Detektor nach vorangegangener Extraktion eingesetzt werden. Auf diese Weise lassen sich die Probleme bei der Probenahme umgehen. Auch werden die Versuchsgefäße, in denen sich die behandelten Holzproben befinden, mit Luft durchströmt. Auf diese Weise ergibt sich zusätzlich Möglichkeit, die Wirkstoffe aus dem Luftstrom zu adsorbieren und mengenmäßig zu bestimmen.

Als Adsorptionsmittel für  $\gamma$ -HCH und Endosulfan soll dabei der inzwischen in den USA für ähnliche Zwecke eingesetzte Polyurethanschaum verwendet werden (Turner u. Glotfelty 1977), während PCP alkalisch ausgewaschen wird.

Die Bestimmung von Fluorwasserstoff in der Raumluft soll nach Adsorption in alkalischem Medium mit einer elektronenspezifischen Elektrode erfolgen.

#### 6. Zusammenfassung

Die Bestimmung der Abgabe von Holzschutzmittel-Wirkstoffen aus behandeltem Holz an die Raumluft kann entweder durch Messung der Wirkstoff-Konzentration in der Raumluft oder durch Analyse der verbliebenen Wirkstoff-Menge im Holz vorgenommen werden. In der vorliegenden Arbeit ist der zweite Weg besonders auch im Hinblick auf die Entwicklung einer einfach zu handhabenden Prüfeinrichtung gewählt worden.

Es zeigte sich bei diesen Versuchen, daß wichtige, die Wirkstoffabgabe beeinflussende Faktoren die Holzart (Eindringtiefe), die Temperatur und bestimmte Holzschutzmittel-Bestandteile (Alkyd-Harze) sind. Demgegenüber ist die rel. Luftfeuchte bei Fichtenholz nur von geringen Einfluß. Wie sich weiterhin bei den Versuchen herausstellte, ist auch die Art der Probenahme von Bedeutung. So ergab die Analyse von Proben (3 cm x 1 cm x 0,5 cm) entnommen aus Fichtenholz-Anstrichbrettchen (10 cm x 5 cm x 2 cm) nach 21 Tagen Versuchszeit einen PCP-Verlust von 70 %. Dagegen ermittelten wir bei der Total-Verbrennung von Fichtenholz-Klötzchen (2 cm x 2 cm x 5 cm) als Summe aus 12 Einzel-Verbrennungen nach Schöniger nur einen PCP-Verlust von 25 % nach gleicher Versuchsdauer. Die großen Unterschiede sind nicht auf Fehler bei der chemischen Analyse zurückzuführen, sondern ergeben sich aus Art und Lage der Proben in Abhängigkeit von der Schutzmittelverteilung.

Vergleicht man die PCP-Verluste aus Kiefern- bzw. Fichtenholz-Brettchen so zeigt sich, daß aus dem Kiefernholz nach 21 Tagen nur halb soviel PCP an die Raumluft als aus Fichtenholz abgegeben worden ist.

Der Einfluß der Temperatur konnte bei Versuchsreihen mit Fichtenholz-Klötzchen aufgezeigt werden. Nach 21 Tagen Versuchsdauer zeigten Klötzchen, die bei 30°C gelagert wurden etwa ein Drittel höhere PCP-Verluste als Klötzchen mit 20°C-Lagerung.

Auch das Pentachlorphenol-Derivat Fungamin ist in die Untersuchungen eingezogen worden. Die aus behandeltem Fichtenholz entweichenden Wirkstoff-Mengen liegen etwas unter den PCP-Mengen.

Enthält ein Holzschutzmittel neben PCP ein Alkyd-Harz (bei den hier beschriebenen Versuchen 15 %), so liegen die PCP-Verluste aus Fichtenholz-Brettchen etwa ein Fünftel unter den Werten ohne Alkydharz-Zusatz.

Ebenfalls an Fichtenholz-Brettchen ist die Wirkstoff-Abgabe von Endosulfan ermittelt worden. Sie betrug nach 4 Wochen Versuchsdauer 58 % und stieg in der Folgezeit nur noch geringfügig an.

Graphische Darstellungen der Analysenergebnisse ermöglichten es, beispielsweise PCP-Verluste in bestimmten Zeitabständen abzulesen, die unter Berücksichtigung des Luftwechsels und des Fläche/Raum-Verhältnisses zu gut übereinstimmenden Werten mit solchen aus Raumluft-Messungen führten. Wegen großer Streuungen der einzelnen Analysen-Werte, bedingt durch ungleichmäßige Wirkstoff-Verteilung im Holz, scheint das Verfahren für allgemeine Prüfzwecke aber doch weniger geeignet zu sein.

#### 7. Literatur

- Abott, D.C., R.B. Harrison, J. O'G. Tatton a. J. Thomson: Organochlorine pesticides in the atmosphere. Nature 211 (1966) 259 261
- Akisada, T.: Simultaneous determination of pentachlorophenol and tetrachlorophenol in air and wine. Japan Analyst  $\underline{14}$  (1965) 101 105
- Aurand, K.: Anwendung von PCP-haltigen Holzschutzmitteln in Wohnräumen. Mitt. d. Bundesgesundheitsamtes, Berlin 1979
- Babina, M.D.: Determination of benzene hexachloride in the air. Gigiena i Sanit. 1954, 52 53
- Becker, G. u. W. Berghoff: Die Fluorwasserstoff-Abgabe anorganischer Fluor-Verbindungen aus Holz. Holz als Rohu. Werkst. 21 (1963) 346 - 362
- Becker, G. u. W. Berghoff: Fluorwasserstoff-Abgabe bei Bichromat und Phosphat enthaltenden Holzschutz-Salzgemischen. Holz als Roh- u. Werkst. 24 (1966) 377 - 380
- Becker, G. u. W. Berghoff: Fluorwasserstoff-Abgabe verschiedener Hydrogenfluorid-Präparate aus Kiefern- und Fichtenbauholz zu unterschiedlichen Jahreszeiten. Holz als Rohu. Werkst. 26 (1968) 328 335
- Bencze, K.: A Spectrophotometric Method for determining Pentachlorophenol in Air. Analyst 88 (1963) 622 626
- Böttcher, P. u. G. Kossatz: Holzdeckenschalung mit pentachlorphenolhaltigem Holzschutzmittel. WKI-Mitt. 279, 1978
- Braid, P.E. a. J. LeBoeuf: Determination of trace amounts of lindane in air by infrared spectrophotometry. Anal. Chem. 29 (1957) 1625 1627
- Dahms, A. u. W. Metzner: Zur Analytik von Pentachlorphenol und Tetrachlorphenol in der Luft und im Urin. Holz als Roh- u. Werkst. 37 (1979) 341 344
- Deters, R.: Über das Verdunstungsverhalten und den Nachweis öliger Holzschutzmittel. Dissertation, Braunschweig 1962
- Gebefügi, I. u. H. Parlar: Zur Risikoabschätzung von Pentachlorphenol in der Umwelt. GSF-Bericht 0414, 1978
- Grigorescu, I. a. L. Bengeanu: Colorimetric determination of hexachlorocyclohexane in the atmosphere. Rev. Chem. (Bucharest) 18 (1967) 565 566
- Gromiec, J.: Determination of pentachlorophenol and its esters in air. Med. Pr. 27 (1976) 127 134

- Hornstein, I. a. W.N. Sullivan: Determination of lindane in air. Anal. Chem. 25 (1953) 496 498
- Huber, W.: Modellversuch zur Abschätzung der Raumluftbelastung durch Holzschutzmittel. Holz als Roh- u. Werkst.  $\underline{38}$  (1980) 135 137
- Ingram, L.L., G.D. McGinnis a. L.R. Gjovik: The Relative Amount of Pentachlorophenol Volatilization from Treated Wood. Proc. Amer. Wood-Pres. Assn. 1981
- Ingram, L.L., G.D. McGinnis, G. Jasperse a. L.R. Gjovik: The Effect of Solvent Systems on the Volatilization of Penta-chlorophenol from Treated Wood. Proc. Amer. Wood-Pres. Assn. 1981
- Jeltes, R.: Determination of bis(tributyltin)oxide in air by atomic absorption spectroscopy and pyrolysis gas chromatography. Ann. Occup. Hyg. 12 (1969) 203 207
- Klisenko, M.A. a. Z.F. Yurkova: Thin-layer chromatography determination of some chloroorganic pesticides in biological material, water and air. Khim. Sel. Khoz. <u>6</u> (1968) 593 595
- Klockow, D.: Discussion on air Sampling. Fresenius Z. Anal. Chem.  $\underline{282}$  (1976) 269 272
- Krause, Chr. u. N. Englert: Zur gesundheitlichen Bewertung pentachlorphenolhaltiger Holzschutzmittel in Wohnräumen. Holz als Roh- u. Werkst. 38 (1980) 429 432
- Kühne, H.: Erprobung eines quantitativen biologischen Nachweises von Kontaktinsektiziden in öligen Holzschutzmitteln. Mitt. Dt. Ges. F. Holzforsch. 53 (1966) 11 - 15
- Malygina, E.F. a. V.A. Tsendrovskaya: Determination of sodium pentachlorophenolate in air by thin-layer chromatography. Gig. Sanit. 1974, 71 72
- Morgan, J.W.W. a. D.F. Purslow: Volatile losses of wood preservatives. B.W.P.A. Annual Convention 1973, 1 20
- Petrowitz, H.-J.: Analyse von Wirkstoffen in öligen Holz-schutzmitteln. Mitt. Dt. Ges. f. Holzforsch. <u>53</u> (1966) 6 10
- Petrowitz, H.-J.: Über den Nachweis von Kontaktinsektiziden in öligen Holzschutzmitteln und in damit behandeltem Holz. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1876, Westdeutscher Verlag Köln und Opladen 1967

- Schöniger, W.: Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen in organischen Substanzen. Mikrochim. Acta 1955, 123 129
- Sherma, J. a.. T.M. Shafik: Multiclass, multiresidue analytical method for determining pesticide residues in air. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 3 (1975) 55 71
- Turner, B.C. a. D.E. Glotfelty: Field air Sampling of Pesticide Vapors with Polyurethane Foam. Anal. Chem. 49 (1977) 7 9
- Uporova, G.I.: Thin-layer chromatographic determination of DDT and hexachlorane in the air.
- Voronkina, T.M.: A paper chromatographic-nephelometric method for determining DDT and lindane in mixtures in the air. Gig. Sanit.  $\underline{33}$  (1968) 58 60
- Zimmerli, B. u. H. Zimmermann: Gas-chromatographische Bestimmung von Spuren von n-Butylzinnverbindungen (Tetra-, Tri-, Di-) in Luft. Fresenius Z. Anal. Chem. 304 (1980) 23 27

Wirkstoff: PCP Tabelle: 1 a

Holzart: Fichte

Klimabedingungen: 20° C/35 % rel. F.

Holz-Proben		1 - 1	Versuchs- dauer	Chlor-Menge (mg)		Wirkstoff- Verlust	
Serie	Nr.	Nr.	(Tage)	aufge- bracht	ge- funden	(%)	
24	07	2		1,65	0,73	55,6	
		4		1,63	0,59	63,8	
		5		1,64	0,69	57,9	
24	10	2		1,61	0,83	48,5	
		3	1	1,64	0,62	62,2	
	1 1 2	4		1,61	0,60	62,8	
		5	,	1,63	0,66	59,4	
24	11	1		1,63	0,67	59,0	
	3	4		1,62	0,64	60,5	
		5		1,62	0,89	45,2	
	Wirkst	off-Verlust	Standard	ert x = labweichur ons-Koeff:		57,5 ± 6,2 = 10,7 %	
24	01	1		1,55	0,54	65,1	
		2		1,72	0,56	67,5	
,		3	*.	1,56	0,33	78,8	
		4		1,72	0,44	74,4	
		5	3	1,56	0,52	66,6	
24	03	1		1,54	0,48	68,8	
		4		1,82	0,47	74,2	
		5		1,53	0,51	66,6	
24	0.5	1		1,59	0,58	63,4	
		*			2		
4	Wirkst	off-Verlust	: Mittelwe	rt x =		69,5	
Standardabweichung s = $\pm$ 5,							
		0	Variatio	ns-Koeffi	zient V =	7,4 %	

Wirkstoff: PCP Tabelle: 1 b

Holzart: Fichte

	Holz-I	1	Analysen- probe	Versuchs- dauer	Chlor-Me	1.	Wirkstoff- Verlust
	Serie	Nr.	Nr.	(Tage)	aufge- bracht	ge- funden	(%)
	24	02	2		1,80	0,44	75,5
	,		5		1,82	0,52	71,4
	24	04	1		1,83	0,59	67,8
			2		1,76	0,50	71,6
			3	31	1,78	0,45	74,7
			4		1,75	0,53	69,6
The state of the s	· ·		5	,	1,84	0,69	62,4
-	24	06	2		1,71	0,54	68,5
			3		1,78	0,50	71,8
			4		1,71	0,49	71,3
			5		1,84	0,59	67,9
The company of a particular description		Wirkst	off-Verlust		ert x = labweichur	ngs=	70,2 ± 3,6
				Variatio	ns-Koeffi	izient V =	= 5,1%
	24	08	2		1,79	0,54	69,9
			3		1,60	0,42	73,8
	*		4	,	1,82	0,64	64,8
	24	09	2		1,82	0,60	67,0
			3	56	1,61	0,46	71,5
			4		1,78	0,66	63,0
			5		1,63	0,60	63,1
	24	12	2		1,68	0,56	66,7
			3		1,52	0,46	67,7
			4		1,68	0,56	67,7
		Wirkst	off-Verlust	: Mittelwe	rt x =	. ,	67,5
					abweichun		± 3,5
	and affinity for the second of the second of the			Variatio	ns-Koeffi	zient V =	5,2 %

Tabelle: 2 a

Holzart: Fichte

Holz-Proben		Analysen- probe	Versuchs- dauer	Chlor-Me	nge (mg)	Wirkstoff- Verlust
Serie	Nr.	Nr.	(Tage)	aufge- bracht	ge- funden	(%)
23	80	1		1,72	0,80	53,6
		2		1,61	0,54	66,5
		5		1,75	0,60	65,6
23	10	1		1,79	0,95	47,0
		2	1	1,64	0,52	68,3
<i>j</i>		5		1,80	0,68	62,2
23	11	.1		1,73	0,77	55,6
		2		1,70	0,68	60,0
		3		1,74	0,60	65,5
*		4		1,99	0,88	55,7
	Wirkst	off-Verlust	Standard	ert x = labweichur ons-Koeff	_	-
23	01	1		1,68	0,54	67 <b>,</b> 9
		2		1,73	0,43	75,2
		3		1,68	0,41	75,6
		5		1,68	0,53	68,5
23	05	1		1,68	0,65	61,4
		2	3	1,71	0,46	73,1
		4		1,76	0,52	70,4
		5		1,68	0,66	66,7
23	06	2		1,74	0,41	76,5
		5		1,72	0,52	69,8
	Wirkst	off-Verlust	Standard	rt x = abweichun ns-Koeffi		70,5 ± 4,7 = 6,7 3

Wirkstoff: PCP Tabelle: 2 b

Holzart: Fichte

-	Holz-I Serie	Proben	Analysen- probe Nr.	Versuchs- dauer (Tage)	Chlor-Me aufge- bracht	nge (mg) ge- funden	Wirkstoff- Verlust (%)
	23	02	5		1,82	0,39	78,5
	23	03	1		2,44	0,81	66,7
			3		2,37	0,63	73,5
			4		2,37	0,80	66,3
			5	31	2,39	0,83	65,3
	23	04	1		1,81	0,63	65,2
		*	.2		1,82	0,41	77,5
			4		1,80	0,39	78,4
			5		1,85	0,46	75,1
			,				
		Wirkst	coff-Verlust	Standard	labweichur	ng s = Lzient V =	1
	23	07	2		1,97	0,59	70,0
			3		1,67	0,36	78,4
	*		4		1,81	0,45	75,1
	23	09	3		1,74	0,33	81,0
	23		4	56	1,74	0,47	73,0
	23	1.0					
	23	12	3		1,74	0,52	70,0
			5		1,80	0,50	72,2
					1,00	0,50	, 2 , 2
	,	Wirkst	off-Verlust	Standard	abweichun	gs= zientV=	73,3 ± 4,6 6,3 %

Holzart: Fichte

Klimabedingungen: 20° C/93 % rel. F.

Serie	Proben	Analysen- probe Nr.	Versuchs- dauer (Tage)	Chlor-Me	nge (mg)     ge-	Wirkstoff- Verlust
			,,	bracht	funden	(%)
22	09	4	CONTROL STATE OF THE STATE OF T	1,68	0,38	77,4
		5		1,60	0,61	62,0
22	10	1		1,66	0,60	63,9
		2		1,77	0,46	74,0
		3	1	1,67	0,41	75,5
		4		1,78	0,39	78,2
		5		1,67	0,63	62,4
22	11	1		1,66	0,60	63,9
		2		1,75	0,39	77,8
		5		1,65	0,54	67,3
			Variatio	ons-Koeff:	izient V :	= 9,9 %
22	01	1		1 70		
2 1		1		1,70	0,60	64,6
		2 ,		1,70	0,60	64,6 73,7
		2 4				
				1,71	0,45	73,7
22	03	4	3	1,71 1,69	0,45	73,7 73,4
22	03	4	3	1,71 1,69 1,70	0,45 0,45 0,74	73,7 73,4 66,4
22	03	4 5 1	3	1,71 1,69 1,70	0,45 0,45 0,74 0,62	73,7 73,4 66,4 64,5
22	03	4 5 1 2	3	1,71 1,69 1,70 1,75 1,78	0,45 0,45 0,74 0,62 0,36	73,7 73,4 66,4 64,5 79,8
		4 5 1 2 3	3	1,71 1,69 1,70 1,75 1,78	0,45 0,45 0,74 0,62 0,36 0,35	73,7 73,4 66,4 64,5 79,8 79,9
		4 5 1 2 3	3	1,71 1,69 1,70 1,75 1,78 1,75	0,45 0,45 0,74 0,62 0,36 0,35	73,7 73,4 66,4 64,5 79,8 79,9 76,8
	05	4 5 1 2 3		1,71 1,69 1,70 1,75 1,78 1,75 1,68 1,71	0,45 0,45 0,74 0,62 0,36 0,35	73,7 73,4 66,4 64,5 79,8 79,9 76,8
	05	4 5 1 2 3 2 4	: Mittelwe	1,71 1,69 1,70 1,75 1,78 1,75 1,68 1,71	0,45 0,45 0,74 0,62 0,36 0,35 0,39 0,49	73,7 73,4 66,4 64,5 79,8 79,9 76,8 71,3

Tabelle: 3 a

Tabelle: 3 b

Holzart: Fichte

HOLZ-F	roben	Analysen- probe	Versuchs- dauer	Chlor-Me	nge (mg)	Wirkstoff- Verlust
Serie	Nr.	Nr.	(Tage)	aufge- bracht	ge- funden	(%)
22	02	1		2,14	0,71	66,8
		2		2,28	0,62	72,9
		- 3		2,06	0,40	80,6
	,	4		2,25	0,46	79,5
		5		2,05	0,59	71,3
22	04	1	31	1,59	0,51	67,9
		2,		1,80	0,46	74,5
		4	,	1,85	0,47	74,6
22	06	2		1,80	0,59	67,2
		3		1,57	0,39	75,1
		4		1,72	0,52	69,8
	1	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		labweichur ons-Koeffi	. <del>.</del>	± 4,7 = 6,4 %
22	07	1		1,51	0,45	70,1
		2		1,63	0,33	79,7
	<i>X</i>	3	,	1,50	0,24	84,0
		4		1,65	0,30	81,8
22	0.8	2		1,66	0,45	72,9
		3	56	1,50	0,36	76,0
		4	30	1,65	0,40	75,7
,		5		1,53	0,46	69,9
22	12	1		1,52	0,52	65,8
,		2 2		1,64	0,49	70,1
		3		1,53	0,40	73,8
		4		1,66	0,50	69,8
	Wirkst	off-Verlust	: Mittelwe	rt x =		74,0
				abweichun		± 5,5
			Variatio	ns-Koeffi	zient V =	7,5 %

Wirkstoff: Fungamin

Holzart: Fichte

Klimabedingungen: 20° C/65 % rel. F.

Serie	Proben Nr.	Analysen- probe Nr.	Versuchs- dauer (Tage)	Chlor-Me aufge- bracht	nge (mg) ge- funden	Wirkstoff- Verlust
24	21	1		1,70	1,03	39,4
		2		1,64	0,56	65,9
*		3	1	1,71	0,88	48,7
		4		1,68	0,76	54,7
		5		1,69	0,76	55,0
				,		
			i e			
			Standard	dabweichur	nas=	+ 10.0
				ons-Koeff:		
23	52	3				
23	52	3 4		ons-Koeff:	izient V =	= 19,0 %
23	52			1,89	0,60	= 19,0 %
23	52	4		1,89 1,58 1,88	0,60 0,59	= 19,0 % 68 63
		4 5		1,89 1,58	0,60 0,59 0,74	= 19,0 % 68 63 61
		4 5 2	Variatio	1,89 1,58 1,88 1,72	0,60 0,59 0,74 0,59	= 19,0 % 68 63 61 66
		4 5 2 4	Variatio	1,89 1,58 1,88 1,72 1,61 1,54	0,60 0,59 0,74 0,59 0,45 0,74	= 19,0 % 68 63 61 66 72 52
23	53	4 5 2 4 5	Variatio	1,89 1,58 1,88 1,72 1,61 1,54	0,60 0,59 0,74 0,59 0,45 0,74	= 19,0 % 68 63 61 66 72 52 54
23	53	4 5 2 4 5	Variatio	1,89 1,58 1,88 1,72 1,61 1,54 1,49 1,52	0,60 0,59 0,74 0,59 0,45 0,74 0,69 0,47	= 19,0 % 68 63 61 66 72 52 54 69
23	53	4 5 2 4 5 1 2	Variatio	1,89 1,58 1,88 1,72 1,61 1,54 1,49 1,52 1,50	0,60 0,59 0,74 0,59 0,45 0,74 0,69 0,47 0,45	= 19,0 %  68 63 61 66 72 52 54 69 70
23	53	4 5 2 4 5 1 2 4	Variatio	1,89 1,58 1,88 1,72 1,61 1,54 1,49 1,52	0,60 0,59 0,74 0,59 0,45 0,74 0,69 0,47	= 19,0 %  68 63 61 66 72 52 54 69
23	53	4 5 2 4 5 1 2 4	Variatio	1,89 1,58 1,88 1,72 1,61 1,54 1,49 1,52 1,50	0,60 0,59 0,74 0,59 0,45 0,74 0,69 0,47 0,45	= 19,0 %  68 63 61 66 72 52 54 69 70
23	53	4 5 2 4 5 1 2 4 5	Variation 14	1,89 1,58 1,88 1,72 1,61 1,54 1,49 1,52 1,50	0,60 0,59 0,74 0,59 0,45 0,74 0,69 0,47 0,45	= 19,0 %  68 63 61 66 72 52 54 69 70 58

Tabelle: 4 a

Wirkstoff: Fungamin Tabelle: 4 b

Holzart: Fichte

Holz-Proben		Analysen- probe	Versuchs- dauer	Chlor-Me		Wirkstoff- Verlust
Serie	Nr.	Nr.	(Tage)	aufge- bracht	ge- funden	(%)
24	22	1		1,64	0,59	64,1
		2		1,70	0,52	69,3
		3		1,66	0,44	73,6
		4	28	1,66	0,45	72,8
		5		1,64	0,62	62,3
24	23	. 1		1,61	0,60	62,7
,		.2	-	1,65	0,46	72,2
		3		1,63	0,65	60,2
		,				
	Wirkst	coff-Verlust	: Mittelwe	l ert x =	,	67,1
					ngs=	1
					izient V :	
24	24	1		1,79	0,60	66,6
	,	2		1,23	0,38	69,1
		3		1,73	0,53	69,3
		4		1,76	0,66	62,5
		5	77	1,47	0,59	59,3
24	25	1	7 7	1,55	0,32	79,4
		2		1,54	0,37	76,0
		3		1,55	0,52	66,4
		4		1,64	0,52	68,3
		5		1,58	0,37	76,6
	North Will der Bellengeblegen Appen Abbensedhare					
	Wirkst	off-Verlust	: Mittelwe	rt x =		69,3
			Standard	abweichun	g s =	± 6,4
			Variatio	ns-Koeffi	zient V =	9,2 %

Wirkstoff: PCP-Alkydharz (15 %) Tabelle: 5 a

Holzart: Fichte

Holz-I	Proben	Analysen-	Versuchs- dauer	Chlor-Me	nge (mg)	Wirkstoff- Verlust
Serie	Nr.	Nr.	(Tage)	aufge- bracht	ge- funden	(%)
23	18	1		1,65	1,38	16,4
		2		1,55	0,94	39,4
		4		1,57	0,73	53,6
		5		1,61	1,24	23,1
23	17	3		1,67	1,33	20,3
		4	1	1,82	0,89	51,2
- 2		5		1,64	0,85	48,2
23	13	1		1,72	1,31	23,7
		4		1,70	0,94	44,6
		5		1,74	1,46	16,1
					×	
	Wirkst	toff-Verlust				33,7
				labweichur		
			Variatio	ons-Koeff:	izient V :	= 44,9 %
23	14	1	1	1,64	0,80	51,2
23		2		1,59	0,64	59,9
		3		1,58	0,69	56,4
		4		1,56	0,66	57,6
,		5	7	1,49	0,45	69,9
23	15	1		1,68	0,67	60,2
		2		1,64	0,59	64,0
		3		1,68	0,63	62,4
		4		1,64	0,89	45,7
				, *	,	
	Wirkst	off-Verlust	: Mittelwe	$rt \bar{x} =$		58,6
			Standard	abweichun	g s =	± 6,9
				ns-Koeffi		1
		A				

Wirkstoff: PCP - Alkydharz (15 %) Tabelle: 5 b

Holzart: Fichte

Holz-I	Proben	Analysen- probe	Versuchs- dauer	Chlor-Me	nge (mg)	Wirkstoff- Verlust
Serie	Nr.	Nr.	(Tage)	aufge- bracht	ge- funden	(%)
23	20	1		1,54	0,47	69,5
		2		1,51	0,55	63,5
		3		1,75	0,89	49,1
		4		1,76	0,49	72,2
		5	14	1,77	0,66	62,6
23	21	1	*	1,59	0,87	45,1
		2	,	1,59	0,54	66,1
		4		1,59	0,48	69,8
		5		1,59	0,74	53,5
	Wirks	coff-Verlust		ert x =	ngs=	61,3 ± 9,7
			Variatio	ons-Koeff	izient V	= 15,9 %
23	22	1		1,60	0,72	54,9
1.47		2		1,59	0,51	67,9
		3		1,57	0,72	
		4				54,1
1		4		1,49	0,94	54,1 37,0
23	23	1	28			
23	23		28	1,49 1,36 1,50	0,94	37,0
23	23	1	28	1,36	0,94	37,0 61,0
23	23	1 2	28	1,36 1,50	0,94 0,53 0,46	37,0 61,0 69,3
23	23	1 2 3	28	1,36 1,50 1,36	0,94 0,53 0,46 0,60	37,0 61,0 69,3 55,9
23	23	1 2 3 4	28	1,36 1,50 1,36 1,44	0,94 0,53 0,46 0,60 0,48	37,0 61,0 69,3 55,9 66,7
23		1 2 3 4 5		1,36 1,50 1,36 1,44 1,39	0,94 0,53 0,46 0,60 0,48	37,0 61,0 69,3 55,9 66,7 57,4
23		1 2 3 4	: Mittelwe	1,36 1,50 1,36 1,44 1,39	0,94 0,53 0,46 0,60 0,48 0,59	37,0 61,0 69,3 55,9 66,7

Tabelle: 6 a

Holzart: Kiefer

Klimabedingungen: 20° C

Holz-I	Proben	Analysen- probe	Versuchs- dauer	Chlor-Me	nge (mg)	Wirkstoff- Verlust
Serie	Nr.	Nr.	(Tage)	aufge- bracht	ge- funden	(8)
11	01	1		1,63	1,18	27,7
		3		1,65	1,32	20,0
		5		1,67	1,33	20,4
11	03	1	2	1,63	1,01	38,1
		3		1,58	1,04	34,1
		5		1,63	1,09	33,2
*				1,03	1703	3372
	*					
	Wirkst	ll coff-Verlust	l	ert		26,0
				labweichur	ngs=	± 5,7
					izient V :	= 22 <b>,</b> 0 %
Υ		r		1	7	
11	04	5		1,69	1,35	20,1
11	05	1		1,60	1,09	31,9
		3	5	1,60	1,10	31,2
		5		1,60	1,17	26,9
11	06	1		1,61	1,29	20,1
<i>x</i>						
	Wirkst	off-Verlust	: Mittelwe	rt x =		28,9
				abweichun	g s =	± 7,9
					•	

Tabelle: 6 b

Holzart: Kiefer

Klimabedingungen: 20° C

Holz-I	Proben	Analysen- probe Nr.	Versuchs- dauer (Tage)	Chlor-Me aufge- bracht	nge (mg) ge- funden	Wirkstoff- Verlust (%)
11	01	2		1,76	0,94	46,6 44,2
11	04	2	112	1,79	0,98	45,2 45,5
11	0.5	.4		1,76	0,90	49,0
11	06	2		1,73	0,88	49,0

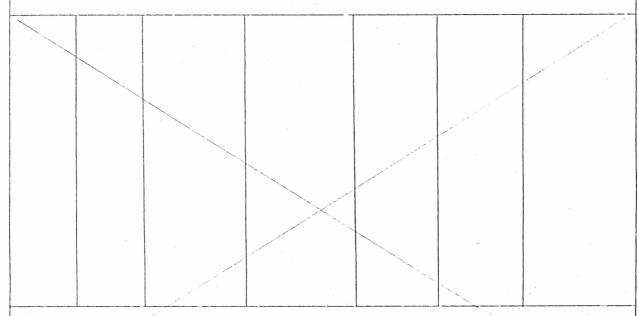
Wirkstoff-Verlust: Mittelwert  $\bar{x} =$ 

46,5

Standardabweichung s =

± 1,8

Variations-Koeffizient V = 4,0 %



Wirkstoff-Verlust: Mittelwert  $\bar{x} =$ 

Standardabweichung s =

Variations-Koeffizient V =

Wirkstoff: Endosulfan

Holzart: Fichte

Klimabedingungen: 20° C/65 % rel. F.

Holz- Serie	Proben	Analysen- probe Nr.	Versuchs- dauer (Tage)	Chlor-Me aufge- bracht	nge (mg)     ge-   funden	Wirkstoff- Verlust (%)
23	64 65 66	1 2 3 1 2 1 2 3	1	0,59 0,60 0,61 0,55 0,60 0,58 0,56 0,60	0,41 0,33 0,23 0,23 0,32 0,39 0,18 0,32	30,5 44,6 62,4 58,3 46,2 32,7 67,8 46,2
	Wirkst	coff-Verlust	Standard	ert x = labweichur		*
23	58	1 2		0,56	0,33	41
23	59	1 2	1.4	0,53	0,31	41
23	60	4 1 2 4 5	14	0,51 0,57 0,54 0,51 0,57	0,23 0,25 0,18 0,23 0,25	55 56 67 55 56
	Wirkst	off-Verlust	Standard	rt x = abweichun ns-Koeffi	-	55,0 ± 8,7 15,7 %

Tabelle: 7 a

Wirkstoff: Endosulfan Tabelle: 7 b

Holzart: Fichte

Holz-I	Proben   Nr.	Analysen- probe Nr.	Versuchs- dauer (Tage)	Chlor-Me aufge- bracht	nge (mg) ge- funden	Wirkstoff- Verlust (%)
23	61	1 2 3 4 5 1 2 3 4	28	0,53 0,55 0,53 0,54 0,54 0,55 0,55 0,53 0,54	0,23 0,23 0,24 0,18 0,26 0,28 0,23 0,17 0,17	56,7 58,0 54,4 66,4 51,3 49,1 58,2 68,0 68,2
Wirkstoff-Verlust: Mittelwert $\bar{x}$ = 58,0 Standardabweichung s = $\pm$ 6,9 Variations-Koeffizient V = 11,9 3						
23	67	1 2 3 4 5 1 2 3 4	77	0,53 0,55 0,55 0,54 0,59 0,57 0,56 0,56 0,56	0,22 0,24 0,14 0,17 0,19 0,19 0,26 0,27 0,27	58,9 56,0 74,3 68,4 67,8 66,7 53,7 52,2 52,2 52,2
	Wirkst	off-Verlust	Standard	rt x = abweichun ns-Koeffi		60,2 ± 8,2 = 13,7 %