

Lagerungsbeständigkeit ölartiger
bindemittel- und pigmenthaltiger
Holzschutzmittel

T 1228

T 1228

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 reprototechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprototechnischen 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

Im Auftrag des
Instituts für Bautechnik (IfBt), Berlin

Forschungsbericht Nr. 32 0580 5 77

Lagerungsbeständigkeit ölartiger bindemittel- und pigmenthaltiger Holzschutzmittel

von

Dr. Werner Weisheit

in Zusammenarbeit

mit Heinrich Becker

Staatliches Materialprüfungsamt NW, Dortmund

Direktor des Amtes: Dr. A. Kremeier

Lagerungsbeständigkeit ölartiger bindemittel- und pigmenthaltiger Holzschutzmittel

Zusammenfassung

Ölartige Holzschutzmittel (HSM) mit verschiedenen Bindemittel- und Pigmentgehalten wurden 2 Jahre lang bei 4 °C, 20 °C und 35 °C gelagert. Jedes halbe Jahr wurden die Wirkstoffgehalte kontrolliert und die Beschaffenheit der Produkte hinsichtlich Ausfällungen untersucht. Nach der Lagerung wurden biologische Prüfungen durchgeführt, um eine Korrelation zwischen Wirkstoffabfall, Ausmaß der Ausfällungen und biologischer Wirksamkeit zu erhalten. Die Arbeit sollte Aufschluß darüber geben, inwieweit eine Lagerung von ölartigen bindemittel- und pigmenthaltigen HSM Einfluß auf die Wirksamkeit hat.

Summary

Storage life of oily wood preservatives containing binders and pigments.

Oil based wood preservatives containing different concentrations of binders and pigments are stored over two years under 4 °C, 20 °C and 35 °C. Every half year the concentrations of fungicides and insecticides were analytically controlled and the quality of the products in view of precipitations investigated. After the storage biological tests are made to get a correlation between concentration of fungicides and insecticides, dimension of precipitation and biological efficiency. The research should give information how far a storage of oily wood preservatives containing binders and pigments influences the biological effectiveness.

Für die Ermittlung der Lagerbeständigkeit wurde zunächst von der Überlegung ausgegangen, daß es wohl nur bei einem Teil der Holzschutzmittel (HSM) zu irreversiblen Veränderungen in Form von nicht wiederauflösbaren Ablagerungen und/oder Reaktion mit dem Behälter-Material kommt.

1 Vorversuche

Um Anhaltspunkte darüber zu erhalten, welche HSM letztendlich in die Untersuchungen einbezogen werden sollten, wurde eine Reihe von Produkten mit Prüfzeichen aus dem Handel - teilweise auch vom Hersteller direkt - bezogen und etwa 1 Jahr lang bei 20 °C gelagert. Dabei war allerdings bei der Mehrzahl der HSM das Abfülldatum nicht feststellbar, sei es, daß eine entsprechende Schlüssel-Nummer fehlte, oder daß die Herstellfirma auf Anfrage außerstande war, diesbezüglich Angaben zu machen.

Bei der Auswahl der HSM wurde so vorgegangen, daß dabei die gängigen Wirkstoffe in Kombination mit wechselnden Bindemitteln-Gehalten (0 - 23 %) erfaßt wurden (Tabelle 1).

Tabelle 1

Wirkstoffe

2,5-Dimethyl-N-cyclohexyl-N-methoxy-3-furancarbonsäureamid (Xyligen B)
1-Chlornaphthalin
Pentachlorphenol
Fungamin (Dehydroabietylamin-Pentachlorphenat)
Phenylquecksilberoleat (Mergal 030)
Tributylzinnoxid (TBTO)
Tributylzinnbenzoat / Methylenbisthiocyanat / N-Methylpyrrolidon (BEP 27/Acima)
Tributylzinnbenzoat / Methylenbisthiocyanat (Traetex 297/Acima)
Tris-(N-cyclohexyl-diazeniumdioxi) - Al (Xyligen - Al)
-Hexachlorcyclohexan (Lindan)
Norbornendimethanol - hexachlorcyclosulfit (Endosulfan bzw. Mergal IB 45)

Nach der Lagerung wurden die Gebinde eine Minute von Hand geschüttelt, in Glasflaschen entleert und anschließend hinsichtlich verbliebener Ablagerungen und sichtbarer Korrosionsschäden untersucht. Sofern die Öffnungen groß genug waren, wurden die Innenoberflächen der Gebinde mit Hilfe einer Mikroskopier-Lampe betrachtet. Behälter mit kleinen Öffnungen wurden aufgeschnitten.

Die Untersuchung vorhandener Rückstände auf ihre Konsistenz geschah z. T. mit Lösemitteln (Toluol, Chloroform) unter Zuhilfenahme eines Spatels. Die korrodierten Gebinde wurden alle aufgeschnitten und unter dem Mikroskop betrachtet.

In Tabelle 2 sind die vorgeprüften HSM aufgelistet, in Tabelle 3 sind die HSM-Nummern den Namen dieser Produkte zugeordnet.

Unter Berücksichtigung der Befunde an den HSM bzw. an den Gebinden wurde für den Hauptversuch eine bestimmte Auswahl getroffen, wobei ähnlich zusammengesetzte HSM zu Gruppen zusammengefaßt und von diesen typische Produkte ausgewählt wurden. Präparate, bei denen sich wenig oder keine Ablagerungen gezeigt hatten, blieben unberücksichtigt.

Bei der Beschaffung stellte sich dann heraus, daß einige der Präparate nicht mehr oder zeitweise nicht hergestellt wurden. Es verblieben letztlich die in Tabelle 4 aufgeführten HSM.

2 Lagerungs-Hauptversuche

2.1 Lagerungsversuche und chemische Prüfungen

Für die Lagerungsversuche wurden von jedem dieser HSM 6 Kleingebinde à 1 kg von den Herstellwerken bezogen. Für die Überprüfung des Wirkstoffgehaltes wurde von jedem Produkt 1 Gebinde in eine 1 Liter-Glasflasche (braun, mit Schraubverschluß) umgefüllt.

Die anderen Behälter wurden wie folgt gelagert:

je 2 Gebinde bei + 35 °C (Brutschrank)

je 2 Gebinde bei ca. + 4 °C (Kühlschrank)

je 1 Gebinde bei 20 °C (Klimaraum)

An den in die Flaschen umgefüllten HSM wurden analytische Kontrollprüfungen bezüglich der Wirkstoff- und der Festkörpergehalte durchgeführt. Die in den Flaschen verbliebenen Reste wurden bei 20 °C eingelagert.

Vor dem Abfüllen bzw. vor dem Einlagern wurden alle Gebinde 2 Min. lang intensiv von Hand durchgeschüttelt.

Die Bestimmung der Anfangs-Wirkstoffgehalte wurde durchgeführt, um bei späterem durch die Lagerung bedingten Verlust an biologischer Aktivität konkrete Ausgangswerte für eine Beurteilung zur Verfügung zu haben, da aufgrund eigener Erfahrungen auch bei einem überwachten HSM nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden kann, daß die per Rezeptur festgelegten Wirkstoff-Konzentrationen immer eingehalten werden.

Die Gebinde wurden in der Zeit vom 18.06. bis 10.08.1979 eingelagert. Die Kontrollen wurden halbjährlich am

10.01.1980
08.07.1980
09.01.1981
und 29.06.1981

jeweils wie folgt vorgenommen:

Je 1 der bei 4 °C und bei 35 °C gelagerten Gebinde wurde 1 Minute lang von Hand geschüttelt, geöffnet und in ein Becherglas entleert. Dabei wurden die gebildeten Ablagerungen in den HSM und die Innenseiten der leeren Behälter in Augenschein genommen. Für die Kontrolle der Wirkstoffgehalte wurden einige Millimeter abgefüllt und die HSM wieder in die Behälter gegeben. Dieselben Gebinde wurden auf diese Weise insgesamt dreimal kontrolliert. Die letzte Kontrolle am 29.06.1981 erfolgte dann an den bis dahin verschlossen gebliebenen Behältern, wobei alle Lagertemperaturen berücksichtigt wurden.

...

Die quantitative Bestimmung der Wirkstoffe

Pentachlorphenol (PCP),

Fungamin

1-Chlornaphthalin und

Lindan

erfolgte mittels Dünnschichtchromatografie in den zentrifugierten HSM in Anlehnung an DIN 52 161 Bl. 5 (1970). Die Gehalte an

Tributylzinnoxid (TBTO) und

Mergal IB 45

wurden über die quantitative Bestimmung der Zinnanteile atomabsorptionsspektroskopisch ermittelt. Quecksilber (Mergal 030) wurde nicht bestimmt.

Der Zustand der HSM an den Kontrolltagen bezüglich der gebildeten Ablagerungen ist aus Tabelle 6 zu entnehmen, die Wirkstoffgehalte an den Kontrolltagen aus Tabelle 7.

2.2 Auswertung

Die vor dem Lagerversuch durchgeführten Kontrollprüfungen an den HSM hinsichtlich Wirkstoffart, Wirkstoffgehalt und - als Hinweis auf sonstige Abweichungen in der Zusammensetzung - Festkörpergehalt förderten z. T. erhebliche Abweichungen von den hinterlegten Rezepturen zutage (Tabelle 5). Zwei der Präparate (Nr. 1 und 2) enthielten deutlich weniger Fungamin als in den Rezepturen angegeben war und außerdem kein Lindan (!), dafür aber etwa die vierfache Menge Mergal 030. Bei einem weiteren Produkt (Nr. 24) fehlte Lindan.

Die anhand der atomabsorptionsspektrometrisch bestimmten Zinn-Gehalte (Gesamtzinn) rechnerisch ermittelten TBTO-Anteile der HSM Nr. 24 und 26 stimmten zwar mit den Sollwerten überein (Tab. 5), die zusätzliche dünnschichtchromatografische Untersuchung zeigte jedoch, daß der Wirkstoff - offenbar mit zinnorganischen Verbindungen - erheblich verunreinigt war, so daß der tatsächliche TBTO-Gehalt deutlich unter

dem angegebenen Wert lag. Die über den Zinn-Gehalt (TBTO) atomabsorptionsspektrometrisch bestimmten Mergal IB 45 - Gehalte bei den Präparaten 21 und 22 wichen ebenfalls deutlich von den Sollwerten ab.

Die theoretischen Festkörpergehalte ergaben sich aus den Rezepturen, wobei bestimmte Komponenten wie Phthalate, Glykole u. ä. wegen deutlicher Abdampfverluste bis 105 °C nur mit einem "Abschlag" berücksichtigt wurden, woraus sich dann die ungefähr (\sim) zu erwartenden Festkörpergehalte ergaben (Tabelle 5). Die festgestellten erheblichen Abweichungen traten dabei z. T. an denselben Produkten (Nr. 1, 2 und 24) auf und zwar so, daß bei Nr. 24 der ermittelte Festkörpergehalt weit über, bei Nr. 1 und 2 weit unter dem Sollwert lag (Tabelle 5).

Zwischen dem festgestellten Wirkstoffabfall, dem Harz- und Pigmentgehalt und dem Ausmaß der beobachteten Ausfällungen nach Ende der Lagerung war kein Zusammenhang erkennbar (Tabelle 2, 6 und 7). So war der Wirkstoff-Abfall bei HSM Nr. 1 mit einem Harzgehalt von 11 % und einen Rußanteil von 2,8 % nur gering. Praktisch keine Verminderung des Wirkstoffgehaltes zeigten die HSM Nr. 15 und Nr. 21 mit 10 % bzw. 15 % Bindemittelgehalt. Bei den Produkten mit einem Wirkstoffabfall um 10 % lagen die Bindemittelanteile zwischen 7,6 % (Nr. 24) und 14,3 % (Nr. 22). Das Bild ändert sich auch nicht, wenn man statt der Bindemittelgehalte die gefundenen Abdampfrückstände (Festkörpergehalte, Tabelle 5) zugrunde legt, so daß angenommen werden muß, daß die bei einer Lagerung insgesamt auftretenden Veränderungen rezepturspezifisch sind. Das Ausmaß der Ausfällungen war im allgemeinen umso größer, je höher die Lagerungstemperatur war.

3 Biologische Prüfungen

3.1 Auswahl der Präparate für die biologischen Prüfungen

Aufgrund der Ergebnisse bzw. der Veränderungen an den HSM einschließlich des festgestellten Wirkstoffabfalls schien eine Kontrolle der Wirksamkeit nach der Lagerung über biologische Prüfungen sinnvoll.

Dabei wurden nicht alle Produkte in gleicher Weise untersucht, sondern es wurde nach dem jeweiligen Befund (Wirkstoffabfall, Grad der Ausfällungen, Ähnlichkeiten bei den Rezepturen) gezielt geprüft.

Bei den Prüfungen wurden die gleichen Kriterien zugrundegelegt, wie sie auch bei den Zulassungsprüfungen zwecks Zuteilung von Prüfzeichen vom Sachverständigen-Ausschuß Holzschutzmittel angewendet werden.

Bestimmt wurde die Wirkungstiefe gegen Pilze für Öle im Abhobelversuch nach 5.3 der "Prüfgrundsätze für die Zuteilung eines Prüfzeichens für Holzschutzmittel", die Wirkungstiefe gegen Insekten (Hausbocklarven) im Abhobelversuch (Iv-Test) nach 5.4 der Prüfgrundsätze und die vorbeugende Wirkung gegen Basidiomyceten (Grenzwert) nach DIN 52 176. Geprüft wurde - mit Ausnahme bei HSM Nr. 1 - im P-Abhobelversuch (5.3 Prüfgrundsätze) nur mit *Coniophora puteana* (Cp), weil dieser Prüfpilz in der Regel der unempfindlichste Basidiomycet ist. Bei ausreichender Wirkung eines HSM gegen Cp kann daher im allgemeinen davon ausgegangen werden, daß gleichzeitig auch gegen *Poria monticola* (Pm) und *Lentinus lepideus* (Ll) ausreichende Wirkung vorhanden ist.

HSM Nr. 1: Aufgrund der von der Sollrezeptur abweichenden Zusammensetzung wurde vor Lagerungsbeginn eine Kontrolle der fungiziden Wirksamkeit vorgenommen, da davon auszugehen war, daß dieses Produkt in dieser Zusammensetzung auch in den Handel gelangt war. Hier interessierte natürlich auch das Verhalten gegen Pm und Ll. Da in dem Präparat kein Lindan nachgewiesen werden konnte, wurde auf eine Prüfung der insektiziden Wirksamkeit verzichtet. Aufgrund des (überraschend) positiven Prüfergebnisses und der festgestellten starken Ausfällungen am Ende des Lagerungsversuches wurde die Prüfung mit Cp wiederholt.

HSM Nr. 2: Wurde nicht überprüft, da hier die gleichen Verhältnisse wie bei Nr. 1 vorlagen.

- HSM Nr. 14: Aufgrund der festgestellten starken Ausfällungen bei 35 °C wurden je ein Abhobelversuch für die fungizide und die insektizide Wirksamkeit durchgeführt. Da hierbei mit der Möglichkeit gerechnet werden mußte, daß die Ausfällungen Wirkstoffe an der Holzoberfläche absorbieren, wurde gleichzeitig eine Bestimmung des Grenzwertes nach DIN 52 176 durchgeführt. Hierfür wird der HSM mit Chloroform verdünnt, so daß ggf. an Unlöslichem absorbierte Wirkstoffe gelöst und in das Holzinneere transportiert werden. Bei negativem Ausgang des P-Abhobelversuches hätte das Ergebnis des Grenzwertversuches Aufschluß darüber geben können, ob das Versagen des HSM tatsächlich nur auf einen Rückhalteeffekt durch die an der Holzoberfläche verbleibenden Ausfällungen zurückzuführen gewesen wäre. Zur Kontrolle wurden die Abhobelversuche auch an der bei 20 °C gelagerten Probe vorgenommen, die den gleichen Konzentrationsabfall an PCP bei sonst schwächeren Ausfällungserscheinungen gezeigt hatte.
- HSM Nr. 15: Die bei 20 °C und 35 °C festgestellten starken Ausfällungen gaben Anlaß, die verbliebene fungizide und insektizide Wirksamkeit des HSM im Abhobelversuch zu überprüfen. Hierbei hätte auch ein eventueller Einfluß von Mergal 030 miterfaßt werden können. Auf die Ermittlung des Grenzwertes wurde verzichtet, da diese bereits durch die Prüfung des HSM Nr. 14 abgedeckt wurde.
- HSM Nr. 17: Prüfung im Abhobelversuch (P, Iv) wegen der starken Ausfällungen bei 4 °C und 20 °C da Gegebenheiten wie bei Nr. 14 bei zusätzlich niedrigerem PCP-Gehalt. Dabei konnte hier auch die Auswirkung einer evtl. verringerten Mergal 030-Menge kontrolliert werden. Wegen der starken Ausfällungen wurde auch der Grenzwert (s. HSM Nr. 14) überprüft.
- HSM Nr. 21: S. HSM Nr. 22

HSM Nr. 22: Dieses Präparat zeigte nach der Lagerung bei 4 °C praktisch keine sichtbaren Ausfällungen. Auch der Wirkstoffabfall (PCP) war gering. Mit Nr. 21 fast rezepturgleich hinsichtlich der Wirkstoffe unterschied es sich von diesem durch seinen Ruß-Gehalt, den höheren Feststoff-Anteil und das geringer dosierte Mergal IB 45. Die bei 4 °C gelagerte Probe wurde einem P- und Iv-Abhobelversuch unterzogen. Auch bei nach Lagerung unauffälligem Befund bestand hier der Verdacht einer Wirkstoffunterdosierung.

HSM Nr. 24: Siehe HSM Nr. 26 da fast identische Rezepturen

HSM Nr. 26: Hier zeigten sich bei Beendigung der Lagerung bei 20 °C und 35 °C größere Ablagerungen. Der Wirkstoffabfall war nur gering, wobei Mergal O30 allerdings nicht kontrolliert wurde. Vom Wirkstoffabfall (TBTO) war allenfalls eine Auswirkung auf die P-Wirksamkeit zu erwarten. Es wurden an den bei 20 °C und 35 °C gelagerten Proben ein P-Abhobeltest und ein Grenzwertversuch durchgeführt.

3.2 Auswertung

Die Versuchsergebnisse (Tabelle 8) zeigen, daß eine Beeinträchtigung der HSM hinsichtlich ihrer biologischen Wirksamkeit bei dem beobachteten Wirkstoffabfall bis zu 10 % der Ausgangsmengen nicht vorhanden ist. Bei dem HSM Nr. 1 verlief der P-Abhobelversuch trotz der Unterdosierung an Fungam. positiv, wahrscheinlich aufgrund der Überdosierung von Mergal O30. Wegen seines Bindemittel- und hohen Rußgehaltes wurde dieses Produkt (wie auch das gleichartige HSM Nr. 2) mit in die Lagerungsversuche einbezogen, um den Grad des weiteren Wirkstoffabfalls festzustellen. Dieser stellte sich dann allerdings als so gering heraus, daß eine ausreichende fungizide Wirkung weiterhin gegeben war. Das HSM Nr. 2, praktisch rezepturgleich mit Nr. 1, wurde daraufhin nicht mehr biologisch geprüft. HSM Nr. 14 war trotz eines Wirkstoffverlustes von etwa 10 % ebenfalls noch ausreichend fungizid wirksam, sowohl im Abhobelversuch als auch hinsichtlich des Grenzwert-

tes. Die vorhandenen starken und bei den Prüfungen an den Oberflächen der Kiefernspiltholzklötzchen verbleibenden Ausfällungen hatten auch keinen Einfluß auf die Eindringtiefe von Lindan (Iv-Test).

Das gleiche Ergebnis zeigte das HSM Nr. 15 trotz relativ hohen Feststoffanteils.

Die biologische Prüfung des HSM Nr. 17 (P- und Iv-Abhobelversuch) verlief negativ, trotzdem kein Wirkstoffabfall festgestellt werden konnte. Bei im Prinzip ausreichendem fungiziden Anteil (Grenzwert) und relativ niedrigem Bindemittel- und Pigmentanteil liegt hier der Schluß nahe, daß dieses Produkt aufgrund ungeeigneter Lösemittelzusammensetzung nicht den Anforderungen genügt. Die Lagerungsbeanspruchung war hier ohne Einfluß.

Gleiches gilt offenbar auch für das HSM Nr. 22, wobei der negative Verlauf der Iv-Prüfung wohl auf das von vornherein unterdosierte Mergal IB 45 zurückzuführen ist.

Das HSM Nr. 26 zeigt, trotz starker Ausfällungen in der bei 35 °C gelagerten Probe, erwartungsgemäß ausreichende fungizide Wirkung.

3 Zusammenfassung

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß bei ölartigen pigment- und/oder bindemittelhaltigen HSM zwar starke Ausfällungen bei Lagerung auftreten können, daß diese aber offenbar keinen Wirkstoffabfall über 10 % der Ausgangsmengen zur Folge haben und daß die verbleibende biologische Aktivität ausreichend ist. In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, daß der festgestellte Wirkstoffverlust im Toleranzbereich der analytischen Wirkstoffkontrolle bei den Überwachungs-Prüfungen liegt.

Die bei 2 der HSM festgestellte unzureichende biologische Wirksamkeit hängt nicht mit der Lagerungsbeanspruchung zusammen, sondern ist auf mangelhafte Rezeptierung zurückzuführen.

Die in ihrer biologischen Wirkung trotz der lagerungsbedingten Veränderungen ausreichenden Produkte würden in der Praxis allerdings kaum noch verwendet werden, da es durch die Ausfällungen zu unschönen flecken- bzw. wolkenartigen Effekten auf den damit behandelten Holzflächen kommt.

Nach Fertigstellung dieses Berichtes wurde bekannt, daß die HSM Nr. 1 und 2 bereits zu Versuchsbeginn nicht mehr produziert wurden, daß diese in Originalgebinden angelieferten HSM also "Labormuster" waren.

Aufgrund der Versuchsergebnisse kann auf eine Prüfung der Lagerungsbeständigkeit bei der Überprüfung der HSM verzichtet werden. Allerdings haben die Untersuchungen auch gezeigt, daß es trotz Überwachung zu Abweichungen an der Sollzusammensetzung kommen kann, die eine ungenügende biologische Wirkung zur Folge haben können.

Tabelle 2 zum Forschungsbericht 32 0580 5 77

Holzschutz- mittel Nr.	Eingang im Amt	Abfüll- Datum	% Bindemittel	Art der Wirkstoffe	Art und Gehalt an Pigmenten	Korrosion der Gebindeinnen- fläche	Ablagerungen (Art, Aussehen)
1	23.03.78	?	11	Fungamin Mergal 030 Lindan	2,8 % Ruß	-	nicht vollständig aufschüttelbar Schlamm u. Brocken
2	23.03.78	?	12	Fungamin Mergal 030 Lindan	-	kleine Korrosions- stellen im Grenz- bereich Flüssig- keit/Luft	-
3	23.03.78	?	11	Fungamin Mergal 030 Lindan Naphthenate	2,6 % Fe-Oxide 0,56 % Ruß	-	Schlamm schwer löslich in Toluol/Chloroform
4	30.03.78	?	8	PCP Traetex 297 Lindan	-	-	-
5	30.03.78	?	7	Traetex 297 Lindan	-	-	-
6	22.02.78	?	~12	PCP Traetex 297	-	-	-
7	22.02.78	?	~12	PCP Traetex 297 Lindan	3 %	-	Schlamm

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Holzschutzmittel Nr.	Eingang im Amt	Abfüll-Datum	% Bindemittel	Art der Wirkstoffe	Art und Gehalt an Pigmenten	Korrosion der Gebindeinnenfläche	Ablagerungen (Art, Aussehen)
8	10.04.1978	?	7	PCP Lindan	-	-	-
9	07.03.1978	Anfang 1977	12	PCP/TCP Lindan	-	-	-
10	22.02.1978	?	12	PCP/TCP Lindan	-	-	-
11	22.02.1978	?	6	2,5-Dimethyl..*) Lindan	-	-	-
12	21.03.1978	?	3,5-7,5	PCP Lindan	3 % Asphalt Sudanorgange	-	-
13	22.02.1978	?	12	PCP/TCP Lindan	-	Beginnende Korrosion am Boden, bevorzugt an Riefen des Überzug-Werkstoffes und im Falzbereich	-
14	30.03.1978	?	8	PCP Lindan	-	Beginnende punktförmige Korrosion am Boden, hauptsächlich Falzbereich	-
15	01.03.1978	?	10	PCP Mergal 030 Lindan	-	Vereinzelt Angriff der Innenlackierung, Verfärbung d. darunterliegenden Metall-Oberfläche	Flockige bis körnige Absetzungen

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Holzschutzmittel Nr.	Eingang im Amt	Abfüll-Datum	% Bindemittel	Art der Wirkstoffe	Art und Gehalt an Pigmenten	Korrosion der Gebindeinnenfläche	Ablagerungen (Art, Aussehen)
16	01.03.1978	?	7	PCP Mergal 030 Lindan	keine Angabe	-	nicht vollständig aufschüttelbar, Klumpen
17	01.03.1978	?	7	PCP Mergal 030 Lindan	1,2 % Eisen-oxide	-	Schlamm und Klumpen
18	08.03.1978	?	10	Fungamin Lindan	-	-	-
19	30.03.1978	?	7	PCP Mergal IB 45	-	-	-
20	30.03.1978	?	7	PCP Mergal IB 45	keine Angabe u.a. wahrscheinlich Ruß	-	Innenbesch. angegriffen, haftende Rückstände an Boden und Innenwand
21	21.02.1978	?	15	PCP Mergal IB 45	-	-	wenig griesartige aber festhaftende Rückstände
22	21.02.1978	?	14,3	PCP Mergal IB 45	2,5 % Ruß	-	Schlamm + griesartige Ausscheidungen
23	13.04.1978	?	10	Chlornaphthal. Mergal 030 Lindan	2 % ohne Angaben	-	nicht vollständig aufschüttelbar Schlamm u. Brocken

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Holzschutzmittel Nr.	Eingang im Amt	Abfüll-Datum	% Bindemittel	Art der Wirkstoffe	Art und Gehalt an Pigmenten	Korrosion der Gebindeinnenfläche	Ablagerungen (Art, Aussehen)
24	13.04.1978	?	7,6	TBTO Chlornaphth. Lindan	1,9 %	-	Rückstände an Boden und Innenwand
25	13.04.1978	?	10	BGP 27 (Acima) Lindan	-	-	-
26	13.04.1978	?	8	TBTO Mergal 030 Chlornaphth.	8,0 %	-	Wenig grießartige Ausscheidungen
27	03.04.1978	?	6	Xyligen-AL Lindan	-	-	-
28	03.04.1978	?	-	Xyligen-AL Lindan	-	-	-
29	21.02.1978	08.77	17 - 23	PCP/TCP Lindan	bis 4,3 % sonst keine Angaben	-	Schmierige, haftende Ablagerungen am Boden
30	21.02.1978	09.77	17 - 23	PCP/TCP Lindan	bis 4,3 % sonst keine Angaben	-	Wenig Rückstände am Boden
31	21.02.1978	?	12	PCP/TCP Lindan	-	-	-
32	28.03.1978	?	5	PCP Lindan	-	-	Flocken, setzen sich schnell ab
33	10.04.1978	?	7	PCP Lindan	-	-	-

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Holzschutz- mittel Nr.	Eingang im Amt	Abfüll- Datum	% Bindemittel	Art der Wirkstoffe	Art und Gehalt an Pigmenten	Korrosion der Gebindeinnen- fläche	Ablagerungen (Art, Aussehen)
34	13.04.1978	März 1978	7	Mergal 030 Mergal IB 45 TBTO Cl-Naphthalin	1,5 % Bitumen	-	Wenig Rück- stand
35	13.04.1978	März 1978	5	Mergal 030 Mergal IB 45 TBTO Cl-Naphthalin	1,5 % Bitumen	-	Wenig Rück- stand
36	21.02.1978		9	PCP Lindan	-	-	-

*) 2,5-Dimethyl-N-cyclohexyl-N-methoxy-3-furancarbonsäureamid

Cl-Naphthalin = 1-Chlornaphthalin
 - = nicht vorhanden
 ? = nicht feststellbar

Lfd. Name des gelagerten Holzschutzmittels
Nr.

DER INHALT DER TABELLE 3 IST VOM IfBt

NICHT ZUR VERÖFFENTLICHUNG FREIGEgeben

Holzschutz- mittel Nr.	Fertigungs- Datum	Beginn der Lagerung	Zustand bei Umfüllen in Glasflaschen
1	keine Angabe	03.07.1979	leichte Schlammrückstände auch nach Schütteln
2	keine Angabe	03.07.1979	keine Ablagerungen
14	06.08.1979	10.08.1979	keine Ablagerungen
15	22.05.1979	18.06.1979	keine Ablagerungen
17	02.02.1979	18.06.1979	leichte Schlammrückstände auch nach Schütteln
21	August 78	03.07.1979	keine Ablagerungen
22	März 79	03.07.1979	leichte Schlammrückstände auch nach Schütteln
24	16. - 20.07. 1979	06.07.1979	keine Ablagerungen
26	21. - 25.05. 1979	18.06.1979	keine Ablagerungen

Holzschutzmittel Nr	Wirkstoffe %		Festkörpergehalt %	
	laut Rezeptur	gefunden	theoretisch	gefunden
1	Fungamin : 5,50 Mergal 030 : 0,14 Lindan : 0,40	3,7 0,6 *) nicht nachweis- bar	~ 27	11,4
2	Fungamin : 6,00 Mergal 030 : 0,15 Lindan : 0,45	3,5 0,6 *) nicht nachweis- bar	21,5	8,1
14	PCP : 5,0 Lindan : 0,3	5,0 0,3	~ 15	14,1
15	PCP : 6,0 Mergal 030 : 0,8 Lindan : 0,6	6,4 **) 0,7	17	16,8
17	PCP : 5,0 Mergal 030 : 0,8 Lindan : 0,6	5,2 **) 0,6	~ 15	16,5
21	PCP : 6,0 Mergal IB 45 : 0,3	6,0 0,4	~ 23	22,9
22	PCP : 5,7 Mergal IB 45 : 0,3	6,0 0,2	~ 26	27,5
24	TBTO : 1,90 Cl-Naphthalin : 1,43 Lindan : 0,30	1,9 ***) 1,4 nicht nachweis- bar	13,7	30,8
26	TBTO : 2,0 Cl-Naphthalin : 1,5 Mergal : 1,0	2,0 ***) 1,5	~ 12	13,0

*) halbquantitativ durch Röntgenfluoreszenz (RFA)

***) nicht bestimmt

***) atomabsorptionsspektroskopisch über den Gesamtzinngesamtgehalt. Die dünnschichtchromatographische Überprüfung ergab, daß neben TBTO noch weitere Verbindungen vorlagen

Tabelle 6

zum Forschungsbericht Nr. 32 0580 5 77

HSM Nr.	10.01.1980		08.07.1980	
	4 °C	35 °C	4 °C	35 °C
1	wenig griesartige Ablagerungen	deutliche griesartige Ablagerungen	Befund wie am 10.01.80	viel griesartige Ablagerungen
2	keine Ablagerungen	wenig griesartige Ablagerungen an Wandung und im HSM	wenig griesartige Ablagerungen	Befund wie am 10.01.80
14	wenig griesartige Ablagerungen	wenig griesartige Ablagerungen	Befund wie am 10.01.80	wenig Gries Film am Boden des Gebindes
15	griesartige Ablagerungen	flächige braune Ablagerungen am Boden	großflächige griesartige Ablagerungen	Befund wie am 10.01.80
17	vereinzelt Klumpen im HSM	vereinzelt Klumpen im HSM	Befund wie am 10.01.80	Befund wie am 10.01.80
21	wenig Harzablagerungen am Boden	wenig Harzablagerungen am Boden, Gries im HSM	Befund wie am 10.01.80	Befund wie am 10.01.80
22	keine Ablagerungen	keine Ablagerungen	keine Ablagerungen	keine Ablagerungen
24	keine Ablagerungen	wenig griesartige Ablagerungen	Filmbildung am Boden	Befund wie am 10.01.80
26	keine Ablagerungen	leichte flächige Ablagerungen am Boden	keine Ablagerungen	Befund wie am 10.01.80

Tabelle 6 (Fortsetzung)

HSM Nr.	09.01.1981		03.06.1981		
	4 °C	35 °C	4 °C	20 °C	35 °C
1	Befund wie am 10.01.80 HSM entfärbt	Befund wie am 10.01.80 HSM normale Farbe	griesartige Abscheidungen an Boden und Wand	griesartige Abscheidungen	viele Klumpen am Boden des Gebindes
2	griesartige Ablagerungen HSM entfärbt	Befund wie am 10.01.80 HSM normale Farbe	Befund wie am 09.01.81	wenig griesartige Ablagerungen HSM normale Farbe	Befund wie am 09.01.81 Korrosion an Grenzfläche
14	Befund wie am 08.07.80	griesartige Ablagerungen + Korrosion am Boden	Befund wie am 09.01.81	kaum griesartige Ablagerung	stark griesartige Ablagerungen + Korrosion trübe Lösung
15	Befund wie am 08.07.80 HSM entfärbt	Befund wie am 08.07.80 HSM normale Farbe	Befund wie am 09.01.81 HSM klar	griesartige Abscheidungen an Boden und Wand u. im HSM. Korros. am Boden	Befund wie am 09.01.80 HSM klar aber nachgedunkelt
17	Befund wie am 08.07.80	Befund wie am 08.07.80	Ablagerungen am Boden Gries + Klumpen	Schlamm + Klumpen	starke Klumpenbildung
21	Befund wie am 08.07.80	Befund wie am 08.07.80	körnerartige Ablg. am Boden trübe Lösung	körnerartige Ablg. am Boden klare Lösung	wenig Harzablag. am Boden klare Lösung
22	keine Ablagerungen	geringer Bodensatz + Klumpen	keine Ablagerungen	geringer Bodensatz keine Klumpen	geringer Bodensatz + Klumpen
24	wenig griesartige Ablagerungen	griesartige Ablagerungen + Schlamm am Boden	Befund wie am 09.01.81	wenig griesartige Ablagerungen	Befund wie am 09.01.81
26	wenig glatte Ablagerungen am Boden	Befund wie am 08.07.80	Befund wie am 09.01.81	wenig glatte Ablagerungen am Boden	deutliche flächige Ablagerungen HSM trübe

Tabelle 7 zum Forschungsbericht Nr. 32 0580 5 77

HSM Nr.	Wirkstoffe [%]										
	laut Rezeptur	gefunden	Kontrollen								
			10.01.80		08.07.80		09.01.81		29.06.81		
		4°C	35°C	4°C	35°C	4°C	35°C	4°C	20°C	35°C	
1	Fungamin :5,50 Mergal 030 :0,14 Lindan :0,40	3,7 ~0,6 nicht nachweis- bar	3,0	3,5	3,3	3,4	3,2	3,4	3,2	3,3	3,3
2	Fungamin :6,00 Mergal 030 :0,15 Lindan :0,45	3,5 ~0,6 nicht nachweis- bar	3,3	3,3	3,2	3,1	3,0	3,2	3,0	3,2	3,1
14	PCP :5,0 Lindan :0,3	5,0 0,3	4,8 0,3	4,5 0,3	4,5 0,3	4,5 0,3	4,7 0,3	4,6 0,3	4,5 0,3	4,5 0,3	4,5 0,3
15	PCP :6,0 Mergal 030 :0,8 Lindan :0,6	6,4 0,7	6,4 0,7	6,3 0,7	6,2 0,7	6,0 0,7	6,0 0,7	6,0 0,7	6,0 0,7	6,0 0,7	6,0 0,7
17	PCP :5,0 Mergal 030 :0,8 Lindan :0,6	5,2 0,6	5,0 0,5	5,1 0,5	5,1 0,5	5,1 0,5	5,1 0,5	5,0 0,5	5,0 0,5	5,0 0,5	5,0 0,5
21	PCP :6,0 Mergal IB 45:0,3	6,0 0,4	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	5,8	6,0 0,4	6,0 0,4	6,0 0,4
22	PCP :5,7 Mergal IB 45:0,3	6,0 0,2	6,0	6,0	6,0	6,0	5,8	6,0	5,7 0,2	5,5 0,2	5,6 0,2
24	TBTO :1,90 Cl-Naphthal.:1,43 Lindan :0,30	1,9 1,4 nicht nachweis- bar	1,9	1,8 1,3	1,8 1,4	1,8 1,4	1,8 1,2	1,8 1,3	1,7 1,3	1,8 1,3	1,7 1,2
26	TBTO :2,0 Cl-Naphthal.:1,5 Mergal 030 :1,0	2,0 1,5	2,0 1,5	2,0 1,5	2,0 1,5	2,0 1,5	2,0 1,5	2,0 1,5	2,0 1,5	1,7 1,5	1,8 1,4

Tabelle 8 zum Forschungsbericht Nr. 32 0580 5 77

HSM Nr.	Biologische Prüfungen			
	Abhobel - Test Probe gelagert bei	Ergebnis	Grenzwerte ohne Auslaugen	Iv - Test
1	20 °C	positiv	-	-
	35 °C	positiv	-	-
14	20 °C	positiv	-	positiv
	35 °C	positiv	8,51 ... 12,8 kg HSM/m ³	positiv
15	20 °C	positiv	-	positiv
	35 °C	positiv	-	positiv
17	4 °C	negativ	4,84 ... 8,54 kg HSM/m ³	negativ
	20 °C	negativ	-	negativ
22	4 °C	negativ	-	negativ
26	20 °C	positiv	3,26 ... 5,22 kg HSM/m ³	-
	35 °C	positiv	2,16 ... 3,49 kg HSM/m ³	-
1	20 °C mit Cp Pm Ll	positiv	-	-

Cp: Coniophora puteana

Pm: Poria monticola

Ll: Lentinus lepideus