

Untersuchung zur Bestimmung von organischen Holzschutzmittelwirkstoffen bzw. deren Abbauprodukten in der Luft von Wohngebäuden

T 2577

T 2577

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

Abschlußbericht

Untersuchungen zur Bestimmung von organischen Holzschutzmittelwirkstoffen bzw. deren Abbauprodukten in der Luft von Wohngebäuden

Bewilligt

durch: Entwicklungsgemeinschaft Holzbau in der Deutschen Gesellschaft für
Holzforschung e.V., München, mit finanzieller Förderung durch das
Deutsche Institut für Bautechnik, Berlin

Durchführende

Stelle: Wilhelm-Klauditz-Institut
Fraunhofer-Arbeitsgruppe für Holzforschung
D-38108 Braunschweig

Braunschweig

Oktober 1993

Abschlußbericht

Untersuchungen zur Bestimmung von organischen Holzschutzmittelwirkstoffen bzw. deren Abbauprodukten in der Luft von Wohngebäuden

Förderkennzeichen: E 90/25 - WKI 105 988

Dieser Abschlußbericht enthält:

- 39 Textseiten, 11 Bilder, 21 Tabellen
- 2 Anleitungen zur Wirkstoffmessung in Luft
- 3 WKI-Kurzberichte
- 3 Veröffentlichungen

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG	1
2 AUFGABENSTELLUNG	4
3 LITERATURÜBERSICHT	5
3.1 Innenraumluftmessungen	5
3.2 Probenahmeverfahren	7
3.3 Zersetzungs- und Spaltprodukte von Holzschutzmittelwirkstoffen	10
3.4 Rechnerische Möglichkeiten für die Abschätzung der Raumluftkonzentration	11
4 UNTERSUCHUNGSMATERIAL	13
5 METHODENBESCHREIBUNG	15
5.1 Wiederfindungsrate auf Adsorbens	15
5.2 Wiederfindungsrate aus Luft	16
5.3 Kammeruntersuchungen	17
5.4 Absorption auf TENAX TA und anschließende Thermodesorption	18
5.5 Untersuchungen zum photochemischen Abbau von Holzschutzmitteln auf Oberflächen und in Lösung	19
5.6 Nachweis von organischen Holzschutzmittelwirkstoffen aus Holz mittels Curie-Punkt-Pyrolyse	20
6 ERGEBNISSE	22
6.1 Allgemeine Angaben zur Durchführung	22
6.2 Wiederfindung der Wirkstoffe	22
6.3 Wiederfindung der Wirkstoffe nach Luftübertragung	24
6.4 Ergebnisse der Kammeruntersuchungen	25
6.4.1 Dichlofluanid	26
6.4.2 Furmecyclo	29
6.4.3 Troysan Polyphase	30
6.4.4 Permethrin	31
6.4.5 Tebuconazole	32
6.5 Abbau von Holzschutzmitteln durch UV-Strahlung	33
6.6 Pyrolytischer Nachweis von Holzschutzmittelwirkstoffen	35
7 ZUSAMMENFASSUNG	38
8 LITERATURVERZEICHNIS	40

Untersuchungen zur Bestimmung von organischen Holzschutzmittelwirkstoffen bzw. deren Abbauprodukten in der Luft von Wohngebäuden

1 EINLEITUNG

Die bauliche Verwendung von Holz, vor allem für den tragenden und stützenden Einsatz, erfordert einen vom Gesetzgeber vorgeschriebenen Einsatz von chemischem Holzschutz. Die DIN 68 800 besonders Teil 3 - Vorbeugender Holzschutz, April 1990 - regelt den jeweiligen Einsatz, läßt aber in einigen Bereichen Spielräume, ob chemischer Schutz erforderlich ist oder nicht (Leißle 1992). Willeitner (1991) stellt in einer kritischen Betrachtung dar, daß man bei der baulichen Verwendung von Holz vermutlich nicht auf chemische Holzschutzmaßnahmen verzichten kann. Die Forderungen, biozide Wirkstoffe aus dem Holzschutz zu verbannen, bekommen ein besonderes Gewicht vor dem Hintergrund des ebenso gewünschten Verzichts auf den Einsatz von Tropenhölzern. Beides scheint unvereinbar zu sein, da einheimische resistente Hölzer nicht in dem benötigten Maße vorhanden sind. Eine aktuelle Meldung (z.B. Chemische Rundschau Nr. 17/1993) besagt jedoch, daß in Zukunft mit einem Verbot vorbeugenden Holzschutzes in Innenräumen zu rechnen ist. Trotz dieser Entwicklungen werden in Zukunft Aufgaben im Zusammenhang mit der qualitativen und quantitativen Bestimmung von Holzschutzmittelwirkstoffen in Luft und Materialien eher noch an Bedeutung gewinnen.

Die Praxis zeigt, daß längst verbotene Wirkstoffe wie Pentachlorphenol (PCP) auch heute noch als Kontamination in Innenräumen vorliegen. Hinzu kommt eine Vielzahl von organischen Wirkstoffen, die über Jahrzehnte in die Gebäude eingebracht wurden. Zudem ist der Einsatz von schutzmittelhaltigen Anstrichstoffen auf privater Ebene für den Heimwerker in keiner Weise geregelt. Dort kann es zum Eintrag von etlichen Insektiziden bzw. Fungiziden kommen, zumal gerade in diesem Bereich eine große Produktpalette existiert, die bislang keiner Regelung und Überwachung durch eine Bundesbehörde oder eine andere vergleichbare Institution (z.B. RAL) unterliegt. Doch auch dort ist in der Zukunft mit Veränderungen zu rechnen (Brackemann, 1993).

Vor allem organische Holzschutzmittelwirkstoffe werden im Innenbereich eingesetzt. Bei diesen, in der Regel nicht fixierenden Verbindungen, handelt es sich um mittelgroße Moleküle

mit Molmassen von 200 bis 500 g/mol und Dampfdrücken zwischen 10^{-7} - 10^{-2} Pa. Ihr Verhalten wird neben diesen beiden von weiteren physikalischen Eigenschaften, wie Wasserdampflichkeit, Polarität etc. und durch die gegebenen raumklimatischen Bedingungen, wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftgeschwindigkeit, Luftwechsel etc. beeinflusst (Zimmerli, 1982). Somit ist zumeist nicht mit einem dauerhaften Verbleib der Wirkstoffe im Holz zu rechnen. Ein Teil wird z.B. durch UV-Strahlung umgewandelt (Miyamoto 1981, Lorenz, Bahadir, Korte 1985), ein anderer Teil verdampft aus dem Holz. Der Austrag durch Auswaschung hat in Innenräumen dagegen - anders als bei der Außenanwendung - keine Bedeutung. War es zunächst eine Frage nach dem ausreichend verbleibenden Schutz, auch über Jahre, hat sich inzwischen der Blick mehr auf den durch Verdampfung aus dem Holz verschwundenen Teil der Wirkstoffe gerichtet, der sich in der Luft, im Staub, auf Textilien o.ä. befindet (Gebefügi 1989, 1991, 1992).

Dieser Eintrag von biologisch aktiven Substanzen (Bioziden) in Innenräume führt teilweise zu erheblichen gesundheitlichen Nebenwirkungen (Böttcher, Kossatz 1978, Kunde 1982, Umweltbundesamt 1987, Rosner 1987, Eckrich 1989, Anonymus 1991, Blessing, Derra 1992, Schuster 1993 u.a.). Nicht immer waren es dabei die eigentlichen Wirkstoffe, welche besondere Bedenken verursachten, sondern vielmehr Verunreinigungen und Nebenprodukte aus dem Herstellungsprozeß. Ein solcher Einfluß wird insbesondere beim PCP vermutet, da dieser Holzschutzmittelwirkstoff in technischer Zubereitung häufig etliche Nebenprodukte in signifikanten Mengen enthielt, u.a. hochtoxische polychlorierte Diobenzofurane und -dioxine (Rosner 1987, Eckrich 1989).

Um die möglichen Ursachen dieser Probleme zu ermitteln, ist eine empfindliche Analytik im Spurenbereich notwendig. Die in den 70er und 80er Jahren eingesetzten Verbindungen PCP, Lindan, Chlornaphtalin o.ä., enthalten z.T. große Mengen an Halogenatomen (meist Chlor). Diese Zusammensetzung erlaubt es dem Analytiker unter Einsatz des auf Halogenatome sehr empfindlichen Elektroneneinfang-Detektors (ECD), die oben genannten Stoffe mit guten unteren Nachweisgrenzen zu bestimmen. Für hochgradig halogenierte Verbindungen existieren daher bewährte Analysemethoden sowohl aus der Matrix Holz als auch aus der Luft (Gebefügi, Parla, Korte 1976, Dahms, Metzner 1979, Petrowitz 1985, Blessing, Derra 1992 u.a.). Ein einheitliches, standardisiertes Verfahren ist jedoch nicht vorhanden. Der Verein Deutscher

Ingenieure (VDI) hat daher 1993 eine Arbeitsgruppe eingerichtet, welche für die Komponenten PCP und Lindan Richtlinien erstellen will, die die Probenahme dieser Verbindungen aus der Innenraumluft beschreiben. Des weiteren ist dort geplant, für Dichlofluanid, Permethrin, Fumecyclohexin usw. ähnliche Methoden zu erarbeiten.

Nach den z.T. leidvollen Erkenntnissen zu gesundheitlichen Nebenwirkungen der früher hauptsächlich verwendeten organischen Holzschutzmittelwirkstoffe, wurden diese später durch andere Komponenten ersetzt, welche als unbedenklicher galten oder gelten. Zu nennen wären von diesen: Dichlofluanid, Permethrin, Fumexyclohexin, Tebuconazole, Propiconazole, Troysan Polyphase, Carbendazim, Cypermethrin, Deltamethrin etc. (Becker 1982-1989, Bundesgesundheitsblatt Nr. 29, 11.11.1986, Wüstenhöfer, Wengen, Metzner 1993 u.a.).

Die genannten Verbindungen zeichnen sich durch eine Reihe von verbesserten Eigenschaften aus. Dabei ist vor allem die geringere Warmblütertoxizität mit LD₅₀-Werten von 1000 mg/kg und höher gegenüber den beiden Hauptvertretern der älteren Generation PCP und Lindan (LD₅₀ Wert 30-200 mg/kg / Tabelle 1) zu nennen. Bei einigen dieser Wirkstoffe ist zudem eine größere Selektivität gegenüber den zu bekämpfenden Schadorganismen vorhanden. Deshalb können wegen der besonderen Wirksamkeit und Spezifität wesentlich kleinere Auftragsmengen verwendet werden, z.B. liegen bei den Pyrethroiden Deltamethrin oder Cypermethrin die Wirkstoffgehalte der Schutzmittelformulierungen unter 0,1 %. Im Vergleich dazu mußte Lindan mit Mengen von 0,5% und PCP mit Mengen von 5 % in den Anstrichen eingesetzt werden. Es existieren jedoch sowohl aus der Luft als auch aus dem Holz nur sehr lückenhaft Nachweismethoden für diese neuen Wirkstoffe (Becker 1982-1989, Lorenz, Bahadir, Korte 1985, Opfermann 1985, Petrowitz 1986, Class 1991, u.a.).

2 AUFGABENSTELLUNG

Für die unter bauaufsichtlichen Gesichtspunkten wichtigsten organischen Wirkstoffe aus lösemittelhaltigen Holzschutzmitteln, die durch das DIBT zugelassen sind (ohne Lindan, PCP und Chlorthalonil), sollen im Vorhaben vorhandene luftanalytische Methoden überprüft, bzw. weiterentwickelt werden. Für einige Verbindungen, die aufgrund ihrer Struktur auf eine photochemische oder thermische Zersetzlichkeit hinweisen, soll nach möglichen Abbauprodukten der organischen Moleküle gesucht werden. Die vorhandene Literatur soll aktualisiert und gesichtet werden, mit dem Ziel, die für die Durchführung des Vorhabens notwendigen Informationen zu erhalten. Resultierend aus diesen Ergebnissen sollen die Grundlagen des analytischen Nachweises aus der Luft, aber auch aus dem Holz erweitert werden. Die Untersuchungen sollen sich dabei auf die wichtigsten derzeit im Bauwesen verwendeten neuen Wirkstoffe (ca. 5 bis 7 Einzelverbindungen) konzentrieren.

Basierend auf dieser Auswahl sollen die analytischen Grundlagen für den Nachweis erweitert werden. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf der Bestimmung der Wirkstoffe in der Raumluft, aber auch mögliche Nachweisverfahren aus behandelten Hölzern sollen ggf. erarbeitet werden. Die Untersuchungen erfolgen unter Einsatz moderner chromatographischer Trennverfahren, vor allem der Gaschromatographie in Verbindung mit empfindlichen Detektoren, wie Elektroneneinfang-Detektor (ECD), Flammenionisations-Detektor (FID) oder Massenselektivem-Detektor (MSD). Vor allem die Anreicherungs- und Probenahmeverfahren im Spurenbereich sollen untersucht und verbessert werden.

3 LITERATURÜBERSICHT

3.1 Innenraumlufmessungen

Schadstoffe in der Raumluft zu messen ist ein Arbeitsgebiet, welches sich in den letzten Jahren sehr stark entwickelt hat. Immer neue Anforderungen und Aufgaben stellen sich dem Analytiker und Meßtechniker. Neben dem inzwischen bestens bekannten und untersuchten Formaldehyd existieren in Innenräumen noch eine Vielzahl weiterer Verunreinigungen. Dabei handelt es sich sowohl um anorganische als auch um organische Verbindungen (Seifert 1984, Schriever, Marutzky 1991). Dabei unterscheidet man je nach Flüchtigkeit VVOC (Very Volatile Organic Compounds), VOC (Volatile Organic Compounds), SVOC (Semi Volatile Organic Compounds) und POM (Organic compounds associated with Particulate Organic Mater) (COST 613, 1989). Die im folgenden zu betrachtenden Holzschutzmittelwirkstoffe lassen sich unter dem Überbegriff SVOC's (Semi Volatile Organic Compounds) zusammenfassen.

Wichtig für alle weiteren Untersuchungen ist die Kenntnis des Konzentrationsbereiches dieser Verbindungen in der Luft. Bei Raumtemperatur liegt der typische Konzentrationswert für diese Verbindungen zwischen 10^{-9} und 10^{-6} g/m³, d.h. im ppt bis ppb-Bereich. Ein sehr anschauliches Beispiel für die vorliegende Größenordnung liefert Malle (1986). Er nimmt ein Stück Würfelzucker mit 2,7 Gramm als Basis, dann entspricht 1 ppm (parts per million) der homogenen Auflösung in 2700 l Wasser (1 Tankzug), 1 ppb (parts per billion) in $2,7 \times 10^6$ Litern (kleines Tankschiff), 1 ppt (parts per trillion) in $2,7 \times 10^9$ Litern (Talsperre Östertal) usw..

Die analytische Erfassung solch geringer Mengen eines Stoffes aus der Luft erfordert ein ganz spezielles Instrumentarium für Probenahme, Aufbereitung und Nachweis. Das Beispiel der Dioxin-Messung zeigt dies sehr deutlich. War noch Ende der 70er Jahre ein Nachweis in der Raumluft undenkbar, obwohl der Gehalt dieser gefährlichen Verunreinigungen, z.B. im PCP, schon hinlänglich bekannt war (Dobbs, Grant 1981), brachte erst eine deutliche Verbesserung der Meßtechnik die Möglichkeit, Dioxine in ppq-Bereich (parts per quadrillion) und damit in der Raumluft zu erfassen (Eckrich 1989). Eine Aufstellung vieler Möglichkeiten zur Dioxinbestimmung zeigt Brenner (1986). Alle diese Methoden sind aber aufwendig, zeitraubend und bestehen aus mehreren nacheinandergeschalteten Sammelmethode und Aufarbeitungs-

schritten. Wir haben es in diesem Fall also mit einem sehr aufwendigen Sammelverfahren zu tun, welches bei den Konzentrationen in Bereichen von $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (\sim ppq) jedoch notwendig ist.

Die Messungen von PCP in Raumluft zeigten Werte im Bereich $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppt) bis $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppb) (Krause 1982, Petrowitz 1986, Gebefügi, Parlar, Korte 1976, Blessing, Derra 1992). Ob diese Konzentrationsbereiche auf andere Holzschutzmittel übertragbar sind, ist nicht vorherbestimmbar. Aber die wenigen Messungen und Ergebnisse, die existieren, zeigen beispielsweise für Dichlofluanid Bereiche von $2-20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Zimmerli 1982, Petrowitz 1985, Gebefügi, Kreuzig 1992). Generell läßt sich festhalten, daß für reine Holzschutzmittelwirkstoffe der neueren Generation (s. Einleitung) nur in den seltensten Fällen Angaben zu Raumluftwerten durch Abgabe aus Holz zu finden sind.

Marx (1986) berichtet über die Abgabe von Furmecyclox aus behandeltem Holz. In dieser Arbeit wird ausgegangen von Werten zwischen 4 und $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, nach 70 Tagen werden Werte unter $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und nach 130 Tagen Werte unter der Nachweisgrenze von $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben. Die Probenahme erfolgte mit SKC-Silicagel- und Aktivkohleröhrchen. Gebefügi, Lörinci, Graßmann und Kettrup (1992) geben für diesen Wirkstoff eine Luftkonzentration von $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an, ohne auf die verwendete Luftprobenahme einzugehen. Zimmerli (1982) verwendet bei seinen Luftuntersuchungen ein Exsikkatorverfahren und ermittelt, bzw. berechnet aus Stoffdaten die Luftkonzentrationswerte von Furmecyclox ($157 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nach 10 Tagen, bzw. $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nach 62 Tagen). Die Versuchsbedingungen sind nur eingeschränkt auf reale Raumluftmessungen übertragbar. Die Ergebnisse dienen in erster Linie dazu, mögliche Raumluftkonzentrationen aus Stoffdaten zu berechnen.

Aus der Struktur der natürlichen, insektizid wirksamen Extrakte verschiedener Chrysanthemum-Arten, dem Pyrethrum, wurde eine sehr wichtige Verbindungsklasse von Insektiziden, die Pyrethroide, abgeleitet. Diese zeichnen sich durch eine wesentlich höhere Stabilität als ihre natürlichen Vorgänger aus, die z.T. bereits nach einigen Stunden an der Luft z.B. durch die UV-Strahlung zerstört werden. Im Jahre 1987 wurden 30% des Welt-Insektizidmarktes von den Pyrethroiden bestritten (Class 1992). Der Wirkstoff Permethrin ist eine der bestuntersuchten Verbindungen überhaupt, doch auch hier liegen nur wenige Informationen über die Abgabe aus Holz vor. Reifenstein (1990) ermittelte mit Silicagel- und Aktivkohle-Adsorptionsröhrchen eine

Nachweisgrenze von $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Luftkonzentrationen konnte er nicht bestimmen. Lorenz, Bahadir und Korte (1985) beschreiben das Verhalten des sehr ähnlichen Pyrethroids Cypermethrin auf Holz und postulieren aus Analysen der Holzoberfläche eine sehr geringe Abgabe des Wirkstoffes an die Luft. Es findet in erster Linie ein Abbau der Komponente in definierte, nachweisbare Bruchstücke statt, die ihrerseits ein eigenes Abdampfverhalten zeigen.

Der hier nicht weiter betrachtete Wirkstoff Cu-HDO wird nur in einer Arbeit von Hettler, Breyne und Meyer (1992) bezüglich seiner Luftkonzentration beschrieben. Nach dem Ausdampfen aus Lösungen für die Kesseldruckimprägnierung wird der Gehalt des Stoffes in der Luft bestimmt. Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Messung von Wirkstoffen des chemischen Holzschutzes nach Emission aus Holzoberflächen bislang nur in wenigen, hier aufgezählten Fällen publiziert worden ist. Eine Übersicht geben Härtlein und Kruse (1986) und auf neuerem Stand Leibe (1992).

Somit muß nach geeigneten, empfindlichen und dabei doch praktikablen Verfahren zur Pestizidanalytik aus Luft in der Literatur gesucht werden. Da ein großer Teil der im Holzschutz zum Einsatz kommenden Biozide, auch in anderen Bereichen, wie Landwirtschaft oder z.B. in Insektensprays verwendet wird, kann dabei auch auf Erkenntnisse aus diesem Gebiet zurückgegriffen werden.

3.2 Probenahmeverfahren

Bei der Probenahme werden die Stoffe aus der Luft in einem festen oder flüssigen Medium angereichert, stabilisiert und ggf. durch chemische Umsetzung in eine besser nachweisbare Form überführt. Die Probenahme sollte einen möglichst vollständigen Abscheidegrad aufweisen und keine Veränderung oder Zerstörung der nachzuweisenden Stoffe bewirken. Ihr kommt daher eine besondere Bedeutung bei der Analytik zu.

Zur Probenahme aus der Luft bieten sich mehrere Verfahren an:

- direkte Probenahme über Gasmaus oder Luftsack
- Absorption mit Lösungsmitteln, z.T. gekühlt
- spezifische Umsetzung in Lösung oder auf Festkörper
- Adsorption mit festen Medien, wie Aktivkohle, Kunstharzen, Kieselgel, PU-Schaum o.ä.
- selektive on-line Messung

Für die Analyse der luftgetragenen, verdampften Biozide eignen sich aufgrund ihres zu erwartenden Konzentrationsbereiches vornehmlich die aktive Probenahme über Adsorptionsmedien. Diese Probenahme ermöglicht eine hohe Wirkstoffanreicherung und damit eine niedrige Nachweisgrenze. Für PCP wird die Adsorption in wässriger Lösung, versetzt mit K_2CO_3 , bevorzugt (Dahms, Metzner 1979, Petrowitz 1985). Auch die Probenahme auf Silicagel (Blessing, Derra 1992) wird beschrieben.

Für Parathionethyl, besser bekannt als E 605, welches auch als Holzschutzmittel Einsatz findet, beschreiben Guilbault und Ngh-Ngwainbi (1988) eine on-line Methode mit Hilfe eines enzymatisch belegten Piezokristalls. Für Parathionethyl und andere Phosphorsäureester gibt Beine (1987) eine gute Übersicht zu Ad- und Absorptionsverfahren. Diese Methoden sind z.T. auch für andere SVOC's anwendbar. Er selbst verwendet in seinen Untersuchungen das Adsorbens TENAX mit anschließender Extraktion unter Verwendung von Toluol. Die hiermit ermittelten Nachweisgrenzen liegen bei $1-5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mit GC-FID bzw. GC-NPD Detektion. Meistens wird das Produkt TENAX jedoch für die Thermodesorption und Analyse von VOC's (Volatile Organic Compounds) eingesetzt (z.B. Ligocki, Pankow 1985).

Neben dem schon hinreichend erwähnten Adsorbens Silicagel (auch: Class, Kintrup 1991) werden für SVOC-Analysen noch eine Reihe anderer Adsorbentien eingesetzt. So verwenden Sherma und Shafik (1975) für eine Reihe von organophosphor- oder auch halogenhaltigen Pestiziden Ethylenglycol als Adsorbens. Dieser Probenahme folgt eine aufwendige, fraktionierte Probeanreicherung.

Melcher et al. (1978) setzten für die Anreicherung von Pestiziden aus der Luft vier verschiedene Adsorbentien ein, die, ähnlich wie TENAX, ebenfalls aus der Gaschromatographie stammen. Die gefundenen Mengen liegen im Bereich von 8-200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für den Stoff Chlorpyriphos (Thiophosphorsäureester), dabei wurden Luftmengen bis zu 30 Liter über die Adsorbentien geleitet.

XAD-4- und XAD-2-Adsorberharze sind weitere gängige Materialien, um Wirkstoffanreicherungen aus der Luft durchzuführen (Brenner 1986). Seiber et al. (1990) sowie Woodrow und Seiber (1978) beschreiben die Verwendung von XAD-4. Mit High-Volume- Sammlern (180 und 18 m^3) erreichen beide damit Nachweisgrenzen von 0,3-6 ng/m^3 . Die Sammelverfahren sind für den Freiland Einsatz konzipiert, da Innenraummessungen mit Luftprobenahmemengen nicht über dem zehnten Teil der ausgetauschten Luftmenge pro Zeiteinheit (Luftwechsel) liegen sollen (VDI Richtlinie 4300 1992, Balfanz 1992).

Analog zur VDI-Richtlinie 3875 Blatt 1 gibt es die Möglichkeit, mit Glasfaserfiltern luftgetragene Schadstoffe in der Innenraumluft zu sammeln. Lindgren et al. (1984) beschreiben ein solches Verfahren für Chlorthalonil und ermitteln Nachweisgrenzen von 15 ng/m^3 . Als zweites Sammelmedium verwenden sie Polyurethanschaum (PUF) (auch: Kloster 1992), welches eines der gängigsten und meistverwendeten Sammelphasen darstellt.

Polyurethanschaum ist das Adsorptionsmittel, das der ASTM D 4861-88 zugrunde liegt. Eine Reihe von Autoren beschreiben Messungen von luftgetragenen Pestiziden mit diesem Schaumstoff (Hsu et al. 1988, Leidy, Wright, Dupree 1991, Lewis et al. 1977, 1982, 1982, Bruckmann et al. 1989 usw.). Leidy, Wright und Dupree (1991) finden mit diesem Adsorbens 0,05 - 98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Chlorpyriphos, welches zum Zwecke des Termitenschutzes in den Vereinigten Staaten häufig eingesetzt wird. Die Einbringung erfolgt im Rahmen einer reinen Bekämpfungaktion durch einen Schädlingsbekämpfer. Auch Lewis et al. (1977, 1982 und 1982a) finden z.B. für Lindan, Parathionethyl etc. Mengen von 0,1 - 10 ng/m^3 Luft.

3.3 Zersetzungs- und Spaltprodukte von Holzschutzmittelwirkstoffen

Organische Stoffe können durch Luftsauerstoff, Temperatur oder UV-Strahlung verändert oder zerstört werden. Da im Holzschutz die organischen Wirkstoffe über viele Jahre diesen Einwirkungen unterliegen, ist die Bildung von Neben- und Zersetzungsprodukten auch bei relativ stabilen Verbindungen nicht auszuschließen. Hinzu kommt die Möglichkeit einer Umsetzung mit Holzbestandteilen oder eines hydrolytischen Abbaus durch die Holzfeuchtigkeit.

Die Zahl der Literaturhinweise auf Zersetzungsprodukte der Wirkstoffe für den vorbeugenden Holzschutz ist sehr klein. Steinwandter (1976) beschreibt die Umwandlung von Lindan zu Hexachlorbenzol an Pflanzen, speziell an Gräsern landwirtschaftlicher Betriebe. Es ist unbekannt, inwieweit diese Ergebnisse auf Holz übertragbar sind, es gibt jedoch Hinweise auf ähnliche Mechanismen (Lorenz, Bahadir, Korte 1985).

Ein Stoff, der auf seinen Metabolismus hin intensiv untersucht wurde, ist Permethrin und die verwandten Pyrethroide (Hidaka, Nohara, Zhao 1992, Lorenz, Bahadir, Korte 1985, Miyamoto et al. 1981, usw.). Lorenz, Bahadir und Korte (1985) beschreiben das Verhalten von Cypermethrin auf Holz und finden eine Reihe von Abbauprodukten: z.B. m-Phenoxybenzaldehyd, 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäuremethylester, m-Phenoxytoluol und andere Verbindungen im Spurenbereich. In einer Arbeit von Waliszewski und Waliszewski (1988) wird für Dichlofluamid Dimethylphenylsulfamid als Metabolit in Erdbeeren beschrieben. Ob Daten der thermischen Zersetzung von Pestiziden auf Metabolisierungen im Holz mit Holzinhaltstoffen oder mit Licht auf der Oberfläche übertragbar sind, ist dagegen eher zweifelhaft.

Eine Möglichkeit, um den Abbau von Wirkstoffmolekülen zu untersuchen, besteht darin, die Probanden mit Hilfe eines Lösungsmittels dünn auf eine Oberfläche aufzutragen und nach dem Abdampfen desselben Messungen auf der Grundlage der Reflexionsspektroskopie durchzuführen. Parlar und Korte (1981) beschreiben am Beispiel von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen ein solches Verfahren, bei dem sie einen deutlichen Shift des photometrischen Adsorptionsbereiches in den sichtbaren Bereich hinein feststellen. Erst eine Adsorption bei Wellen-

längen oberhalb von 290 nm läßt einem photochemischen Abbau durch das auf der Erde ankommende Sonnenlicht vermuten.

3.4 Rechnerische Möglichkeiten für die Abschätzung der Raumlufkonzentration

Da die wesentlichen physikalischen Kennwerte der Wirkstoffe bekannt sind, kann auch versucht werden, Abgaberaten und Wirkstoffkonzentrationen in der Luft rechnerisch zu ermitteln. In einer Arbeit über den Schadstoffübergang aus Anstrichen in die Luft zeigt Zimmerli (1982) Möglichkeiten auf, eine Reihe von Einflußgrößen auf die Wirkstoffabgabe rechnerisch zu behandeln. Aus der Vielfalt der angeführten Zusammenhänge - es sind Berechnungen der Konzentration aus Stoffgrößen angegeben - sei hier nur die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Raumlufkonzentration genannt. Mit Hilfe folgender Gleichung

$$C_{T_2} = C_{T_1} \times \frac{T_1}{T_2} \times \exp\left(\frac{\Delta H}{R} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2}\right) \quad (1)$$

T = Temperatur in K

R = universelle Gaskonstante

ΔH = molare Sublimations- oder Verdampfungsenthalpie
des reinen Wirkstoffes,

läßt sich beispielsweise eine gemessene Konzentration in der Luft auf den Wert bei Raumtemperatur (23°C) zurückrechnen. Problematisch ist in diesem Fall jedoch das Fehlen der Verdampfungsenthalpie für viele der bedeutsamen Holzschutzmittelwirkstoffe. In der Regel sind Werte von 80 - 130 kJ/mol anzutreffen. Unter Berücksichtigung dieser Werte läßt sich beim Anstieg der Raumtemperatur von 15°C auf 25°C ein Konzentrationsanstieg um den Faktor 3-7 ableiten. Neben obengenannter ist noch die folgende Gleichung für diese Arbeit von Belang (Huber 1980):

$$c = \frac{a \times O}{b \times V} \quad (2)$$

- c = Wirkstoffkonzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
- a = Abdampftrate [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$]
- O = abgebende Oberfläche [m^2]
- b = Luftwechselzahl [h^{-1}]
- V = Rauminhalt [m^3]

Mit der nach a umgeformten Gleichung 2 läßt sich aus gemessenen Luftkonzentrationswerten die Abdampftrate aus den emittierenden Oberflächen bestimmen. Wenn die Luftwechselzahl gegen Null geht, was bei modernen, gut wärmegeämmten Gebäuden häufig der Fall ist, kann die obige Gleichung nicht verwendet werden. In diesem Fall ist die folgende Abhängigkeit einsetzbar:

$$a = k(c_s - c) \quad (3)$$

- k = Konstante [mh]
- c_s = Sättigungskonzentration des Wirkstoffes [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
- c = Wirkstoffkonzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$].

Die Anwendung dieser Modelle ist unter praktischen Bedingungen jedoch schwierig, da hier verschiedene weitere Faktoren zum Tragen kommen. So werden viele Wirkstoffe in Anstrichstoffen eingesetzt, welche Bindemittel und andere filmbildende Verbindungen enthalten. Somit wird das Abdampfungsverhalten durch weitere physikalische Vorgänge überlagert, wie der Diffusion in einer Lackschicht. Verschiedene Wirkstoffe (z.B. PCP) können je nach pH-Wert der Umgebung (z.B. des Holzes) in ionischer oder nicht-ionischer Form vorliegen. Hinzu kommen diverse Wechselwirkungen über Adsorptions- und Desorptionseffekte mit den Oberflächen des Raumes und den darin befindlichen Gegenständen.

4 UNTERSUCHUNGSMATERIAL

Für die Untersuchungen wurden neuere, in bauaufsichtlich zugelassenen Schutzmitteln vorhandene Wirkstoffe ausgewählt. Hinzu kamen einige Verbindungen, die im Bereich des RAL-Güte-Zeichens besondere Bedeutung haben. Über den Rahmen des Vorhabens hinaus wurden auch auf Erkenntnisse aus anderweitigen Messungen, insbesondere bei PCP und Lindan zurückgegriffen.

Die untersuchten Wirkstoffe sind in der Tabelle 1 aufgelistet und in Bild 1 dargestellt. Die Tabelle weist dabei die wichtigsten physikalischen Daten aus. Die Wirkstoffe wurden von folgenden Quellen bezogen:

- Desowag Materialschutz GmbH, Krefeld [Dichlofluanid (H) und Permethrin (H)];
- Troy Chemie GmbH, Krefeld [Troysan Polyphase (H,S)];
- Dr. Wolmann GmbH, Sinzheim [Furmecyclox (H) und CU-HDO (S)];
- Remmers Chemie GmbH & Co, Lönningen [Tebuconazole (H,S)]
- alle weiteren Standards (S) von Riedel de Haën [Dichlofluanid, Furmecyclox, Permethrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Propiconazole, Triadimefon, Lindan und PCP].

(H) bedeutet, daß diese Verbindungen (Mindestreinheit 95 %) auf Fichtenhölzer (sägerauh oder gehobelt) aufgetragen wurden und (S) steht für Standard (Mindestreinheit 98 %) für die Gaschromatographie.

Die Hölzer wurden mit toluolischen Lösungen der Wirkstoffe behandelt, dieses Toluol wurde ebenso wie die Lösungsmittel n-Hexan, Ethylacetat, Diethylether, Aceton und Methanol (Pestanal Lösungsmittel) von Riedel de Haën bezogen. Des weiteren wurden zwei käufliche Produkte für den vorbeugenden Holzschutz verwendet, bezeichnet als A und B. Diese enthielten Dichlofluanid und Permethrin als Wirkstoffkomponenten. Für die Untersuchungen zum Photoabbau wurden Kieselgelfolien für Dünnschichtchromatographie der Firma Merck, Darmstadt, eingesetzt.

Die verwendeten Adsorbentien waren:

- Kieselgel E (Machery und Nagel, Düren): 18 - 35 mesh / 0,5 - 1 mm
- Aktivkohle für die Gaschromatographie (E. Merck, Darmstadt): 20 - 35 mesh / 0,5 - 0,75 mm
- Polyurethanschaum (Klaus Ziemer GmbH, Mannheim): Rohdichte 30 kg/m³
- TENAX TA (Chrompack GmbH, Frankfurt): 20 - 35 mesh / 0,5 - 0,75 mm
- Glasfaser-Papier No. 6 (Schleicher & Schuell, Dassel).

Kieselgele sind poröse Feststoffe auf der Basis von Siliziumdioxid mit einer Oberfläche von ca. 800 m²/g. *Aktivkohle* ist amorpher Kohlenstoff mit Oberflächen im Bereich von 500 bis 1500 m²/g. Es wird *PU-Schaum* auf Polyetherbasis mit einer Zellanzahl 18 cm² eingesetzt, dies ist ein geschäumtes Polymer aus einer Diisocyanat-Komponente und einem Poylol.

TENAX TA ist ein poröses Polymer auf 2,6-Diphenyl-p-phenylenoxid Basis mit gut definierter Porengröße und mit einer Oberfläche von 35 m²/g

5 METHODENBESCHREIBUNG

5.1 Wiederfindungsrate auf Adsorbens

Bei diesen Untersuchungen wurde die Wiederfindung der Wirkstoffe nach Adsorption auf den eingesetzten Adsorbentien bestimmt. Verwendet wurde ein einfaches Verfahren, bei dem direkt auf das Adsorbens eine bekannte, kleine Menge der Wirkstoffe in Lösung aufgegeben wurde. Nach einer Ablüftungszeit von 15 min wurde mit der Extraktion begonnen. Für die Soxhletextraktion wurde mit geeignetem Lösungsmittel mindestens 8 Stunden mit ca. 6 Zyklen pro Stunde extrahiert. Variable waren bei diesen Untersuchungen neben den Wirkstoffen das Adsorbens und das Extraktionsmittel. Für die Adsorbentien TENAX, Aktivkohle, XAD-2 und Kieselgel kam ein Lösungsmittelgemisch von Hexan/Ethylacetat (1:1) und für den Polyurethanschaum (PUF), in Anlehnung an die ASTM D 4861-88, Diethylether/n-Hexan (1:19) zum Einsatz. Diese Extrakte wurden auf ein Volumen von 50 ml oder u.U. 3 ml eingestellt.

Die Konzentrationen im Extrakt wurden mit Hilfe der Gaschromatographie ermittelt (Bild 7). Zum Einsatz kam für alle halogenhaltigen Wirkstoffe ein Gerät von Hewlett Packard, 5890 A mit Autosampler 7673 und einem Probenhalter mit 100 Probenplätzen. Die verwendete Trennsäule war eine HP-1 fused silica Kapillarsäule mit 25 m Länge, 0,2 mm Innendurchmesser und einer Filmdicke von 0,12 μm reinem Methylsilikon. Injiziert wurden 2 μl der Probe über ein Kaltaufgabesystem, KAS II von Gerstel, welches mit folgenden Einstellungen verwendet wurde: Starttemperatur 60°C, dann wurde mit 20°C/sec auf 250°C aufgeheizt, für 1 min gehalten und nach 12 min war der Ausgangszustand wieder erreicht. Als Detektorsystem wurde ein Elektroneneinfang-Detektor (ECD) bei 300°C Detektortemperatur eingesetzt. Das Temperaturprogramm für die GC-Analytik sah wie folgt aus: 100°C Starttemperatur für 0,3 min, mit 25°C/min auf 150°C, mit 10°C/min auf 240°C und mit 20°C/min auf 280°C für 4 min.

Für die nicht halogenierten Komponenten (im vorliegenden Bericht nur Furmecycloxy) wurde ein Gaschromatograph vom Typ HP 5890 A mit Autosampler HP 7673 A mit Dreifach-Probenhalter verwendet. Die Säule war eine HP-1, 25 m, 0,2 mm und 0,5 μm und der Detektor ein Flammenionisations-Detektor (FID) mit einer Temperatur von 280°C. 2 μl der Probe wurden über einen Split/Splitless-Injektor bei 220°C auf die Säule gegeben und dort mit folgendem

Temperaturprogramm aufgetrennt: 40°C Starttemperatur für 0,3 min mit 25°C/min auf 150°C und mit 10°C/min auf 280°C für 2 min.

5.2 Wiederfindungsrate aus Luft

Bei dieser Methode wurde eine kleine, bekannte Menge des Wirkstoffes teilweise von einem Glaswollepfropfen verdampft und auf dem Adsorbens wieder aufgefangen. Die Wiederfindungsrate wurde unter Berücksichtigung der tatsächlich verdampften Menge bestimmt. Der Versuchsaufbau für diese Messungen ist Bild 2 zu entnehmen. Der vorgeschaltete Aktivkohleturm verhinderte die ungewollte Kontamination des Adsorbens durch schwerflüchtige Bestandteile aus der Raumluft. Auf den Pfropfen aus silanisierter Glaswolle wurde eine kleine Menge des Wirkstoffes, gelöst in Aceton oder Methanol, aufgebracht. Nach einer Ablüftungszeit von 10 min, um den größten Teil des aufgetragenen Lösungsmittels verdampfen zu lassen, wurde mittels einer Pumpe (KNF N035 AN.18) Luft durch den Aktivkohleturm über die Glaswolle gesaugt. Dabei verflüchtigte sich ein Teil der Wirkstoffkomponente, der auf dem Adsorbens wieder aufgefangen wurde.

Die Adsorptionsrohre, abgebildet in Bild 3, bestanden aus Glas mit Normschliffenden, um eine einfache Kombination mit anderen Bauteilen zu ermöglichen. Die Abmessungen der Rohre für den Polyurethanschaum (PUF) betragen: 220 mm Länge und 20 mm Innendurchmesser. An der Eingangsseite befand sich eine NS 29-Hülse und am Ausgang ein NS 14-Kern. Aus einer 50 mm starken Schaummatte wurden dabei zylinderförmige Stücke mit 22 mm Durchmesser ausgeschnitten. Zwei dieser Pfropfen befanden sich in dem Adsorptionsrohr hintereinander, um Zwei-zonen-Messungen durchzuführen. Für die anderen, schüttfähigen Adsorbentien hatten die Rohre die Abmessung: 10 mm Innendurchmesser und 300 mm Länge, mit je einem NS 14-Schliff an Ein- (Hülse) und Ausgang (Kern). Vor und hinter der eigentlichen Schüttung befand sich ein Pfropfen aus silanisierter Glaswolle. Die Schüttungen hatten eine Höhe von 10 bis maximal 20 cm.

Nach dem Durchsaugen einer ausreichenden Luftmenge, z.B. 1000 Liter, wurden sowohl die Wolle, als auch das Adsorbens extrahiert. Die Glaswolle wurde 30 min im Ultraschall mit Methanol oder Aceton und das Adsorbens im Soxhlet extrahiert. Die verwendeten Lösungs-

mittel sind ebenso wie die experimentellen Bedingungen und gaschromatographischen Parameter dem Kapitel 5.1 - Wiederfindungsrate auf Adsorbens - zu entnehmen.

5.3 Kammeruntersuchungen

Prüfkammern stellen ein nützliches Werkzeug dar, um praxisnahe Untersuchungen von Emissionen aus Materialien und Baustoffen durchzuführen (Schriever, Marutzky 1991). Für die vorliegenden Untersuchungen wurde eine spezielle 1 m³-Kammer herangezogen, die vollständig aus Glas gefertigt ist. Der Aufbau der Glaskammer geht aus dem Bild 4 hervor. Die Glaswände bestehen aus ESG-Glas (Einscheiben-Sicherheits-Glas), welches vorgespannte Oberflächen besitzt und sehr stabil ist. Die Maße der Kammer beliefen sich auf 100 cm x 80 cm x 125 cm. Die ankommende Druckluft war entfeuchtet, aber sie enthielt noch eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, die mit Hilfe des Aktivkohleturms entfernt wurden. Mit dem Massenflußregler wurde ein konstanter Luftstrom von 16,7 l/min, dies entspricht ca. 1 m³/h, eingestellt. Über die Befeuchtungstürme wurde eine relative Luftfeuchtigkeit von 45% bei 23°C eingestellt. Die Erwärmung der Kammerluft wurde mit Hilfe eines Rippenrohrheizkörpers aus Edelstahl gewährleistet und die Umwälzung der Kammerluft erfolgte mit einem Wellenlüfter, der aus Aluminium und verzinktem Stahl bestand.

Zudem ist in Bild 4 die Probenahme mit Probenahmerohr und Adsorbens, Pumpe und Gasmengenzähler ersichtlich. Wenn mit hohen Saugraten gearbeitet werden mußte, um eine ausreichende Sammeleffizienz zu erzielen, wurde der Teil der Luft, der über das Adsorbens gepumpt wurde, im Kreislauf wieder in die Kammer zurückgeführt. Mit Hilfe des Dreiwegehahnes war die Probenahme über TENAX möglich, welches routinemäßig für screening- und z.T. für Wirkstoffmessungen gebraucht wurde. Für die Untersuchungen in der Kammer wurde Fichtenholz verwendet. Die Maße betragen in etwa 1/2 m² mit beidseitiger Behandlung, damit resultiert eine behandelte Fläche ca. 1 m². Des weiteren wurden einseitig behandelte Hölzer mit 1 m² behandelter Oberfläche verwendet.

Die verschiedenen Adsorbentien bedingten unterschiedliche Probenahmemengen pro Zeiteinheit. Für den Polyurethanschaum ist mit ca 1000 l/h der höchste Durchfluß realisierbar, für Silikagel

und Aktivkohle wird mit ca 300 l/h gearbeitet. Die Weiterbehandlung und Analyse der Adsorbentien ist dem Kapitel 5.1 - Wiederfindungsrate auf Adsorbens - zu entnehmen.

5.4 Absorption auf TENAX TA und anschließende Thermodesorption

Aus der Kammer wurden auch Proben auf TENAX TA gezogen, die mit Hilfe eines Chrompack Purge und Trap Injectors (PTI) auf die Trennsäule der GC/MS-Kombination aufgegeben wurden (Bild 5). Da es sich hierbei um ein Verfahren handelt, welches die gesamte Menge der Probe direkt injiziert, konnte bei der Probenahme mit einer sehr geringen Luftmenge - 3 bis 12 Liter - ausgekommen werden. Die Sammelrohre hatten eine Abmessung von 160 mm Länge und einen Außendurchmesser von 6 mm. Allerdings mußte die Probenahmegeschwindigkeit auf 100 ml/min gedrosselt werden, da nur 100 mg Adsorbens verwendet wurde und ansonsten mit einem Durchbruch der Luftinhaltsstoffe zu rechnen war.

Der Injektor wurde mit folgenden Einstellungen betrieben: 1 min wurde gekühlt auf -90°C , dann wurde in 12 min auf 260°C [unter ständigem Kühlen der Trap-Kapillare] aufgeheizt. Diese Trap wurde schlagartig auf 250°C aufgeheizt und somit die Probe in den Gaschromatographen injiziert. Die Injektortemperatur betrug 280°C . Normale Screening-Messungen wurden bei 30°C Starttemperatur für 3 min begonnen, dann folgte eine Aufheizung mit $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 150°C und eine mit $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 280°C mit einer Haltezeit von 12 min. Die Messung der Holzschutzmittelwirkstoffe von dem Adsorbens TENAX TA - über Thermodesorption - erfolgte mit dem Temperaturprogramm, GC/MS im Selected Ion Mode (SIM), welches in Kapitel 5.6 ausführlich beschrieben wird. Die Technik des SIM ist nötig, um Störungen der Analyse durch Einflüsse von Verunreinigungen weitgehend auszuschließen, sowie um mit dem Massenselektiven Detektor eine sinnvolle quantitative Aussage treffen zu können.

5.5 Untersuchungen zum photochemischen Abbau von Holzschutzmitteln auf Oberflächen und in Lösung

Für drei ausgewählte Verbindungen - Permethrin, Propiconazole und Cu-HDO - wurden Untersuchungen zum photochemischen Abbau durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden spektroskopische Messungen in Lösung (Methanol) und solche auf Kieselgelfolien vor und nach UV-Bestrahlung mit einem SUNTEST Schnellbelichtungsgerät der Firma Hanau Quarzlampen GmbH, Hanau, durchgeführt. Die Reflexions- und Durchsichtspektren wurden mit dem Lambda 16 UV-Spektrometer und einer Integrationskugelvorrichtung (beides Perkin Elmer, Überlingen) durchgeführt. Durch Verwendung eines Kantenfilters für den Xenonstrahler wurden die Proben in einem Wellenlängenbereich von 290 nm bis 800 nm bestrahlt. Für die Durchsichtspektroskopie wurden Lösungen mit folgenden Konzentrationen in Methanol hergestellt: Permethrin $1,6 \times 10^{-3}$ mol/l, Propiconazole $1,0 \times 10^{-2}$ mol/l und Cu-HDO $5,0 \times 10^{-4}$ mol/l. Auf 1×2 cm große Flächen der Kieselgelfolien wurden folgende Mengen aufgetragen: Permethrin 3 bis 12×10^{-7} mol, Propiconazole 2 bis 12×10^{-7} mol und CuHDO 3 bis 12×10^{-8} mol.

5.6 Nachweis von organischen Holzschutzmittelwirkstoffen aus Holz mittels Curie-Punkt-Pyrolyse

Der Nachweis eines organischen Holzschutzmittels in Holz erfolgt im allgemeinen nach Extraktion und Anreicherung des Wirkstoffes. Die Methoden sind zeit- und kostenaufwendig. Bei unbekanntem Wirkstoff oder Wirkstoffgemischen dauern die Analysen besonders lang. Basierend auf einem Literaturhinweis (Manville, Guth 1992) wurde im Vorhaben daher eigens eine Nachweismethode entwickelt, welche relativ schnell (1h Analysenzeit) bei einer kleinen Materialprobe (1..2 mg) die gleichzeitige Erfassung bis zu 10 Wirkstoffen ermöglicht. Das Verfahren arbeitet mittels Curie-Punkt-Pyrolyse gekoppelt an einen Gaschromatographen. Bei der Pyrolyse werden die Wirkstoffe verdampft. Durch Betrieb des dem Gaschromatographen nachgeschalteten MSD im SIM lassen sich die Wirkstoffe parallel und selektiv mit hoher Empfindlichkeit bestimmen.

Die Probenahme für diesen Nachweis erfolgte direkt aus der Holzoberfläche. Aus der oberen Schicht wurde ein kleines länglich-dreieckiges Stück ausgeschnitten, aus dem wiederum ein Teil mit den Abmessungen 3 mm x 1,1 mm x 0,5 mm und einer Masse von ca. 1 mg hergestellt wurde. Dieses wurde in ein rohrförmiges ferromagnetisches Leiterstäbchen mit den Abmessungen 20 mm Länge x 1,1 mm Durchmesser eingebracht und sodann in den Curie-Punkt-Pyrolyseinjektor (Bild 6) eingeführt (Simon, Giacobbo 1965).

Unter Einsatz eines Fischer-Curie-Punkt-Pyrolsators (Modell 0130), der als on-line Aufgabesystem direkt in den Split-/Splitless-Injektor eines HP 5890 A Gaschromatographen mit einem HP 5970 massenselektiven Detektor (MSD) injiziert (s. Bild 6), wurden einige Wirkstoffe direkt aus Holz nachgewiesen. Zur Pyrolyse wurde eine Temperatur von 700°C über 10 sec. gehalten. Der Pyrolyseofen arbeitete bei einer Temperatur von 150°C. Die Trennung erfolgte auf einer HP-1 Säule (25m, 0,2mm I.D., 0,5 µm) mit folgendem Temperaturprogramm: 150°C Starttemperatur für 5 min, mit 5,5°C/min auf 170°C für 10 min, mit 1°C/min auf 173°C und mit 7,5°C/min auf 290°C für 12 min.

Nach Auftrennung der pyrolysierten Produkte in der Kapillarsäule wurde unter Verwendung des Selected Ion Mode (SIM) ein spezifischer Nachweis der Wirkstoffe - Troysan Polyphase,

Lindan, PCP, Fumecyclo, Dichlofluanid, Triadimefon, Propiconazole, Tebuconazole, Permethrin, Cypermethrin und Deltamethrin - durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein zeitabhängiges Programm benutzt, welches die Retentionszeiten und die spezifischen Massenbruchstücke der Verbindungen berücksichtigt. In der Tabelle 21 sind diese Angaben für die einzelnen Komponenten aufgelistet.

6 ERGEBNISSE

6.1 Allgemeine Angaben zur Durchführung

Um die Wirkstoffkomponenten auszuwählen, wurde das von der Gütegemeinschaft Holzschutzmittel e.V. herausgegebene Verzeichnis der Holzschutzmittel mit RAL-Gütezeichen (Stand 25.08.92 und vorherige) herangezogen. Aus diesem ist ersichtlich, daß es nur eine kleine Anzahl von Verbindungen gibt, die häufig eingesetzt werden. Hierzu gehören Dichlofluanid, Tebuconazole, Propiconazole (nur für Absorptionsversuche) und Permethrin, sowie das inzwischen wieder aus den Formulierungen genommene Fumecyclo. Des weiteren wurde mit Troysan Polyphase noch ein weniger verbreiteter Wirkstoff der neuen Generation hinzugezogen. Bei der Auswahl wurde auch darauf geachtet, daß es sich um Wirkstoffe handelt, die in bauaufsichtlich zugelassenen Schutzmitteln vorhanden sind. Um eventuelle Einflüsse von Hilfsstoffen berücksichtigen zu können, wurden zwei käufliche Produkte aus der obengenannten Liste auf Holz aufgetragen und ebenfalls in der Kammer vermessen. Die Systeme enthielten folgende Wirkstoffe: System A: Dichlofluanid, Permethrin und Tebuconazole; System B: Dichlofluanid, Permethrin. Einige Teilergebnisse des Vorhabens wurden auf der INDOOR AIR '93 Tagung in Finnland veröffentlicht (Horn, Marutzky 1993a), bzw. wegen der besonderen Aktualität zur Publikation in Fachzeitschriften eingereicht. Die Skripte dieser Arbeiten befinden sich im Anhang des Abschlußberichtes.

6.2 Wiederfindung der Wirkstoffe

Für alle in der Kammer untersuchten Komponenten (Fumecyclo, Dichlofluanid, Troysan Polyphase, Propiconazole, Tebuconazole und Permethrin) sind die Wiederfindungsraten, gemäß den Angaben aus 5.1, von den Adsorbentien Aktivkohle, Kieselgel und PUF in der Tabelle 3 zu finden. Die insgesamt gesehen besten Wiederfindungseigenschaften für das Spektrum der ausgewählten Komponenten hat das Adsorbens Polyurethanschaum sowie mit Einschränkung Kieselgel. Von der Aktivkohle lassen sich nur Fumecyclo und Dichlofluanid in ausreichendem Maße extrahieren.

Neben den hier detailliert aufgelisteten Adsorbentien wurden des weiteren TENAX TA und ein Glasfaserfilter testweise verwendet. TENAX TA ist für Adsorptionszwecke auch einsetzbar, doch zeigt das Chromatogramm trotz intensiver Bemühungen, das Adsorbens durch Vorextraktion zu reinigen, einen sehr hohen Anteil an weiteren Verbindungen, die eine eindeutige Zuordnung der gesuchten Wirkstoffe erschweren. Das Problem des hohen Blindwertes hatten die Glasfaserfilter zwar nicht, doch waren deren Sammeleigenschaften für verflüchtigte Verbindungen sehr schlecht, wie die Luftübertragungsversuche bewiesen. Dieses Adsorbens ist somit mehr zum Sammeln von partikelgebundenen Schadstoffen geeignet.

Der Response der jeweiligen Verbindung im Gaschromatographen (GC) ist ein weiterer Aspekt für die Nachweisempfindlichkeit. Neben einer befriedigenden Wiederfindung muß eine ausreichend kleine Menge des Wirkstoffes detektierbar sein. So lassen sich die Komponenten Dichlofluanid, Troysan Polyphase, Propiconazole und Permethrin trotz ihres nur geringen Gehaltes an Halogenatomen sehr gut mit dem Elektroneneinfang-Detektor (ECD) nachweisen. Die Nachweisgrenzen aller vier Verbindungen liegen im Bereich von 10 ng/ml. Obwohl Tebuconazole eigentlich dem Propiconazole sehr ähnlich ist und zumindest ein Chloratom gegenüber den zwei des Propiconazole enthält, läßt es sich wesentlich schlechter als dieses nachweisen. Tebuconazole eluiert aus dem Gaschromatographen von der eingesetzten HP-1 Säule mit einem starken Tailing und einer daraus resultierenden schlechten Nachweisgrenze von 1000 ng/ml entsprechend 1 µg/ml. Mit 10 µg/ml ist der Nachweis des Fumecyclo noch ungünstiger. Diese niedrige Grenze liegt darin begründet, daß für diese Verbindung ein Flammenionisations-Detektor (FID) zum Einsatz kommt, der deutlich unselektiver und unempfindlicher als der Elektroneneinfang-Detektor (ECD) ist. Auch die Verwendung des stickstoffselektiven Stickstoff-Phosphor-Detektors (NPD) brachte keine ausreichende Senkung der Nachweisgrenze bei diesem Wirkstoff.

6.3 Wiederfindung der Wirkstoffe nach Luftübertragung

In der Tabelle 4 sind die bei diesen Untersuchungen ermittelten Wiederfindungswerte angegeben. Die Ergebnisse wurden erhalten, indem ca. 1000 l Luft über die Adsorbentien gesaugt wurden (vergl. Bild 2). Berücksichtigt werden für die Berechnungen der Übertragungswerte die verschwundene Menge Wirkstoff von der Watte. Die Werte sind jedoch nicht so eindeutig, wie dies bei der in 6.2 besprochenen Wiederfindung der Fall ist. Es läßt sich deutlich eine Tendenz der Wirkstoffe feststellen, in die Gasphase überzugehen. Diese Tendenz hat jedoch mit deren Dampfdruckwerten wenig zu tun, wie ein Vergleich mit den Werten in Tabelle 1 zeigt.

Furmecycloz zeigt schon bei 100 l Luftvolumen eine vollständige Übertragung von der Watte in die Luft. Für Permethrin, Propiconazole und Tebuconazole lassen sich keine eindeutigen Werte ermitteln. Troysan Polyphase und Dichlofluanid weisen vergleichbare Konzentrationen in der Größenordnung von 8 - 12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für Dichlofluanid und 15 - 19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für Troysan Polyphase auf. Diese Werte werden bei einem Durchsatz von 1000 l Luft gemessen, der durch das System gesaugt wird. Für den Fall, daß weniger Luftvolumen über die Watte mit den Wirkstoffen geleitet wird, sind deutlich höhere Mengen pro Kubikmeter zu finden (120 l Luft ergeben im Fall von Dichlofluanid einen Wert von 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen folgt, daß sich mit dieser Methode keine reproduzierbaren Konzentrationswerte in der Luft einstellen lassen.

6.4 Ergebnisse der Kammeruntersuchungen

Da die Bemühungen, wie oben dargestellt, eine bekannte Konzentration der Wirkstoffe in der Gasphase herzustellen, wenig reproduzierbar verliefen, wurde das weitere Versuchsprogramm auf die Messungen in einer 1-m³ Testkammer konzentriert. Nach Einbringen einer ausreichend großen Oberfläche, behandelt mit dem jeweiligen Wirkstoff, kann davon ausgegangen werden, daß sich nach kurzer Zeit in der Kammer ein Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der abgebenden Oberfläche einstellt. Es handelt sich jedoch um ein dynamisches Gleichgewicht, da sich durch einen erzwungenen Luftwechsel von 1 pro Stunde nicht die Sättigungskonzentration des Wirkstoffes in der Kammerluft einstellen kann. Dieser Versuchsaufbau hat jedoch den Vorteil, daß eine Annäherung an reale Raumverhältnisse gegeben ist. Da mit hohen Raumbeladungen gearbeitet wird (1 m²/m³) und über die Bewegung der Kammerluft mittels Lüfter ein hoher Diffusionsstrom der Wirkstoffe vorliegt, sollten die erhaltenen Kammerluftkonzentrationen jedoch über denen in Wohnräumen liegen.

Bild 3 gibt die Form der Absorptionsröhrchen wieder, an denen - in das Kammerinnere eingebracht - eine Anreicherung der Komponenten erfolgte. Für den Wechsel der Röhrchen muß der Deckel der Kammer kurzfristig geöffnet werden, um die Probenahme in einem gut durchmischten Bereich der Kammer durchzuführen. Die Versuchsparameter der Messungen sind in der Tabelle 5 aufgeführt. Der Luftwechsel ist mit 1 und die Feuchte mit 45% für alle Messungen gleich. Aus Tabelle 6 gehen die zusammengefaßten Versuchsergebnisse hervor. Der Nachweisgrenze liegen folgende Annahmen zugrunde:

- 20 m³ gesammeltes Probevolumen
- 1 ml aufkonzentriertes Lösungsvolumen
- Nachweis am Detektionslimit des verwendeten Detektors

Ein deutlicher Unterschied zur Praxis stellt das limitierte, ca. 20 bis 80 mal kleinere Volumen des Testraumes dar, verglichen mit dem Inhalt eines Wohnraumes. Hierdurch ergaben sich bei der Probenahme spezielle Schwierigkeiten. Nach Expertenempfehlung sollte die Sammelrate nicht höher als 1/10 des Luftwechsels liegen (VDI-Richtlinie 4300). Somit wären für 1 m³ Kammervolumen mit einem Luftwechsel von 1 nur ein Sammelvolumen von 100 Liter pro

Stunde möglich. Bei der anschließenden, stoffweisen Besprechung der Wirkstoffe wird noch dargestellt, daß jedoch teilweise bis zu 20 m³ Luftvolumen nötig sind. Bei einer Probenahmerate von 100 l/h hieße dies eine Sammeldauer von 200 Stunden oder fast 8 Tagen.

Da dies ein nicht durchführbarer Zeitaufwand war, wurde bei den Messungen häufig mit höheren Probenahmegeschwindigkeiten gearbeitet. Diese Verfahrensweise beeinflusst den Luftwechsel, vor allem bezogen auf die SVOC's, da die Kammerluft künstlich von diesen gereinigt wird und somit eine niedrigere Wirkstoffkonzentration erzeugt. Daraus resultierend baut sich ein höheres Konzentrationsgefälle zwischen Gasphase und abgebender Oberfläche und somit u.U. eine erhöhte Abgabe des Wirkstoffes auf. Da in erster Linie die Methode der Erfassung von Luftkonzentrationen das Ziel dieser Untersuchungen ist, sind derartige Überlegungen weniger bedeutsam für die Versuche, aber wichtig für die Bewertung der Abdampfdaten und die Übertragung der Kammerergebnisse auf reale Verhältnisse.

6.4.1 Dichlofluorid

Die Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der Kammermessungen mit den hergestellten Holzproben. Die verschiedenen Untersuchungen erfolgten mit zeitlichem Abstand. Zuerst wurde nach direktem Auftrag des Wirkstoffes auf die Bretter gemessen. Nach den Messungen wurden die Bretter in Folie eingeschweißt und drei Monate später erneut in der Kammer vermessen. Die Werte sollten sich somit direkt aneinander anschließen. In der Tabelle ist jedoch ein deutlicher Sprung zu erkennen. Das Einschließen in die Folie verhinderte das Abdampfen des Wirkstoffes somit nicht vollständig, sondern es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Gasphase in der Folie und der Holzoberfläche ein. Auch ist nicht auszuschließen, daß die Folie insbesondere bei unpolaren Wirkstoffen, Teile davon aufnimmt ("löst").

Der Verlauf der Konzentrationswerte läßt ein Verhalten der Wirkstoffe erkennen, wie es bereits von Petrowitz (1985 und 1986) gezeigt wurde. Nach einer Anfangsphase von 20 Tagen, in denen die Konzentration beständig in Richtung eines Maximums ansteigt, fällt der Konzentrationswert wieder ab. Aufgrund des Einflusses von Temperaturschwankungen beim zweiten Teil der Messungen ist diese Tendenz weniger gut zu erkennen.

Die Tabellen 8 und 9 enthalten die Ergebnisse für Dichlofluanid aus den Holzschutzmitteln A und B. Sie erbringen mit 5 - 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vergleichbare Luftkonzentrationswerte wie die in zwei Abschnitten durchgeführten ersten Messungen mit dem Wirkstoff. Der Unterschied besteht darin, daß sich für A ausgehend von einem hohen Wert im Verlaufe der Messungen nach 30 Tagen ein Wert um 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ einstellt. Im Gegensatz dazu beginnt B mit kleineren Werten und nähert sich nach 30 Tagen der Grenze 12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ von unten. Diese Endwerte liegen nur auf dem halben Niveau der ersten Messung, die Begründung ist in einer Auftragsmenge von nur 0,9 g/m^2 im Vergleich zu 3,5 g/m^2 zu sehen. Das unterschiedliche Abdampfverhalten kann sich aber auch aus dem Aufbau der Formulierungen ableiten, da für Probe B eine Lasur auf Basis von Alkydharzen zusätzlich verwendet wurde, während Probe A ohne einen zusätzlichen Anstrich untersucht wurde.

Das Hauptanliegen dieser Untersuchungen war die Überprüfung der Sammeleigenschaften der verwendeten Adsorbentien. Für diesen Wirkstoff erwiesen sich alle verwendeten Materialien als geeignet. Sowohl von Aktivkohle, Kieselgel, Polyurethanschaum, als auch TENAX TA, welches bei diesen Versuchen einmal getestet wurde, ergeben sich unter gleichen Bedingungen vergleichbare Ergebnisse. Die Werte steigen von anfänglich 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ auf 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ kontinuierlich an. Dichlofluanid läßt sich aufgrund dieser hohen Konzentrationen recht gut in der Luft nachweisen, zudem besitzt es einen hohen Response im Elektroneneinfang-Detektor (ECD).

Neben der beschriebenen Methode zur Anreicherung auf einer Festphase mit anschließender Flüssigextraktion ist mit dem Material TENAX TA auch die Desorption auf thermischen Wege durchführbar (siehe Kapitel 5.4). Auf diesem Wege wurden vor allem für die beiden Kammerversuche mit den käuflichen Holzschutzmittelgebinden (Probe A und B) Nachweise erprobt. Es sind Werte ermittelt worden, die nicht mit denen aus der Lösungsmittelextraktion gewonnenen zu vergleichen sind. Dies liegt vermutlich an der thermischen Labilität der untersuchten Verbindung, die Temperaturen oberhalb 200 °C über längere Zeit nicht ohne Zersetzung übersteht. Mit den Prinzipien der Thermodesorption von TENAX lassen sich diese Temperaturen aber nicht verhindern. Geringere Desorptionstemperaturen bei Probe B (Tabelle 18) zeigen einheitliche Luftkonzentrationen, im Vergleich zu den Resultaten, die aus den Tabellen 14 und 17 zu entnehmen sind. Für andere Verbindungen als Dichlofluanid sind diese Desorptionstemperaturen aber zu niedrig. Ein Problem bei der Quantifizierung mit dem massenselektiven

Detektor ist auch eine hohe Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit vom Zustand des Detektors. Die Werte in Tabelle 18 sind unmittelbar hintereinander aufgenommen worden und zeigen dementsprechend gut vergleichbare Ergebnisse. Werte, an verschiedenen Tagen ermittelt, können infolge unterschiedlicher Detektorempfindlichkeiten stärker voneinander abweichen. In diesen Fällen ist es unbedingt erforderlich, mit internem Standard zu arbeiten.

Mit der Gleichung (1) aus Kapitel 3.3 wurden die Konzentrationswerte von Dichlofluanid auf eine Temperatur von 23°C zurückgerechnet. Die Ergebnisse sind Tabelle 13 zu entnehmen. Da die Verdampfungsenthalpie des Wirkstoffes nicht bekannt ist, wurde mit einem Schätzwert für diese gearbeitet, weshalb diesen Werten nur ein bedingtes Vertrauen geschenkt werden sollte. Trotz dieser Einschränkung zeigen die Ergebnisse, daß für die Verbindung Dichlofluanid eine solche rechnerische Anwendung durchaus sinnvoll erscheint.

Von Einfluß bei Kammermessungen ist auch die Menge an Wirkstoffen, die aus der behandelten Holzoberfläche entweicht, dann aber wieder von den anderen Oberflächen (Glas, Metall) adsorbiert wird. Für zwei der Dichlofluanid-Messungen (Messung 2 und Probe B) wurde beispielhaft durch Abwischen von einigen Oberflächenbereichen, Glas und Metall, die adsorbierten Mengen Dichlofluanid pro m² bestimmt. Die Werte liegen bei 10 µg/m² für Wischproben vom Deckel und bei 100 µg/m² für solche vom Boden und den Wänden. Die Metalloberflächen liegen mit Werten von 200 µg/m² noch etwas höher. Vermutlich sind die erhöhten Werte an Boden und Wänden auf den dort befindlichen Staubanteil zurückzuführen. Dieser hat eine wesentlich größere innere Oberfläche und andere physikalische und chemische Eigenschaften, so daß dort mehr von der Komponente zu finden ist, als bei der gleichen Oberfläche des Deckels, bei dem sich einfach nicht so viel Staub niederschlagen konnte. Auf dem Metall verhält es sich ähnlich wie auf der Glasoberfläche, ob die gefundenen Unterschiede zwischen den Materialien aber grundsätzlicher Natur sind, sollte durch weitere Untersuchungen geprüft werden. Da Prüfkammern und andere Meß- und Prüfapparaturen z.T. aus Glas, zum Teil aus Metall (i.d.R. Edelstahl) gefertigt werden, käme einem deutlich unterschiedlichen Adsorptionsverhalten eine hohe praktische Bedeutung zu.

6.4.2 Furmecyclo

Der Wirkstoff Furmecyclo wurde als einziger mit einer Ablüftungszeit zwischen zwei Kammernessungen untersucht. Tabelle 10 zeigt die erhaltenen Resultate. Aus dem frisch behandelten Holz gast nach 5 Wochen noch eine unerwartet große Menge des Wirkstoffes aus. Die Versuche zeigen bei erhöhter Temperatur (30°C) Emissionswerte bis 750 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Auch zu dieser Verbindung wurde über Gleichung (1) versucht, die Werte auf ein Niveau von 23°C zurückzurechnen (Tabelle 14). Für diese Temperatur wurden die Werte im Konzentrationsbereich von 230 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ liegend berechnet.

Die hier zunächst ermittelten Konzentrationen sind auf einem gänzlich anderen Niveau, verglichen mit den Ergebnissen von Burger, Raff und Reuther (1983) oder Götsche und Marx (1989), die beide von einer sehr geringen Emissionstendenz des Wirkstoffes ausgehen. Inwieweit dabei die Formulierungshilfsstoffe die Fixierung beeinflusst haben, ist nicht abzuschätzen. Zu ähnlich hohen Werten wie in diesem Bericht, mit ca 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, kommen jedoch Gebefügi und Kreuzig (1989).

Zwischen den Kammerversuchen wurden die Bretter in einem Raum mit ca. 19°C Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 33 Wochen hat die Abdampftrate für Furmecyclo deutlich nachgelassen. Die ermittelte Kammerluftkonzentration liegt mit ca 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Bereich anderer leichtflüchtiger Verbindungen.

Die Versuche zur Eignung als Anreicherungsmedium zeigten für alle benutzten Adsorbentien (Aktivkohle, PUF, Kieselgel) gute Ergebnisse. Auch die Thermodesorption des Wirkstoffes von TENAX ist anwendbar, wurde aber bei diesen Kammernessungen nicht berücksichtigt. Auch hier wurden Adsorptionseffekte der Kammeroberflächen deutlich. Bei Untersuchungen anderer Wirkstoffkomponenten zeigte sich in den ersten Wochen nach der Furmecycloxmessung eine deutliche Kontamination der Kammer, dies war begründet durch den sehr hohen Wirkstoffeintrag von Furmecyclo während der Messung. Die erfolgten TENAX-Messungen der anderen Systeme zeigten zusätzlich ein deutliches Signal für Furmecyclo. Der Wirkstoff ist weiterhin thermisch so stabil, daß er sich gut für den Curie-Punkt pyrolytischen Nachweis aus Holz eignet und somit auch unter den Bedingungen der Thermodesorption stabil sein sollte.

6.4.3 Troysan Polyphase

Die raumluftanalytische Erfassung dieser Verbindung wurde bislang an keiner Stelle in der Literatur erwähnt. Der Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Messung von Holz, behandelt mit Troysan Polyphase, zu entnehmen. Neben dem bekannten Einfluß der Temperatur auf das Ausgasungsverhalten ist über den Zeitraum von 14 Tagen ein leichter Alterungseffekt feststellbar. Auch aus der rechnerischen Behandlung der Ausgasungsmenge (Tabelle 15) ist dieser Effekt ablesbar. Die berechneten Werte zeigen wie bei den zuvor behandelten Verbindungen die Eignung einer solchen Betrachtung, wenn die Enthalpiewerte bekannt sind. In diesem Fall wurde ein Schätzwert von 85 kJ/mol verwendet.

Die beiden gewählten Adsorbentien (Kieselgel und PUF) demonstrierten durch eine hohe Reproduzierbarkeit ihre Eignung bei der Probenahme. Die Verbindung besitzt darüberhinaus einen hohen Responsefaktor im Elektroneneinfang-Detektor (ECD) und läßt sich demzufolge sehr empfindlich nachweisen. Sie ist allerdings thermisch labil, weshalb ein Nachweis mittels Thermodesorption nicht möglich ist. Die Verbindung zeigt auch in Form von Standards in Aceton als Lösungsmittel bei -20°C eine geringe Langzeitbeständigkeit. Sie zerfällt in erster Linie in das uniodierte Propyl-butylcarbamate. In welcher Form dieses Verhalten auf damit behandeltes Holz übertragbar ist, läßt sich bei derzeitigem Kenntnisstand nicht abschätzen.

6.4.4 Permethrin

Diese Verbindung verdampft in ca. 100 mal geringerem Maße aus Holz, als dies z.B. für Dichlofluanid der Fall ist (Tabelle 12). Bei den ersten vier Werten, mit ca. 3.000 Liter Sammelvolumen, wurden trotz eines Extraktvolumens von 1 ml nur Permethrin-Signale knapp über der Nachweisgrenze zu erhalten. Das stark aufkonzentrierte Volumen enthält zudem hohe Peaks anderer angereicherter Verbindungen aus der Kammerluft, die eine Quantifizierung am Rande der Nachweisgrenze nachhaltig stören. Deshalb wurde mit einem Sammelvolumen in der Größenordnung von 20 m³ für diese Verbindung gearbeitet. Für eine so hohe Sammelrate eignet sich nur der PU-Schaum, da er das Durchsaugen von dreimal soviel Luft pro Zeiteinheit wie Kieselgel erlaubt. In diesem Fall ist der Nachweis eindeutiger, aber die erhaltenen Luftkonzentrationswerte weisen trotzdem kein einheitliches Niveau auf.

Die Holzschutzmittelformulierungen A und B enthielten Permethrin mit 0,1 g/m² (Probe A) und 0,4 g/m² (Probe B) bei Auftrag von jeweils 200 ml Mittel/m². Die bei den Versuchen mit diesen Formulierungen erhaltenen Konzentrationswerte lagen ebenfalls alle an der Nachweisgrenze, so daß keine Aussage über die vorliegenden Raumluftkonzentrationen getroffen werden kann. Eine Quantifizierung über die Thermodesorption ist auch nicht möglich, da die Konzentrationen bei Verwendung des massenselektiven Detektors unter dessen Nachweisgrenze liegen.

Eine rechnerische Überprüfung mittels Gleichung (1) bietet sich nicht an, da bei den Versuchen mit konstant 24°C gearbeitet wurde. Geringe Temperatureinflüsse würden zudem von den methodisch bedingten Schwankungen der Meßwerte überlagert. Am Beispiel des Permethrins ist gut zu erkennen, daß keine einfache Abhängigkeit des Abdampfverhaltens aus der Holzmatrix und dem Dampfdruck der Verbindungen besteht, der somit eine stoffspezifische Größe nur für die reine Substanz darstellt. Die unmittelbare lineare Abhängigkeit der Abgaberate aus dem Holz vom Dampfdruck der reinen Verbindung ist die Grundlage der mathematischen Modelle, die sich mit der Berechnung von Konzentrationen in der Raumluft aus stoffspezifischen Größen befassen. Ein hoher Dampfdruckwert geht demzufolge mit einer vermehrten Abgabe der Schutzmittelkomponente einher. Für einige Verbindungen trifft dies zu und für einige nicht.

Die in der Tabelle 10 enthaltenen Werte zeigen für Fumecyclohexan eine sehr hohe Abdampftrate (Angabe Spalte 5), gleichfalls besitzt es mit $1,3 \times 10^{-2}$ Pa einen hohen Dampfdruck. Für Dichlofluanid ist in der Literatur ein Dampfdruckwert von $1,4 \times 10^{-5}$ Pa zu finden und die sich einstellende Konzentration liegt im Bereich von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Permethrin besitzt mit einem Wert von 1×10^{-4} Pa einen höheren Dampfdruck als Dichlofluanid, zeigt aber in der Kammer nur Konzentrationen von $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und somit wesentlich niedrigere Abdampfraten. Es ist daher zu vermuten, daß sich mit der Verdampfungsenthalpie vielfach kaum sinnvolle Angaben zum Abdampfverhalten machen lassen. Die Möglichkeit, Konzentrationen aus Stoffkonstanten zu berechnen, stößt für Verbindungen wie Permethrin somit eindeutig an ihre Grenzen.

6.4.5 Tebuconazole

Bedingt durch die schlechte Nachweisgrenze dieser Verbindung im Elektroneneinfang-Detektor (ECD), ist die Identifizierung und Quantifizierung nur mit Einschränkungen durchführbar. Mit der in diesem Bericht zumeist verwendeten Methode der PU-Schaum-Anreicherung und Lösungsmittelextraktion war nur bei stark erhöhten Temperaturen in der Prüfkammer, bei 40°C in der Kammerabluft, ein Nachweis möglich. Die Konzentrationen lagen bei $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tabelle 17). Diese geringe Ausgasung des Wirkstoffes läßt sich in diesem Fall aus dem niedrigen Dampfdruckwert von $1,3 \times 10^{-6}$ Pa erwarten. Nur mit der Purge and Trap Aufgabetechnik und Verwendung von TENAX TA als Adsorptionsmittel lassen sich - mit allerdings geringer Reproduzierbarkeit - Luftkonzentrationen bestimmen (Tabellen 17 und 18).

6.5 Abbau von Holzschutzmitteln durch UV-Strahlung

Untersuchungen zum Verhalten und Abbau durch UV-Strahlung der Schutzmittel auf Holz wurden mit drei verschiedenen Wirkstoffen durchgeführt (Horn, Brakemeier, Salthammer und Marutzky 1993). Bild 8 zeigt die Spektren der adsorbierten Komponenten, bei denen keinerlei bathochrome Verschiebung zu erkennen ist, wie dies in der Arbeit von Parlar und Korte (1981) an anderen Systemen nachgewiesen wurde. Die Ergebnisse werden stoffweise abgearbeitet (siehe Tabelle 20). Ob diese Daten auf behandeltes Holz übertragbar sind, wäre durch weitere Untersuchungen zu prüfen.

- Propiconazole

Nur sehr geringe Veränderungen im UV-Verhalten sind nach einer Belichtungszeit von dreieinhalb Tagen im SUNTEST-Gerät zu erkennen, sowohl bei den adsorbierten als auch bei den gelösten Proben. Zwar ist in jedem Fall ein Anstieg der Extinktionswerte zu beobachten, auch zeigt das Spektrum auf der Oberfläche verschobene Absorptionsmaxima, aber bei der GC/MS-Analyse kann neben der Ausgangsverbindung keinerlei andere Komponente nachgewiesen werden. Die hauptsächlichsten Veränderungen zeigen sich im Bereich von 240 bis 260 nm.

- Permethrin

Nach der Belichtung (3,5 Tage) zeigen sowohl die adsorbierte als auch die gelöste Probe eine kontinuierliche Abnahme der Extinktionswerte, in Lösung auf ca. 66% und vom Kieselgel auf 80%. Eine Produktanalyse ergibt neben der Ausgangsverbindung noch eine Reihe kleinerer Mengen von: 3-Phenoxy-benzaldehyd; 3-Chlormethyl-phenoxy-benzol; 3-Phenoxy-benzylalkohol; 3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-methylether (Bild 9a) und weitere geringe Mengen nicht identifizierter Verbindungen.

- Cu-HDO

Das Spektrum des Cu-HDO war nach 17 Stunden bereits stark verändert. Somit kann davon ausgegangen werden, daß das Cu-HDO bereits photolytisch zersetzt ist, zumal diese Verbindung als einzige deutlich im Bereich oberhalb von 290 nm eine Absorption zeigt. Das Cu-HDO wird somit leicht die von der Sonne ankommende UV-Strahlung absorbieren. Durch die aufgenommene Energie kommt es zu Spaltungsreaktionen. Die ermittelten Abbauprodukte (in Lösung) sind: Methoxycyclohexan, 2-Methylcyclopentanon und 1,1-Dimethylcyclohexan (Bild 9b).

Einige Extrakte und TENAX-Proben der Kammerversuche wurden in Ergänzung der obigen Untersuchung auf das Vorhandensein von möglichen Zerfallsprodukten der Holzschutzmittel hin untersucht. Als besonders geeignet erscheint es, bei Dichlofluanid und Permethrin nach solchen zu suchen, da für Permethrin auch in der Literatur einige Angaben zur Zersetzung gemacht wurden (s. Kapitel 3.2) und Dichlofluanid schon bei einer Temperatur von 150 °C deutliche Zersetzungserscheinungen zeigt. Die Untersuchungen wurden mit dem massenselektiver Detektor im SIM vorgenommen, wobei nach den aus Pyrolyseuntersuchungen bekannten, Massenbruchstücken gesucht wurde.

In den Chromatogrammen konnte jedoch kein bekanntes oder plausibles Abbauprodukt identifiziert werden. Dies war insofern überraschend, da Lorenz, Bahadir und Korte (1985) für die Pyrethroide die Bildung des leichtflüchtigen m-Phenoxybenzaldehyd nachgewiesen haben, welches gute, dem Lindan vergleichbare Abdampfeigenschaften aufweisen sollte. Eine mögliche Ursache für das Fehlen dieser Verbindungen könnte der geringe Einfall von Tageslicht in die Kammer sein, so daß ein nennenswerter photolytischer Abbau nicht erfolgte. Für gezielte Untersuchungen zum Abbau von organischen Holzschutzmittelwirkstoffen auf Holzoberflächen durch Lichteinwirkung muß daher für eine zusätzliche UV-Bestrahlung in der Kammer gesorgt werden.

6.6 Pyrolytischer Nachweis von Holzschutzmittelwirkstoffen

Versuche zum pyrolytischen Verhalten von organischen Holzschutzmittelwirkstoffen zeigten eine hohe thermische Stabilitäten bei einer Reihe von Komponenten unter den Bedingungen der Curie-Punkt-Pyrolyse (CP-Py) (Horn et al. 1993). Vor allem Lindan, Pentachlorphenol, Propiconazole, Tebuconazole und Permethrin sind thermisch sehr stabil. Bei diesen handelt es sich um einige der z.Z. gängigsten Schutzmittel. Da aufgrund der Stabilität mit einem ähnlichen Verhalten nach Auftrag auf Holz zu rechnen war, wurde ein Nachweisverfahren unter Verwendung der On-line Pyrolyse erprobt (Horn, Marutzky 1993b).

Ein Beispiel-Pyrogramm (durch Pyrolyseinjektion erhaltenes Chromatogramm), welches die drei Wirkstoffe Tebuconazole, Dichlofluanid und Permethrin in einer Probe zeigt, ist Bild 10. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 21 enthalten. Die Spalte 4 gibt die unteren, nachweisbaren Konzentrationen für die aufgetragenen Schutzmittel an. Hierbei sind zunächst einige grundsätzliche Überlegungen zum Nachweis erforderlich. Je nach Schutzmitteltyp werden gemäß Herstellerempfehlungen Mengen von 0,1 bis 5 g/m² appliziert. Bei frisch behandelten Proben dürften sich damit kaum analytische Probleme ergeben. Die Nachweisgrenze kann jedoch bei gealterten Proben bereits unterschritten sein. Da bei der Alterung ein Verlust von Wirkstoffkomponenten stattfindet, wird nach einer Reihe von Jahren der Gehalt an Wirkkomponenten im Holz zu niedrig für die Bestimmung nach diesem Verfahren sein. Nur, wenn die Auftragsmenge also eine ausreichende Differenz zum Detektionslimit aufweist und die Komponente keiner zu starken Abdunstung oder sonstigen Veränderungen unterliegt, ist daher ein Nachweis über die CP-Py möglich.

Neben den obengenannten, thermisch stabilen Stoffen lassen sich auch Dichlofluanid und Troysan Polyphase nachweisen, obwohl sie beide unter den Bedingungen der CP-Py teilweise zersetzt werden. Die in der Vergangenheit häufig eingesetzte Komponente Lindan ist zwar thermisch stabil, doch kann sie unter Verwendung eines massenselektiven Detektor mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV nicht mit ausreichender Genauigkeit nachgewiesen werden. Dies liegt vermutlich daran, daß Lindan unter Einwirkung der Ionenstrahlung in eine größere Anzahl von Bruchstücken zerfällt. Der Nachweis ist somit um vieles schwieriger als z.B. beim PCP,

welches durch Einwirkung der Elektronenstrahlung in erster Linie durch drei Massenbruchstücke charakterisiert wird.

Ein Problem, welches jedoch beim Nachweis von PCP auftritt, ist die Kontamination des Injektionsports. Bedingt durch die zahlreichen Pyrolyseprodukte des Holzes ist nach kurzer Zeit schon ein Niederschlag an den Wandungen des Injektionsrohres im Einspritzblock des Gaschromatographen sichtbar. Da PCP einen starken polaren Charakter hat, gibt es besonders intensive Wechselwirkungen mit dem Niederschlag, die zu einer Kontamination des Systems führen. Erst nach einigen Messungen von PCP enthaltenden Proben findet eine Konditionierung des Systems oder besser des Niederschlages statt, so daß reproduzierbare Werte erhalten werden. Dies führt allerdings dazu, daß PCP-freie Proben nach dieser Konditionierung einen PCP-Peak im Chromatogramm zeigen, da von den belegten, bzw. konditionierten Oberflächen des Niederschlages, PCP erst langsam wieder abgegeben wird. Diese Einfüsse können insbesondere bei Untersuchungen im unteren Bereich der Erfassungsgrenze stören. Ihnen ist durch entsprechende technische Maßnahmen wie Säuberung oder Ausheizen des Aufgabe- und Analysesystems entgegenzuwirken.

Der Nachweis von Insektiziden und Fungiziden auf dem Wege der CP-Py ist ein neuartiger Ansatz, um eine schnelle Aussage über eine mögliche Behandlung von Hölzern mit organischen Wirkstoffen festzustellen. Für den Nachweis reicht ein kleiner, aus der Oberfläche entnommener Span aus. Im Vergleich zu den ansonsten häufig aufwendigen naßchemischen oder unspezifischen Nachweisverfahren, wie der Beilsteinprobe auf halogenierte Verbindungen, ist diese Methode eindeutig in ihrer Aussage, da sowohl die Retentionszeit als auch die Massenbruchstücke übereinstimmen müssen. Allerdings ist das erhaltene Ergebnis nicht mit allen Verbindungen für einen quantitativen Nachweis verwendbar. Geeignet für halbquantitative Messungen ist das Verfahren vor allem bei Propiconazole, Tebuconazole und Permethrin. In Bild 11 ist eine Kalibriergerade für die Verbindung Tebuconazole dargestellt. Wie erkennbar ist, läßt sich die CP-Py gut für einen quantitativen Nachweis einsetzen.

Die Eignung des Verfahrens wird durch das folgende Beispiel verdeutlicht. Im Rahmen einer externen Untersuchung wurde in Raumluft mit PUF-Absorption der Wirkstoff Dichlofluanid nachgewiesen und aus einer Staubprobe wurde Permethrin extrahiert. Der Verdacht bestand,

daß eine im Innenraum vorhandene Holzoberfläche mit einem Holzschutzmittel behandelt war, welches diese Wirkstoffe enthielt. Für Materialuntersuchungen stand jedoch nur ein kleiner Span mit 1 cm x 1 cm Fläche und ca 1 mm Stärke zur Verfügung. Diese Menge war für eine naßchemische Analyse zu wenig, aber mit der CP-Py konnten die Komponenten Dichlofluanid, Tebuconazole und Permethrin in einem Analyseschritt qualitativ nachgewiesen werden.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Angesichts der in der Öffentlichkeit intensiv diskutierten Probleme mit Innenraumluftverunreinigungen durch Holzschutzmittel, in jüngerer Zeit besonders aktiviert durch den Holzschutzmittelprozess in Frankfurt, war es von großem Interesse, die als Ersatz für PCP und Lindan verwendeten organischen Holzschutzmittelwirkstoffe, in Bezug auf ihr Ausgasungsverhalten, sowie die analytischen Nachweisverfahren in Luft und in Holz zu überprüfen.

Im Rahmen dieses Vorhabens wurden eine Reihe der wichtigsten Wirkstoffkomponenten untersucht. Nach Auswahl der Verbindungen über eine umfassende Literaturstudie mit dem Ziel, Informationen über gebräuchliche Wirkkomponenten, deren Luftanalysemethoden und mögliche Abbauprodukte zu erhalten, wurden Dichlofluamid, Troysan Polyphase, Furmecyclox, Tebuconazole, Propiconazole und Permethrin sowie für photolytische Abbauntersuchungen als weitere Komponente Cu-HDO ausgewählt. Zunächst wurden die Wiederfindungswerte dieser Komponenten von den Adsorbentien ermittelt. Mit den Stoffen wurde weiterhin versucht, definierte Standards in der Gasphase herzustellen. Das eingesetzte Verfahren, die Verdampfung des Wirkstoffes von einem Glaswollepfropfen ergab jedoch stark streuende Ergebnisse. Wegen der geringen Reproduzierbarkeit dieser Methode wurden daher vornehmlich Untersuchungen in einer 1 m³-Glaskammer vorgenommen.

Die Absorptionseigenschaften verschiedener Adsorbentien, wie TENAX, Polyurethanschaum (PUF), Kieselgel oder Aktivkohle wurden für fünf verschiedene Wirkstoffe, die auf Holzbretter aufgetragen waren, in der 1 m³-Glaskammer untersucht. Dabei wurde in folgenden Konzentrationsbereichen gemessen: Dichlofluamid 5 - 20 µg/m³, Furmecyclox 5 - 700 µg/m³, Troysan Polyphase 17 - 27 µg/m³, Tebuconazole 0,2 - 4 µg/m³ und Permethrin 0,01 - 0,02 µg/m³. Kieselgel und Polyurethanschaum erwiesen sich als die geeignetsten Adsorbentien, bei anschließender Lösungsmittlextraktion. Der Schaum erlaubt es jedoch, größere Luftmengen pro Zeiteinheit zu ziehen als das Kieselgel und eignet sich damit besser für den Nachweis von Wirkstoffen im äußersten Spurenbereich. Des weiteren ließ sich mit Erfolg auch TENAX TA als Adsorptionsmittel mit anschließender Purge and Trap Injektion (PTI) verwenden, allerdings nur bei Wirkstoffen, die auch bei Temperaturen um 280°C noch ausreichend stabil waren. Alle Nachweise erfolgten unter Verwendung verschiedener gaschromatographischer Trenn- und

Detektionstechniken. Als Detektoren eingesetzt wurden: Flammenionisations-Detektor (FID), Elektroneneinfang-Detektor (ECD) und Massenselektiver-Detektor (MSD). Für halogenierte Wirkstoffe erwies sich der ECD als besonders geeignet. Mit einer vergleichsweise geringen Empfindlichkeit ist der FID ausgestattet. Für die nicht-halogenierten Wirkstoffkomponenten, die mit dem FID nachzuweisen sind, kann es sich als günstiger erweisen, mit dem MSD im SIM-Betrieb zu arbeiten, da dieser einen empfindlicheren Nachweis erlaubt.

Der Photoabbau, auf Oberfläche und in Lösung, wurde bei den Verbindungen Permethrin, Propiconazole und Cu-HDO näher untersucht. Cu-HDO zersetzte sich als einzige der drei Stoffe bereits nach kurzer Bestrahlungsdauer, Permethrin dagegen nur wenig und Propiconazole kaum. In den Extrakten aus Kammerluftmessungen und eigens gesammelten TENAX (PTI)-Proben konnten mit Hilfe des Selected Ion Mode (SIM) im Gaschromatographen mit massenselektivem-Detektor (GC/MSD) durch Abbau entstandene Bruchstücken der Komponenten jedoch nicht nachgewiesen werden.

Neben diesen luftanalytischen Untersuchungen wurden auch Verfahren der Wirkstoffanalyse auf Holz entwickelt. Hierbei wurde eine Methode des direkten Holzschutzmittelnachweises aus Holz über eine Curie-Punkt-pyrolytische Injektion erprobt. Von den untersuchten Wirkstoffen ließen sich PCP, Dichlofluanid, Tebuconazole, Propiconazole, Fumecycloxyd und Permethrin gut qualitativ und teilweise auch quantitativ nachweisen. Unter Einsatz eines kleinen Spanes mit 1 mm x 3 mm Fläche und 1 mg Masse können mehrere Holzschutzmittelwirkstoffe in einem Analysegang sicher bestimmt werden.

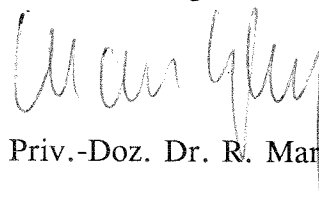
Basierend auf den Ergebnissen der Untersuchungen wurden Laborvorschriften zur Bestimmung der verschiedenen Wirkstoffe (auch von PCP) in Luft und auf Holz zusammengestellt. Diese sind dem Abschlußbericht im Anhang beigelegt.

Sachbearbeiter



W. Horn

Institutsleitung



Priv.-Doz. Dr. R. Marutzky

8 LITERATURVERZEICHNIS

- Anonymus 1991: Gesundheitsrisiken durch PCP in Teppichböden, Apotheker-Zeitung Nr. 8
- ASTM D 4861-88 1989: Standard Practice for Sampling and Analysis of Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Indoor Atmospheres
- Balfanz, E. 1992: Meßtechnik und Bewertung von halogenierten organischen Verbindungen im Innenraum, in: Schadstoffbelastung in Innenräumen, Band 19 Schriftenreihe Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, Düsseldorf, 63-74
- Becker H. 1982: Neuere Fungizide und Insektizide für lösemittelhaltige Holzschutzmittel, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 108, 631-4
- Becker H. 1983: Neuere Fungizide und Insektizide für lösemittelhaltige Holzschutzmittel, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 109, 49-52
- Becker H. 1983a: Neue Holzschutzmittel-Gruppe: Alkylammoniumverbindungen, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 109, 603-6
- Becker H. 1984: Neue Holzschutzmittel-Gruppe: Alkylammoniumverbindungen, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 110, 15-7
- Becker H. 1985: Synthetische Pyrethroide - eine neue Gruppe von Holzschutz-Insektiziden, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 111, 617-9
- Becker H. 1985a: Synthetische Pyrethroide - eine neue Gruppe von Holzschutz-Insektiziden, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 111, 649-52
- Becker H. 1987: Organozinnverbindungen als Holzschutzfungizide, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 113, 773-6
- Becker H. 1989: Synthetische Pyrethroide - eine neue Gruppe von Holzschutz-Insektiziden, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 115, 199-202
- Becker H. 1989a: Alkylammoniumverbindungen als Holzschutzmittel, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 115, 681-4

- Becker H. 1989b: Entwicklung auf dem Gebiet neuer Holzschutzfungizide, Seifen-Öle--Fette-Wachse, 115, 469-475
- Beine, H. 1987: Phosphorsäure und verwandte Verbindungen - Umweltrelevanz und luftanalytische Bestimmung, LIS-Ber. 69
- Bundesgesundheitsblatt Nr 29: 11.11.1986 Bekanntmachung des Bundesgesundheitsamtes: Holzschutzmittel
- Blessing, R. und Derra, R. 1992: Holzschutzmittelbelastungen durch Pentachlorphenol und Lindan in Wohn- und Aufenthaltsräumen, Staub- Reinhaltung der Luft, 52, 265-271
- Böttcher, P. und Kossatz, G. 1978: Holzdecken mit pentachlorphenolhaltigen Holzschutzmitteln - Gesundheitsschäden durch Pentachlorphenol?, DAB Bauschäden Sammlung 10.2/78
- Brackemann, H. 1993: Regelungen für die Zulassung von Holzschutzmitteln erforderlich, Umweltbundesamt Presse-Information Nr. 11/93, Berlin
- Brenner, K.S. 1986: PU-Foam-Plug Technique and Extractive Co-Distillation (Bleidner Apparatus), Versatile Tools for Stack Emission. Sampling and Sample Preparation, Chemosphere, 15, 1917-1922
- Bruckmann, P.; Kersten, W.; Hagedorn, B.; Ball, M.; Pöpke, O.; Funcke, W.; und Theisen, J. 1989: Immissionsmessungen halogener organischer Verbindungen in Hamburg, in: Halogenierte organische Verbindungen in der Umwelt, VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, VDI Berichte 745, VDI-Verlag, Düsseldorf, 209-234
- Burger, T.; Raff, P. und Reuther, W. 1983: Zum Eindring- und Fixierverhalten organischer Wirkstoffe, Holz als Roh- und Werkstoff, 41, 277-280
- Class, T.J. und Kintrup, J. 1991: Pyrethroid as household insecticides: analysis, indoor exposure and persistence, Fresenius J. Anal. Chem., 340, 446-453
- Class, T.J. 1991: Determination of Pyrethroids and their Degradation Products in Indoor Air and on Surfaces by HRGC-ECD and HRGC-MS(NCI), Journal of High Resolution Chromatography, 14, 446-450

- Class, T.J. 1992: Analytik und Umweltverhalten von Cypermethrin, GIT Fachz. Lab., 809-810
- COST Project 613, Report No. 6 1989: Strategy for sampling chemical substances in indoor air, CEC, Brüssel
- Dahms, A. und Metzner, W. 1979: Zur Analytik von Pentachlorphenol und Tetrachlorphenol in der Luft und im Urin, Holz als Roh-und Werkstoff, 37, 341-344
- DIN 68 800 Teil 3 Holzschutz - Vorbeugender chemischer Holzschutz - April 1990
- Dobbs, A.J. und Grant, C. 1981: Octachlorodibenzo-p-Dioxin in Wood Treatment Materials and Treated Wood, Chemosphere, 10, 1185-1193
- Eckrich, W. 1989: Innenluftbelastung durch Holzschutzmittel (insbesondere Pentachlorphenol), in: Halogenierte organische Verbindungen in der Umwelt, VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, VDI Berichte 745, VDI-Verlag, Düsseldorf, 297-308
- Gebefügi, I.; Palar, H. und Korte, F. 1976: Kurze Mitteilung über die analytische Erfassung von Pentachlorphenol in geschlossenen Räumen, Chemosphere, 5, 227-230
- Gebefügi, I. und Kreuzig, G. 1989: Oberflächenanreicherung von halogenierten Verbindungen in Innenräumen, in: Halogenierte organische Verbindungen in der Umwelt, VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, VDI Berichte 745, VDI-Verlag, Düsseldorf, 503-510
- Gebefügi, I. 1991: Chemikalien in Innenräumen - Quellen, Mengen, Meßmethoden, Dicke Luft in Innenräumen, Hrsg. GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, GmbH, 5-12
- Gebefügi, I.; Lörinci, M.; Graßmann, M. und Kettrup, A. 1992: Anreicherung von Bioziden in Innenräumen, in: Schadstoffbelastung in Innenräumen, Band 19 Schriftenreihe Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, Düsseldorf, 229-233
- Guilbault, G.G. und Ngeh-Ngwainbi, J. 1988: Use of protein coatings on piezoelectric crystals for assay of gaseous pollutants, Biotec, 2 (Biosens. Eviron. Biotechnol.), 17-22

- Guth, G. und Manville, J.F. 1992: Analysis of the Anti-Sapstain Chemical DDAC in Wood by PY-GC/MS, in: Pyrolysis 92, The 10th international conference of fundamental aspects, processes and applications on pyrolysis. Hamburg
- Göttsche, R. und Marx, H.-N. 1989: Kupfer-HDO - ein vielseitiger Wirkstoff im Holzschutz, Holz als Roh- und Werkstoff; 47, 509-513
- Härtlein, U. und Kruse, H. 1986: Raumlufbelastung durch Wirkstoffe aus behandeltem Holz, Schriftenreihe der Untersuchungsstelle für Umwelttoxikologie des Landes Schleswig-Holstein, Heft 13
- Hettler, W.; Breyne, S. und Maier, M. 1992: Gesundheits- und Umweltaspekte bei der Anwendung von Cu-HDO-haltigen Holzschutzmitteln im Kesseldruckverfahren, Holzschutztag 92 Rosenheim, 217-234
- Hidaka, H.; Jou, H.; Nohara, K. und Zhao J. 1992: Photocatalytic Degradation of the Hydrophobic Pesticide Permethrin in Fluoro Surfactant/TiO₂ Aqueous Dispersions, Chemosphere, 25, 1589-1597
- Horn, W. und Marutzky, R. 1993a: Measuring of Organic Wood Preservatives in Indoor Air - Sampling and 1m³-Chamber Tests, INDOOR AIR'93 Proceedings of the International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Vol 2, 513
- Horn, W. und Marutzky 1993b: A Rapid Pyrolytical Method for the Determination of Wood Preservatives in Treated Wood, Fresenius Journal of Analytical Chemistry (im Druck)
- Horn, W.; Brakemeier, A.; Salthammer, T. and Marutzky, R. 1993: Thermal and Photo-chemical Degradation of Wood Preservatives, Fresenius Envir. Bull. 2 576-581
- Hsu, J.P.; Wheeler, H.G.; Schattenberg, H.J.; Kuhrt, P.V.; Harding, H.J: und Camann, D.E. 1988: Analytical and sampling methods of the nonoccupational pesticide exposure study (NOPEs), Proc. EPA/APCA Int. Symp. Meas. Toxic Relat. Air Pollut., Issue EPA Rep. 600/9-88-015, 34-41. APCA: Pittsburgh, Pa.
- Huber, W. 1980: Modellversuche zur Abschätzung der Raumlufbelastung durch Holzschutzmittel, Holz als Roh- und Werkstoff, 38, 135-137
- Kloster, G. 1992: Luftprobenahme: Konzepte zur Bestimmung luftgetragener PAH, GIT Fachz. Lab., 642-647

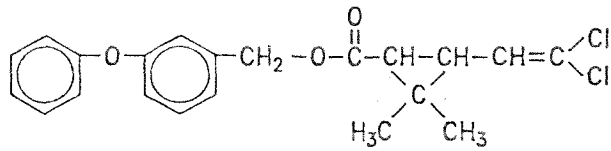
- Krause, C. und Englert, N. 1980: Zur gesundheitlichen Bewertung pentachlorphenolhaltiger Holzschutzmittel in Wohnräumen, Holz als Roh- und Werkstoff, 38, 429-432
- Krause, C. 1982: Wirkstoffe von Holzschutzmitteln im häuslichen Bereich, in: Luftqualität in Innenräumen. Hrgb. Aurand, K.; Seifert, B. und Wegner, J., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart-New York, 309-316
- Kunde, M. 1982: Erfahrungen bei der Bewertung von Holzschutzmitteln, in: Luftqualität in Innenräumen. Hrgb. Aurand, K.; Seifert, B. und Wegner, J., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart-New York, 317-325
- Leidy, R.G.; Wright, C.G. and Dupree Jr., H.E. 1991: Applicator Exposure to Airborne Concentrations of a Tericide Formulation of Chloropyrifos, Bull. Envir. Contam. Toxicol., 47, 177-183
- Leiß, B. 1992: Holzschutzmittel im Einsatz: Bestandteile, Anwendungen, Umweltbelastungen, Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin
- Lewis, R.G.; Brown, A.R. und Jackson, M.D. 1977: Evaluation of polyurethane foam for sampling of pesticides polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in ambient air, Anal. Chem., 49, 1668-1671
- Lewis, R.G. and MacLeod, K.E. 1982: Portable sampler for pesticides and semivolatile industrial organic chemicals in air, Anal. Chem., 54, 310-315
- Lewis, R.G. and Jackson, M.D. 1982a: Modification and evaluation of a high-volume air sampler for pesticides and semivolatile industrial organic chemicals, Anal. Chem., 54, 592-594
- Ligocki, M.P. and Pankow, J.F. 1985: Assessment of Adsorption/Solvent Extraction with Polyurethane Foam and Adsorption/Thermal Desorption with Tenax GC for the Collection and Analysis of Ambient Organic Vapors, Anal. Chem., 57, 1138-1144
- Lorenz, W.; Bahadir, M. und Korte, F. 1985: Zum Einsatz synthetischer Pyrethroide im vorbeugenden Holzschutz, Holz als Roh- und Werkstoff, 43, 339-343
- Lindgren, J.L.; Krauss, H.J.; Zarr, N.S. und Jenks, J.M. 1984: Analysis of ambient air samples for chlorothalonil: comparison of analytical results from GC/MS and GC/MS/MS, Proc. APCA Annu. Meet., 77th (Vol. 1), 84-13.4, 16pp.

- Malle, K.-G. 1986: Spurenanalytik im Umweltschutz: Möglichkeiten und Grenzen, Spektrum der Wissenschaft, 10/1986, 62-73
- Marx, H.-N. 1986: Raumluftmessung neuer Wirkstoffe am Beispiel von Xyligen B, Holz als Roh- und Werkstoff, 44, 423-425
- Melcher, R.G.; Garner, W.L.; Severs, L.W. und Vaccaro, J.R. 1978: Collection of chlorpyrifos and other pesticides in air on chemically bonded sorbents, Anal. Chem., 50, 251-255
- Metzner, W.; Buchwald, G.; Cymorek, S. und Hinterberger, H. 1977: Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Insektizide und Fungizide für ölartige Holzschutzmittel, Holz als Roh- und Werkstoff, 35, 233-237
- Miyamoto, J. 1981: The Chemistry, Metabolism and Residue Analysis of Synthetic Pyrethroids, Pure Appl. Chem., 53, 1967-2022
- Opfermann, H. 1985: Chromatographische Untersuchungen von organischen Holzschutzmittel-Wirkstoffen, Supplement 4/85 - Chromatographie
- Palar, H. und Korte, F. 1981: Wie effizient ist der photoinduzierte Abbau organischer Umweltchemikalien in heterogener Phase, Chemiker Zeitung, 105, 127-134
- Petrowitz, H.-J. 1985: Abgabe von Holzschutzwirkstoffen aus chemisch geschützten Bauhölzern, Abschlußbericht, Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin
- Petrowitz, H.-J. 1986: Zur Abgabe von Holzschutz-Wirkstoffen aus behandeltem Holz an die Raumlufte, Holz als Roh- und Werkstoff, 44, 341-346
- Reifenstein, H. und Pätzold, M. 1990: Zur Beurteilung der Raumluftebelastung durch Holzschutzmittel, Holztechnologie, 30, 240-243
- Rosner, G. 1987: Gesundheitsgefährdung durch PCP und PCP-spezifische Dioxine, Staub-Reinhalte der Luft, 47, 198-203
- Schriever, E. und Marutzky, R. 1991: Geruchs- und Schadstoffbelastung durch Baustoffe in Innenräumen - Eine Literaturstudie, WKI-Bericht Nr. 24

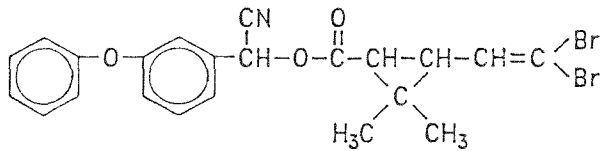
- Seiber, J.N.; Glotfelty, D.E.; Lucas, A.D.; Mc Chesney, M.M.; Sagebiel, J.C. und Wehner, T.A. 1990: A multiresidue method by high performance liquid chromatography-based fractionation and gas chromatographic determination of trace levels of pesticides in air and water, Arch. Environ. Contm. Toxicol., 19, 583-592
- Seifert, B. 1984: Luftverunreinigungen in Wohnungen und anderen Innenräumen, Staub-Reinhaltung der Luft, 44, 377-382
- Seifert, B. 1992: Meßstrategien und Qualitätssicherung bei der Untersuchung der Luftqualität in Innenräumen, in: Schadstoffbelastung in Innenräumen, Band 19 Schriftenreihe Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, Düsseldorf, 23-43
- Sherma, J. und Shafik, T.M. 1975: Multiclass, multiresidue analytical method for determining pesticide residues in air, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 3, 55-71
- Simon, W. und Giacobbo, H. 1965: Thermische Fragmentierung und Strukturbestimmung organischer Verbindungen, Chemie-Ing.-Techn., 37, 709-714
- Steinwandter, H. 1976: Zum Lindanmetabolismus an Pflanzen - I. Bildung von Hexachlorbenzol, Chemosphere, 5, 119-125
- Umweltbundesamt (Hrsgb) 1987: Umweltchemikalie Pentachlor-phenol, Berichte 3/87, UBA Forschungsbericht 10604007, Erich Schmidt Verlag Berlin
- VDI 3875 Bl.1 1991: Messen von Innenluftverunreinigungen - Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH), VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5
- VDI 4300 Bl.1 1992: Messen von Innenluftverunreinigungen - Allgemeine Aspekte der Meßstrategie, VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5
- Waliszewski, S.M. and Waliszewski, K.N. 1988: GC determination of dichlofluanid (Eurapen) residues and its metabolite dimethylphenylsulfamide (DMSA) in strawberries, Fresenius Z. Anal. Chem., 331, 528-529
- Willeitner, H. 1991: Wo steht der Holzschutz heute?, Holz als Roh- und Werkstoff, 49, 41-45

- Woodrow, J.E. und Seiber, J.N. 1978: Portable device with XAD-4 resin trap for sampling airborne residues of some organophosphorus pesticides, *Anal. Chem.*, 50, 1229-1231
- Wüstenhöfer, B.; Wengen, H.-W. und Metzner, W. 1993: Triazole - eine neue Fungizid-generation für Holzschutzmittel, *Holz-Zentralblatt*, 58, 984+988
- Zimmerli, B. 1982: Modellversuche zum Übergang von Schadstoffen aus Anstrichen in die Luft, in: *Luftqualität in Innenräumen*, Hrgb. Aurand, K.; Seifert, B. und Wegner, J., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart-New York, 235-267

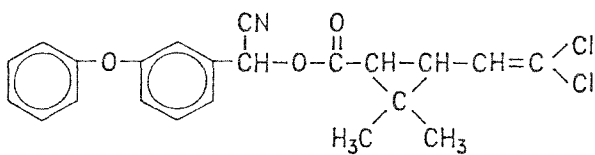
Anhang



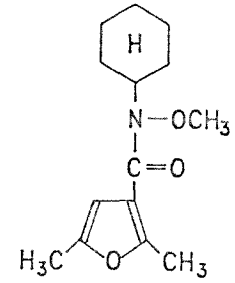
Permethrin



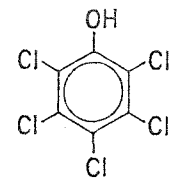
Deltamethrin



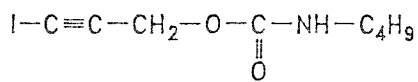
Cypermethrin



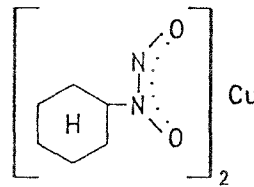
Furmecyclox



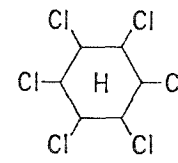
Pentachlorophenol



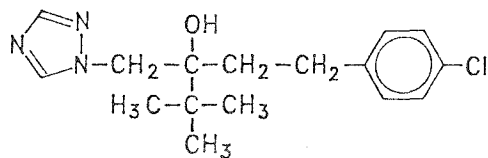
Troysan Polyphase



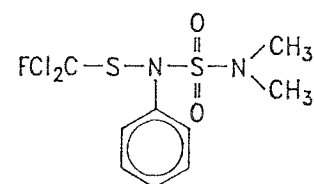
Cu-HDO



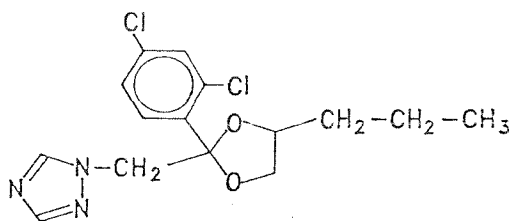
Lindan



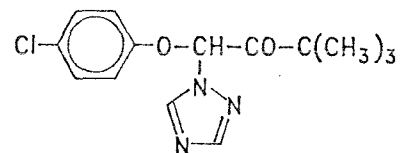
Tebuconazole



Dichlofluand

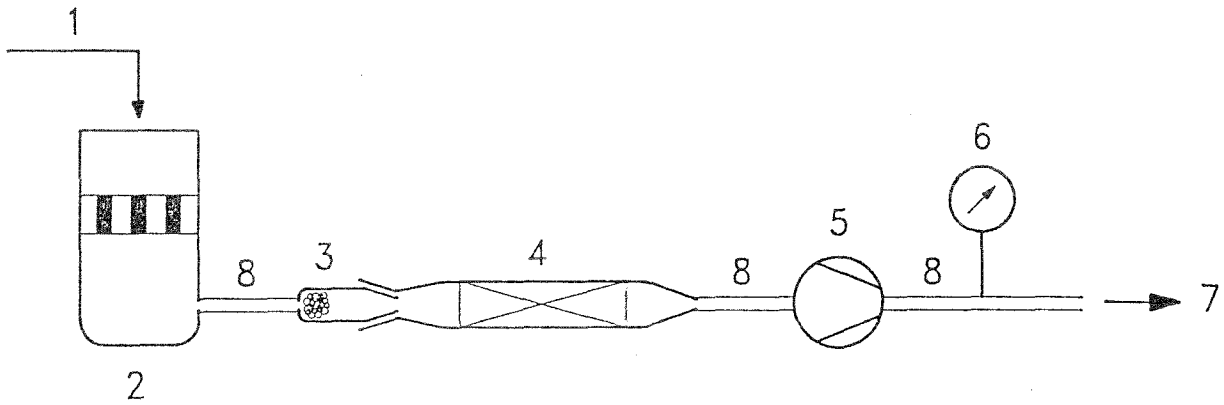


Propiconazole



Triadimefon

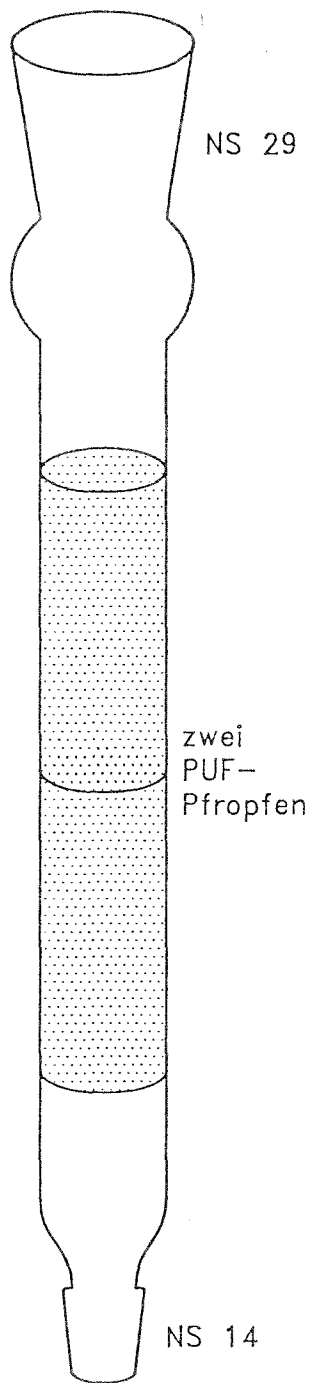
Bild 1: Chemische Strukturen der bei den Untersuchungen eingesetzten Holzschutzmittelwirkstoffe



- 1 Umgebungsluft
- 2 Aktivkohleturm mit AK-Schüttung
- 3 NS14- Glasanschlußstück mit Glaswollepfropfen
- 4 Adsorptionsrohr aus Glas mit NS14 Schliffen
- 5 Pumpe
- 6 Gasmengenzähler
- 7 Abzug
- 8 Schlauchverbindungen (Silikonschlauch)

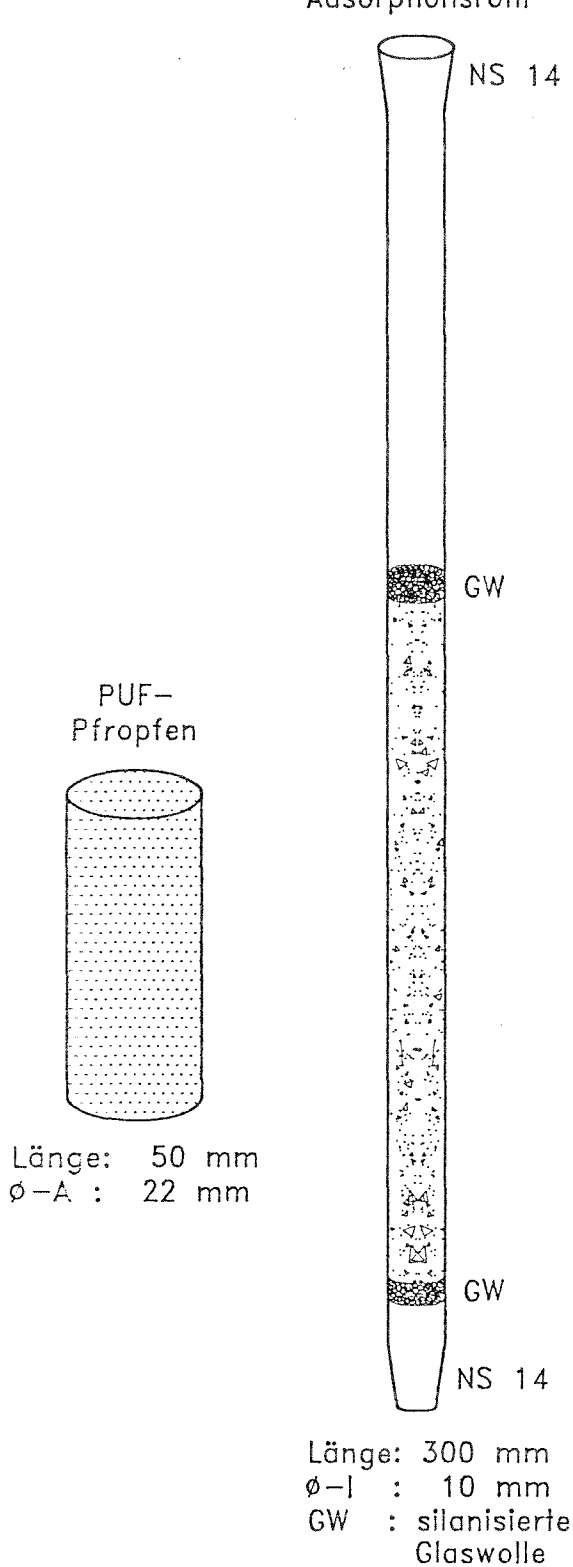
Bild 2: Versuchsaufbau zur Adsorption der Wirkstoffe aus Luft

PUF-Adsorptionsrohr



Länge: 220 mm
 ϕ -I : 20 mm

Adsorptionsrohr



Länge: 300 mm
 ϕ -I : 10 mm
GW : silanisierte
Glaswolle

Bild 3: Verwendete Glasadsorptionsrohre für PUF-Pfropfen und Aktivkohle-, Kieselgel-, TENAX-Schüttungen etc.

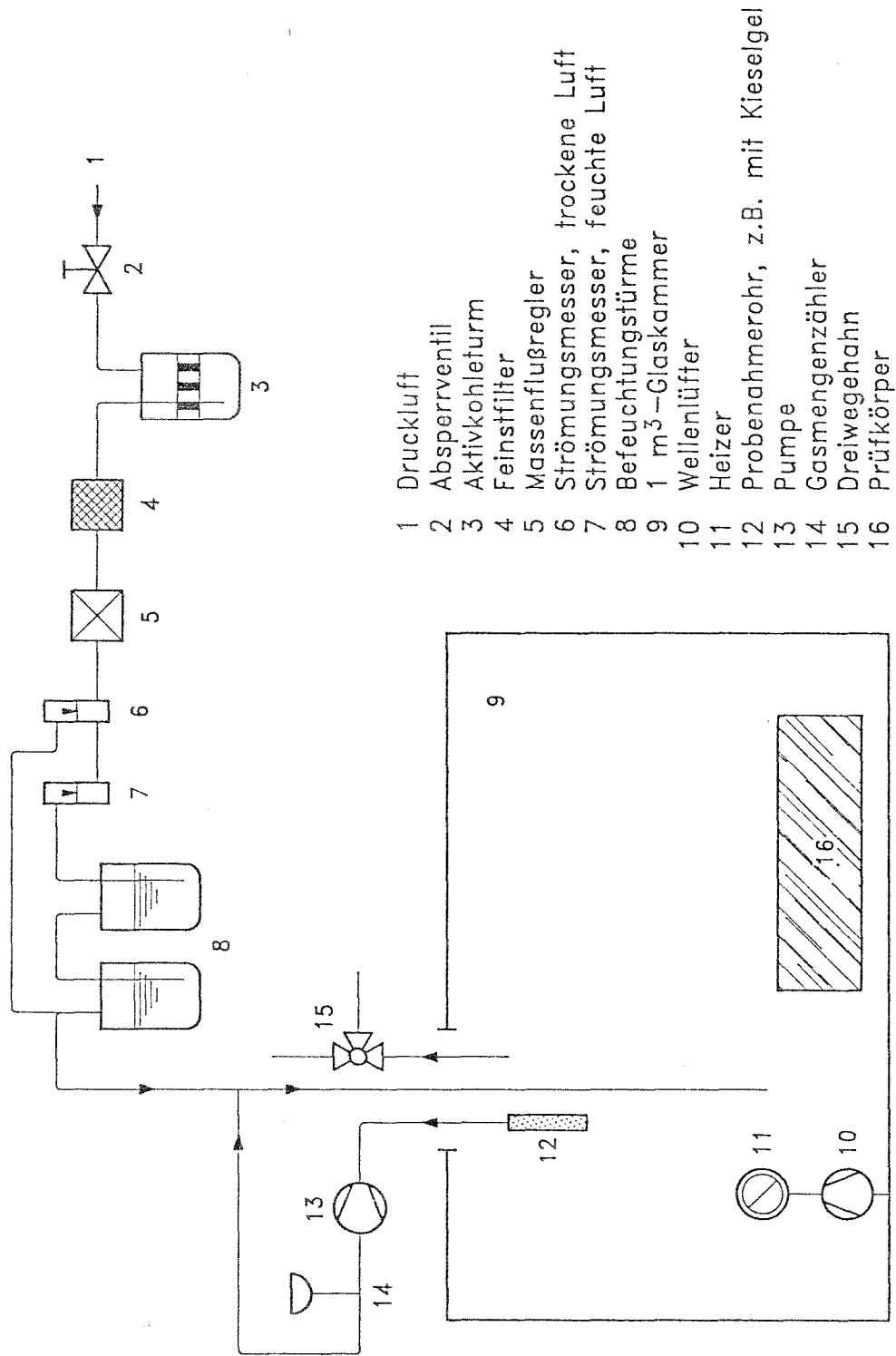


Bild 4: Schematischer Aufbau der bei den Untersuchungen eingesetzten 1 m³-Glaskammern

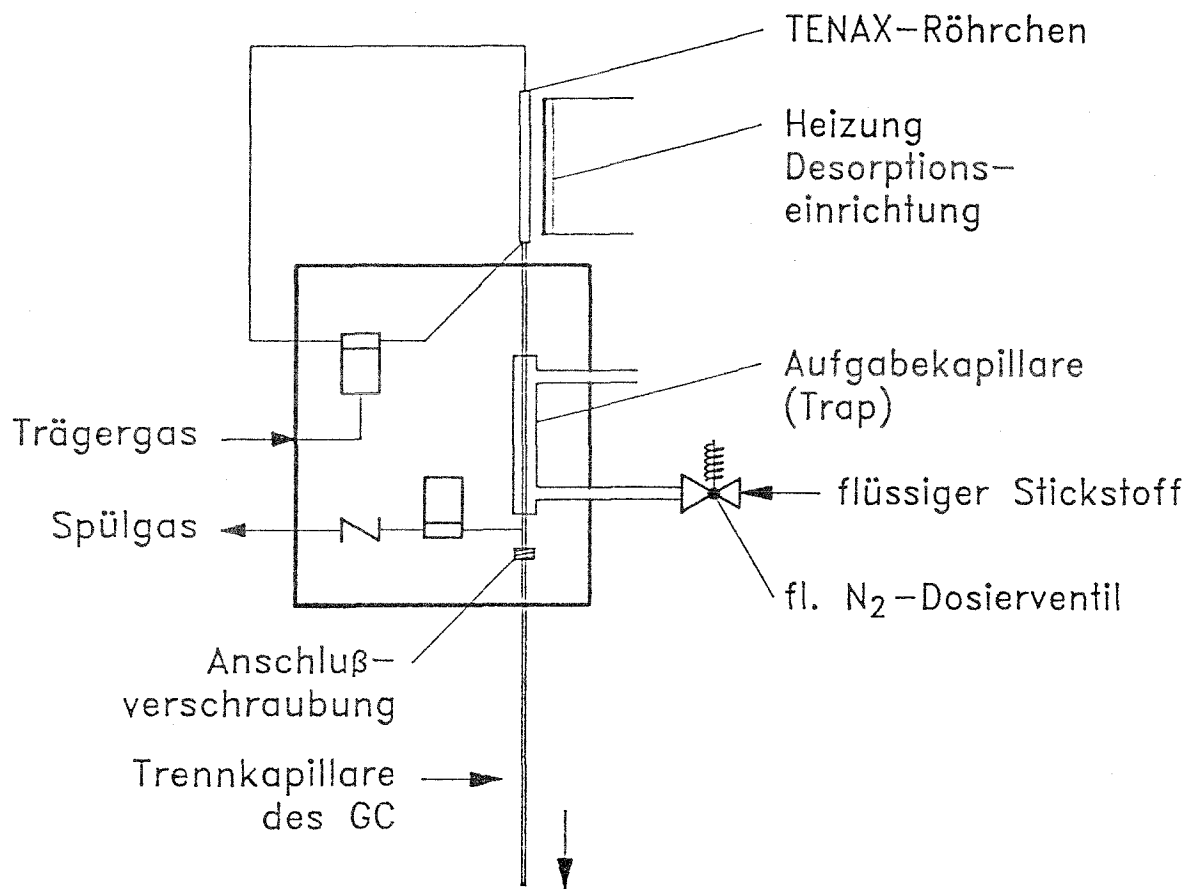


Bild 5: Thermodesorptionseinrichtung für die Aufgabe in einen Gaschromatographen nach dem Purge und Trap Prinzip

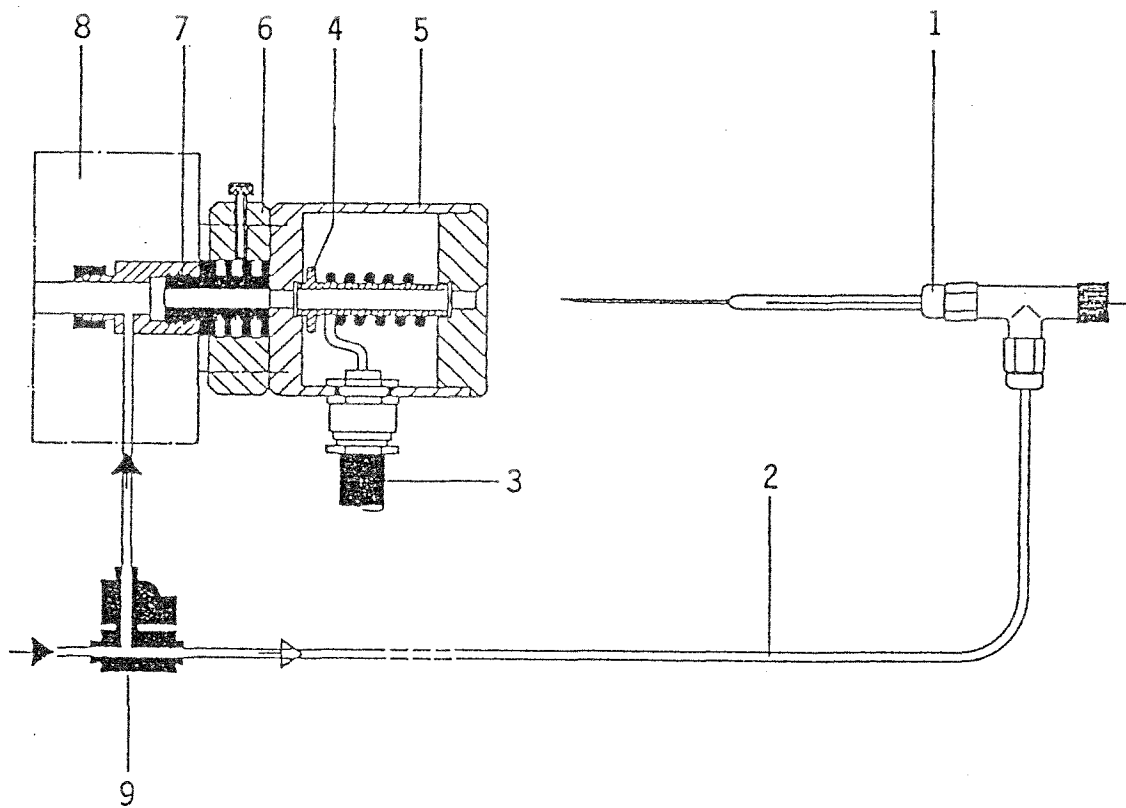


Bild 6: Fischer Pyrolyseinjektor für die on-line Aufgabe in den Gaschromatographen (GC)

- 1 Pyrolyseinjektor bestehend aus Glaspyrolysekammer mit Injektionsnadel, Quarzinlet, ferromagnetischer Proben­träger, Septum und T-Stück
- 2 Teflonschlauch für das Trägergas
- 3 Impulskabel vom Generator
- 4 Induktionsspule
- 5 Aluminiumgehäuse heizbar bis 250°C
- 6 Adapter zur Verbindung Reaktor/GC
- 7 GC-Einlaß
- 8 GC
- 9 3-Wegeventil für das Trägergas

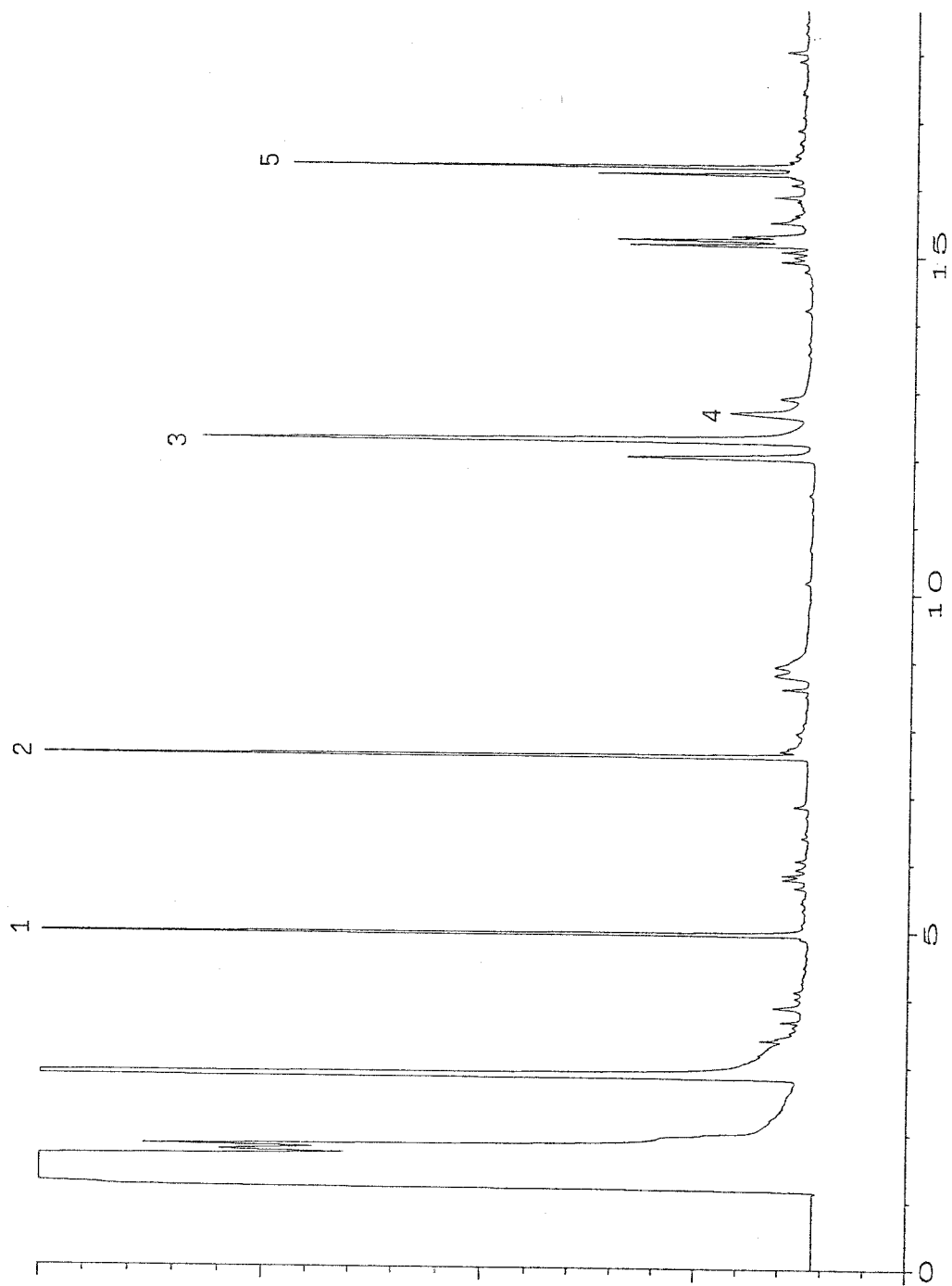


Bild 7: Chromatogramm eines Gemisches aus Troysan Polyphase (1), Dichlofluanid (2), Propiconazole (3), Tebuconazole (4) und Permethrin (5). Gaschromatographische Bedingungen:

Säule: HP-1 25m Länge, 0,2 mm I.D., 0,11 μ m Filmdicke;

Temperaturprogramm: 100°C für 0,3 min, 25°C/min auf 150°C, mit 10°C/min auf 240°C und mit 20°C/min auf 280°C für 4 min;

Injektor: Kaltaufgabesystem von 60°C mit 20°C/sec. auf 250°C für 1 min;

Detektor: Elektroneneinfang-Detektor

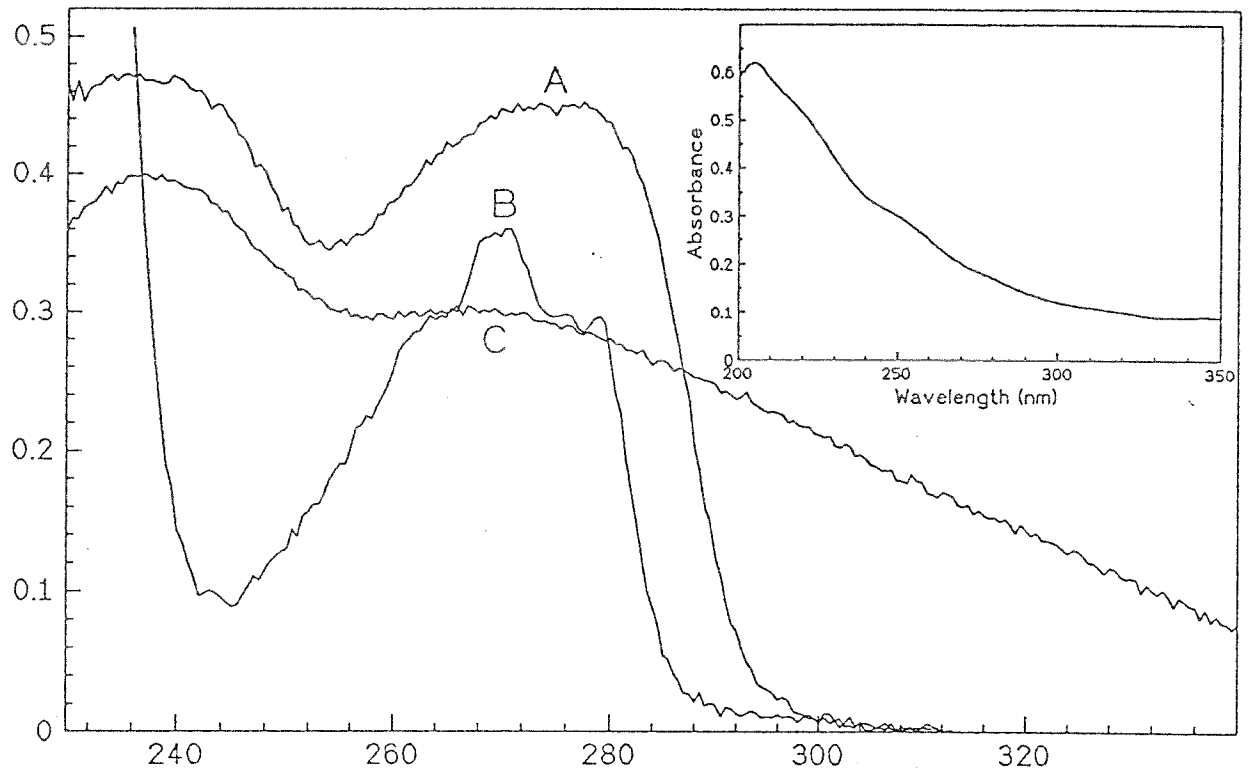


Bild 8: UV-Spektren von Permethrin (A), Propiconazole (B) und Cu-HDO (C) auf Kieselgel adsorbiert. Die Spektren sind mit der Adsorption des Untergundes (KG) korrigiert (kleines Fenster).

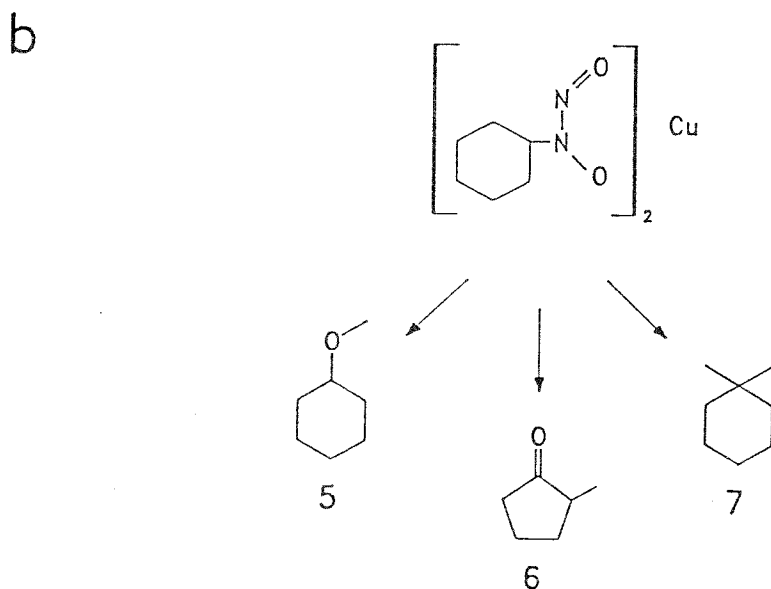
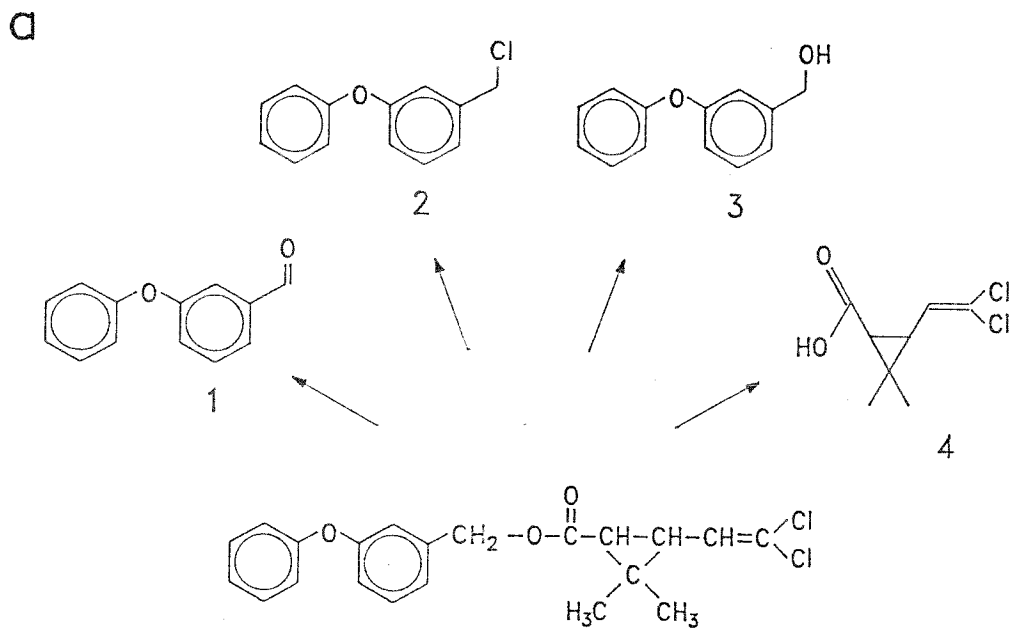


Bild 9: a: Photoabbau der Verbindung Permethrin mit den Produkten, 1: 3-Phenoxy-benzaldehyd; 2: 3-Chlormethyl-phenoxy-benzol; 3: 3-Phenoxy-benzylalkohol und 4: 3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarbonsäure
 b: Photoabbau der Verbindung Cu-HDO mit den Produkten, 5: Methoxy-cyclohexan, 6: 2-Methyl-cyclopentanon und 7: 1,1-Dimethyl-cyclohexan

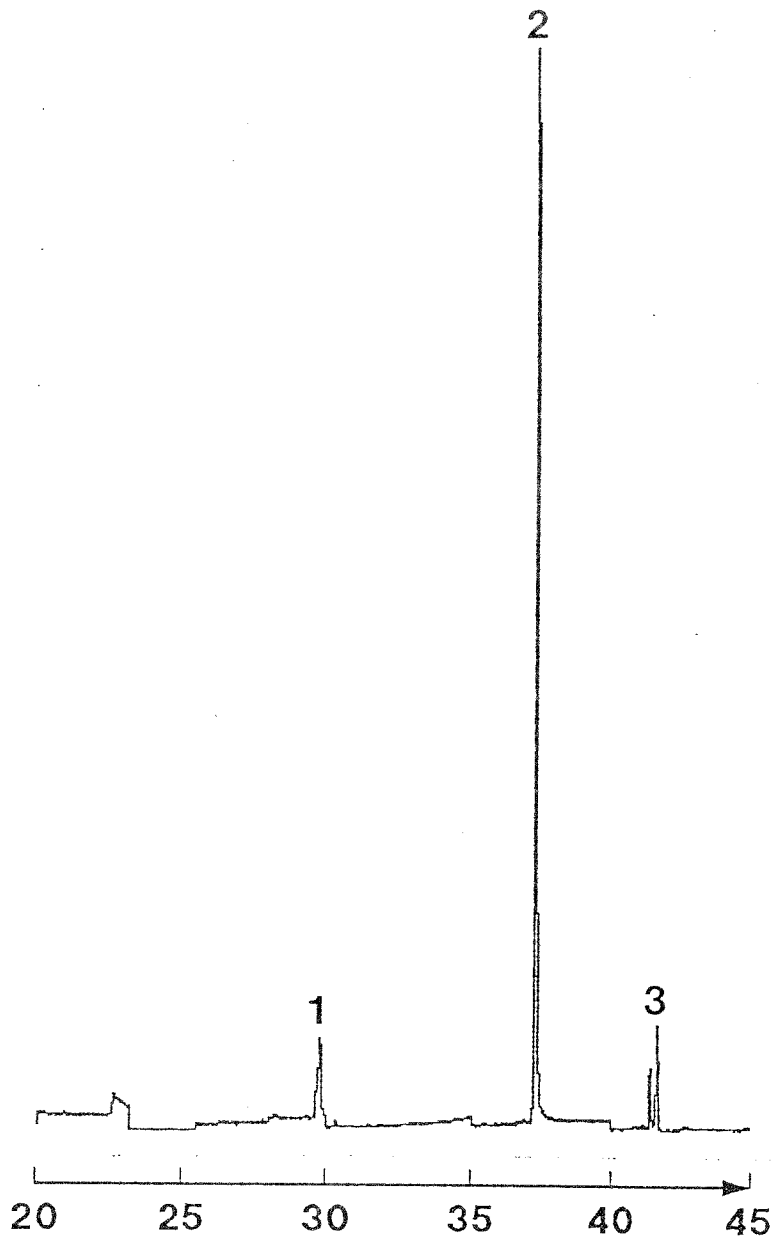


Bild 10: Pyrogramm eines Spans, der Dichlofluanid (1), Tebuconazole (2) und Permethrin (3) enthält. Chromatographische Bedingungen:

Säule: HP-1 25m Länge, 0,2 mm I.D., 0,5 μm Filmdicke;

Temperaturprogramm: 150°C für 5 min, 5,5°C/min auf 170°C für 10 min, mit 1°C/min auf 173°C und mit 7,5°C/min auf 290°C für 12 min;

Injektor: Curie-Punkt-Pyrolyse 700°C für 10 sec., 150°C Ofentemperatur;

Detektor: Massenselektiver-Detektor

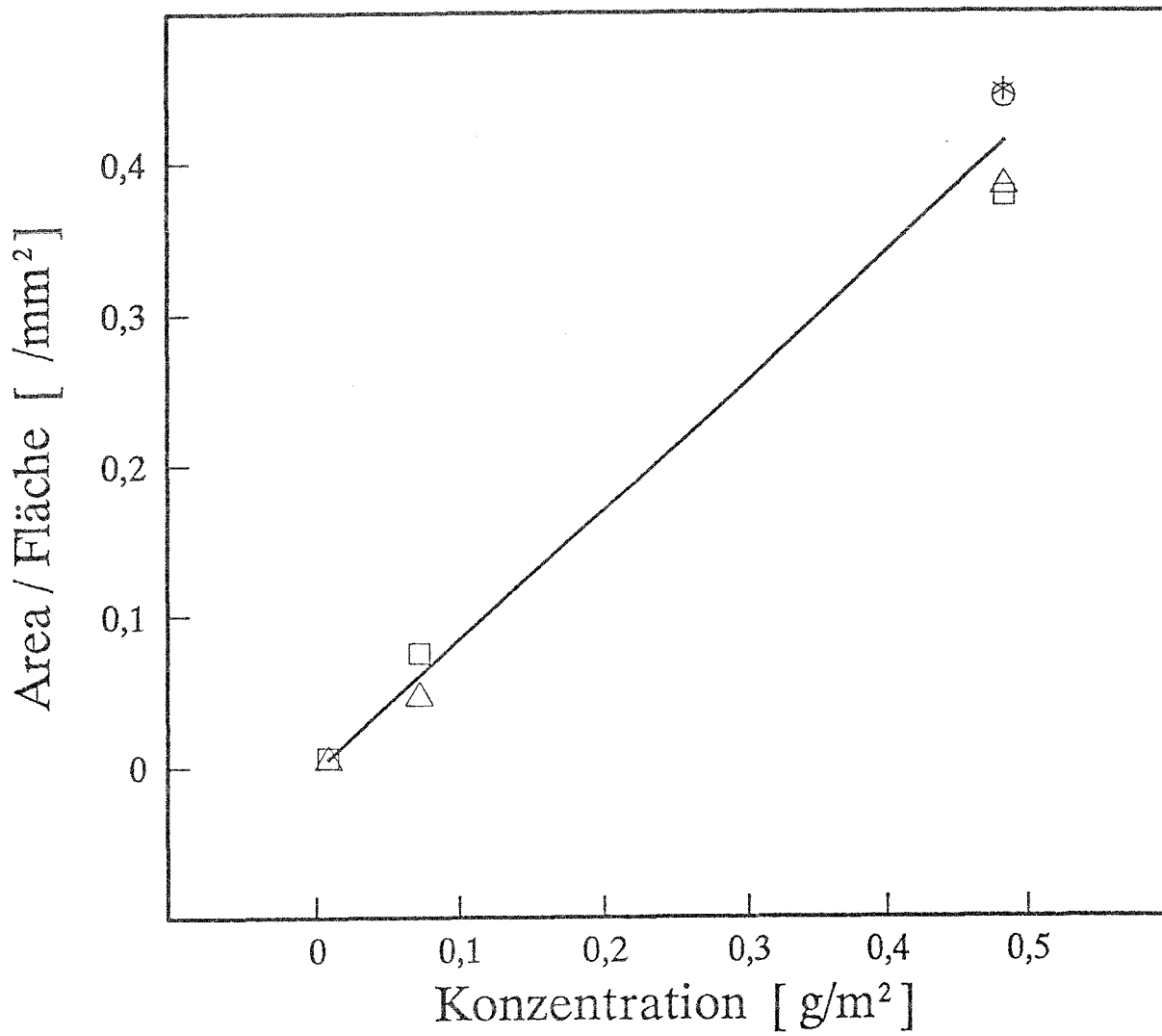


Bild 11: Kalibriergerade für den Wirkstoff Tebuconazole ermittelt aus den Ergebnissen des Curie-Punkt-Pyrolyse-Nachweises.

Tabelle 1: Wichtige physikalische Daten der verwendeten Holzschutzmittelwirkstoffe

Wirkstoff	Mol g/mol	m.p. °C	b.p. °C	Dampfdruck Pa	LD50 (Ratte)	Sättigungskonz. cs (20°C) µg/m ³
Dichlofluanid	333	105-106	Zer.	1,4 x 10 ⁻⁵	5000	18,2
Furmecyclox	251	33		1,3 x 10 ⁻²	3780	866
Permethrin	391	35-36	210-220	1 x 10 ⁻⁴	1479-4000	
Cypermethrin	416			2,3 x 10 ⁻⁷	251	
Deltamethrin	505	98-101		2 x 10 ⁻⁶	128	
Propiconazole	326		180 13Pa	1,3 x 10 ⁻⁴	1517	
Tebuconazole	307	103		1,3 x 10 ⁻⁶	4000	
Triadimefon	294	82,5		10 ⁻³	1000	
Troysan Polyphase	281	64-66	100 Zer.	2,6 x 10 ⁻³	1470	
Lindan	291	113		1,2 x 10 ⁻³	88-235	448-520
PCP	266	191	293-319	1,5 x 10 ⁻²	30-80	30-80

Tabelle 2: Chemische Bezeichnungen der organischen Wirkstoffe

Wirkstoff	CAS-Nr.	Chemische Bezeichnung
Dichlofluanid	1085-98-9	N,N-Dimethyl-N'-phenyl-N'-(dichlorfluormethyl-thio)-sulfamid
Furmecyclox	60568-05-0	N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethylfuran-3-carbonsäureamid
Permethrin	52645-53-1	cis,trans-3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-1-carbonsäure-3-phenoxybenzylester
Cypermethrin	52315-07-8	(R,S)- α -Cyano-3-phenoxybenzyl(1RS,3RS,1RS,3RS)-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
Deltamethrin	52918-63-5	(S)- α -Cyano-3-phenoxybenzyl(1R)-cis-3-(2,2-dibromvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat
Propiconazole	60207-90-1	1-[2-(2',4'-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-methylen]1-H-1,2,4-triazol
Tebuconazole	107534-96-3	α -[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]- α -(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol
Triadimefon	43121-43-3	1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon
Troysan Polyphase	55406-53-6	3-Iod-2-propinylbutylcarbammat
Lindan	58-89-9	γ -1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan
PCP	87-86-5	Pentachlorphenol

Tabelle 3: Wiederfindungsraten in Prozent der Wirkstoffe von den Adsorbentien Aktivkohle (AK) , Kieselgel (KG) und Polyurethanschaum (PUF)

Wirkstoff	AK	KG	PUF
Furmecyclox	100	100	95
Dichlofluanid	98	90	83
Troysan Poyphase	70	90	96
Propiconazole	10	90	87
Tebuconazole	6	48	92
Permethrin	55	75	91

Tabelle 4: Wiederfindungsraten der Wirkstoffe nach Luftübertragung und Adsorption

		Troysan Poyphase		Dichlofluanid		Propiconazole		Tebuconazole		Permethrin	
		%	Σ	%	Σ	%	Σ	%	Σ	%	Σ
KG	Watte	50	93	52	87	93	93,4	92	92	91	91
	Adsorbens	43		35		0,4		0		0	
PUF	Watte	46	59	55	94	89	89,2	90	90	88	88
	Adsorbens	13		39		0,2		0		0	

Tabelle 5: Meßbedingungen^A der Kammeruntersuchungen

Wirkstoff	Auftragsmenge g/m ² (ml/m ²) ^B	Dauer des Auslüftens ^C Wochen	Meßtem- peraturbereich °C	Raumbeladung m ² /m ³	Ausmaße der Bretter m ² (e u. b) ^D
Dichlofluanid	3,5	1	23-25	0,625	0,625 e
Furmecylox	5	12	23-30	1	0,5 b
Furmecylox ^E	5	49	23	1	0,5 b
Troysan Polyphase	3,6	8	23-27	1	0,5 b
Permethrin	1,2	12	24-25	0,5	0,25 b
Tebuconazole	2,25	16	23-50	1	0,5 b
Probe A	(200) n.A.	1	24-27	1	1 e
Probe B	(200) n.A.	1	23	1	1 e

- A) Der Luftwechsel betrug für alle Messungen 1 h⁻¹ und die relative Luftfeuchte 45%
- B) Die g/m² Angaben sind für die selbstgelösten Wirkstoffe in Toluol und die ml/m² Werte beziehen sich auf die käuflichen Gebinde. n.A. = nach Herstellerangabe
- C) Bezieht sich auf die Zeit, die die bestrichenen Bretter vor dem Messen an der Luft verbrachten.
- D) e = einseitig und b = beidseitig bestrichen
- E) Furmecylox wurde nach einer Ablüftungszeit von 33 Wochen noch einmal in der Kammer vermessen

Tabelle 6: Zusammengefaßte Ergebnisse der Kammermessungen

Wirkstoff	Sammelvolumen Liter	Luftkonzentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$	untere Nachweisgrenze $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Dichlofluanid ^A	900 - 20.000	5 - 29	0,004
Furmecycloxy	750 - 2.100	300 - 700	0,5
Furmecycloxy ^B	600 - 12.000	4 - 8	0,5
Troysan Polyphase	800 - 2.000	17 - 27	0,0008
Permethrin	2.000 - 25.000	0,019 - 0,011	0,0065
Tebuconazole ^C	8 - 20.000	0,23 - 4	0,2

A) Berücksichtigt sind vier Messungen, zweimal Dichlofluanid einzeln und je einmal aus der Probe A und der Probe B.

B) Nach 33 Wochen wurden die Bretter erneut gemessen.

C) Die Ergebnisse wurden in erster Linie aus TENAX-Purge und Trap Messungen erhalten.

Tabelle 7: DICHLOFLUANID Kammerversuche mit Adsorption auf Kieselgel (KG) und Polyurethanschaum (PUF)

Messung	Tag	Adsorbens	Meßvolumen Liter	Konz. Kammerluft $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Abdampftrate $\mu\text{g}/\text{hm}^2$	Kammertemperatur $^{\circ}\text{C}$
1	1	AK	1160	5,7	9,12	23
2	1	KG	8369	3,5	5,60	23
3	2	AK	3136	7,7	12,32	23
4	3	KG	10085	5,1	8,16	23
5	6	AK	13950	2,1	3,36	23
6	7	AK	10261	10,0	16,00	23
7	13	KG	20540	10,7	17,12	23
8	13	KG	8355	10,2	16,32	23
9	14	AK	14073	8,9	14,24	26
10	15	TENAX	1000	10	16,00	26
Nach drei Monaten in Folie eingeschweißt wurden die Bretter erneut gemessen.						
1	3	KG	1731	13,2	21,12	23
2	6	KG	1150	14,9	23,84	23
3	8	AK	974	15,5	24,80	24
4	8	KG	1010	17,0	27,20	24,5
5	17	KG	962	17,6	28,16	24,5
6	17	KG	1230	20,6	32,96	26
7	19	KG	1024	28,3	45,28	28
8	20	KG	1000	22,2	35,52	26
9	20	PUF	2460	18,2	29,12	25

Tabelle 8: DICHLOFLUANID aus Probe A Kammerversuch mit Adsorption auf Kieselgel (KG) und Polyurethanschaum (PUF)

Messung	Tag	Adsorbens	Meßvolumen Liter	Konz. Kammerluft $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Abdampftrate $\mu\text{g}/\text{hm}^2$	Kammertemperatur $^{\circ}\text{C}$
1	6	PUF	15399	21,1	21,1	27
2	13	PUF	3097	14,0	14,0	25
3	14	PUF	5141	19,5	19,5	25
4	15	KG	3100	11,7	11,7	25
5	16	PUF	12356	14,7	14,7	25
6	19	PUF	14528	14,2	14,2	25
7	20	PUF	4947	9,7	9,7	25
8	29	PUF	6095	9,7	9,7	25
9	30	KG	2074	13,4	13,4	24
10	31	PUF	4131	9,9	9,9	25
11	34	PUF	18930	8,4	8,4	25
12	35	PUF	19384	9,6	9,6	24

Tabelle 9: DICHLOFLUANID aus Probe B Kammerversuch mit Adsorption auf Kieselgel (KG) oder Polyurethanschaum (PUF)

Messung	Tag	Adsorbens	Meßvolumen Liter	Konz. Kammerluft $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Abdampftrate $\mu\text{g}/\text{hm}^2$	Kammertemperatur $^{\circ}\text{C}$
1	1	PUF	10549	3,6	3,6	23
2	2	PUF	18985	3,1	3,1	23
3	8	KG	2425	8,5	8,5	23
4	9	PUF	19009	9,9	9,9	23
5	14	PUF	23600	2,4	2,4	23
6	15	KG	8209	6,9	6,9	23
7	21	KG	8299	8,7	8,7	23
8	22	PUF	18613	7,2	7,2	23
9	23	KG	6071	8,2	8,2	23
10	24	PUF	13367	10,8	10,8	23
11	25	KG	7800	5,9	5,9	23
12	34	PUF	18539	11,5	11,5	23
13	35	PUF	13987	12,5	12,5	23

Tabelle 10: FURMECYCLOX Kammerversuch mit Adsorption auf Kieselgel (KG) oder Polyurethanschaum (PUF)

Messung	Tag	Adsorbens	Meßvolumen Liter	Konz. Kammerluft $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Abdampfrate $\mu\text{g}/\text{hm}^2$	Kammertemperatur $^{\circ}\text{C}$
1	2	PUF	1427	420	420	25
2	2	KG	934	320	320	25
3	4	PUF	2151	450	450	25
4	4	KG	1384	330	330	25
5	5	AK	1251	750	750	30
6	5	PUF	2125	600	600	30
7	6	KG	945	570	570	28
8	7	PUF	1307	510	510	27
9	7	AK	836	380	380	26
10	25	PUF	1174	240	240	23
11	25	KG	743	240	240	23
12	26	PUF	1436	210	210	23
Nach einer weiteren Zeit von 33 Wochen wurden die Bretter erneut geprüft						
1	1	PUF	3080	3,9	3,9	23
2	2	PUF	4123	4,8	4,8	23
3	7	KG	636	6,4	6,4	23
4	8	PUF	12332	6,9	6,9	23
5	10	PUF	12367	6,9	6,9	23
6	12	AK	3730	6,9	6,9	23
7	12	AK	8536	7,6	7,6	23

Tabelle 11: TROYSAN POLYPHASE Kammerversuch mit Adsorption auf Kieselgel (KG) oder Polyurethanschaum (PUF)

Messung	Tag	Adsorbens	Meßvolumen Liter	Konz. Kammerluft $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Abdampfrate $\mu\text{g}/\text{hm}^2$	Kammertemperatur $^{\circ}\text{C}$
1	4	PUF	1544	34,2	34,2	27
2	4	KG	809	27,0	27,0	26
3	5	KG	1841	27,3	27,3	25
4	5	PUF	1027	25,5	25,5	24
5	6	PUF	1136	27,1	27,1	26
6	7	KG	1287	24,2	24,2	24
7	7	KG	1349	22,9	22,9	25
8	7	PUF	1827	20,6	20,6	23
9	12	PUF	1551	19,2	19,2	24
10	12	PUF	1500	18,7	18,7	23
11	13	KG	634	19,7	19,7	24
12	13	KG	843	17,5	17,5	24
13	14	PUF	2041	17,5	17,5	24
14	14	PUF	1922	19,5	19,5	24

Tabelle 12: PERMETHRIN Kammerversuch mit Adsorption auf Polyurethanschaum (PUF)

Messung	Tag	Adsorbens	Meßvolumen Liter	Konz. Kammerluft $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Abdampftrate $\mu\text{g}/\text{hm}^2$	Kammertemperatur $^{\circ}\text{C}$
1	4	PUF	2698	0,029	0,058	24
2	4	PUF	2366	0,066	0,132	24
3	7	PUF	3321	0,022	0,044	24
4	7	PUF	3844	0,022	0,044	24
5	10	PUF	20266	0,045	0,090	24
6	14	PUF	24872	0,020	0,040	25
7	23	PUF	16696	0,011	0,022	24

Tabelle 13: Gemessene und errechnete Werte für Dichlofluorid bei verschiedenen Temperaturen auf Kieselgel (KG), Polyurethanschaum (PUF) und Aktivkohle (AK)

Meßtemperatur °C	Temperatur K	gemessene Konzentration $\mu\text{/m}^3$	Für 23°C berechnete Konzentration ^A $\mu\text{g/m}^3$
23	296	13,2	13,2
23	296	14,9	14,9
24	297	15,5	13,4
24,5	297,5	17,0	13,7
24,5	297,5	17,6	14,1
26	299	20,6	13,3
28	301	28,3	13,7
26	299	22,2	14,3
25	298	18,2	13,6

A) Bezogen sind die berechneten Werte auf eine Verdampfungsenthalpie $\Delta H = 105 \text{ kJ/mol}$

Tabelle 14: Gemessene und errechnete Werte für Furmecyclox bei verschiedenen Temperaturen mit Adsorption auf Kieselgel

Meßtemperatur °C	Temperatur K	gemessene Konzentration mg/m ³	für 23°C berechnete Konzentration ^A mg/m ³
25	298	0,32	0,23
25	298	0,33	0,23
30	303	0,75	0,24
28	301	0,57	0,25
26	299	0,38	0,23
24	297	0,24	0,20

A) Bezogen sind die berechneten Werte auf eine Verdampfungsenthalpie $\Delta H = 125 \text{ kJ/mol}$

Tabelle 15: Gemessene und errechnete Werte für Troysan Polyphase bei verschiedenen Temperaturen mit Adsorption auf PUF

Meßtemperatur °C	Temperatur K	gemessene Konzentration $\mu\text{/m}^3$	Für 23°C berechnete Konzentration ^A $\mu\text{g/m}^3$
27	300	34,2	22,0
24	297	25,5	22,8
25	299	27,1	19,5
23	296	20,6	20,6
25	297	19,2	15,3
23	296	18,7	18,7
24	297	17,5	15,7
24	297	19,5	17,4

A) Bezogen sind die berechneten Werte auf eine Verdampfungsenthalpie $\Delta H = 85 \text{ kJ/mol}$

Tabelle 16: Mit TENAX TA Purge and Trap ermittelte Luftkonzentrationswerte von Dichlofluamid des zweiten Kammerversuchs

Messung	Tag	Meßvolumen Liter	Konz. in Luft $\mu\text{g}/\text{m}^3$
2	5	27	11,48
3	5	18	36,1
4	6	11	12,7

Tabelle 17: Mit TENAX TA Purge and Trap, sowie mit KG und PUF ermittelte Luftkonzentrationswerte aus dem Kammerversuch mit Tebuconazole

Messung	Adsorbens	Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Meßvolumen Liter	Konz. in Luft $\mu\text{g}/\text{m}^3$
6	PUF	30	20600	0,23
9	KG	40	4685	1,33
11	TENAX	50	8,7	4,27
14	TENAX	50	10,5	1,18
15	TENAX	50	9	2,20
16	TENAX	50	10	1,15

Tabelle 18: Mit TENAX TA Purge and Trap ermittelte Luftkonzentrationswerte von Dichlofluanid und Tebuconazole des Probe A-Anstrichs

Messung	Tag	Meßvolumen Liter	Konz. Dichlofluanid $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Konz. Tebuconazole $\mu\text{g}/\text{m}^3$
3	6	5,4		2,4
4	10	10,8	3,33	0,97
5	15	10,5	6,97	0,39
6	34	10,6	56,3	0,97
7	36	12,2	1,42	0,161

Tabelle 19: Über TENAX TA Purge and Trap ermittelte Luftkonzentrationswerte von Dichlofluanid des Probe B-Anstrichs

Messung	Tag	Meßvolumen Liter	Konz. Dichlofluanid $\mu\text{g}/\text{m}^3$
5	30	11,5	21,79
6	30	11,4	28,48
7	30	11,6	16,53
8	30	11,5	22,51

Tabelle 20: Untersuchungen zum Photoabbau von ausgewählten Holzschutzmittelwirkstoffen

Wirkstoff	Bestrahlung der Kieselgelprobe				Bestrahlung der Lösungsmittelprobe			
	Wellenlänge λ [nm]	Dauer h	Extinktion		Wellenlänge λ [nm]	Dauer h	Extinktion	
			vorher	nachher			vorher	nachher
Propiconazole	268	81	0,216	0,271	269,2	73	1,291	1,719
Permethrin	276	35	0,550	0,494	277,2	73	1,526	1,002
Cu-HDO	266	35	0,320	0,259	237,2	17	2,459	-

Tabelle 21: Eignung des gaschromatographischen Nachweises mit Pyrolyse für einzelne, mit einem Trennungsgang analysierbare organische Wirkstoffe.

Wirkstoff	Retentionszeit min	SIM-Massen	Detektionslimit g/m ²	Nachweisgüte
Troysan Polyphase	16,5	165 182	n.b.	o
Lindan	22,9	181 219	0,7	-
PCP	23,4	266	0,03	+
Furmecyclox	26,8	81 123	n.b.	+
Dichlofluanid	29,6	123 167 224	0,1	+
Triadimefon	30,6	208	n.b.	o
Popiconazole	36,4	173 259	0,05	o
Tebuconazole	36,9	125 250	0,01	+
Permethrin	41,3	183	0,02	+
Cypermethrin	43,2	181	n.b.	o
Deltamethrin	48,8	181	n.b.	o

+ = gut; o = mittel; - = mäßig

n.b. nicht bestimmt

Messung von organischen Holzschutzmittelwirkstoffen in der Raumluf

- Gaschromatographischer Nachweis -

Zusammenfassung

Mit einer Pumpe werden 2 bis 5 m³ Raumluf durch ein Adsorptionsrohr mit Polyurethanschaumpfropfen (oder optional mit Silikagelschüttung) geleitet. Die Aufarbeitung erfolgt durch Soxlethextraktion der Adsorbentien. Der Extrakt wird gaschromatographisch mit einem Elektroneneinfangdetektor oder Flammenionisationsdetektor analysiert.

Ausstattung

- Gaschromatograph mit einer HP-1 oder HP-2 Kapillarsäule (oder eine andere Säule vergleichbarer Polarität) und einem Elektroneneinfangdetektor (ECD), sowie einer Datenerfassung mittels PC oder Integrator
- Adsorptionsrohre aus Glas mit einem Durchmesser von 20 mm
- Adsorbentien PU-Schaum 30 kg/m³ vom Polyethertyp mit 22 mm Durchmesser und einer Länge von 10 cm (oder 2 x 5 cm)
- Pumpe mit einer Leistung bis 20 l/min und Gasuhr für die Probenahme
- Einige Glaskolben (100 ml) für die Aufarbeitung, GC-Vials
- Vakuum-Rotationsverdampfer.

Chemikalien

Benötigt werden:

- Hexan, Ethylacetat, Diethylether - für die Rückstandsanalyse (Pestanal),
- Standardsubstanzen der gesuchten Wirkstoffe, z.B. Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan), Permethrin, Dichlofluanid, Propiconazole usw. (Bezug: Riedel de Haën, Promochem o.ä.) und interner Standard z.B. Hexachlorbenzol

Beim Umgang mit den Chemikalien sind die erforderlichen Schutzmaßnahmen einzuhalten.

Probenahme und Aufarbeitung

Die Messung beginnt einige Stunden (ca. 5h) nach einem intensiven Lüften der Räume. Wegen des hohen Zeitaufwandes für die Probenahme, ist die Durchführung der Messung über Nacht anzuraten, oder sie am Morgen vorzunehmen, nachdem am Abend zuvor gelüftet wurde und danach kein zusätzlicher Luftaustausch stattfand. Die Messung erfolgt in Raummitte (ca. 1 m bis 1,5 m vom Boden entfernt). Je nach Ziel der Untersuchungen sind die Meßbedingungen zu wählen:

- *Probenahme unter ungünstigen Bedingungen:* d.h. hohe Wirkstoffabgabe der Flächen durch hohe Raumtemperatur (z.B. 25°C) während der Messung und keine Veränderung des Raumklimas (geschlossene Fenster und Türen) und der sonstigen Raumbedingungen; es sind in der Regel keine weiteren Personen als das Meßpersonal zugegen.
- *Probenahme unter Nutzungsbedingungen:* Während der Messung wird der Raum normal genutzt, z.B. gelüftet, Türen geöffnet, es finden Bewegungen im Raum statt. Dies bedeutet, daß das zu ziehende Probenahmenvolumen nach oben erweitert wird, u.U. bis auf die doppelte bis dreifache Menge.

Es ist ein Volumenstrom von 8 l/min einzustellen und ein Gesamtvolumen von 2 bis 5 m³ durch die Probenahmeapparatur zu saugen. Nach der Messung wird das Adsorptionsrohr verschlossen und lichtgeschützt zurücktransportiert.

Die Aufarbeitung erfolgt durch Soxhletextraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel, dabei wird mindestens 8 Stunden mit ca 6 Zyklen pro Stunde extrahiert. Für das Adsorbens Polyurethanschaum (PUF) kommt, in Anlehnung an die ASTM D 4861-88, Diethylether/n-Hexan (1:19) zum Einsatz. Der Extrakt wird auf ein Volumen von 50 ml oder u.U. 5 ml eingestellt. Die Ermittlung der Konzentration in der Lösung erfolgt gaschromatographisch.

Gaschromatographische Bedingungen

Je nach gesuchtem Schutzmitteltyp ist ein unterschiedlicher Detektor zu verwenden. Für die halogenierten Stoffe, wie Permethrin, Dichlofluanid usw., kann der empfindliche Elektroneneinfangdetektor (ECD) verwendet werden und für die nicht-halogenierten ein Flammenionisationsdetektor (FID). Alternativ wird der im SIM (selected ion mode) selektivere massenselektive Detektor (MSD) eingesetzt.

Die Voraussetzungen für den GC-Nachweis sind folgender Liste zu entnehmen (Beispiel).

Kapillarsäule:	Länge:	25 m
	Durchmesser:	0,2 mm
	Filmdicke:	0,1 μ m
	Stat. Phase:	HP-1 100% Methylsilikon
Detektor:	ECD, FID oder MSD im SIM	
Temperaturen:	Säule:	1,5 min 120 °C; 20°C/min auf 170°C für 3 min; 40°C/min auf 280°C für 5 min
	Injektor:	<i>Kaltaufgabesystem:</i> 60°C Starttemp. 20°C/sec auf 220°C für 1 min oder <i>Split/Splitless Injektor:</i> 250°C
	Detektor:	300°C (ECD), 280°C (FID, MSD)
Trägergas:	Wasserstoff	100 kPa
Make-up Gas:	Stickstoff	für FID und ECD
Injektionsvolumen:	2 μ l.	

Die Injektion erfolgt splitlos mit einem Autosampler. Nach 0,7 min wird das Purgeventil wieder geöffnet. Bei den Messungen wird als interner Standard Hexachlorbenzol mit einer Konzentration von 0,1 μ g/ml eingesetzt.

Berechnung

Die Peakfläche des verwendeten Standards sollte im linearen Bereich der Kalibriergerade und in einer ähnlichen Größenordnung wie die der Meßprobe liegen. Die Kalkulation der Messergebnisse erfolgt nach folgender Gleichung:

$$M_M = \frac{M_S \times A_{r_M} \times V_M}{A_{r_S} \times V_S} \quad (1)$$

- M_M : Masse Wirkstoff in der Messlösung [mg]
 M_S : Masse Wirkstoff im Standard [mg]
 A_{r_M} : Fläche der Messung
 A_{r_S} : Fläche des Standards
 V_M : Volumen der Messlösung [ml]
 V_S : Volumen des Standards [ml].

Mit dem erhaltenen Wert für die Masse des Wirkstoffes läßt sich der Gehalt in der Raumluft ermitteln,

$$C = \frac{M_M \times 1000}{L_M} \quad (2)$$

- C : Konzentration in der Raumluft [mg/m^3]
 L_M : Gezogene Luftmenge [l].

Die Konzentration wird auf eine Temperatur von 20°C und einen Luftdruck von 1013 hPa korrigiert.

$$C_o = C \times \frac{273 + T}{293} \times \frac{1023}{P} \quad (3)$$

- C_o : Konzentration in der Raumluft bei 20°C [mg/m^3]
 T : Temperatur in der Raumluft [K]
 P : Luftdruck am Meßort [hPa]

Bemerkungen

Es kann nützlich sein, die Luft vor der Absorption auf dem PU-Filter durch einen Glasfaserfilter zu saugen, um Staubanteile abzutrennen. Der Staub kann ggf. getrennt analysiert werden. Neben dieser Methode ist für Lindan auch eine Probenahme durch Absorption in eisgekühltem Xylol und anschließender direkter Analyse dieser Lösung möglich. Auch Silikagel (Extraktion mit Lösungsmittelgemisch von Hexan/Ethylacetat (1:1)) kann als Adsorptionsmittel eingesetzt werden.

Messung von PCP in der Raumluft

- Gaschromatographischer Nachweis -

Zusammenfassung

Mit einer Pumpe werden 600 l Raumluft durch eine Gaswaschflasche gesogen, in der eine 0,2 m K_2CO_3 -Lösung vorliegt. Aus dieser Lösung wird das PCP durch Derivatisierung zum Acetat verestert. Der Nachweis erfolgt gaschromatographisch mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD).

Ausstattung

- Gaschromatograph mit einer HP-1 oder HP-2 Kapillarsäule (oder eine andere vergleichbarer Polarität) und einem Elektroneneinfangdetektor (ECD), sowie einer Datenerfassung mittels PC oder Integrator
- 30 ml Gaswaschflaschen
- Absorberlösung 0,2 m K_2CO_3 -Lösung
- Pumpe mit einer Leistung von 1 bis 2 l/min und Gasuhr für die Probenahme
- Zur Aufarbeitung: Magnetrührer, Bürette, 1 und 10 ml Vollpipetten einige Gefäße z.B. Bechergläser, Erlenmeyerkolben und Reagenzgläser.

Chemikalien

Benötigt werden:

- entionisiertes Wasser
- K_2CO_3 , p.A.
- Na_2SO_3 , p.A.
- Xylol, Hexan (Rückstandsanalyse)
- Pyridin, p.A.
- Acetylchlorid, p.A.
- PCP-Standard

- Hexachlorbenzol-Standard.

Beim Umgang mit den Chemikalien sind die erforderlichen Schutzmaßnahmen einzuhalten.

Probenahme und Aufarbeitung

Die Messung beginnt einige Stunden (ca. 5h) nach einem intensiven Lüften der Räume. Wegen des hohen Zeitaufwandes für die Probenahme ist die Durchführung der Messung über Nacht anzuraten, oder sie am Morgen vorzunehmen, nachdem am Abend zuvor gelüftet wurde und danach kein zusätzlicher Luftaustausch stattfand. 30 ml der K_2CO_3 -Lösung werden in eine Gaswaschflasche eingefüllt und sodann mit der Messung in Raummitte (ca 1 m bis 1,5 m vom Boden entfernt) begonnen. Je nach Ziel der Untersuchungen sind die Meßbedingungen zu wählen:

- *Probenahme unter ungünstigen Bedingungen:* d.h. hohe Wirkstoffabgabe der Flächen durch hohe Raumtemperatur (z.B. 25°C) während der Messung und keine Veränderung des Raumklimas (geschlossene Fenster und Türen) und der sonstigen Raumbedingungen; es sind in der Regel keine weiteren Personen als das Meßpersonal zugegen.
- *Probenahme unter Nutzungsbedingungen:* Während der Messung wird der Raum normal genutzt, z.B. gelüftet, Türen geöffnet, es finden Bewegungen im Raum statt. Dies bedeutet, daß das zu ziehende Probenahmenvolumen nach oben erweitert wird, u.U. auf die doppelte bis dreifache Menge.

Es wird ein Volumen von 600 l Luft durch die Adsorbtlösung geleitet. Dabei ist ein Volumenstrom von 1 l/min einzustellen. Nach der Messung wird das Sammelgefäß verschlossen.

Aufgearbeitet wird wie folgt:

- Die Lösung wird in einen 250 ml Erlenmeyerkolben überführt.

- Die 30 ml K_2CO_3 -Lösung werden mit 10 ml Xylol (incl. internem Standard) überschichtet und vorsichtig bis ca. $50^\circ C$ erhitzt, nun wird gut mit einem Magnetrührer durchmischt und bis zum Abkühlen gerührt.
- 1 ml Pyridin werden zugeben und unter ständigem Rühren aus einer Bürette werden 10 ml 10 %ige Acetylchlorid/Hexan-Lösung (ebenfalls mit int. Standard) zugetropft und unter Rühren abkühlen gelassen.
- Die Xylol/Hexan-Phase wird abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Diese Lösung kann direkt für den GC-Nachweis verwendet werden.

Gaschromatographische Bedingungen

Die Voraussetzungen für den GC-Nachweis sind folgender Liste zu entnehmen (Beispiel).

Kapillarsäule:	Länge:	25 m
	Durchmesser:	0,2 mm
	Filmdicke:	0,1 μm
	Stat. Phase:	HP-1 100% Methylsilikon
Detektor:	Elektroneneinfangdetektor	
Temperaturen:	Säule:	1,5 min $120^\circ C$; $20^\circ C/min$ auf $170^\circ C$ für 3 min; $40^\circ C/min$ auf $280^\circ C$ für 5 min
	Injektor:	<i>Kaltaufgabesystem</i> $60^\circ C$ Starttemp. $20^\circ C/sec$ auf $220^\circ C$ für 1 min
	Detektor:	$300^\circ C$
Trärgas:	Wasserstoff	100 kPa
Make-up Gas:	Stickstoff	
Injektionsvolumen:	2 μl .	

Die Injektion erfolgt splitlos mit einem Autosampler. Nach 0,7 min wird das Purgeventil wieder geöffnet. Bei den Messungen wird als interner Standard Hexachlorbenzol mit einer Konzentration von 0,1 $\mu g/ml$ eingesetzt.

Quantifizierung

Die Berechnung der gemessenen Menge erfolgt über eine zuvor aufgestellte Kalibriergerade, die bei jeder Messreihe durch Analyse eines Standards überprüft wird. Bei der Herstellung des Standards wird mit einer definierten Menge PCP gearbeitet, die analog zu den Proben derivatisiert wird.

Berechnung

Die Peakfläche des verwendeten Standards sollte im linearen Bereich der Kalibriergerade und in einer ähnlichen Größenordnung wie die der Meßprobe liegen. Die Kalkulation der Messergebnisse erfolgt nach folgender Gleichung:

$$M_M = \frac{M_S \times Ar_M \times V_M}{Ar_S \times V_S} \quad (1)$$

- M_M : Masse PCP in der Messlösung [mg]
 M_S : Masse PCP im Standard [mg]
 Ar_M : Fläche im Chromatogramm der Messung
 Ar_S : Fläche im Chromatogramm des Standards
 V_M : Volumen der Messlösung [ml]
 V_S : Volumen des Standards [ml].

Mit dem erhaltenen Wert für die Masse des Wirkstoffes läßt sich der Gehalt in der Raumluft ermitteln,

$$C = \frac{M_M \times 1000}{L_M} \quad (2)$$

- C : Konzentration in der Raumluft [mg/m^3]
 L_M : Gezogene Luftmenge [l].

Die ermittelte Konzentration wird auf eine Temperatur von 20°C und einen Luftdruck von 1013 hPa korrigiert.

$$C_o = C \times \frac{273+T}{293} \times \frac{1023}{P} \quad (3)$$

C_o: Konzentration in der Raumluft bei 20°C [mg/m³]

T: Temperatur in der Raumluft [K]

P: Luftdruck am Meßort [hPa]

Bemerkungen

Es kann nützlich sein, die Luft vor der Absorption in den Waschflaschen durch einen Glasfaserfilter zu leiten, um mögliche Staubanteile abzuscheiden, die nach Ansäuerung (HCl) extrahiert und in der gleichen Weise wie die Lösung, aufgearbeitet werden. Neben der beschriebenen Methode ist noch eine weitere durch Adsorption mit Silikagel, eluieren nach Säurezugabe und anschließender Derivatisierung möglich. Zum Vergleich der Ergebnisse ist der Einsatz von internem Standard dringend anzuraten.

Stichwörter: Innenraumluft - Probenahme - organische Holzschutzmittel - Dichlofluanid - Adsorbentien

Keywords: Indoor air - Sampling - Organic wood preservatives - Dichlofluanid - Adsorbents

Thema: Messung des organischen Holzschutzmittelwirkstoffes Dichlofluanid in der Luft

Material: Organische Holzschutzmittelwirkstoffe - Fichtenholz - Adsorbentien (Aktivkohle, Kieselgel und Polyurethanschaum) - 1 m³-Glaskammer

Methoden:

Fichtenholzbretter wurden mit einer Lösung von Dichlofluanid in Toluol bestrichen und über vier Wochen im Freien gelagert. Anschließend wurden die Holzbretter (Fläche 1/2 m², beidseitig behandelt) in die Glaskammer (s. umseitiges Bild) eingebracht.

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein Teil der Kammerluft über das Adsorbens gesaugt. Die anfallende Abluft der Pumpe wird der Kammer wieder zugeführt, um einen konstanten Luftwechsel zu gewährleisten. Die Aufarbeitung der Probe erfolgt extraktiv unter Verwendung einer Soxhletapparatur. Die gewonnenen Extrakte werden mit Hilfe der Gaschromatographie (GC/ECD oder GC/FID) analysiert.

Ergebnisse: (s. umseitige Tabelle)

Messungen von organischen Verbindungen in Innenräumen von Gebäuden gehören inzwischen zum festen Repertoire der Luftanalytik. Allerdings stehen für das Aufspüren kleinster Mengen von sogenannten SVOC (Semi Volatile Organic Compounds) bislang kaum geeignete Probenahmemethoden zur Verfügung, vor allem dann, wenn das Verfahren unselektiv alle Komponenten sammelt. Viele organische Holzschutzmittelwirkstoffe sind der Gruppe der SVOC zuzuordnen. Am Beispiel des Wirkstoffes Dichlofluanid wird im folgenden eine Messung der Kammerluft dargestellt. Nach der Ablüftungszeit wurden in die Glaskammer mit Dichlofluanid behandelte Holzbretter eingebracht. Mit ausgewählten Adsorbentien wurde der Wirkstoff aus der Luft gesammelt und angereichert. Die mit der Gaschromatographie gefundenen Werte für die Komponente sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Streuung der Dichlofluanidwerte (15 bis 29 µg/m³) ist auf eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Wirkstoffabgabe zurückzuführen. Über den Meßzeitraum schwankte die Kammertemperatur im Bereich von 23 bis 28 °C. Bei höheren Temperaturen ist eine stärkere Abgabe des Holzschutzmittels aus dem Holz festzustellen.

Verantwortlich für die
Durchführung:

W. Horn, R. Marutzky

Mitarbeit:

J.-P. Wahlmann

Förderung durch:

IfBt über DGfH

Bild: Schematische Zeichnung der 1 m³-Glaskammer

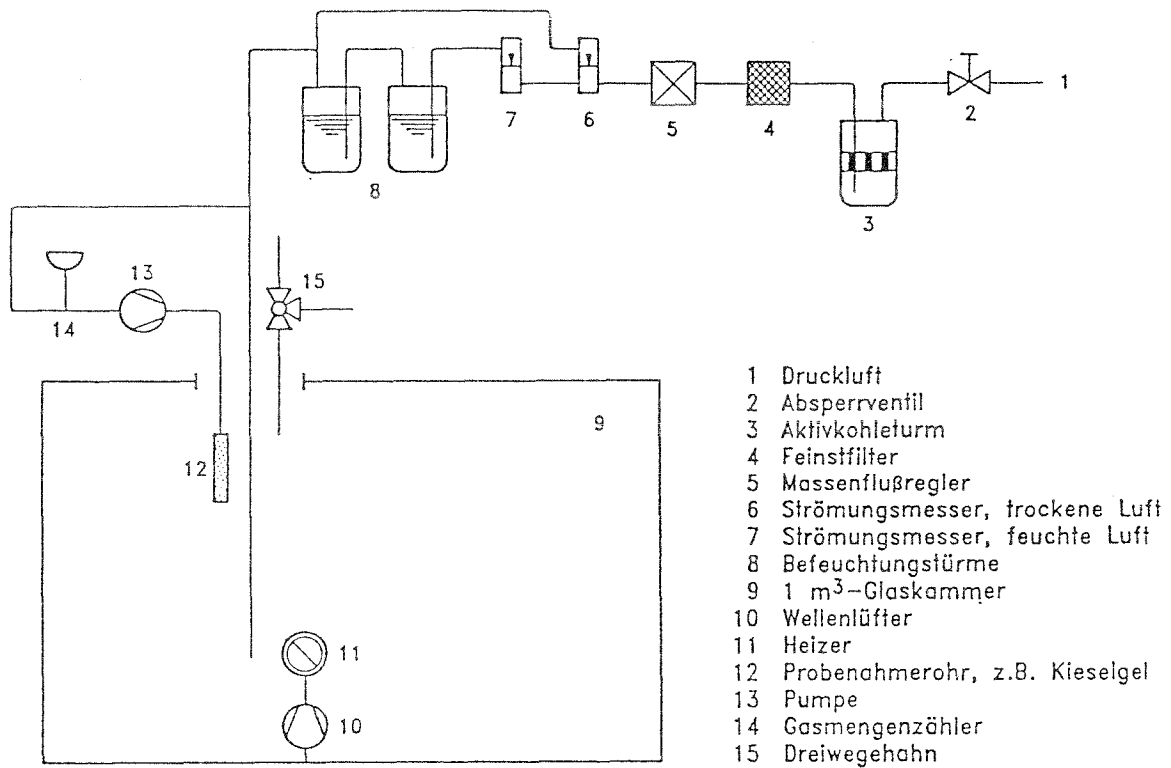
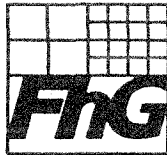


Tabelle: Raumlufmessungen von Dichlofluorid in einer 1 m³-Glaskammer. Emission des Wirkstoffes aus dem behandelten Holz

Probe	Kammert. °C	Adsorbens	Luftmenge l	Dichlofl. µg/m ³
BW	23	Kieselgel	1018	0,41
Mess.1	23	Kieselgel	1731	13,2
Mess.2	23	Aktivkohle	1150	14,9
Mess.3	24	Kieselgel	974	15,5
Mess.4	24,5	Kieselgel	1010	17,0
Mess.5	24,5	Kieselgel	962	17,6
Mess.6	26	Kieselgel	1230	20,6
Mess.7	28	Kieselgel	1024	28,3
Mess.8	26	Kieselgel	1000	22,2
Mess.9	25	PUF	2460	18,2

BW: Blindwert, PUF: Polyurethanschaum

Wilhelm-Klauditz-Institut
Fraunhofer-Arbeitsgruppe
für Holzforschung
Bienroder Weg 54 E
D-38108 Braunschweig



Telefon-Nr. [+49] 531/3909-0
Telefax-Nr. [+49] 531/351587
Telex -Nr. 952942 wkibs d

WKI-Kurzbericht Nr. 8/1993

WKI Short Report No. 8/1993

Schnelle Methode zur pyrolytischen Bestimmung von organischen Wirkstoffen aus behandelten Hölzern

Rapid method for pyrolytical determination of organic wood preservatives from treated wood

Schlagwörter: Pyrolyse - Holzschutzmittel - Geschütztes Holz - GC/MS(SIM)

Keywords: Pyrolysis - Wood preservatives - Treated wood - GC/MS(SIM)

Abstract

The object of this investigation is looking for a fast and selective method to determine the kind of inorganic wood preservative. In contrast to the inorganic wood preservatives organic preservatives could not be detected by colour reactions. An online pyrolysis gaschromatography equipment coupled to a mass-selective detector was used to solve this problem. 10 preservatives can be detected in one analytical step.

Problemstellung

Für die Belange der Entsorgung, aber auch bei Fragen zum aufgebrachtten Holzschutz, ist es vor allem bei organischen Holzschutzmitteln schwierig, schnell nachzuweisen, welche Wirkstoffe sich in dem Holz befinden. Hier wird eine Methode vorgestellt, die es ermöglicht, in kurzer Zeit und mit wenig Aufwand Aussagen über Art und Zusammensetzung der Holzschutzmittelwirkstoffe zu treffen.

Material und Methoden

Die apparativen Voraussetzungen für diesen Nachweis sind ein Online-Pyrolyseaufgabesystem für die Gaschromatographie, z.B. Fischer Curie-Punkt Pyrolysator Modell 310. Des weiteren wird neben dem Gaschromatographen ein massenselektiver Detektor benötigt. Die Analyse findet im SIM (Selected Ion Mode) statt. Das mit dem Pyrolysator und dem Gaschromatographen erhaltene Chromatogramm heißt Pyrogramm. Für die Untersuchung wurden Holzbrettchen mit einer definierten

Menge des Schutzmittels präpariert, die der gebräuchlichen Konzentration entspricht. Von dem so behandelten Holz wurde ein kleiner Span mit den Abmessungen 2,5 mm x 1,2 mm x 0,5 mm und einem Gewicht von ca. 1 mg eingesetzt. Dieser wurde bei 700 °C pyrolysiert.

Ergebnisse (s. umseitige Tabelle und Darstellung)

Für eine Reihe von gebräuchlichen und gängigen organischen Wirkstoffen wurde die Eignung dieser Methode untersucht. Das Bild zeigt ein Pyrogramm mit mehreren organischen Wirkstoffen. Die Tabelle gibt die jeweilige Eignung des Verfahrens für den Nachweis der verschiedenen Wirkstoffe an.

Durchführung: W. Horn

Mitarbeit: R. Marutzky

Förderung: Institut für Bautechnik über DGfH

Tabelle: Eignung der Pyrolyse-GC-Nachweismethode für die einzelnen organischen Wirkstoffe.
 + = gut; o = mittel; - = mäßig

Wirkstoff	Retentionszeit (min)	SIM-Massen	Nachweisgüte
IPBC	16,5	165, 182	o
Lindan	22,9	181, 219	-
PCP	23,4	266	+
Furmecyclohex	26,8	81, 123	+
Dichlofluanid	29,6	123, 167, 224	+
Triadimefon	30,6	208	o
Propiconazole	36,4	173, 259	o
Tebuconazole	36,9	125, 250	+
Permethrin	41,3	183	+
Cypermethrin	43,2	181	o
Fenvalerate	46,1	181	o
Deltamethrin	48,8	181	o

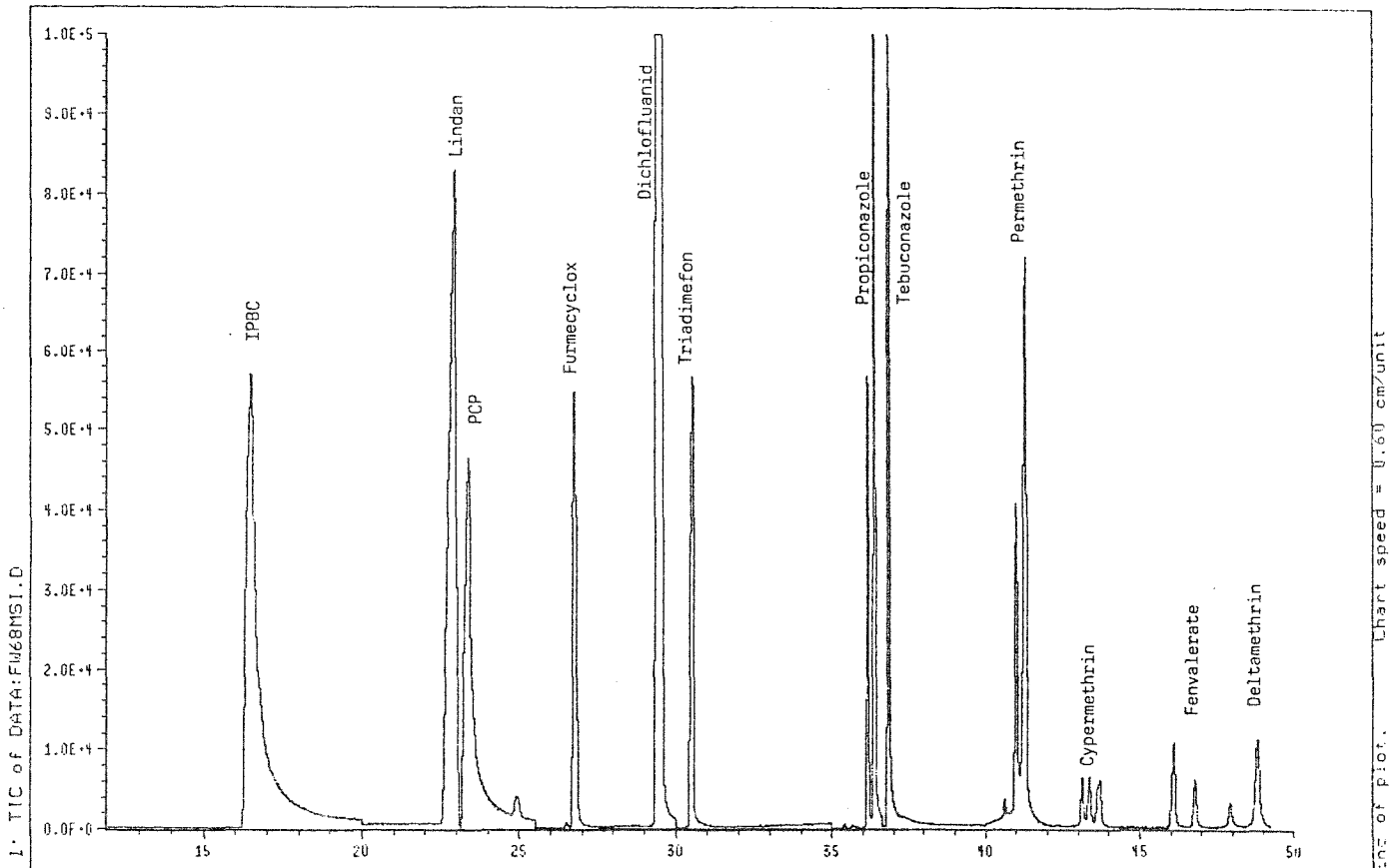


Bild: Pyrogramm von mit einem Analysengang erfassbaren organischen Holzschutzmittelwirkstoffen

Wilhelm-Klauditz-Institut
Fraunhofer-Arbeitsgruppe
für Holzforschung
Bienroder Weg 54 E
D-38108 Braunschweig



Telefon-Nr. [+49] 531/3909-0
Telefax-Nr. [+49] 531/351587
Telex -Nr. 952942 wkibs d

WKI-Kurzbericht Nr. 9/1993

WKI Short Report No. 9/1993

Messungen der organischen Holzschutzmittelwirkstoffe IPBC und Permethrin in der Raumluft

Measuring the organic wood preservatives IPBC and permethrin in indoor air

Schlagwörter: Innenraumluft - Probenahme - organische Holzschutzmittel - IPBC - Permethrin - Adsorbentien

Keywords: Indoor air - Sampling - Organic wood preservatives - IPBC - Permethrin - Adsorbents

Abstract

A lot of wood preservatives have replaced PCP and other highly chlorinated compounds. There was a lack of analytical procedures to detect these new compounds in air. The objective of this investigation was the determination of suitable adsorbents. In the tables the results of a 1 m³ chamber test with IPBC and permethrin were listed.

Material und Methoden

Fichtenholzbretter wurden mit einer Lösung des jeweiligen Wirkstoffes in Toluol bestrichen und über mehrere Wochen im Freien gelagert. Anschließend wurden die Holzbretter in die Glaskammer (s. WKI-Kurzbericht 39/92) eingebracht.

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein Teil der Kammerluft über das Adsorbens (Kieselgel oder Polyurethanschaum (PUF)) gesaugt. Die anfallende Abluft der Pumpe wird der Kammer wieder zugeführt, um einen konstanten Luftwechsel zu gewährleisten. Die Aufarbeitung der Probe erfolgt extraktiv unter Verwendung einer Soxhlet-Apparatur. Für die Extraktion des Kieselgels wurde ein Gemisch von Hexan/Ethylacetat (1:1) und für die von PUF ein Gemisch von Hexan/Diethylether (1:20) verwendet. Die gewonnenen Extrakte wurden nach einer eventuellen Aufkonzentration mit Hilfe der Gaschromatographie (GC/ECD, GC/FID) sowie in speziellen Fällen mit GC/-MSD) analysiert.

Ergebnisse (s. umseitige Tabellen)

Am Beispiel der Wirkstoffe IPBC (Tab.1) und Permethrin (Tab. 2) werden im folgenden die Ergebnisse der Kammerluftmessungen dargestellt: Nach einer Ablüftungszeit von acht Wochen wurden in die Kammer zuerst mit IPBC und im Anschluß daran mit Permethrin behandelte Holzbretter eingebracht; mit den ausgewählten Adsorbentien wurden die Wirkstoffe aus der Luft gesammelt. Die mit der Gaschromatographie gefundenen Werte für die Komponenten sind aus den Tabellen ersichtlich. Die Messung des Wirkstoffes IPBC konnte problemlos sowohl mit Kieselgel als auch mit PUF durchgeführt werden. Für die Ermittlung der Permethrin-Konzentration ließ die geringe Wirkstoffmenge in der Luft nur eine Probenahme mit PUF zu, da mit diesem in der gleichen Zeit ein vierfach höheres Probenahmenvolumen realisierbar ist. Der starke Gang in den Luftkonzentrationswerten ist auf eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Wirkstoffabgabe aus Holz zurückzuführen, des weiteren ist insbesondere beim Permethrin ein Alterungseffekt erkennbar. Bei höheren Temperaturen ist erwartungsgemäß eine stärkere Abgabe des Holzschutzmittels aus dem Holz festzustellen.

Tabelle 1: Raumlufmessungen von IPBC in einer 1 m³-Glaskammer. Emission des Wirkstoffes aus dem behandelten Holz. KG = Kieselgel, PUF = Polyurethanschaum

Messung	Liter	Adsorbens	IPBC µg/m ³	Kammertemperatur °C
1	1544	PUF	34,16	27,1
2	809	KG	27,03	26,1
3	1027	PUF	25,50	24,3
4	1136	PUF	27,12	25,8
5	1349	KG	22,96	24,0
6	1551	PUF	19,22	23,8
7	1500	PUF	18,68	23,5
8	634	KG	19,66	23,9
9	1922	PUF	19,47	24,0

Tabelle 2: Raumlufmessungen von Permethrin in einer 1 m³-Glaskammer. Emission des Wirkstoffes aus dem behandelten Holz. PUF = Polyurethanschaum

Messung	Liter	Adsorbens	Permethrin µg/m ³	Kammertemperatur °C
1	2698	PUF	0,0294	24,4
2	2399	PUF	0,0658	24,3
3	3321	PUF	0,0218	24,3
4	3844	PUF	0,0221	24,5
5	20266	PUF	0,0131	24,3
6	24872	PUF	0,0196	25,4
7	16696	PUF	0,0122	24,1

Durchführung: W. Horn

Mitarbeit: R. Marutzky,
J.-P. Wahlmann

Förderung: IfBt über DGfH

A rapid pyrolytical method for the determination of wood preservatives in treated wood

Wolfgang Horn and Rainer Marutzky

Wilhelm-Klauditz-Institute (WKI) Fraunhofer Working Group for Wood Research,
Bienroder Weg 54E, D-38108 Braunschweig, Federal Republic of Germany

Received July 15, 1993

Summary. Analytical laboratories are often confronted with the question whether a board of wood has been treated with an insecticide or fungicide or not at all. Generally this question is difficult to answer in the case of organic wood preservatives and requires a lot of time for analytical procedures. Hence, a simple and rapid method for determining the most common organic wood preservatives in a one-step procedure has been developed. The wood preservatives were measured by gas chromatography after thermal treatment by a Curie-point pyrolyser, directly attached to the GC. Under these conditions the specific compounds tended to be predominately vaporized rather than pyrolysed. For analysis, a mass selective detector (MSD) was used in selected ion mode (SIM). In one analytical step, up to eight different preservatives can be identified.

Correspondence to: R. Marutzky

1 Introduction

Two different groups of wood preservatives are known. The first group are made up by the inorganic salts and the second group consists of the organic compounds. In the first group the properties of the elements and ions can be used for some colour reactions giving a first statement about the nature of the preservative. For organic preservatives the direct determination is much more sophisticated, because the compounds consist of similar elements than the wood itself. Hence the determination of organic wood preservatives from treated timbers requires a lot of time and special know how.

The appropriate method to analyse organic wood preservatives depends upon the structure of the compound. Preservatives used in Germany recently and in the past like PCP, lindane, dichlofluanid, tebuconazole, propiconazole, permethrin etc. have very different structures. In the past PCP was the most common compound to protect wood against damage by fungi. To analyse PCP its polar phenolic OH-group must be derivated by methylation or esterification. The derivates can easily be determined by GC/ECD. For other preservatives much more sophisticated procedures are necessary. Therefore, it can be very troublesome to determine, whether a sample of wood contains preservatives or not, predominantly by a lack of rapid analytical methods.

A favourable way to overcome that hindrance was given by Harrington [1], who describes a method to detect paraquat (dichloride) directly in wood by using pyrolysis-gas chromatography. The methylchloride peak after pyrolysis indicates the treatment of wood with paraquat. There is a lot of information in literature about the thermal behaviour of wood, the pyrolysis of wood particles and the compounds formed by pyrolysing of wood [2]. To get specific and sensitive informations from such a complex pyrogram as that of treated wood it is necessary to use the mass-selective detector in the selected ion mode

(SIM). Gutt and Meanville [3] describe the determination of quarternary ammonium salts from wood by pyrolysis - gas chromatography / mass spectrometry (Py-GC/MS).

During the last years we have investigated the pyrolytical degradation of wood preservatives in detail. The results showed that many organic wood preservatives were not decomposed under particular pyrolytical conditions and therefore it looked suitable to use Py-GC/MS for direct determination of organic wood preservatives even after application on wood. In order to prove this assumption tests were carried out with different wood preservatives.

2 Experimental

2.1 Chemicals and materials

The compounds (see figure 1 and the table) used for treatment of sprucewood boards, were of analytica grade and used as received. They were obtained from Riedel de Haën, Seelze (PCP, lindane, triadimefon, propiconazole, cypermethrin, fenvalerate and deltametrin); Troy Chemie GmbH, Krefeld (IPBC); Desowag Materialschutz GmbH, Krefeld (dichlofluanid, permethrin) and Remmers Chemie GmbH & Co, Lönningen (tebuconazole). The solvent toluene (p.A.) was from Riedel de Haën.

2.1 Sample preparation and sampling

Boards of sprucewood with a dimension of 75 mm by 300 mm and a thickness of 19 mm were treated with different amounts of wood preservatives dissolved in toluene. PCP was applied on this surface of the board in quantities ranging from 0.6 mg to 200 mg.

The other preservatives were used in ranges between 0.5 mg to 30 mg. Sampling from the surface of those and other boards was carried out by cutting a small triangular piece out of the surface. A small chip with a dimension of 2.5 mm x 1.1 mm x 0.5 mm and a mass of 1 mg was cut from the triangular piece. This small rectangle was placed in a ferromagnetic tube for the Curie-point-pyrolysis.

2.3 Analytical Methods

A Fischer (model 0130) Curie-point pyrolyser [4] was placed on a Hewlett Packard 5980 A GC equipped with a 5970 mass selective detector (MSD) and a HP pascal chem station series II. The pyrolytical conditions were as follows: ferromagnetic tubes with a dimension of 20 mm x 1.5 mm outer and 1.1 mm inside diameter; the Curie-point (Fe/Zn) was 700°C; 60 mm x 2.3 mm inside diameter was the dimension of the pyrolytical chamber; this chamber was preheated to 150°C and the pyrolysis time was 10 seconds. GC analyses were performed with a HP-1 fused silica capillary column (25 m, 0.2 mm I.D., 0.5 µm film) using helium as carrier gas. Temperature programmes were as follows: GC-oven, from 150°C for 5 min with 5.5°C/min to 170°C for 10 min, with 1°C/min to 173°C and with 7.5°C/min to 290°C for 12 min.

3 Results and discussion

The table gives a list of the tested preservatives with information about the suitability of pyrolytical determination. The masses for SIM mode and the retention times are also mentioned.

The classification of preservatives for the quality of determination is based on the following assumptions: The normal amount of preservative applied on wood is between 1 and 3 grams per square meter. In accordance with the loss of preservative with time in use, only part of the preservative will remain on the wood surface. The detection limits for the preservatives found by Py-GC/MS varied between 0.01 and 0.7 g/m². High quality of determination resulted from a significant difference with a factor of 10 between amount of application and detectable concentration level.

The determination of undestroyed wood preservatives under these pyrolytical conditions, show that it is more a vaporisation than a pyrolysis. The very fast increase of temperature may be the reason for this behaviour. Most compounds are stable enough to resist this thermal attack, while the polymeric compounds of wood are decomposed losing their original structure. Especially lindane is known to be very stable against thermal treatment [5]. By pyrolysing lindane and PCP this stability was confirmed by showing only the pure compounds in Py-GC. The results of investigations with IPBC and dichlofluanid showed a partly degradation of the pure compounds. Even after application on wood some products of this thermal degradation are found. However, the main compound of the Py-GC still remains the wood preservative.

Of importance was also the behaviour of each compound in the ion source of the mass selective detector for the sensitivity of determination. For example: lindane breaks after fragmentation with 70 eV into many pieces with nearly the same intensity and therefore this compound has a poor response in the MSD. In comparison, PCP or permethrin have only some characteristic mass peaks.

Figure 2 shows a pyrogram of a piece of wood treated with tebuconazole at a concentration of 0.072 g/m². Measurements under the same conditions, but with two different concentrations were made to examine the possibility of getting a calibration

curve. Figure 3 shows the results of these measurements. It is difficult to prepare small pieces of wood that always have the same dimension and mass. For comparison of the results the concentration per square meter is related to the area of the chromatographic peak per square millimeter or per milligramme. The relation between square millimeter and milligramme values are demonstrated in figure 4. This figure shows, that the discrepancy between these values, obtained from one board with a known concentration, do not depend on the relation of area per square millimeter or milligramme. It seems as the distribution of preservative in layers near the surface were not homogeneous. The small size of the pyrolysed samples may enlarge the influence of the inhomogenic distribution. Therefore, more than one pyrogramme must be taken of one board to get quantitative results.

PCP shows a different behaviour than most other compounds. Its values fluctuate over a wide range and the calibration curve drawn through the resulting points is only a rough approximation. The very polar character of PCP might be the reason for the rough correlation of the values. After measuring PCP treated samples, PCP could mostly be determined in pyrogramms even of untreated timber confirming that PCP contaminates lastingly the analytical system. Those PCP peaks disappeared after special cleaning of the GC-injection port.

The results listed in the table were received from laboratory prepared samples described in 2.1. However, it is much interesting to use real samples treated with the original topcoat, which had spent some years indoors or outdoors.

An own investigation deals with the determination of organic wood preservatives in a residential building. Different preservatives have been detected in air, carpet and curtain samples. In air, for example, the compound dichlofluanid and in carpet a large amount of permethrin has been found. The source of this contamination was unknown. From a

suspicious wood surface which was present in this building only a small chip of wood was available with the dimension of 5 mm x 10 mm and a thickness of 0.5 mm. This size of the sample was too small for a solvent extraction. Therefore Py-GC/MS was used for identification. Figure 7 shows the pyrogram of a piece of this wood particle. The preservatives dichlofluanid, tebuconazole and permethrin were detected in significant amounts.

4 Conclusions

Py-GC/MS method is suitable for qualitative information about the treatment of timbers with most of the common wood preservatives. For some preservatives, permethrin, tebuconazole, dichlofluanid and propiconazole quantitative results can also be obtained. With the exception of the formerly often used preservative lindane all typical organic preservatives can be determined through this method even years after application. However, in the case of freshly treated wood even lindane is detectable. Some preservatives could be determined in very low concentrations by using specific detectors. For lindane the detection limit can be reduced with an ECD (electron capture detector), which is more sensitive for halogenated compounds. For tebuconazole a NPD (nitrogen phosphor detector) might be used.

Acknowledgements

Financial support by Deutsches Institut für Bautechnik (DIBT) through Deutsche Gesellschaft für Holzforschung (DGfH) is gratefully acknowledged.

References

- 1: Harrington HJ (1979) Wood Sci Technol 13:21-28
- 2: Faix O, Fortmann I, Bremer J, Meier D (1991) Holz als Roh- und Werkstoff 49:213-219
- 3: Guth G, Manville JF (1992) Int Conf Fund Aspects Processes Appl Pyrolysis 10th
Hamburg:77
- 4: Simon W, Giacobbo H (1965) Chemie-Ing-Techn 37:709-714
- 5: Lorenz W, Bahadir M, Korte F (1983) Chemosphere 12:263-275

Table Information about the tested compounds and the suitability of pyrolysis GC-determination. Gas-chromatographic conditions are given in the text.

Common Name	CAS-No.	Detectable Conc. Level [g/m ³]	Quality of Determination	m.p. [°C]	b.p. [°C]	IUPAC-Name
lindane	58-89-9	0.7	-	113-115	not found	γ -1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane
PCP	87-86-5	0.03	+	190-191	309-310	pentachlorophenol
tebuconazole	107534-96-3	0.01	+	103	not found	α -[2-(4-chlorophenyl)ethyl]- α -(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol
propiconazole	60207-90-1	0.05	o	not found	180 (13 Pa)	1-[2-(2',4'-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]1-H-1,2,4-triazole
dichlofluanid	1085-98-9	0.1	o	105-106	dec.	N,N-dimethyl-N'-phenyl-N'-(fluorodichloro-ethylthio)-sulfamid
furmecyclox	60568-05-0	n.i.	+	33	not found	N-cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethylfuran-3-carboxamide
permethrin	52645-53-1	0.02	+	35-36	210-220	cis,trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropane-1-carboxylic acid 3-phenoxybenzylester
IPBC	55406-53-6	n.i.	-	65-66	dec.	3-iodo-2-propylanyl butyl carbamate

dec. decomposition

+ good; o medium; - worse (indifferent)

n.i. not investigated

Fig. 1 Structure of used wood preservatives

Fig. 2 Pyrogramm of a chip of wood containing 0,072 g/m² tebuconazole (1). Pyrolytical conditions: 700°C pyrolytical temperature.; 10 Sec. time of pyrolysis. The gas-chromatographic conditions are given in the text.

Fig. 3 Calibration curve of tebuconazole applied on wood.

Fig. 4 Relation between area of the pyrogramm to square millimetre and milligramme of the piece of wood with permethrin measurements of 0,111 g/m² sample.

Fig. 5 Pyrogramm of a chip of wood containing dichlofluanid (1), tebuconazole (2) and permethrin (3). Pyrolytical conditions: 700°C pyrolytical temperature.; 10 Sec. time of pyrolysis. The gas-chromatographic conditions are given in the text.

MEASURING OF ORGANIC WOOD PRESERVATIVES IN INDOOR AIR - SAMPLING AND 1 m³-CHAMBER TESTS

Wolfgang Horn and Rainer Marutzky

Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI), Fraunhofer Working Group for Wood Research, Braunschweig, Germany

ABSTRACT

New organic compounds have substituted former components like pentachlorophenol or lindane in modern wood preservative formulations. Our knowledge about the emission behaviour of these new wood preservatives is very limited. Only a few publications exist on this topic so far. The intention of this paper is to enlarge the knowledge on methods for sampling some recent preservatives in air. A number of measurements are carried out with both adsorbents, polyurethane foam (PUF) and silicagel, to find an active way of sampling. Timbers treated with different preservatives, are tested for their rate of evaporation in a 1m³ glass-chamber. Reproducible results are found for the compounds in question, when using a suitable way of sampling and constant conditions.

INTRODUCTION

In order to protect wood against damage caused by insects and moulds, it is necessary to use wood preservatives. The effective components of these preservatives must remain mobile to be able to attack the damage initiator. This mobility, however, is the cause of problems with chemical wood preservatives in indoor air. In Germany a vehement discussion on health effects resulted in a ban of the organic compound pentachlorophenol (PCP), being previously mostly used as wood preservative. Meanwhile, a lot of wood preservatives - dichlofluanid, permethrin, propiconazole, tebuconazole, fume cyclo x and so on - have replaced PCP and other highly chlorinated compounds like lindane.

A number of authors have measured the concentration of SVOC's and especially of pesticides (ASTM D 4861-88 (1) and quoted authors). Some other published investigations deal with the compounds dichlofluanid (2), permethrin (3), and fume cyclo x (4). The pesticides are, for example, directly applied in air to control insecticides. The compounds are tested in different ways but tests often are affected by influences of surfaces and sinks besides wood. Nevertheless, there is a lack of analytical knowledge concerning the detection of this new generation of wood preservatives in air and in wood. The following investigation presents a method for sampling and analysing these compounds.

An important property of the wood preservative influencing the air concentration is the rate of evaporation. The rate of evaporation can be calculated with the rough equation described in (5):

$$a = \frac{c \cdot b \cdot V}{O}$$

(1)

where a = rate of evaporation, b = exchange of air, c = concentration in air, O = surface and V = volume. By measuring concentrations in a system with fixed values of b , O and V the rate of evaporation can be determined.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals and materials

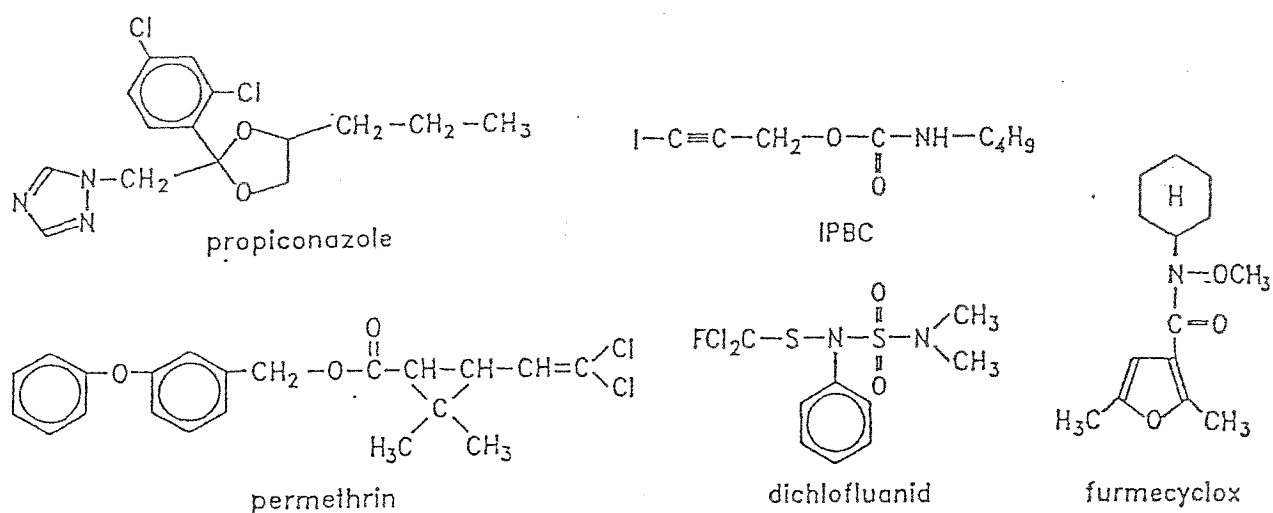


Fig.1: Structure of used wood preservatives

The technical compounds (see figure 1 and table 1) for treating the boards of spruce wood were obtained from commercial producers. The analytical standards for the gaschromatographic detection and the employed solvents were received from Riedel de Haën, Seelze.

Table 1: Informations about the used compounds

Common Name	CAS-No.	Vapour Pr. [Pa]	Mol. W. [g/mol]	LD ₅₀ (rat oral)
permethrin	52645-53-1	$4.5 \cdot 10^{-5}$	391	> 4000
dichlofluanid	1085-98-9	$1.3 \cdot 10^{-4}$	333	> 5000
furmecyclox	60568-05-0	$8.4 \cdot 10^{-3}$	251	3780
propiconazole	60207-90-1	$1.7 \cdot 10^{-4}$	326	1517
IPBC	55406-53-6	$2.6 \cdot 10^{-3}$	281	~ 1500

High-resolution gas-chromatography (HRGC)

A Hewlett Packard 5980 A GC was equipped with a HP 7673 autosampler, a programmed temperature vaporizer (PTV), an electron capture detector (ECD), a flame ionisation detector (FID) and a HP Chem-Station Series II. GC analyses were performed with a HP-1 fused silica capillary column (25 m, 0.2 mm i.d., 0.1 μ m film) using H₂ as carrier gas. Temperature programmes were as follows: GC-oven, from 100°C for 0.3 min with 25°C/min to 150°C with 10°C/min to 240°C and with 20°C/min to 280°C for 2 min; PTV, from 60°C with 10°C/sec to 220°C for 1 min.

Recovery and sampling

An objective of this investigation was to prove the suitability of solid adsorbents for the collection of semi volatile organic compound (SVOC) from air. A possibility to prove the suitability is to measure the recovery rate. Therefore some adsorbents were tested with a small number of wood preservatives. Solutions of various pesticides were prepared in a volatile solvent, acetone, at concentrations of 1 mg/ml. 100 μ l of the solution was applied to the adsorbent and after half an hour evaporation, the adsorbent was extracted in a Soxhlet extractor using different mixtures of solvents (silicagel and charcoal with n-hexane/acetic ester (1:1) and PUF with 5 % diethyl ether in n-hexane). The samples were extracted with a Soxhlet extractor for 8 hours with 6 cycles per hour. Silicagel and charcoal were activated at 350 °C for 6 h and the PUF in accordance with ASTM D 4861-88 (1). The collection tubes were made out of glass. For amounts of 12 g silicagel and 5.5 g charcoal the collection tube had a diameter of 10 mm and a length of 250 mm

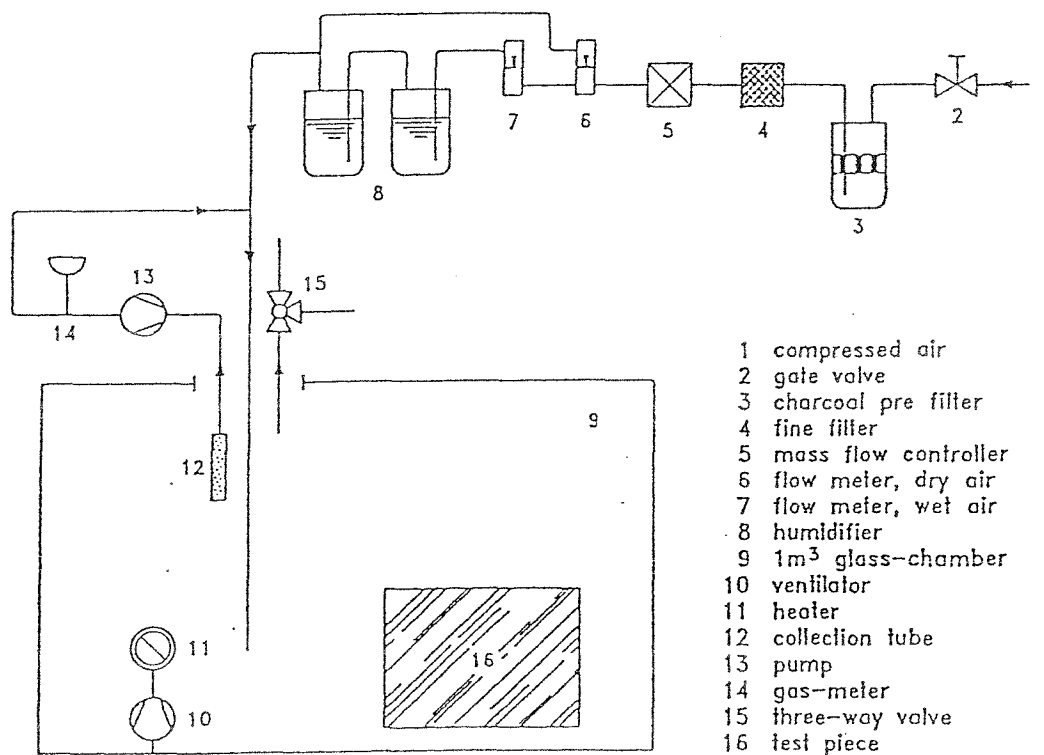


Fig. 2: Construction scheme of the 1 m³ glass chamber

and for PUF it had a diameter of 20 mm and a length of 150 mm. Each PUF plug had the dimension of 22 * 50 mm. The samples were collected by drawing chamber air through the collection tube at a flow rate of approximately 16 l/min for PUF plugs and 5 l/min for silicagel and charcoal.

Chamber tests

Treated wood as emission source is used to get realistic conditions for the emitting surface and substructure. In this way concentrations could be realised which may exist in real rooms. Boards of sprucewood were treated with the solved wood preservatives. Afterwards the boards were conditioned a few weeks in fresh air to loose most of the solvent (toluene). Then they were brought into a 1m³ glass test chamber (Figure 2). The air conducted through the chamber was dried with silicagel and purified with charcoal. The temperature and the humidity of the air in the chamber was controlled separately.

Analytical

If necessary the extracts were concentrated under vacuum in a rotary evaporator. The extracts then were analysed directly with gas chromatography (GC). An amount of 2 µl was injected splitless onto the PTV. The halogenated compounds were detected with an ECD and the rest with an FID.

RESULTS

Silicagel, activated charcoal and PUF show sufficient recovery rates. The experimental data are listed in table 2. Furthermore, but with less success, the adsorbents TENAX, XAD-4 resin and a glass fibre paperfilter are tested under similar conditions.

Table 2: Recovery rates of four wood preservatives with silicagel, activated charcoal, and PUF as adsorbents

Compound	Silicagel %	Act. Charcoal %	PUF %
furmecyclox	100	100	95
dichlofluanid	90	98	83
propiconazole	90	2	79
permethrin	70	50	86

Based on these results silicagel and PUF are chosen as standard adsorbents for the following determination of wood preservative concentrations in the 1m³ test chamber. The test conditions are listed in table 3.

The herewith derived concentrations in air are listed in table 4. The total volume of air, necessary for analysing the different compounds, depends on their concentration in chamber air and their analytical response. For the first 3 components a volume of 1000 or 2000 litres proved to get satisfying results. The determination of permethrin requires a

Table 3: Test conditions of the chamber measurements

Wood Preservative	Amount of Application g/m ²	Period of Airing weeks	Temperature Range °C	Loading m ² /m ³	Exchange of Air h ⁻¹
furmecyclox	5	12	23-30	1	1
dichlofluanid	3.5	5	23-30	0.625	1
IPBC	5.6	8	23-27	1	1
permethrin	1.2	9	24-25	0.5	1

sampling volume of at least 20 000 litres, and the resulting extract has to be concentrated. Only with PUF an acceptable sampling time can be realised but even under these conditions it took nearly 20 hours to collect 20 000 litres of air.

The limit of detection is calculated with the assumptions of 20 m³ sample volume, 1 ml volume of the extract, and also the detection limit of the standard solution with the suitable detector. In reality the limit would be slightly higher. Hence the theoretical value was multiplied with a security factor of ten giving the values listed in table 4.

Table 4: Results of the chamber measurements

Compound	Sample Volume litre	Concentration in Air µg/m ³	Rate of Evaporation µg/m ² h	Limit of Detection ng/m ³
furmecyclox	750-2100	300-700	300-700	500
dichlofluanid	900-2000	15-29	24-46	4
IPBC	800-2000	17-27	17-27	0.8
permethrin	2000-25000	0.019 - 0.011	0.038 - 0.022	6.5

DISCUSSION

Silicagel and PUF proved to have good properties for the adsorption of SVOC from air. The best results of recovery were found with silicagel. At very low concentrations, however, the PUF plug proves to be better, since air can be drawn through three times faster in comparison with the tube containing silicagel. Therefore the preferable adsorbent depends on the concentration level in air.

Another important factor for the emission behaviour is the temperature. The rise of temperature from 17 to 25°C may intensify the rate of evaporation with the factor 4 (6). In this work, for example, a factor 1.5 is found when the temperature is raised by 2°C. The compound IPBC emits 18.67 µg/m²h at 24°C and 27.14 µg/m²h at 26°C. Therefore,

it can be presumed that the temperature has a strong influence on the loss of wood preservative in air.

The rate of evaporation should depend on the vapour pressure of the pure compound. When the concentration is measured in air, the results are of comparable order to the vapour pressures listed in table 1. The compound with the highest vapour pressure gives the highest concentration level in air. However, dichlofluanid has nearly the same vapour pressure as permethrin, but permethrin is found at an evaporation level of $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ compared with the value of $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for dichlofluanid.

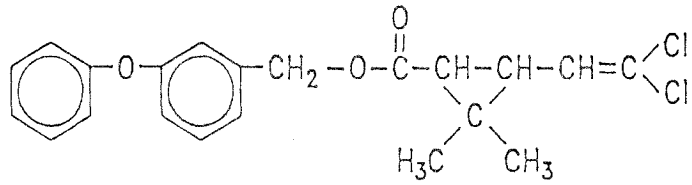
The equation (1) is a rough approximation and does not consider factors like coefficient of mass transfer or sink effects in the chamber. Furthermore there is no simple dependence between the rate of evaporation and the vapour pressure of wood preservatives emitted from wood surface. The interaction between the preservative and the microstructure or chemistry of wood may be the reason for this behaviour. The difficulty to measure SVOC concentration under reproducible conditions is confirmed by other published results. In (2) dichlofluanid was found with similar concentrations as in our investigation. In the case of fume cyclohexane (4) after 70 h (~4d) of enchamberment a concentration above $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ is detected. In our chamber at least $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in air after 72 days have been analysed. The rate of evaporation must be influenced by some conditions like loading, exchange of air, air velocity at the surface area etc. These effects will be investigated.

ACKNOWLEDGEMENTS

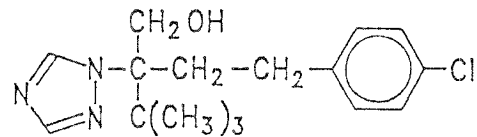
Financial support by Institut für Bautechnik (IfBT) through Deutsche Gesellschaft für Holzforschung (DGfH) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

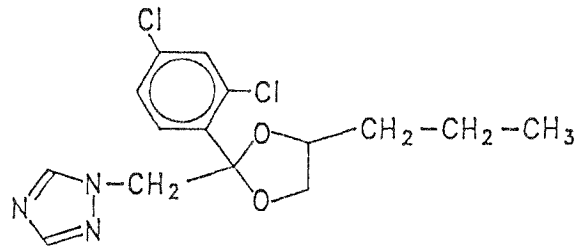
1. ASTM Method D 4861-88. Standard Practice for Sampling and Analysis of Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Indoor Atmospheres
2. Petrowitz HJ. Release of active substances of wood preservatives from chemically treated building timbers. *Holz als Roh- und Werkstoff* 1986;44:341-6
3. Marx HN. Measuring the concentration of the new wood preservative Xyligne B in the air of rooms. *Holz als Roh- und Werkstoff* 1986;44:423-5
4. Reifenstein H, Pätzold M, and Hesse R. Zur Beurteilung der Raumluftbelastung durch Holzschutzmittel. *Holztechnologie* 1990;30:240-3
5. Huber W. Model Experiments for Assessing in Air Pollution in Rooms due to Wood Preservatives. *Holz als Roh- und Werkstoff* 1980;38:135-7
6. Zimmerli B. Modelling the Transfer of Pollutants from Painted Surfaces to the Surrounding Air. In: Aurand K, Seifert B, Wegner J, ed., *Luftqualität in Innenräumen*. Fischer Verl. Stuttgart-New York 1982:235-67



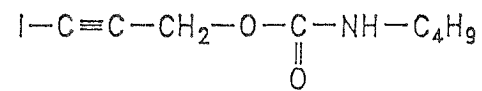
permethrin



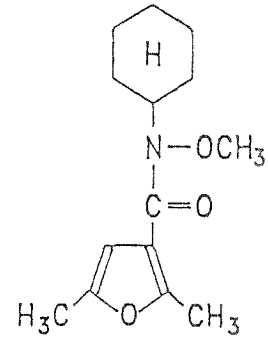
tebuconazole



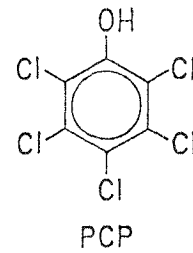
propiconazole



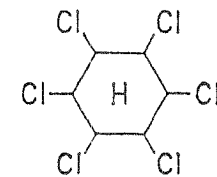
IPBC



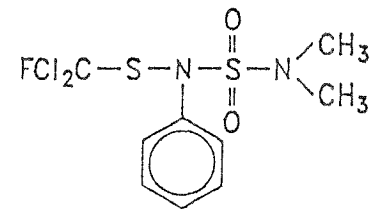
furmecyclox



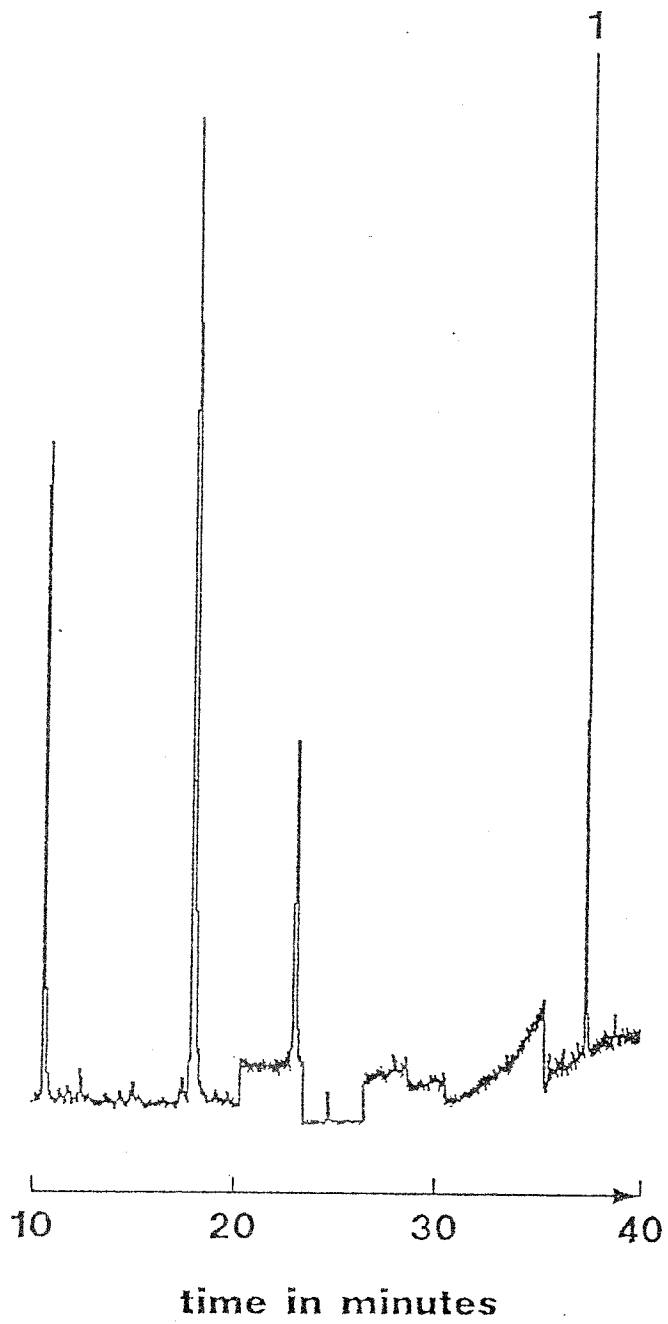
PCP

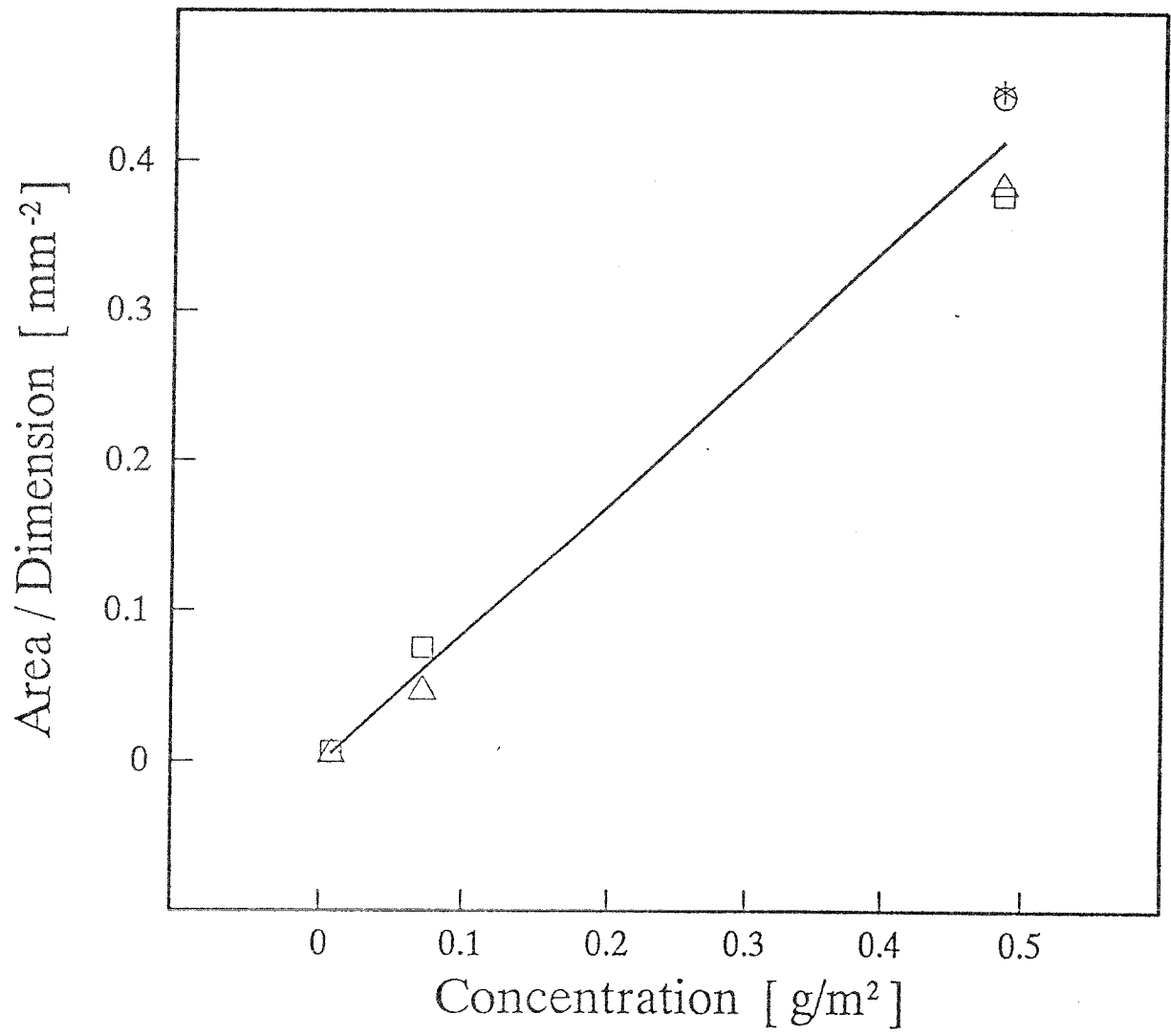


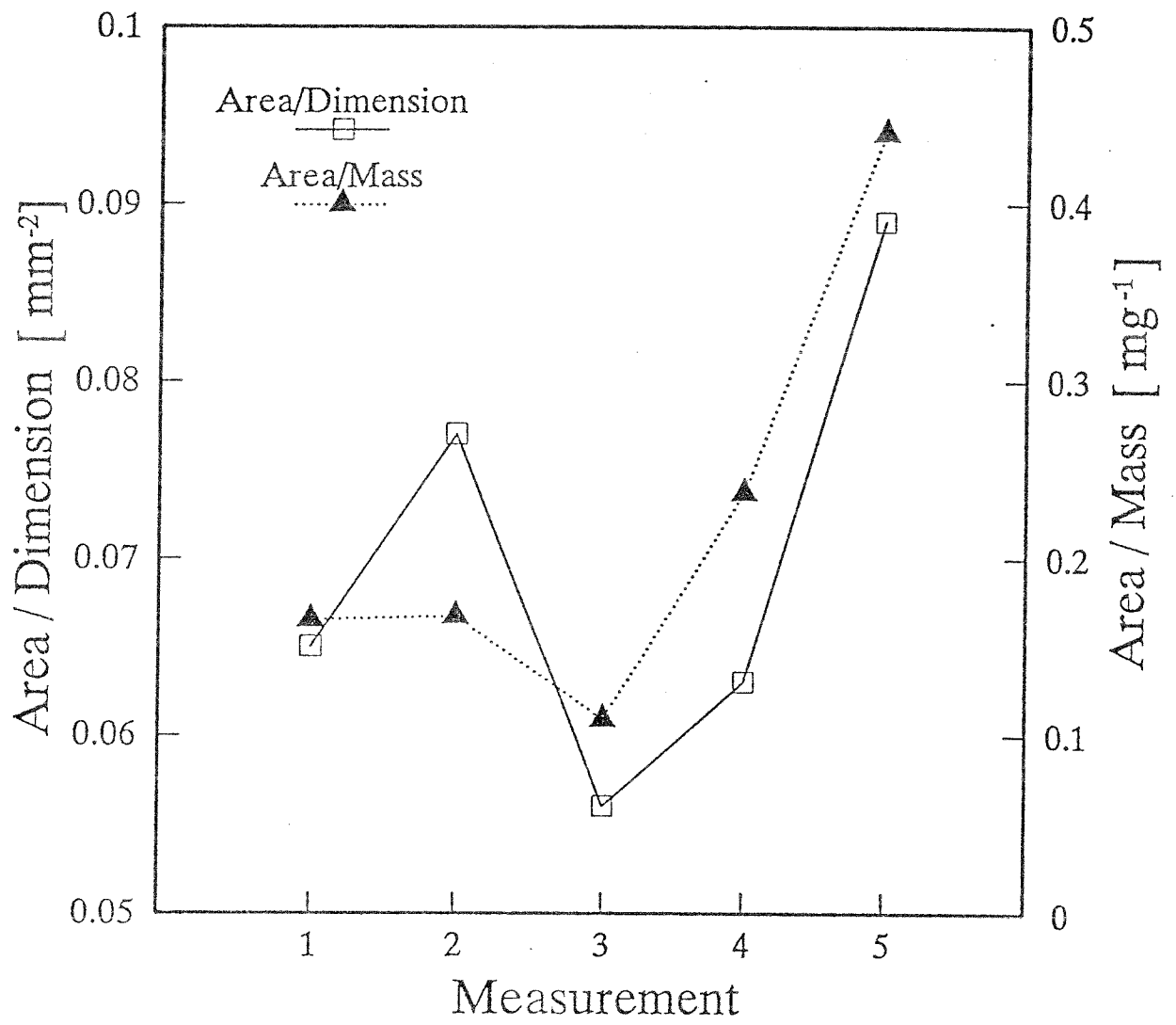
lindane

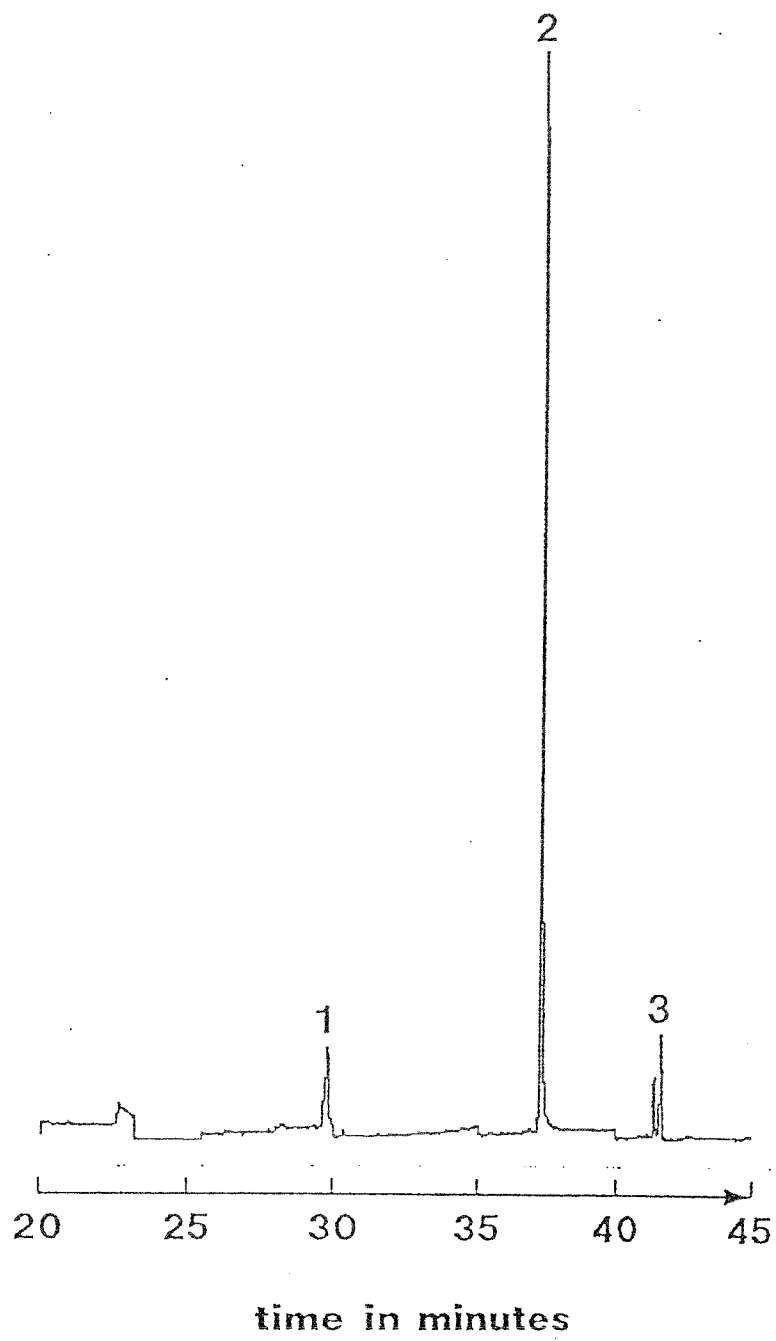


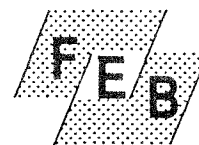
dichlofluanid











THERMAL AND PHOTOCHEMICAL DEGRADATION OF WOOD PRESERVATIVES

Horn W., Brakemeier A., Salthammer T.[‡] and Marutzky R.[‡]

Wilhelm-Klauditz-Institute (WKI), Fraunhofer Working Group for Wood Research
D-38108 Braunschweig, Germany

Summary

The thermal and photochemical properties of four selected organic wood preservatives have been investigated. The thermal degradation was studied by thermogravimetry (TG, DTG), Curie-point pyrolysis and tube furnace pyrolysis from 150 – 700 °C. Changes in the absorption spectra upon irradiation with a xenon lamp ($\lambda \geq 290$ nm) in solution and of surface-adsorbed samples were observed using UV/VIS-spectroscopy. The decomposition products were identified by means of gas chromatography/mass spectrometry.

Key Words: wood preservatives, DTA, pyrolysis, photochemical degradation.

Introduction

Today, organic and metal organic compounds are frequently used for the protection of wood against bacteria, fungi and insects and have widely replaced metal salts containing arsenic or chromium. In addition to the efficiency, the active substance has to fulfill two contradicting requirements: while being in use there must be a long-time stability for a proper wood protection but on the other hand and due to environmental reasons, the preservative should be easily decomposed when the waste material is treated with thermal or chemical techniques for energetic utilization. Although the knowledge about the stability of wood preservatives is of special importance for the application, only few data about thermal degradation analysis (1) and the behaviour upon irradiation of surface-adsorbed samples and in solution are known in the literature (2,3). We have therefore investigated dichlofluanid, cis/trans-permethrin, propiconazol and Cu-HDO (see figure 1) in regard to their thermal and photolytic properties using different methods. Preliminary results are reported in the present paper.

[‡]Authors for correspondence

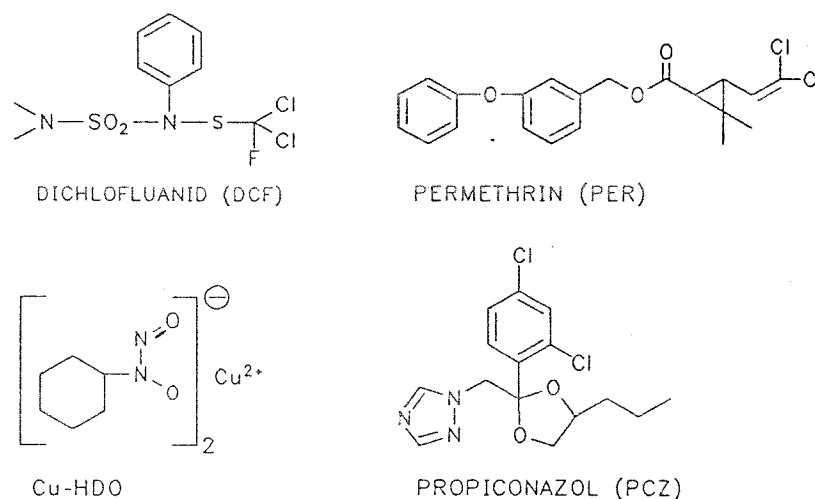


Figure 1: Molecular structures of dichlofluanid, permethrin, Cu-HDO and propiconazol.

Material and Methods

Dichlofluanid (DCF), cis/trans-permethrin (PER), propiconazol (PCZ) (4) and bis-(n-cyclohexyldiazoniumdioxy)-copper (Cu-HDO) (5) were commercially available, of analytical grade and used as received. The thermogravimetric experiments (TG/DTG) were carried out under nitrogen on a Netzsch STA 409 analyzer with Al_2O_3 as reference ($50-650^\circ\text{C}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$). The thermal decomposition was also studied in a self-constructed quartz tube furnace (TF) under nitrogen at various temperatures (6). The decomposition products were adsorbed on TENAX and analyzed by means of GC/MS (Hewlett Packard 5897/5970) using a purge and trap injector (Chrompack). Curie-point pyrolysis (CP) (7) was performed with a FISCHER-0130 analyzer. For irradiation a SUNTEST-apparatus (Hanau Quartzlampen GmbH) with a spectral range from $290-800\text{ nm}$ ($800\text{ W}/\text{m}^2$) was used. The temperature was kept constant at 25°C . UV-spectra were recorded with a Perkin-Elmer Lambda 16. In methanolic solution dilute samples with $E \leq 1$ were used. The spectra of samples being adsorbed on solid surfaces (silicagel gel plates for thin-layer chromatography (Merck)) were measured in reflection with an integrating sphere attachment. All spectra were corrected for the background signal of the surface.

Results and Discussion

The results of the thermogravimetric analysis are presented in table 1. All TG-curves (not shown) are descending continuously, which is indicated by a single peak in the derivative. A slight shoulder and a small peak have been observed for PER and DCF in the DTG at 400°C and 280°C respectively. This means that the investigated compounds mainly disappear in a single step. However, a complete and fast loss, probably due to evaporation, could only be observed for PCZ. The other compounds PER, DCF and Cu-HDO decrease quickly in a small temperature range to $\approx 60\%$ weight and then slowly with a characteristic tail to

Table 1: Thermogravimetric data of DCF, PER, PCZ, Cu-HDO (50 – 650 °C, 5 °C/min).

Parameter	DCF	PER	PCZ	Cu-HDO
DTG _{Peak} (°C)	203	299	340	179
TG loss in weight at 650°C (%)	82	88	101	71
Decomposition range (°C)	180-500	180-600	200-340	160-650

70 – 80 % at 650°C. This is also evident from the decomposition range given in table 1, in which the loss of weight is more than 0.5 % per minute.

Although thermogravimetric studies yield characteristic data about the volatility and stability of organic compounds, more detailed information about the degradation and decomposition products can be obtained from pyrolysis experiments.

The chromatograms in figure 2 represent the degradation products of DCF obtained with a) CP-pyrolysis (700°C) and b) TF-pyrolysis (150°C). From the simplicity of the chromatogram a) it is evident that beside the formation of SO₂ (A) CP-pyrolysis yields only few fragmentation products, which essentially result from a direct cleavage of the weak N – S bonds (L, M, N, O). In contrast, a more complicated structure is obtained from the TF-pyrolysis. In this case a great variety of small fragmentation compounds as well as secondary products being formed by recombination (O) could be identified (see captions of figure 2 for details).

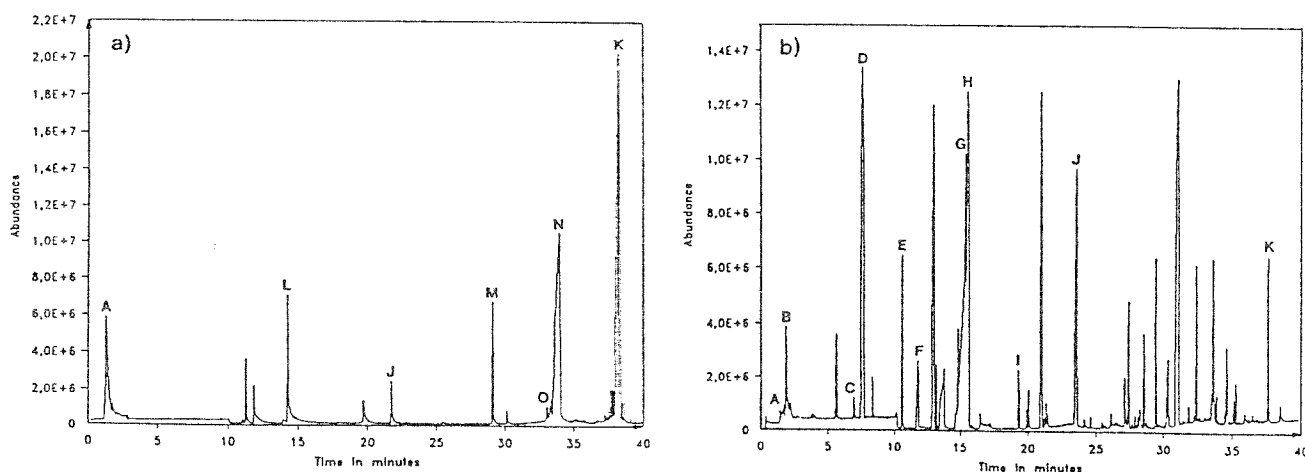


Figure 2: GC/MS analysis of a) CP-pyrolysis (700 °C) and b) TF-pyrolysis (150 °C) of DCF. Identified compounds are SO₂ (A), HCl (B), methylthiocyanate (C), ClSCCl₂F (D), dimethylcarbamidchloride (E), Cl₃CF (F), dimethylsulfamylchloride (G), isocyanatobenzene (H), benzoylchloride (I), isothiocyanatobenzene (J), DCF (K), aniline (L), 1,1-dichloro-1-fluoro-N-phenyl-methansulfenamide (M), N-(dimethylamino-sulfonyl)-aniline (N), azobenzene (O).

Table 2: Main degradation products of permethrin and Cu-HDO, identified by GC/MS. (TF=tube furnace pyrolysis, CP=Curie-point pyrolysis, UV=photolysis in solution).

(PERMETHRIN)	TF ¹⁾	CP ²⁾	UV
3-phenoxy-benzaldehyde	+	+	+
3-chlormethyl-phenoxy-benzene	+	+	+
3-phenoxy-benzylalcohol	+	+	+
3-methyl-phenoxy-benzene	+	+	
3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropane-carbonic acid	+	+	
3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropane-methylether		+	+
(Cu-HDO)	TF ³⁾	CP ²⁾	UV
cyclohexene	+	+	
2-methyl-cyclopentanone		+	
cyclohexanone	+	+	+
cyclohexanoneoxime	+	+	
tetrahydrobenzofurazone		+	
hexane-dinitrile	+	+	
methoxy-cyclohexane			+
1,1-dimethyl-cyclohexane			+

1) 290 °C, 2) 700 °C, 2) 400 °C

The results of the CP- and TF-pyrolysis of PER at 700 °C and 290 °C respectively are presented in table 2 (upper part). In contrast to DCF, the chromatograms (not shown) have a very similar pattern. Thus, nearly identical degradation compounds were obtained in both cases. Main products were simple fragments like derivatives of the diphenylether (see table 2) and 3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropane-carbonic acid. 3-methyl-phenoxy-benzene could also be detected in larger amounts. These findings indicate that dechlorination and ester-(α)-cleavage are the major fragmentation processes for PER. However, even at 700 °C the decomposition of PER is by far not complete and in the chromatogram being obtained from TF-pyrolysis the signal of the undecomposed PER accounts for the largest portion.

The lower part of table 2 shows the main degradation products of Cu-HDO being obtained with CP-pyrolysis at 700 °C. In this case a great variety of different mechanisms take place. A cleavage of the C-N bond leads to the direct formation of cyclohexene, while abstraction of the NO-group gives nitroso-cyclohexane in the first step, which will probably rearrange to cyclohexanoneoxime. Ring size reduction (2-methyl-cyclopentanone) and cyclization reactions (tetrahydrobenzofurazone) could also be observed. In contrast to DCF and PER, the decomposition of Cu-HDO was almost complete at 700 °C.

The pyrolysis of PCZ did not yield any observable degradation products up to 700 °C. Therefore no further results can be presented here.

The molar absorption coefficients of the investigated compounds have been determined in methanolic solution and are $\epsilon_a(271 \text{ nm}) = 10600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for PER, $\epsilon_a(238 \text{ nm}) = 2800 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for Cu-HDO and $\epsilon_a(269 \text{ nm}) = 400 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for PCZ. The reflectance spectra of the samples being adsorbed on silicagel are shown in figure 3. In comparison to the absorption spectra recorded in solution (not shown), slight changes in shape but only small wavelength shifts $\leq 5 \text{ nm}$ could be observed. A clear distinction between PER and PCZ on the one hand and Cu-HDO on the other hand can be made in regard to the spectral region. While the first compounds show an almost negligible absorption above 290 nm, a broad band up to 360 nm appears for the latter, which makes a direct photolysis possible. Consequently, Cu-HDO in solution or on surfaces decomposed easily upon irradiation under our experimental conditions, which was indicated by a continuous decrease of the absorbance. In addition, distinct changes in the spectral shape were detected. Derivatives of cyclohexane were the main degradation products. In methanolic solution, methoxy-cyclohexane was found to be the predominant component, which was probably formed from a cyclohexane radical and a solvent molecule (see table 2). This indicates that the decomposition mainly results from a cleavage of the C-N bond.

As far as PER and PCZ are concerned, only indirect photolysis, e.g. via OH-radicals, may be efficient and therefore both compounds are much more photostable than Cu-HDO under identical conditions. Especially in the case of PCZ only a slight increase of the absorbance was observable after 35 h of irradiation and therefore no photofragments could be detected. PER in solution or on surfaces decomposed slowly if exposed to light ($\geq 290 \text{ nm}$) as has been reported previously by Miyamoto (see (2) and references therein). In all experiments we used the cis/trans-mixture of PER (1:3) and obtained a continuous ratio shift towards the thermodynamically more stable trans-isomer with increasing time of irradiation. This finding could result from isomerization of the cis-component via formation of a triplet diradical intermediate in the cyclopropane ring (8). In addition the cis-isomer is known to decompose slightly faster than the trans-isomer (2). A general decrease of the absorbance ($\approx 40\%$ after 72 h in methanolic solution) without any changes in the spectral shape has also been observed. The photoproducts found were almost identical to those being formed with pyrolysis (see table 2). It can therefore be concluded that ester-(α)-cleavage (8) is again the dominant fragmentation process.

Conclusion

Thermal and photochemical properties of selected organic wood preservatives have been investigated. The pyrolysis of PER, DCF and Cu-HDO yielded typical fragmentation products, so the method might also be valid for their identification (6). Furthermore it was shown that only Cu-HDO undergoes a rapid fragmentation upon irradiation with light $\geq 290 \text{ nm}$.

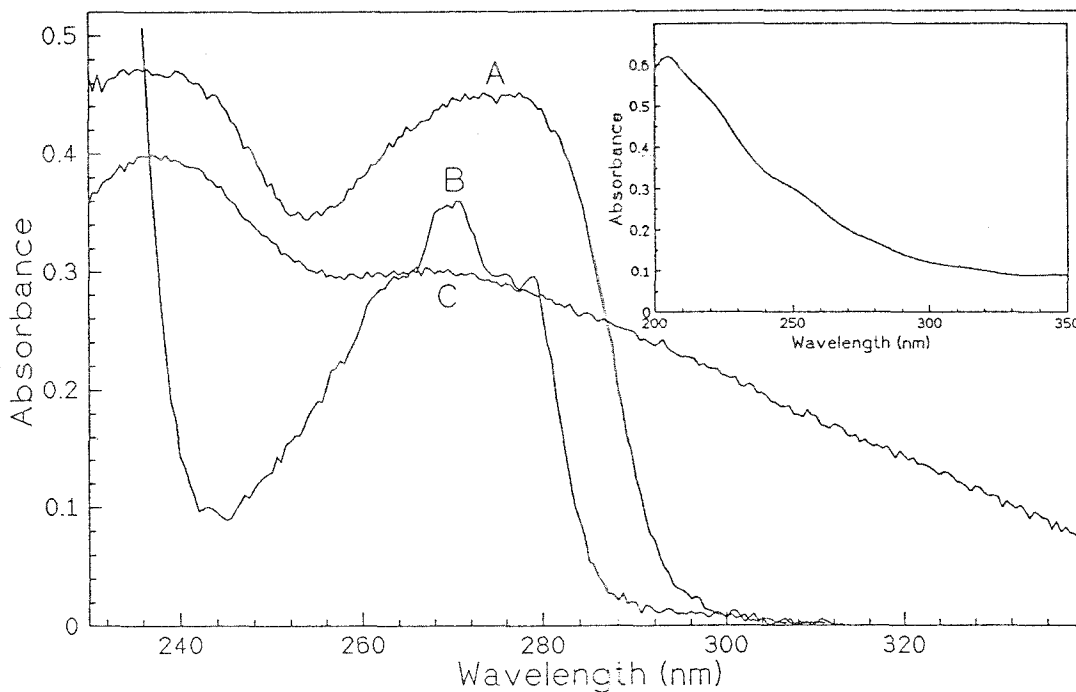


Figure 3: UV-Spectra of permethrin (A), propiconazol (B) and Cu-HDO (C), adsorbed on silicagel. The spectra are corrected for the absorption of the surface, which is shown in the inset.

References

1. Lubkowski J., Janiak T., Czerminski J. and Blazejowski J. (1989): Thermoanalytical investigations of some chloro-organic pesticides and related compounds. *Thermochimica Acta* **155**, 7-28.
2. Miyamoto J. (1981): The Chemistry, Metabolism and Residue Analysis of Synthetic Pyrethroids. *Pure Appl. Chem.* **53**, 1967-2022.
3. Hidaka H., Jou H., Nohara K. and Zhao J. (1992): Photocatalytic Degradation of the Hydrophobic Pesticide Permethrin in Fluoro Surfactant/TiO₂ Aqueous Dispersions. *Chemosphere* **25**, 1589-1597.
4. Industrieverband Agrar e.V. (1990): Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. BLV Verlagsgesellschaft, München.
5. Göttsche R. and Marx H.-N. (1989): Kupfer-HDO - ein vielseitiger Wirkstoff im Holzschutz. *Holz Roh- Werkstoff* **47**, 509-513.
6. Horn W. and Marutzky R.: to be published.
7. Simon W. and Giabocco H. (1965): Thermische Fragmentierung und Strukturbestimmung organischer Verbindungen. *Chemie Ing. Techn.* **37**, 709-714.
8. Turro N.J. (1978): *Modern Molecular Photochemistry*. Benjamin Cummings Publishers, New York.

T 2577

Etudes à la détermination de substances organiques de produits de préservation de bois respectivement leurs produits de dégradation dans l'air des immeubles résidentiels

En vue des problèmes intensivement discutés en public regardant les pollutions de l'air ambiant par des produits de préservation de bois, récemment particulièrement activés par le procès de produits de préservation de bois à Francfort, il était de grand intérêt de vérifier les produits de préservation de bois organiques remplaçant le polychloroprène et le lindan en ce qui concerne leur comportement d'émission ainsi que les procédés d'identification analytiques dans l'air et dans le bois.

Dans le cadre de ce projet une série de constituants de matière active les plus importants était examinée. Une large étude de littérature visant à l'information sur les constituants de matière active les plus usuels, leurs méthodes d'analyse d'air et leurs produits de dégradation éventuels supporte le choix des substances suivantes: Dichlofluanide, Troysan Polyphase, Furmecycloxy, Tebuconazole, Propiconazole et Permethrine. En plus, pour l'examen de dégradation photolytique Cu-HDO était choisi. En premier lieu les valeurs de reconnaissance de ces constituants étaient déterminées par les adsorbants. Avec ces substances on essayait de plus de produire des standards définis dans la phase gazeuse. Le procédé utilisé, c.à.d. l'évaporation de la matière active à partir d'un tampon de laine de verre donnait des résultats très épandus. A cause de la reproductibilité insignifiante de cette méthode les essais étaient effectués principalement dans une chambre en verre de 1 m³.

Les qualités d'absorption de différents adsorbants comme TENAX, mousse de polyuréthane (PUF), gel de silice ou charbon actif étaient examinées dans la chambre en verre de 1 m³ pour cinq différentes matières actives appliquées sur des planches de bois. Les mesurages étaient effectués dans les gammes de concentration suivantes: Dichlofluanide 5 à 20 µg/m³, Furmecycloxy 5 à 700 µg/m³, Troysan Polyphase 17 à 27 µg/m³, Tebuconazole 0,2 à 4 µg/m³ et Permethrine 0,01 à 0,02 µg/m³. Le gel de silice et la mousse de polyuréthane se trouvaient être les adsorbants les plus appropriés lors d'une extraction de dissolvants subséquente. Toutefois la mousse permet le tirage de quantités d'air plus importantes par unité de temps que le gel de silice et de ce fait elle est mieux appropriée à l'épreuve de matières actives quant à la mise en évidence de traces. Toutes les mises en évidence étaient effectuées utilisant des techniques de séparation et de détection différentes de chromatographie en phase gazeuse. Les détecteurs utilisés étaient: Détecteur d'ionisation de flammes (FID), détecteur de capture des électrons (ECD) et détecteur de sélection de masses (MSD).

Quant aux combinaisons Permethrine, Propiconazole et Cu-HDO la photo-dégradation - sur surface et en solution - était examinée de plus près. De ces trois substances, seul Cu-HDO se décomposait déjà après un très court temps d'irradiation, Permethrine, par contre, seulement un peu et Propiconazole ne se décomposait guère. Dans les extraits des mesurages d'air de chambre et dans des prises d'essai TENAX (PTI) particulièrement collectionnées des fragments des constituants formés par la dégradation ne pouvaient pas être mis en évidence à l'aide de Selected Ion Mode (SIM) dans l'appareil chromatographique avec un détecteur de sélection de masses (GC/MSD).

A part de ces examens analytiques d'air aussi des procédés d'analyse de matières actives sur le bois étaient développés. A ce sujet la méthode de la mise en évidence directe de produits de préservation dans le bois était éprouvée par une injection de point de Curie pyrolytique. Parmi les matières actives examinées les substances PCP, Dichlofluanide, Tebuconazole, Propiconazole, Furmecycloxy et Permethrine pouvaient bien être mises en évidence qualitativement et partiellement aussi quantitativement.

2577

Investigations for measuring organic wood preservatives or their degradation products in indoor air

Problems dealing with the contamination of indoor air with organic wood preservative agents are often discussed. Methods for measuring the air concentration of former compounds like pentachlorophenol (PCP) or lindane are well known. This investigation try to enlarge the knowledge about the emission behavior and the analytical procedure to detect new organic preservatives in air or wood, which have substituted PCP, lindane etc. .

Compounds investigated have great importance in Germany: Dichlofluanid, troysan polyphase, furmecyclox, tebuconazole, propiconazole, permethrin and for photolytical degradation Cu-HDO. After an extensive search in literature for methods to analyse them in air and possible metabolic compounds, different adsorbents were tested concerning their rate of recovery. Solutions of the preservative compounds were put on a plug of glass wool to vaporise them in a stream of air getting gaseous standards. This method shows unreproducible values, and therefore the further investigations were made in a 1-m³-glass-chamber.

Boards, which have been treated with five different preservatives, were used to examine the properties of adsorbents like TENAX TA, silicagel, polyurethane foam (PUF) or activated charcoal. These tests were executed in a special 1 m³-chamber, constructed out of glass. The concentration levels lied in the following ranges: dichlofluanid 5 - 20 µg/m³, furmecyclox 5 -700 µg/m³, troysan polyphase 17 - 27 µg/m³, tebuconazole 0.2 - 4 µg/m³ and permethrin 0.01 - 0.02 µg/m³. Silicagel and polyurethane foam proved to have the best properties for the adsorbtion of the compounds. For substances with very low concentration levels, a high volume of air had to be drawn through the adsorbent. This can only be realised with PUF. Successfully TENAX TA with following purge and trap injection (PTI) was also used for adsorption of some preservative compounds.

The detection and the quantification of the compounds was carried out by gaschromatography with electron capture detector (ECD), flame ionisation detector (FID) or mass selective detector (MSD). The ECD showed the highest sensivity for halogenated compounds. The FID proved to be less suitable for trace analysis. Hence, non-halogenated substances should be better analysed with the MSD in SIM (selected ion mode).

The photolytical degradation on surfaces and in solutions of permethrin, propiconazole and Cu-HDO was investigated. Cu-HDO was destroyed after a short period of UV-irradiation, permethrin and propiconazole showed small amounts of fragments after 73 h. Compounds, which were investigated by degradation experiments of the preservative agents, are not detectable in the extracts of chamber measurements and in TENAX TA samples for PTI injection, especially produced for this purpose.

Additionally, a new method for detecting organic wood preservatives in wood was developed. Therefore small chip of wood (about 1mg) is put in a ferromagnetic tube. With an on-line curie-point-pyrolyser attached to the GC/MS combination this chip is pyrolysed. The determination of undestroyed preservative compounds under these pyrolytical conditions, showed that this procedure is more a vaporisation than a pyrolysatation. The compound can be directly detected with the MSD. This method is suitable for qualitative proof of: PCP, dichlofluanid, permethrin, tebuconazole, propiconazole, furmecyclox and some other.